

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“ESTUDO DA REMOÇÃO DE ZINCO
E DE ÁLCALIS CONTIDOS
EM LAMAS DE ACIARIA LD”**

Autor: Eng. Marcos Vinícius Cantarino

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Fevereiro/2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Marcos Vinícius Cantarino

**“ESTUDO DA REMOÇÃO DE ZINCO E DE ÁLCALIS CONTIDOS EM
LAMAS DE ACIARIA LD”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

À minha família, minha base.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

À ArcelorMittal Brasil Aços Longos, através dos engenheiros José Otávio Andrade Franco e Augusto Espescht de Almeida, pela oportunidade, apoio incondicional e confiança.

À ArcelorMittal Monlevade, através do engenheiro Aécio Jannuzi pela idealização deste trabalho e dos engenheiros Cléber Marques Silva Filho, Maurício Soares Filho e Vicente Aleixo Pinheiro Ribeiro, pelo incentivo.

Aos funcionários da GEUMA – Meio Ambiente (ArcelorMittal Monlevade), José Gustavo de Souza Costa e Breno Cunha Gonçalves, pelas informações técnicas e apoio.

Ao professor Marcelo Borges Mansur, pelo apoio, dedicação, amizade e incentivo.

À engenheira Cláudia Lima Caldeira, a técnica em química Ilda de Sousa Batista e a professora Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli, pelo apoio e orientação técnica durante os testes realizados no laboratório de Processamento Aquoso e Caracterização de Sólidos Particulados do DEMET / UFMG.

Aos colegas Alexandre Ramos Pereira da Silva, Celso de Carvalho Filho, Maurício Acenso Tomagnini, Luiz Claudio von Sperling Cotta e Douglas Moreira Oliveira pelo apoio nos inúmeros testes realizados.

À engenheira Giordana Severine e ao engenheiro François Hanrot da ArcelorMittal Maizières, França, pelo procedimento “*Coproduits sidérurgiques Analyse des phases du Zinc*” e pelas inúmeras informações técnicas fornecidas.

À equipe da GMA (ArcelorMittal Brasil Aços Longos) Leonardo Ribeiro, Sandro Almada, Rodrigo Lana e Henrique Savaget e GEUMA – Meio Ambiente (ArcelorMittal Monlevade) Roberto Paulo Leite, por terem segurado a “peteca” nos momentos em que eu estive ausente. A todos, reitero o meu muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1. A geração de lamas de aciaria LD.....	18
3.2. Limitações quanto ao emprego direto de lamas fina e grossa de aciaria LD na carga metálica para a produção de sinter e ferro-gusa líquido.....	20
3.2.1. Os efeitos da presença de álcalis.....	21
3.2.1.1. Presença de álcalis no carvão mineral e coque.....	21
3.2.1.2 Presença de álcalis na sinterização.....	21
3.2.1.3 Presença de álcalis no alto-forno.....	22
3.2.2 Os efeitos da presença do zinco na produção de gusa líquido.....	26
3.3. Processos de tratamento da lama de aciaria LD e pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco.....	29
3.4. Processos para a recuperação de zinco a partir de soluções aquosas.....	36
4. METODOLOGIA.....	38
4.1. Coleta das amostras da lama de aciaria LD.....	38
4.2. Caracterização das amostras de lama de aciaria LD.....	38
4.3. Avaliação dos métodos para o tratamento da lama de aciaria LD.....	40
4.3.1. Separação magnética.....	41
4.3.2. Tratamento químico (Fusão + Lixiviação).....	42
4.3.2.1. Ensaio preliminares.....	42
4.3.2.2. Ensaio para estudo de variáveis operacionais: fusão e lixiviação.....	43
4.3.2.3. Ensaio definitivos: rota completa fusão + lixiviação.....	44
4.3.3. Recuperação de zinco de soluções alcalinas por precipitação.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47

5.1. Caracterização das amostras de lama de aciaria LD.....	47
5.2. Avaliação dos métodos para o tratamento da lama de aciaria LD.....	59
5.2.1. Avaliação das etapas de classificação e de separação magnética.....	59
5.2.2. Tratamento químico (fusão + lixiviação).....	62
5.2.2.1. Avaliação do fundente.....	62
5.2.2.2. Avaliação das principais variáveis operacionais das etapas de fusão e de lixiviação.....	64
5.2.2.2.1. Avaliação da etapa de fusão.....	65
5.2.2.2.2. Avaliação da etapa de lixiviação.....	71
5.2.2.3. Avaliação final da operação: rota completa fusão + lixiviação.....	79
5.2.2.4. Recuperação de zinco de soluções alcalinas por precipitação.....	83
6. CONCLUSÕES.....	90
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
 ANEXO A.....	 96

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BOF	<i>Basic Oxygen Furnace</i>
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas da UFMG
DRX	Difração de Raio X
EAF	<i>Electric Arc Furnace</i>
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
FEA	Forno Elétrico a Arco
FRX	Fluorescência de Raio X
IABr	Instituto Aço Brasil
ICC	Câmara Internacional do Comércio
IISI	<i>International Iron and Steel Institute</i>
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
LD	Linz e Donavitz
LF	Lama Fina
LG	Lama Grossa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras
ONU	Organização das Nações Unidas
SISNAMA	Sistema Nacional de Meio Ambiente

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1:** Geração específica das lamas finas e grossas de aciaria LD na ArcelorMittal Monlevade (ArcelorMittal, 2009)
- Figura 3.2:** Diagramas Eh vs pH para os sistemas ferro-água e zinco-água a 25°C
- Figura 3.3:** Diagramas de equilíbrio do $Zn(OH)_2$ e do ZnO
- Figura 3.4:** Diagramas de equilíbrio do $Fe(OH)_2$ e do $Fe(OH)_3$
- Figura 5.1:** Difratoograma de Raios X da lama de aciaria LD: (a) lama fina, (b) lama grossa
- Figura 5.2:** Imagem do MEV-EDS apurado a partir da lama fina de aciaria LD
- Figura 5.3:** Imagem do MEV-EDS apurado a partir da lama grossa de aciaria LD
- Figura 5.4:** Concentrações de ferrita de zinco e óxido de zinco de acordo com as condições dos experimentos realizados. Condição D: Lixiviação com NaOH (3M NaOH e tempo de lixiviação de 3,5h); Condição Y: Lixiviação com NaOH (5M NaOH e tempo de lixiviação de 6h); Condição X: Método de lixiviação seqüencial da ArcelorMittal
- Figura 5.5:** Avaliação das concentrações das fases de zinco de zinco na lama fina de aciaria
- Figura 5.6:** Distribuição granulométrica das lamas fina e grossa de aciaria LD
- Figura 5.7:** Razão Fe/Zn nas frações magnética e não magnética para diferentes faixas granulométricas da lama grossa de aciaria LD
- Figura 5.8:** Recuperação acumulada de zinco para diferentes fundentes em 3 lixiviações sucessivas
- Figura 5.9:** Diagrama de distribuição de espécies para o sistema Zn-H₂O utilizando-se o software Medusa (T = 25°C, [Zn] = 0,001M e desconsiderando a força iônica)
- Figura 5.10:** Efeito da temperatura na etapa de fusão da lama fina de aciaria LD (tempo = 3 h; relação NaOH/Lama = 0,75): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K)
- Figura 5.11:** Efeito do tempo na etapa de fusão da lama fina de aciaria LD (temperatura = 450°C; relação NaOH/Lama = 0,75): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K)

Figura 5.12: Efeito da relação NaOH/Lama na etapa de fusão da lama fina de aciaria LD (temperatura = 450°C; tempo = 3 h): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K)

Figura 5.13: Efeito da temperatura na etapa de lixiviação da lama fina fundida (tempo = 3,5 h; [NaOH] = 5 M; relação líquido/sólido = 34-36 mL/g): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K)

Figura 5.14: Efeito do tempo na etapa de lixiviação da lama fina fundida (temperatura = 55°C; [NaOH] = 5 M; relação líquido/sólido = 30-33 mL/g): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K)

Figura 5.15: Efeito da concentração de NaOH na etapa de lixiviação da lama fina fundida (temperatura = 55°C; tempo = 3,5 h; relação líquido/sólido = 25-36 mL/g): (a) com relação ao zinco; (b) com relação aos álcalis

Figura 5.16: Efeito da razão líquido/sólido na etapa de lixiviação da lama fina fundida: (a) com relação ao zinco; (b) com relação aos álcalis

Figura 5.17: Recuperação percentual cumulativa para o licor de (a) Zn e (b) Fe

Figura 5.18: Porcentagem de ferro presente na lama fina tratada para ser direcionada para *blending* na sinterização

Figura 5.19: Resultados de extração de NaOH da lama fina de aciaria nas condições A, B e D, após lavagem

Figura 5.20: Variação do pH na água lavagem da lama fina de aciaria LD tratada. Exemplo do que ocorreu na condição B

Figura 5.21: Diagrama Eh vs ph do sistema Zn-H₂O (programa HSC Chemistry, [Zn] = 0,001M) para (a) T = 25°C e (b) T = 50°C

Figura 5.22: Diagrama de solubilidade para o sistema Zn-H₂O a 25°C

Figura 5.23: Recuperação de zinco em função da adição de H₂SO₄ 10M, em solução sintética (5M de NaOH e 500mg/L de Zn)

Figura 5.24: Precipitação de zinco a partir do licor de lixiviação da lama de aciaria LD (A curva representa a solubilidade do sistema Zn (OH)₂ H₂O a 25°C)

Figura 5.25: Efeito da temperatura na recuperação de zinco em função do pH

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1:** Fontes de emissão atmosférica na aciaria LD (SANTOS, 1996)
- Tabela 3.2:** Principais características dos processos de tratamento da lama de aciaria LD e pó do sistema de despoejamento do forno elétrico a arco
- Tabela 4.1:** Ensaio de Fusão: Condições operacionais
- Tabela 4.2:** Ensaio de Lixiviação: Condições operacionais
- Tabela 4.3:** Condições operacionais de processo a serem avaliadas de acordo com o elemento químico de interesse
- Tabela 5.1:** Determinação da umidade da lama grossa e fina de aciaria LD
- Tabela 5.2:** Composição química qualitativa da lama de aciaria LD por FRX
- Tabela 5.3:** Composição química elementar da lama de aciaria LD
- Tabela 5.4:** Identificação de fases presentes na lama de aciaria LD por DRX
- Tabela 5.5:** Resultados de ensaios de Lixiviação de acordo com a NBR 10004:2004
- Tabela 5.6:** Resultados de ensaios de Solubilização de acordo com a NBR 10004:2004
- Tabela 5.7:** Distribuição granulométrica da amostra de lama grossa
- Tabela 5.8:** Distribuição granulométrica da amostra de lama fina
- Tabela 5.9:** Massa e caracterização quantitativa da composição química elementar das amostras, após ensaio de separação magnética a 0,2A
- Tabela 5.10:** Características da lama fina de aciaria LD antes e após o tratamento químico
- Tabela 5.11:** Efeito do pH na solubilidade máxima de $Zn(OH)_2$
- Tabela 5.12:** Recuperação de zinco dos licores de lixiviação da lama fina de aciaria LD, a partir de neutralização parcial (Volume inicial = 35mL, T = 25°C)
- Tabela 5.13:** Recuperação de zinco dos licores de lixiviação da lama fina de aciaria LD, a partir de neutralização parcial (Volume inicial = 30mL, T = 50°C)

RESUMO

Na produção de aço via rota LD são coletados, através do sistema de limpeza de gases da Aciaria LD, os resíduos denominados lama grossa e lama fina de aciaria LD. Na unidade industrial da ArcelorMittal Monlevade, a geração destes resíduos varia entre 5,6 e 7,2kg/t de aço para a lama grossa e entre 17,0 e 22,8kg/t de aço para a lama fina. Por apresentarem consideráveis teores de ferro total em sua composição, em torno de 50-60%, estes possuem potencial de serem reciclados no processo de produção de sinter. Para tal, é preciso reduzir consideravelmente seu teor de zinco e de álcalis, pois estes contribuem para danos ao refratário do alto-forno, aumento de perdas térmicas e elevação do consumo de coque. Análises de diagramas Eh vs pH revelaram a possibilidade de lixiviar seletivamente o zinco empregando-se soluções alcalinas. Porém, análises de raios-X revelaram que o zinco encontra-se predominantemente como ZnO e ZnO.F₂O₃ (ferrita de zinco) nas lamas. Como esta última fase é refratária em soluções de NaOH, é preciso decompô-la termicamente para, então, submeter a lama à etapa de lixiviação do zinco que é separado, em seguida, por precipitação química. Neste trabalho, as principais variáveis operacionais de uma rota híbrida consistindo das etapas de fusão-lixiviação-precipitação foram estudadas, visando remover zinco e álcalis das lamas de aciaria LD. As variáveis operacionais estudadas no processo de fusão foram temperatura, tempo e relação Lama/NaOH, enquanto que na etapa de lixiviação foram estudadas os efeitos das variáveis temperatura, tempo, concentração de NaOH e relação sólido/líquido. O resultado final deste trabalho foi a obtenção de 2 co-produtos: (i) as lamas de aciaria LD tratadas, ricas em ferro e com 95% do zinco extraído, ausência total de álcalis para blendagem, visando a reciclagem na Sinterização, e (ii) zinco retirado das lamas com eficiência de 96% e precipitado sob a forma de hidróxido para outras aplicações.

Palavras - chaves: Lixiviação, Ferrita, Sinterização, Reciclagem - indústria

ABSTRACT

Fine and coarse fractions of BOF sludge are collected through the gas cleaning system of the LD steel plant in the LD steel production route. In the industrial unit of ArcelorMittal Monlevade, the generation of these residues varies from 5.6 to 7.2 kg/t of crude steel for the BOF coarse sludge and from 17.0 to 22.8 kg/t of crude steel for the fine sludge. Due to its content of total iron, around 50-60%, these residues could be recycled into the production process of sinter. However, for such application, their content of zinc and alkalis must be significantly reduced as they contribute to damage the refractory of the Blast Furnace, increase heat losses and increase consumption of coke. Analysis of Eh vs pH diagrams indicate that zinc could be selectively leached using alkaline solutions. But X-ray analysis revealed that zinc is predominantly found as ZnO and ZnO.F₂O₃ (zinc ferrite) in the BOF sludge. Because zinc ferrite is insoluble in NaOH solutions, it is necessary to decompose it by heating operation and then submit the BOF sludge for the zinc leaching step, which is recovered by chemical precipitation. In this work, the main operating variables of a hybrid route consisting of steps roast-leaching-precipitation were studied, aiming to remove zinc and alkalis from BOF sludges. The operating variables studied in the roast step were temperature, time and Sludge/NaOH ratio, while in the leaching step the effect of temperature, time, NaOH concentration and solid/liquid ratio were studied. Two by-products were obtained in this work: (i) Treated BOF sludge rich in iron and with 95% of zinc removal without alkali to be submitted for blending and recycling operation in the sinter, and (ii) zinc removed from the sludge with 96% of efficiency that was precipitated as hydroxide for further applications.

Key-words: Leaching, Ferrites, Sinter plant, Recycling – industry

1. INTRODUÇÃO

Até recentemente se qualificava como “resíduo” todo material que não fosse produto final de um processo produtivo. Felizmente, nas últimas décadas, verificou-se uma mudança marcante na prática empresarial no que compete à gestão destes materiais. Isto ocorreu com o advento de legislações ambientais resultantes de constantes pressões sociais, comerciais e mercadológicas. Com isso, sistemas de qualidade a partir das normas da série ISO, análises do ciclo de vida, além de conceitos mais recentes como a sustentabilidade ambiental, tornaram-se importantes ferramentas no processo de evolução a que passa a área de gestão de resíduos.

A reutilização dos resíduos, seja em processos existentes, seja via comercialização em outras aplicações (*in natura* ou após algum tratamento), resulta na valoração do mesmo que passa a ser chamado de “co-produto”. Esta mudança de prática, além das evidentes vantagens econômicas, pode contribuir significativamente para a manutenção da sustentabilidade do planeta face ao atual modelo de consumo. Acompanhando esta tendência, a indústria siderúrgica vem desenvolvendo novas tecnologias e alterações nas rotas existentes, no sentido de aumentar cada vez mais a possibilidade do uso de novos co-produtos, além de diminuir o consumo de insumos e energia.

Um dos resíduos siderúrgicos que merece atenção é a Lama de Aciaria LD, que é coletada nos sistemas de limpeza de gases da Aciaria, durante a produção de aço via convertedores LD. Tal resíduo é normalmente classificado nas frações fina e grossa, a depender da sua granulometria. Algumas aplicações têm sido dadas, por exemplo:

- Uso como matriz na fabricação de cerâmicas;
- Retorno da fração grossa para a produção de aço, como ferro metálico, obtido a partir de tratamentos por separação física e ultrassom (ArcelorMittal, 2009);
- Uso da fração grossa na produção de sinter, a partir da separação de espécies metálicas via processos físicos (separação magnética, jigue, hidrociclone, dentre outros) e controle de qualidade da sucata metálica usada na aciaria LD, visando garantir baixos teores de zinco (ArcelorMittal, 2009). A lama

tratada é empregada na sinterização, produzindo um *blend* com outros materiais que é destinado à produção de ferro-gusa líquido em altos-fornos. A baixa concentração de zinco no sinter é de fundamental importância para evitar paradas operacionais no alto-forno, pois o zinco acumulado contribui para a formação de uma crosta que impregna a parede refratária do alto-forno, conhecida popularmente no jargão operacional por “cascão”. De acordo com ESEZOBOR e BALOGUN (2006), este cascão traz problemas operacionais como aumento no consumo de coque e diminuição da vida útil dos refratários.

- Reciclagem das frações fina e grossa no convertedor LD após briquetagem da lama, em substituição ao minério de ferro usado como refrigerante no processo de produção de aço (ArcelorMittal, 2009); e,
- Reciclagem da lama fina de aciaria LD na sinterização sob a forma de pelotas visando substituir o *sinter feed* na carga metálica (ArcelorMittal, 2009).

Com exceção do uso da lama como matriz para fabricação de cerâmica, as demais aplicações citadas visam reutilizar o ferro total presente na lama de aciaria, que se encontra em teores da ordem de 50% na fração grossa e 60% na fina, separando-o do zinco. É importante comentar que o zinco encontra-se na lama de aciaria sob a forma de óxido de zinco, ZnO, e ainda associado ao ferro como ferrita de zinco ou franklinita, ZnO.Fe₂O₃, o que interfere diretamente na eficiência da separação ferro/zinco nos processos físicos para tratamento da lama.

Os processos pirometalúrgicos aplicados ao tratamento da lama de aciaria LD baseiam-se na fusão do material a temperaturas elevadas, de modo a vaporizar o zinco (normalmente entre 1200°C e 1500°C), na presença de aglomerantes e termoredutores a base de carbono. Assim, para garantir o atendimento aos índices de emissão atmosférica estabelecidos pela legislação ambiental, tais rotas necessitam de sistemas de abatimento de poluição atmosférica, além de sistema para a captação do zinco visando garantir a viabilidade econômica do processo. Com isso, além de pouco flexíveis, os processos pirometalúrgicos envolvem custos elevados com energia e investimentos consideráveis em equipamentos para o abatimento das emissões atmosféricas.

Estudos demonstram que apenas um terço da lama de aciaria LD se apresenta em condições de ser tratada por processos físicos. Tais processos só se mostram eficientes para uma determinada faixa granulométrica, permitindo, pois, a reciclagem parcial do resíduo. A concentração seletiva do ferro não é realizada de modo efetivo tendo à vista que, ao se tentar concentrar o ferro via separação magnética, de acordo com BRUCKARD *et al.* (2006), o teor de zinco costuma aumentar em proporção semelhante ao do ferro, não garantindo, pois, a concentração deste último. Isto decorre da presença da ferrita de zinco. Assim, processos hidrometalúrgicos e/ou híbridos podem se mostrar alternativas promissoras para o tratamento da lama de aciaria LD, principalmente no que se refere aos custos de implantação e flexibilidade inerente aos mesmos.

Neste contexto, o tratamento híbrido da lama de aciaria LD, baseado na fusão da lama à baixas temperaturas (para decompor termicamente a ferrita de zinco), seguida de lixiviação alcalina do produto da fusão (para lixiviar zinco seletivamente ao ferro) foi avaliado neste trabalho. O intuito é que a lama isenta de zinco e de álcalis possa ser destinada para a produção de sinter. O zinco presente na solução de lixiviação, por sua vez, pode ser recuperado por precipitação e a solução retornada ao processo. Com isto, espera-se obter um processo aplicado ao tratamento da lama de aciaria LD que apresente potencial viabilidade técnica, econômica e ambiental e que contribua para o reaproveitamento de resíduos que seriam inutilizados comercialmente.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo foi desenvolver uma rota de tratamento aplicada à lama de aciaria LD visando à redução nos teores de zinco e de álcalis, de modo que a lama tratada possa ser reutilizada na fabricação de sinter.

Sendo assim, os objetivos específicos foram:

- Caracterizar a lama de aciaria LD em termos químicos, físicos, mineralógicos e relativo à sua periculosidade;
- Avaliar a eficiência de processos de separação física (peneiramento e separação magnética) aplicadas à fração grossa da lama de aciaria, de modo a diminuir a quantidade total de lama a ser submetida aos tratamentos por fusão e lixiviação;
- Investigar a eficiência da decomposição térmica da ferrita de zinco via processo de fusão empregando-se diferentes fundentes;
- Avaliar as porcentagens de ferrita de zinco e óxido de zinco presentes na lama de aciaria, através da aplicação de métodos indiretos;
- Avaliar os principais parâmetros operacionais nos processos de fusão e lixiviação das lamas de aciaria LD; e, finalmente,
- Avaliar a possibilidade da recuperação do zinco em solução alcalina, retirando-o da lama de aciaria para aplicação em outras atividades.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. A GERAÇÃO DE LAMAS DE ACIARIA LD

As principais fontes de emissões atmosféricas no processo produtivo de aço mediante rota LD encontram-se resumidas na Tabela 3.1. Segundo SANTOS (1996), são gerados 25,5kg de material particulado por tonelada de aço bruto e 69,5kg de CO por tonelada de aço bruto. Há aciarias, contudo, que trabalham com excesso de ar, promovendo uma intensa combustão dos gases com conseqüente diminuição no teor de CO e aumento no teor de CO₂. Para não haver combustão e possibilitar o uso do CO como combustível, utiliza-se um dispositivo que tem a função de restringir a coifa sobre a boca do convertedor, dificultando a entrada de ar, fazendo com que não se tenha infiltração de ar. De qualquer forma, a maior parte das emissões atmosféricas ocorre na etapa de carregamento do metal quente sobre a sucata fria. Se a sucata for previamente aquecida (externamente ou dentro do convertedor LD), as emissões podem ser captadas antes do carregamento do metal quente. O sistema de despoeiramento secundário coleta as emissões durante o carregamento e o vazamento, direcionando os fumos para o sistema de despoeiramento constituído por filtros manga ou lavadores úmidos.

Tabela 3.1: Fontes de emissão atmosférica na aciaria LD (SANTOS, 1996).

Etapa	Poluente
Preparo do material de adição	Material particulado
Transferência do ferro-gusa líquido e remoção de escória	Material particulado
Fabricação e vazamento do aço	Material particulado, NO _x , SO ₂ , CO

De acordo com ARAÚJO (1997), a geração das lamas grossa e fina de aciaria LD é atribuída ao modo como os gases de combustão são limpos durante o processo de refino do aço no convertedor LD. Devido à elevada temperatura na área de impacto do jato de oxigênio com a superfície do banho de metal líquido, certa quantidade de ferro se volatiliza. O ferro é arrastado com os gases (quase que exclusivamente CO, dependendo do tipo de coifa utilizada no sistema de despoeiramento do convertedor LD), sendo convertido a óxido de ferro (poeira vermelha de Fe₂O₃ e uma parte escura de Fe₃O₄). As

partículas têm forma esférica, com mais de 90% abaixo de 1 μm e em média representam 1% da carga metálica do convertedor. Outros compostos que também se encontram na composição das lamas de aciaria LD são óxidos de cálcio, de silício, de magnésio, de alumínio, de zinco, etc.

Segundo PEREIRA (1982), além destes óxidos, verifica-se também a presença de ferrita de zinco ($\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3$) e ferro na forma metálica, este último principalmente na fração grossa da lama de aciaria. A porcentagem de ferro metálico varia de acordo com a eficiência da coifa de captação dos gases. Os principais elementos indesejáveis à sua reciclagem ou reutilização, zinco e chumbo, são introduzidos no forno principalmente através de sucatas metálicas, sendo volatilizados quando do carregamento do ferro-gusa líquido e durante o início do sopro. A geração de material fino no processo LD é bastante variável e deve-se a diversos fatores como desenho do vaso, extensão e frequência dos resopros, volume e viscosidade da escória, granulometria dos fundentes, etc. Na unidade industrial da ArcelorMittal Monlevade, a geração específica de lama varia em torno de 5,6 a 7,2kg/t de aço bruto para a lama grossa e de 17,0 a 22,8kg/t de aço bruto para a lama fina.

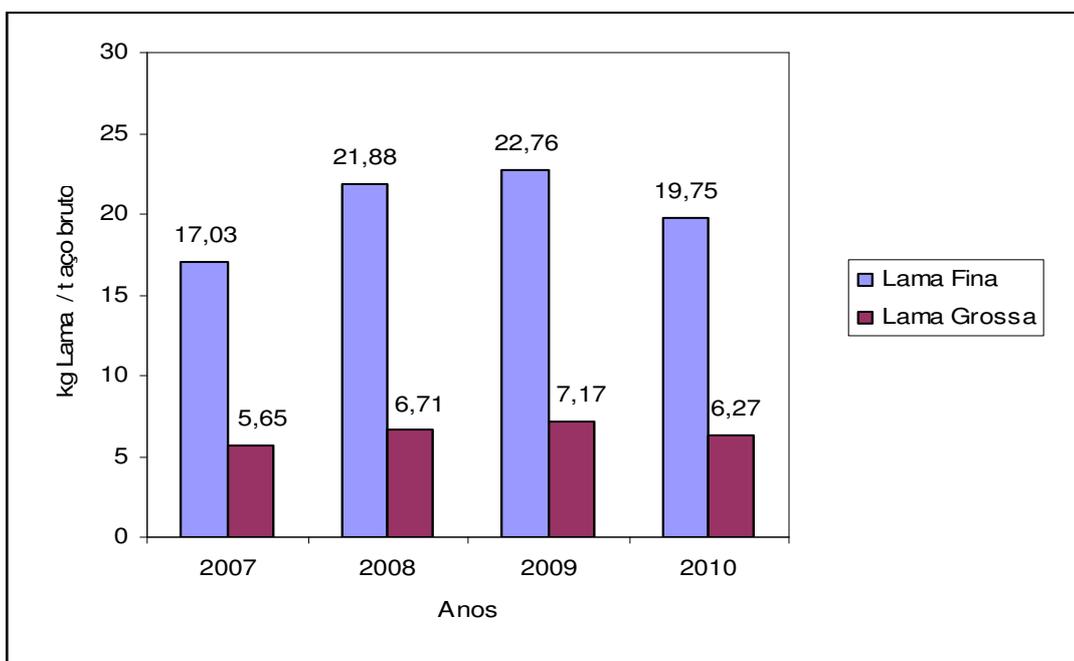


Figura 3.1: Geração específica das lamas finas e grossas de aciaria LD na ArcelorMittal Monlevade (ArcelorMittal, 2010)

Segundo ARAÚJO (1997), o sistema de limpeza de gases consiste numa chaminé de resfriamento, tendo na sua extremidade inferior uma coifa de captação. Esta é resfriada com água e constituída de tubos de 38 mm de diâmetro, espaçados de 50 mm e ligados por membranas de chapa. Ao serem resfriados a uma temperatura de cerca de 1000°C, os gases são encaminhados a um lavador tipo Venturi, de dois estágios. No primeiro, o gás é saturado com água introduzida pelos jatos no estreitamento do Venturi e sua temperatura normalmente atinge 80°C. Em sistemas tipo Pease-Anthony, o gás passa em alta velocidade (cerca de 100m/s) pelo Venturi, onde entra em contato com a água de lavagem, introduzida perpendicularmente ao gás por meio de jatos de pressão. O impacto entre o gás e o jato de água ocasiona certo grau de atomização onde até as menores partículas em suspensão no gás são molhadas e envolvidas pelas gotas de água. No segundo estágio, as partículas menores são coletadas e o gás passa por uma torre de separação e um exaustor, deixando a instalação com uma concentração inferior a 80mg/Nm³ de material particulado, que é o limite de emissão atmosférica estabelecido pela Resolução CONAMA n.º 382/2006. No caso do sistema Pease-Anthony, numa câmara de separação do tipo ciclones, a água lamacenta é separada do gás limpo e o mesmo é liberado para o ambiente. Deste processo de limpeza do gás são geradas duas lamas: a fração fina, que normalmente é gerada a partir de uma centrífuga, e a fração grossa, que é gerada a partir dos classificadores parafuso. Estas lamas são levadas a um espessador e então decantadas. O efluente, por sua vez, é tratado (coagulação química, espessamento, centrifugação e classificação) e recirculado na unidade industrial, assim como os efluentes provenientes do resfriamento de fornos e equipamentos auxiliares.

3.2. LIMITAÇÕES QUANTO AO USO DIRETO DAS LAMAS DE ACIARIA LD NA CARGA METÁLICA PARA A PRODUÇÃO DE SINTER E FERRO-GUSA LÍQUIDO

De acordo com PEREIRA (1982), os problemas atribuídos à presença de elementos nocivos na produção de gusa encontram-se relacionados aos diferentes processos físico-químicos que ocorrem na sinterização e no alto-forno. A seguir são apresentadas as principais interferências decorrentes da presença de zinco e álcalis na produção de sinter e gusa. Estes elementos também se encontram presentes nas lamas fina e grossa de aciaria LD, e podem prejudicar a operação da sinterização e do alto-forno caso não seja

realizada uma boa gestão, sobretudo no que tange à especificação de composição química do sinter visando à operação satisfatória do alto-forno, a partir do uso de matérias-primas, resíduos e co-produtos reciclados.

3.2.1. Os efeitos da presença de álcalis

3.2.1.1. Presença de álcalis no carvão mineral e coque

De acordo com BRAGA (1978), os teores de álcalis no carvão mineral são bastante variáveis. O carvão mineral nacional possui normalmente maior teor de álcalis do que o carvão mineral importado. Avaliações realizadas na Companhia Siderúrgica Nacional – CSN revelaram que:

- A relação K_2O/Na_2O no coque diminui quando menores percentuais de carvão nacional são utilizados;
- Cerca de 20% dos álcalis são eliminados na coqueificação; e,
- O óxido de potássio (K_2O) é eliminado no processo de coqueificação em maior quantidade do que o óxido de sódio (Na_2O).

Uma importante influência da presença de álcalis no coque está relacionada à sua reatividade. Uma maior presença de álcalis faz com que o coque seja mais reativo. Isto ocasiona em decréscimo na resistência do mesmo e, conseqüentemente, problemas de permeabilidade e fluidez no alto-forno.

3.2.1.2 Presença de álcalis na Sinterização

Segundo PEREIRA (1982), o processo de sinterização não deve ser susceptível à presença de elementos introduzidos por meio de matérias-primas, resíduos e co-produtos reciclados. No caso da presença de álcalis em teores $(K_2O + Na_2O) > 1\%$, verificam-se incrustações nas barras de grelha das máquinas de sinterizar. De acordo com BRAGA (1978), a sinterização pode constituir um meio para eliminar álcalis da carga. As providências necessárias para melhorar a eliminação de álcalis no sinter são: (i) Diminuir a alumina presente no sinter, e (ii) Evitar paradas.

A presença de álcalis afeta as propriedades do sinter. A adição de carbonatos alcalinos no sinter resulta em aumento de 20 vezes no inchamento do mesmo (BRAGA, 1978).

A retirada de álcalis na sinterização está ligada ao aumento da temperatura na caixa de vento da sinterização. Isto promove a vaporização dos álcalis que são eliminados juntamente com o material particulado.

De acordo com PEREIRA (1982), o problema que requer maior atenção ao se introduzir resíduos e co-produtos reciclados na carga da sinterização é a poluição atmosférica (através do material particulado e fumaças do sistema de exaustão). Isto faz com que aumentem consideravelmente os índices de emissão. Em particular, óleos provenientes de carepas que são volatilizados e craqueados antes da frente de queima (além de hidrocarbonetos não queimados) podem provocar combustões espontâneas e explosões em precipitadores eletrostáticos.

Outro fator que aumenta consideravelmente problemas com limites de emissão atmosférica na sinterização é o uso de matérias-primas, resíduos e co-produtos reciclados que contenham considerável teor de enxofre. Neste caso, os limites de SO₂ na sinterização não podem ultrapassar os limites legais estabelecidos pela legislação ambiental aplicável, que é 600mg/Nm³, segundo Resolução CONAMA n.º. 382/2006.

3.2.1.3. Presença de álcalis no Alto-Forno

De acordo com PEREIRA (1982), elementos como zinco, chumbo, potássio e sódio, encontrados em alguns resíduos e co-produtos reciclados, podem reduzir significativamente a produtividade de alto-forno e a qualidade do ferro-gusa produzido.

Os álcalis são introduzidos no alto-forno através de silicatos complexos, que são constituintes mineralógicos de aglomerados, pelotas e sinter. Uma parte dos álcalis é eliminada através da escória e a outra permanece recirculando no sistema de limpeza de gases do alto-forno, pois em zonas de altas temperaturas são gerados vapores metálicos alcalinos. Normalmente a escória de alto-forno é utilizada para retirar álcalis. De acordo

com BRAGA (1978), cerca de 93% dos álcalis podem ser retirados através da escória de alto-forno, principalmente se for reduzida a sua basicidade. Sendo os óxidos alcalinos fortemente básicos, suas atividades são mantidas baixas por escórias ácidas. Além da basicidade, a redução na temperatura da escória também favorece a remoção de álcalis.

A entrada de álcalis no alto-forno normalmente ocasiona problemas de permeabilidade de carga, o que afeta a produtividade. Se a entrada de álcalis for maior que a quantidade na qual a escória pode comportar a sua retirada, a acumulação passa a ocorrer dando início a diversos problemas operacionais. A perda de permeabilidade do alto-forno pode ser atribuída à formação de cascões, inchamento de pelotas e redução da resistência do coque. De uma maneira geral, os seguintes problemas estão associados à excessiva concentração de álcalis no alto-forno:

- Ataque aos refratários;
- Efeito catalisador sobre as reações de redução dos óxidos de ferro. Neste caso, os vapores de metais alcalinos exercem um papel catalisador na reação de Boudouard ($\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} = 2 \text{CO}_{(g)}$), ocorrendo um rápido aumento na velocidade de redução da wustita a ferro, em torno de 900°C. Segundo BRAGA (1978), este efeito catalítico tem sido relacionado à desintegração dos álcalis sobre o coque. Os vapores alcalinos condensam sobre os pedaços de coque desintegrando-os, tendo em vista que quanto maior a superfície de carbono maior é a velocidade da reação de Boudouard. A consequência disso na operação do alto-forno é o maior número de engaiolamentos, devido à redução significativa da permeabilidade de carga.
- Aumento no consumo de combustíveis. A vaporização de compostos alcalinos na parte inferior do alto-forno absorve uma quantidade significativa de calor a altas temperaturas, que são restituídas a cuba, mas a um nível elevado para que sejam eficazes (BRAGA, 1978). Assim, como o consumo de combustíveis no alto-forno é ditado pelas necessidades térmicas da zona de elaboração, uma absorção de calor acarretará em um maior consumo de coque.
- Alteração das propriedades físicas da escória de alto-forno. Em experiência descrita por VOLOVIK *et al.* (1972) utilizando-se Na_2CO_3 , quanto maior a adição de álcalis na escória de alto-forno, menor é a sua viscosidade para uma

basicidade igual a 1,5. Vale investigar se este comportamento se repete com outros tipos de espécies químicas que contenham álcalis em sua composição.

- Formação do “cascão”, nome dado à diminuição da seção transversal do alto-forno provocada devido a uma crosta que vai depositando-se com o passar do tempo de campanha nas paredes internas do alto-forno. Esta formação é normalmente atribuída a problemas operacionais, incompatibilidade entre o perfil do forno e as propriedades físico-químicas das matérias-primas carregadas, e devido à marcha irregular que resulta do início de uma campanha de um alto-forno. A redução na seção livre afeta parâmetros como: (i) Aumento na velocidade do gás no interior do alto-forno; (ii) Temperatura do gás de topo: com o aumento na velocidade dos gases no interior do alto-forno, diminui o contato gás-sólido com o aumento da temperatura de topo; (iii) Teor médio de CO₂ do gás de topo: diminuindo o contato gás-sólido, diminui também a redução indireta (via CO) e conseqüentemente o teor de CO₂ do gás de topo; (iv) Consumo de combustível: ao diminuir o contato gás sólido, há uma deterioração das trocas químicas com conseqüente aumento no consumo de redutor (20kg de coque/t gusa); (v) Maior geração de material particulado: com uma maior velocidade dos gases, o arraste de material particulado pode chegar a 20kg/t gusa.

Os principais fatores que determinam o limite máximo à introdução de álcalis nos altos-fornos são: temperatura, basicidade, caráter da carga metálica e volume da escória. A conversão de metais alcalinos à forma de silicatos na carga metálica tem provado ser um meio eficaz de diminuir o risco de acumulação. Valores típicos de aporte de álcalis em altos-fornos norte-americanos, que visam produzir gusa com baixo teor de enxofre (< 0,03%), permitem uma concentração de álcalis na faixa de 2 a 4kg de (Na₂O + K₂O)/t gusa líquido. Já em altos-fornos que possuem dessulfuração externa, um valor típico seria 5kg/t gusa líquido.

De acordo com BRAGA (1978), o cloreto de cálcio tem sido utilizado para remover álcalis de altos-fornos. Ele reage com cianetos e carbonatos alcalinos, enfraquecendo os cascões e ocasionando o desmoronamento do mesmo. No entanto, existem controvérsias quanto a isso. Experiências realizadas na unidade industrial da ArcelorMittal em

Dofasco, no Canadá, revelaram que o uso de CaCl_2 aumentou a remoção de K_2O ; o uso de CaCl_2 como removedor de álcalis é preferido porque ele não altera a basicidade da escória nem o teor de enxofre do gusa líquido. Já na usina de Aliquippa (JONES & LAUGHLIN Steel Corp., Pensilvânia, EUA), foi realizado o mesmo teste e amostras de escória de alto-forno tomadas antes e depois da adição de CaCl_2 não mostraram variação no teor de álcalis presentes. A explicação sugerida é que o uso de escória mais básica pode ter feito com que os álcalis tenham sido direcionados para o gás de topo e serem recirculados no alto-forno. Ainda segundo BRAGA (1978), isto está de acordo com o fato de que é usada uma solução de CaCl_2 para remover álcalis durante o processo de queima.

A quantidade estimada de CaCl_2 a ser adicionada pode ser estimada através das seguintes reações:



De acordo com BRAGA (1978), o papel do CaCl_2 talvez possa ser semelhante ao do CaF_2 . O CaF_2 promove o abaixamento da temperatura de cristalização de escórias de alto-forno básicas diminuindo a sua viscosidade, principalmente para escórias ácidas. O íon monovalente F^- , que possui um raio próximo ao do O^{2-} , pode substituir o íon O^{2-} no tetraedro SiO_4 , destruindo a rede. A analogia se faz necessária tendo à vista que o cálcio pode ter um papel semelhante ao do flúor no processo.

STEPHENSON (1973) explica que pode se remover álcalis da escória de alto-forno por meio da adição de sílica sobre a forma granulada de quartzo. A tendência é que a sílica combinada com álcalis forme silicatos e sejam removidas pela escória de alto-forno.

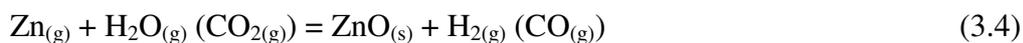
Em geral, na cadeia de produção de aço, resíduos e co-produtos reciclados que possuam muitos óxidos e ganga em sua composição, tendem a prejudicar o controle de composição da escória de aciaria, além de aumentar o consumo térmico do processo.

3.2.2 Os efeitos da presença do zinco na produção de gusa líquido

De acordo com ESEZEBOR *et al.* (2006) e PEREIRA (1982), o zinco é introduzido no alto-forno nas formas de ferritas ($\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3$), silicatos (ZnO.SiO_2), sulfetos (ZnS), pós e lamas que tendem a ser recicladas nos próprios altos-fornos. O comportamento do zinco na carga do alto-forno é determinado principalmente pelo seu baixo ponto de ebulição (908°C), que resulta em forte tendência à sua recirculação no alto-forno. Assim, reações de redução, vaporização, condensação, oxidação e recirculação ocorrem durante a operação do alto-forno, desde que a presença de zinco é verificada. Óxido de zinco é facilmente reduzido nas regiões inferiores do alto-forno a temperaturas mais altas que os seus respectivos pontos de fusão (417°C) e ebulição (908°C). Na fase de vapor, entre 908°C e 1000°C , o zinco é sublimado e levado para a parte superior da cuba do alto-forno pela corrente gasosa. A reação que descreve tal fenômeno é a seguinte:



O zinco volatilizado em contato com vapor de água e dióxido de carbono, Eq. (3.4), oxida, condensa e se deposita na parede refratária superior do alto-forno e nas cargas em aquecimento, formando o cascão, que resulta em seu retorno na forma de óxido de zinco recém formado à zona de redução.



Tais formações tendem a afetar adversamente a distribuição de gás e o equilíbrio termodinâmico do alto-forno, resultando em problemas operacionais como: (i) Redução da permeabilidade de carga; (ii) Desgaste excessivo do material refratário da parede da cuba; (iii) Formação de blocos no sistema de limpeza de gases; (iv) Aumento no consumo de coque; e (v) Abaixamento na temperatura de gusa.

O desgaste excessivo dos refratários deve-se ao zinco oxidado (ZnO), que penetra em regiões com grandes áreas superficiais como poros e aberturas em linha entre os tijolos refratários. O zinco, por ter um coeficiente de expansibilidade ($39,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) maior que

o dos refratários ($11,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), forma áreas de expansão nas áreas de penetração nos tijolos refratários, causando sérios danos.

O zinco é rapidamente gaseificado no intervalo de 900°C a 1100°C , o que resulta em um abaixamento de temperatura. Conseqüentemente, visando manter as necessidades térmicas destas zonas, cerca de 11 a 13kg de coque/t de gusa líquido são necessários para manter a temperatura correta. Com isso, tem-se o aumento no consumo de coque na produção de gusa líquido.

Uma parte do zinco gaseificado é liberada juntamente com o gás de topo, desenvolvendo uma marcha periférica até a goela do alto-forno, onde passa a ter uma marcha central, antes de deixar a cuba pelo gás de topo. Parte do zinco reduzido que está na parte de baixo da cuba dissolve-se no ferro e passa para o ferro-gusa, que absorve o mesmo, posteriormente deixando o forno. O restante é depositado em óxidos de ferro, formando ferritas. A outra parte do zinco sai pela escória do alto-forno.



Através deste processo, grande parte do zinco se transfere da parte de baixo da carga do alto-forno para a zona de redução, criando o repetitivo sistema de recirculação do zinco dentro da cuba.

O controle dos teores de zinco nos materiais que entram e saem de um alto-forno fornece dados para uma análise da acumulação, embora existam sérias dificuldades de ordem prática dada a grande variação verificada na composição química de materiais reciclados que chegam ao alto-forno, muitas vezes por aplicação direta e através de materiais que são sinterizados. Para um alto-forno que não apresenta acumulação de zinco, normalmente 75% do zinco o deixa através da goela e é recuperado principalmente na lama do espessador do sistema de tratamento de água de lavagem de gases. O restante é vazado no gusa e na escória.

De acordo com PEREIRA (1982), é difícil estabelecer uma especificação de um limite máximo de entrada de zinco, já que o mesmo dependeria de diversos parâmetros como

temperatura e umidade do gás de topo, seqüência de carregamento, volume de escória e pressão de topo. Todos estes interferem diretamente nas cinéticas das reações envolvidas. Segundo ESEZEBOR *et al.* (2006), o controle do nível de zinco dentro do alto-forno é da ordem de 0,15 a 0,50kg Zn/t gusa líquido, ou 0,1% da carga. Na França, a quantidade máxima de zinco permitida na carga dos altos-fornos é 0,15kg Zn/t gusa. No Reino Unido, o limite de zinco permitido na carga é 0,5kg Zn/t gusa, enquanto que nos Estados Unidos é da ordem de 0,5 a 1,0 kg Zn/t gusa.

Conforme comentado anteriormente, o material que constitui a carga e o modo como ocorre o carregamento interferem diretamente na concentração de zinco presentes nos altos-fornos. Em usinas que possuem sinterização, este processo tem conseguido eliminar até 10% do zinco existente nas matérias-primas, co-produtos e resíduos reciclados. PEREIRA (1982) afirma que, em usinas integradas que não possuem fornos elétricos a arco, o maior responsável pela entrada de zinco nos altos-fornos é a aplicação de lamas fina e grossa de aciaria LD e lama de alto-forno sem prévio tratamento das mesmas, cuja concentração de zinco normalmente pode variar de 0,5% a 5,0%.

ESEZEBOR *et al.* (2006) comenta sobre as diversas modalidades do desenvolvimento de modelos algébricos de balanços de massa dependendo de como é o carregamento e a recirculação de matérias-primas, co-produtos e resíduos reciclados no alto-forno. Também apresenta um algoritmo capaz de prever melhores datas para o carregamento de matérias-primas, co-produtos e resíduos reciclados, visando sempre manter o nível inicial de retenção de zinco no alto-forno, para manter a mesma quantidade de zinco recirculando no processo. Isto é factível, tendo à vista que a recirculação faz com que a saturação do zinco ocorra de forma geométrica, tendo um maior espaçamento entre os períodos de carregamentos de materiais que contem zinco na carga. No caso do retorno da lama de alto-forno, por exemplo, a recomendação é que a mesma seja retornada ao processo de 10 em 10 dias, contabilizando o tempo da mesma passar por desaguardamento no espessador, estocagem, mistura com outros resíduos reciclados e co-produtos visando fazer a mistura com outros materiais e destinar para o processo de sinterização.

Várias são as práticas industriais que têm sido testadas visando evitar a acumulação de zinco em alto-forno. Estas se encontram reunidas em REMY (2004) e ESEZEBOR *et al.* (2006).

3.3. PROCESSOS DE TRATAMENTO DA LAMA DE ACIARIA LD E PÓ DO SISTEMA DE DESPOEIRAMENTO DO FORNO ELÉTRICO A ARCO

De uma forma geral, os métodos para a reciclagem da lama de aciaria LD incluem técnicas de separação física, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e híbridos (piro + hidrometalúrgicos).

Os processos de separação física estão atrelados à distribuição granulométrica dos materiais, bem como a composição química e ao grau de liberação e concentração das espécies metálicas de interesse. Para a reciclagem da lama de aciaria LD, normalmente são utilizados os processos físicos de briquetagem e separação magnética. O método de briquetagem consiste na aglomeração por compressão, normalmente na presença de substâncias ligantes. Já a separação magnética é o método consagrado na área mineral para concentração e/ou purificação de substâncias minerais. Pode ser empregada, dependendo das diferentes respostas ao campo magnético associado às espécies mineralógicas individualmente, no beneficiamento de minérios e na remoção de sucata, dada a permeabilidade magnética (μ) das espécies químicas de interesse.

Os processos pirometalúrgicos consistem na fusão do material em temperaturas elevadas, de modo a vaporizar o zinco (entre 1200°C e 1500°C), na presença de aglomerantes e termoredutores a base de carbono, com o uso da redução carbotérmica. Na prática industrial, os processos pirometalúrgicos para o tratamento do pó do sistema de despoejamento do forno elétrico a arco e da lama de aciaria LD vêm ganhando espaço a cada dia. Tais processos, porém, apresentam inconvenientes como: (i) alto custo de implantação, (ii) alto consumo energético, (iii) alto consumo de combustíveis ao carbono, e (iv) necessidade de sistemas para abatimento de poluição atmosférica e para recuperação dos metais de interesse, que normalmente são metais que servem para uso no próprio processo de produção de aço como o ferro e seus óxidos, ou que

apresentam valor comercial como o zinco e seus óxidos. Outra limitação consiste na porcentagem mínima de zinco necessária para que o processo seja viável técnica e economicamente. Existem processos que requerem um teor mínimo de zinco total presente na lama da ordem de 20%, o que não é comum de se encontrar no caso de lamas de aciaria LD, cujos teores variam entre 0,5% e 5%, a depender da quantidade e da qualidade da sucata metálica utilizada na aciaria LD.

Todas as tecnologias pirometalúrgicas de redução e volatilização encontradas na literatura conduzem à formação de uma escória inerte, onde qualquer elemento tóxico residual dificilmente pode vir a ser lixiviado. Os principais processos pirometalúrgicos aplicados ao tratamento do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco são Waelz, Siros melt, Plasma Tectronics, Plasmazinc, NDZ, Chiba e Redução à Vácuo (VHR), e encontram-se apresentados em LEMOS *et al.* (2002).

Os processos hidrometalúrgicos aplicados ao tratamento do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco e das lamas fina e grossa de aciaria LD são promissores. O requisito que torna tais processos viáveis tanto do ponto de vista técnico quanto econômico é a flexibilidade, principalmente para processos em pequena escala, aliada a possibilidade de redução de zinco na lama tratada a teores mínimos a baixas temperaturas, com enriquecimento da lama em ferro para reuso.

A principal característica nas rotas de tratamentos hidrometalúrgicos aplicáveis ao pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco e a lama de aciaria LD reside na solução lixiviante a ser empregada, a saber: (i) lixiviação ácida, usando normalmente ácido clorídrico ou ácido sulfúrico como agente lixiviante, ou (ii) lixiviação alcalina, onde se utiliza como agente lixiviante uma solução de hidróxido de sódio.

De acordo com DE PAIVA *et al.* (2002), diagramas Eh vs pH para os sistemas Zn- H₂O e Fe-H₂O a 25°C revelam que zinco pode ser dissolvido tanto em meio ácido (pH < 6) quanto em meio alcalino (pH > 14), em toda a região de estabilidade da água (indicadas pelas linhas pontilhadas na Figura 3.2). Ao contrário do zinco, o ferro dificilmente será dissolvido em meio alcalino, pois as espécies mais estáveis termodinamicamente são o

Fe_2O_3 e Fe_3O_4 sólidos. Assim, espera-se maior seletividade de separação zinco-ferro empregando-se uma solução alcalina.

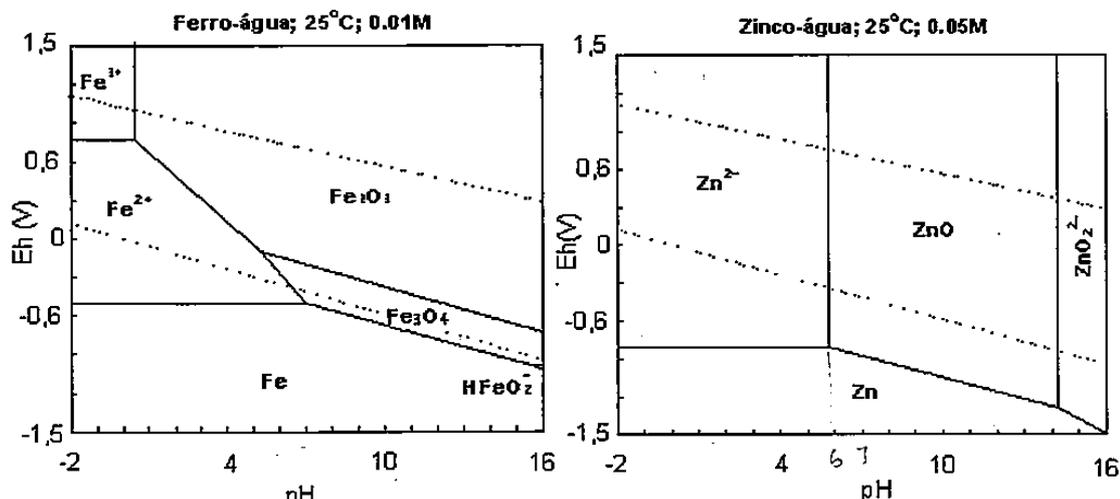


Figura 3.2: Diagramas Eh vs pH para os sistemas ferro-água e zinco-água a 25°C.

DE ANDRADE *et al.* (2002) avaliaram a termodinâmica da lixiviação de ferritas de zinco presentes em pó do sistema de despoejamento do forno elétrico a arco empregando-se diagramas de solubilidade mostrados nas Figuras 3.3 e 3.4 para zinco e ferro, respectivamente, e evidenciaram que:

- O campo de estabilidade da espécie $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ decresce acentuadamente com o aumento na temperatura de lixiviação;
- Com a diminuição da atividade das espécies em solução, a faixa de pH de estabilidade da espécie $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ se estreita entre 8 e 12;
- Em meio ácido, o campo de estabilidade das espécies solúveis de zinco cresce com o aumento da temperatura e o campo de estabilidade do Fe^{3+} decresce com o aumento da temperatura, devido à reação de hidrólise;
- Em meio alcalino, o campo de estabilidade das espécies iônicas de zinco e ferro cresce com o aumento da temperatura de lixiviação;
- À temperatura ambiente, a lixiviação ácida aplicada ao pó do sistema de despoejamento do forno elétrico a arco não seria seletiva, pois além de ZnO e $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, também seriam dissolvidas espécies indesejáveis tais como PbO e

CdO, além de Fe_2O_3 . Na lixiviação ácida realizada a altas temperaturas no interior de autoclaves, a dissolução seletiva dos metais não ferrosos seria facilitada, em virtude da hidrólise do ferro regenerar o ácido e precipitar jarosita. Porém, é uma alternativa de alto investimento para ser aplicada. No caso da lixiviação realizada à temperatura ambiente, pelo fato de dissolver junto PbO , CdO e Fe_2O_3 , acarretaria em um alto consumo de reagentes e dificuldades posteriores na separação sólido-líquido, já que fará com que o precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apresente características coloidais. Caso seja usado H_2SO_4 como agente lixiviante, o mesmo reagiria com CaO , presente no pó do sistema de despoejamento do forno elétrico, aumentando também o consumo de reagente.

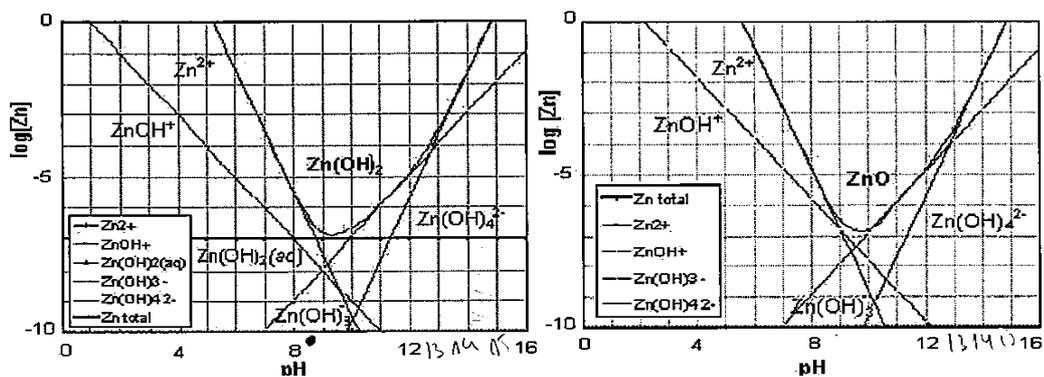


Figura 3.3: Diagramas de equilíbrio do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e do ZnO .

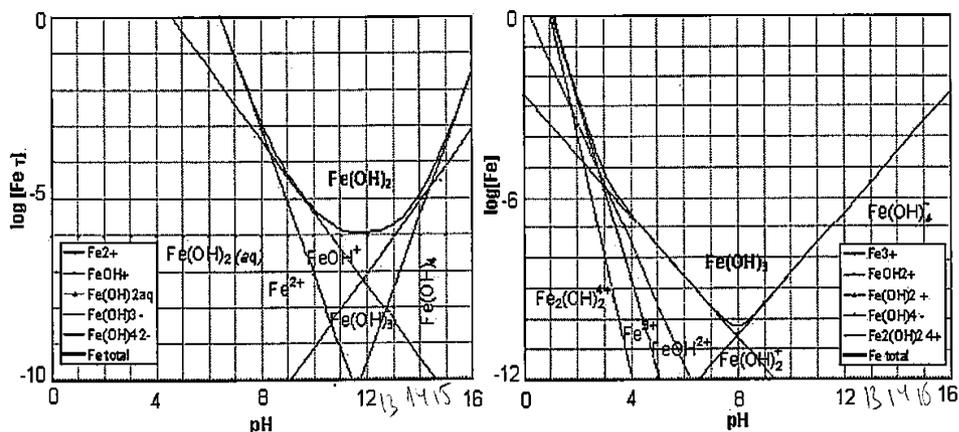


Figura 3.4: Diagramas de equilíbrio do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

A lixiviação ácida usando HCl como agente lixiviante é também utilizada em processos hidrometalúrgicos de extração de zinco. Outra possibilidade para a lixiviação do pó do sistema do despoeiramento do forno elétrico a arco é empregando-se amônia em solução, nas formas de carbonato de amônia e cloreto de amônia. A ferrita de zinco permanece insolúvel no material final sólido obtido. O zinco é recuperado da solução aquosa por extração por solventes com D2EHPA (JHA *et al.*, 2000).

Os processos hidrometalúrgicos possuem eficiência relativamente promissora no tratamento do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco e da lama de aciaria LD. Observou-se que a lixiviação ácida é capaz de lixiviar a ferrita de zinco, porém resulta em baixa seletividade entre zinco e ferro. A lixiviação alcalina, ao contrário, apresenta seletividade elevada em decorrência da insolubilidade do ferro, mas não garante alta recuperação de zinco, pois segundo diversos estudos, zinco se encontra na lama sob as formas ZnO (óxido de zinco ou zincita), solúvel em soluções de NaOH, e ZnO.Fe₂O₃ (ferrita de zinco ou franklinita), que é refratária frente a soluções alcalinas (XYA & PICKLES, 1999; YOUCAI & STANFORTH, 2000; LECLERC *et al.*, 2003; HAVLIK *et al.*, 2005). Portanto, para lixiviar seletivamente o zinco contido nas lamas é necessário decompor a ferrita de zinco antes de encaminhar o resíduo para lixiviação.

YOUCAI & STANFORTH (2000) sugerem a inclusão de uma etapa de fusão do pó com NaOH, seguido do circuito de lixiviação também com NaOH. Experimentos realizados a partir da fusão do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco, a 350°C, seguidos de lixiviação com NaOH e eletrorecuperação, recuperaram 95% do zinco inicial. O material sólido gerado após a lixiviação continha menos de 1,0% de Zn, 0,5% de Pb, 0,3 % de Cu e 0,1% de Cd e em torno de 35% de ferro.

Na Tabela 3.2 (página 35) é apresentado um resumo das principais características dos processos de tratamento aplicados ao pó do forno elétrico a arco e a lama de aciaria LD, bem como seus principais pontos fortes e fracos.

Os primeiros trabalhos visando à recuperação de zinco a partir do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco foram realizados via lixiviação das sucatas metálicas cominuídas com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio como agentes lixiviantes

(DE ANDRADE *et al.*, 2002). Os resultados obtidos em meio ácido indicaram excelentes índices de recuperação de zinco, porém foi observada uma elevada dissolução do ferro. Já em meio alcalino, a lixiviação viabilizou a remoção do zinco, chumbo e alumínio, permanecendo a sucata de aço praticamente inalterada. O procedimento iniciou com a sucata cominuída sendo alimentada a um tambor rotativo, ao qual se adicionou a solução lixiviante de NaOH a 85°C. Foi observada uma recuperação de zinco de 99%, na forma metálica ou como ZnO.

Outra forma de minimizar a entrada de zinco no processo de aciaria via convertedores LD ou fornos elétricos a arco é a vaporização do zinco em atmosferas contendo monóxido de carbono ou nitrogênio, em temperaturas superiores à 950°C. Neste caso, o zinco é retirado da sucata antes da mesma ser fundida no forno elétrico a arco. Experimentos revelaram que, após a fusão da sucata metálica na qual o zinco foi retirado previamente pelo processo proposto, a concentração de zinco total presente no pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco chegou a 0,16%, indicando uma eficiência de extração de zinco, desde a sucata metálica inicial, da ordem de 93%.

Tabela 3.2: Principais características dos processos de tratamento da lama de aciaria LD e pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco.

Tipo de processo	Princípios de funcionamento	Pontos fortes	Pontos fracos
Físico	Separação magnética e briquetagem.	Ausência de tratamentos químicos. Baixo investimento.	Ineficientes na separação de zinco, permitindo sua recirculação no reator (Briquetagem). Não promove a quebra da ferrita de zinco (Separação Magnética).
Pirometalúrgico	Redução e volatilização ao carbono, gerando escória inerte com propriedades vítreas e com a recuperação do zinco através de sistemas de despoeiramento.	Se bem equacionados, promovem recuperações de zinco superiores a 90%.	Demandam alto investimento. Requerem teores de zinco acima de 20% e grandes sistemas de abatimento de poluição atmosférica e para recuperar o zinco proveniente do tratamento dos resíduos.
Hidrometalúrgico	Lixiviação mediante agentes ácidos, básicos e amoniacais.	Processos seletivos (a depender do agente lixiviante usado), baixo investimento, mais flexíveis, alta recuperação de zinco (acima de 70% em média) e admitem baixas porcentagens de zinco.	Podem apresentar dificuldade na lixiviação de espécies como ferrita de zinco, que demandam o uso de processos de alto custo: lixiviação sob pressão através de autoclaves.
Híbrido (Piro + Hidro)	Baseado em fusão (para desestabilizar a estrutura da ferrita de zinco) a baixa temperatura, seguido de lixiviação.	Permitem desestabilizar estruturas químicas refratárias a baixa temperatura. É seletivo a depender do agente lixiviante utilizado.	Demandam investimento em bons sistemas de filtragem e lavagem do material sólido resultante.

3.4. PROCESSOS PARA A RECUPERAÇÃO DE ZINCO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Diversos são os processos industriais voltados à recuperação de zinco de soluções aquosas (CIMINELLI, 2008). Cementação, processos eletrolíticos como eletrorrefino e eletrorrecuperação, extração por solventes ou precipitação são bons exemplos de técnicas aplicadas em escala industrial. Todos estes processos encontram-se extensivamente detalhados em diversos textos técnicos e científicos, de forma que maiores informações sobre suas aplicações e limitações encontram-se disponíveis na literatura, não sendo apresentados neste trabalho. Mais especificamente sobre a recuperação de zinco, uma revisão sobre o uso de cementação empregando-se pó de zinco na purificação de licores industriais concentrados de zinco é apresentada por FEIJÓ (2007) e o uso de processos eletrolíticos é detalhado por CIMINELLI (2008). Já a purificação de zinco mediante extração por solventes a partir de licores diversos em meios sulfúrico e clorídrico encontra-se estudada e revisada em MANSUR et al. (2007, 2008), respectivamente.

Deve-se atentar que a concentração de zinco a ser recuperada de um licor, além de outros fatores como presença de contaminantes, pH, etc, contribui fortemente para a viabilidade econômica de cada processo, o que impacta radicalmente no investimento e custos de operação de plantas em escala industrial. Métodos de recuperação de zinco como cementação e eletrolíticos, por exemplo, só são viáveis economicamente para teores de zinco maiores que 20%. O processo de tratamento do pó do forno elétrico a arco conhecido como REZEDA, por exemplo, é baseado em processo eletrolítico e aplicado na recuperação de zinco de licor proveniente de tratamento do pó do forno elétrico a arco. Segundo GIORDANA (2008), para utilizar o processo REZEDA é necessário o enriquecimento dos licores com óxido de zinco para que estes alcancem valores mínimos de concentração de zinco que permitam a sua recuperação de modo viável economicamente. Como os teores de zinco nas lamas grossa e fina são baixos, da ordem de 0,5 e 5,0%, respectivamente, o uso de métodos de recuperação de zinco como cementação e processos eletrolíticos mostram-se inviáveis economicamente. Ao contrário, análises realizadas a partir de diagramas Eh vs pH, de especiação, de solubilidade (vide Figuras 3.2 a 3.4), e ainda com base na concentração de zinco típica

nos licores do tratamento da lama de aciaria LD (entre 0,5g/L e 1,0g/L), favorecem o uso da precipitação como técnica para a remoção de zinco. Este metal pode ser recuperado mediante precipitação ocasionada pelo abaixamento do pH, que tem a vantagem adicional de ser uma técnica operacionalmente mais simples e barata que a extração por solventes, por exemplo. Vale comentar ainda que, de acordo com CIMINELLI (2008), as reações de dissolução/precipitação de óxidos e hidróxidos em água têm inúmeras e importantes aplicações nos processos aquosos. Os hidróxidos aparecem, em geral, como as fases mais estáveis em meio aquoso em temperatura ambiente. As reações de dissolução e de precipitação de hidróxidos são relativamente rápidas e reversíveis. Uma revisão detalhada dos processos para a recuperação de zinco a partir de resíduos industriais é apresentada por JHA *et al.* (2001).

4. METODOLOGIA

4.1. COLETA DAS AMOSTRAS DA LAMA DE ACIARIA LD

Amostras das lamas fina e grossa geradas na aciaria LD da ArcelorMittal Monlevade foram utilizadas no estudo. Para garantir a representatividade das amostras coletadas, 4 alíquotas foram retiradas diretamente dos equipamentos (classificador parafuso e centrífuga), em dias diferentes, de acordo com o que preconiza a norma ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de resíduos sólidos. Adotou-se por retirar as amostras diretamente dos classificadores, visando evitar a possibilidade de contaminações indesejadas nas amostras. Estas foram devidamente acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao laboratório de Processamento Aquoso do DEMET/UFMG.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LAMA DE ACIARIA LD

As amostras de lama grossa e de lama fina foram pesadas, colocadas em bandejas de alumínio e encaminhadas para secagem em estufa a 75°C, a fim de determinar o teor de umidade. Após 12 horas na estufa, o material foi homogeneizado, empregando-se espátulas para acelerar o processo de desumidificação. A lama grossa encontrou-se totalmente seca em 24 horas. Já a lama fina foi deixada na estufa por 4 dias. O material seco foi desagregado, novamente homogeneizado, peneirado em 1,63mm e novamente pesado, sendo a diferença de massa atribuída ao teor de umidade das mesmas.

Em seguida, as amostras foram submetidas à quarteamento, utilizando-se um quarteador marca Quantachrome Siewing Rifler, modelo SRR5. As amostras foram quarteadas e divididas em 4 partes iguais, sendo tomadas 2 partes opostas entre si para a constituição de nova amostra. O quarteamento foi repetido sucessivas vezes para que se obtivessem amostras finais com a massa de 10g de lama. As amostras de lama grossa e de lama fina foram acondicionadas em sacos plásticos lacrados para a realização dos ensaios.

A composição qualitativa elementar das lamas grossa e fina foi realizada por Fluorescência de Raios X – FRX, no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, marca Philips, modelo BW2400. A caracterização das fases presentes foi realizada por

Difração de Raios X – DRX, utilizando-se um Difratorômetro Philips, modelo PW1710 (radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem 1 s, intervalo de varredura 3° a $100^\circ 2\theta$). O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*. Para quantificar indiretamente as porcentagens das espécies mineralógicas de zinco presentes foi realizado também o procedimento de lixiviação sequencial da *ArcelorMittal Maizières Research and Development* (vide descrição no Anexo A), que consistiu na determinação indireta da porcentagem de ferrita de zinco presente na lama a partir da dissolução e precipitação das espécies de zinco presentes na lama de aciaria.

Em seguida, para a caracterização quantitativa da composição química elementar das lamas fina e grossa de aciaria LD, amostras foram solubilizadas em água régia e o teor dos metais presentes determinado por espectrometria em absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*), utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica modelo AAnalyst 300 da Perkin Elmer.

Complementarmente foram realizadas também análises por microscopia eletrônica (MEV-EDS) para estudo aprofundado de amostras, visando avaliar sua morfologia e possivelmente identificar outros parâmetros que forem julgados importantes de serem investigados.

A caracterização toxicológica das lamas fina e grossa de aciaria LD foi realizada de acordo com a norma NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos – Classificação, para identificar a periculosidade das mesmas. Tal análise consistiu em submeter amostras das lamas em testes de lixiviação e analisar os extratos lixiviados por absorção atômica, visando comparar as concentrações de espécies químicas inorgânicas, orgânicas e pesticidas de interesse. No caso da concentração de alguma das espécies analisadas for superior aos valores estabelecidos pela norma, a amostra é classificada como classe I (Resíduo Perigoso); caso contrário, esta é submetida a testes de solubilização, novamente analisada e comparada a valores de referência. Caso os resultados sejam superiores aos valores estabelecidos, as amostras são classificadas como classe IIA –

Resíduo Sólido Não Perigoso e Não Inerte; caso contrário as amostras são classificadas como classe IIB – Resíduo Sólido Não Perigoso e Inerte.

A caracterização física das amostras foi realizada por análise granulométrica mediante peneiramento seco-úmido utilizando-se equipamento Bertel. Como se verificou a existência de uma proporção significativa de material menor que 400# Tyler principalmente na fração fina da lama, foi feita também análise granulométrica em Cyclosizer, para obter a distribuição granulométrica das amostras. Fundamentalmente, estes testes são necessários para se avaliar métodos alternativos de separação de zinco e ferro, como separação magnética, de modo a reduzir a quantidade de lama de aciaria LD a ser destinada para tratamento químico (fusão+lixiviação), bem como determinar o diâmetro médio de partículas.

4.3. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DA LAMA DE ACIARIA LD

4.3.1. Separação Magnética

A inclusão desta etapa de separação magnética no estudo teve por objetivo avaliar a separação das espécies de zinco e ferro, em diferentes faixas granulométricas, visando aplicação direta na sinterização sem a necessidade de se passar por tratamento químico (Fusão + Lixiviação). Para tal, apenas a fração grossa da lama foi empregada, em função dos resultados obtidos na classificação das amostras que evidenciou a lama fina como possuindo granulometria muito fina. A lama grossa utilizada nos ensaios foi dividida em 4 faixas de tamanho, cada uma contendo aproximadamente 25% em massa. Amostras de cada faixa foram submetidas a análises por AAS visando quantificar as porcentagens de zinco e ferro presentes em cada faixa granulométrica.

As amostras da lama foram misturadas em 100mL de água em um béquer e homogeneizadas até obter-se uma polpa. Os ensaios foram realizados no equipamento Jones (marca: Carpc, modelo: 3x4l, série: 194-90) do laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFMG. Outros materiais utilizados na preparação das amostras e na realização dos testes de separação magnética foram:

- Balança Gehaka, modelo BK 600 (peso máximo: 61.000g, peso mínimo: 0,2g, erro: 0,1g e desvio padrão: 0,01g);
- Proveta graduada (volume: 1000mL);
- Becker (volume: 500mL);
- Oito bandejas de aço inox;
- Estufa para secagem marca Soc Fable (temperatura máxima: 300°C, temperatura mínima: 50°C);
- Duas matrizes do equipamento Jones de aberturas 1,5 e 3,8mm;
- Quatro baldes de 20L.

A variável operacional avaliada no estudo foi a amperagem do equipamento, que é diretamente proporcional ao campo magnético imposto durante os testes. Para cada faixa de tamanho, a amostra foi submetida a amperagens distintas, dando início em 7,0A e decrescendo deste valor até observar alguma separação magnética relevante. A matriz de abertura 1,5mm foi utilizada na separação magnética das três faixas de tamanho menores. A fração mais grosseira foi separada com a matriz de 3,8mm de abertura.

Após regular a amperagem, a polpa foi despejada na matriz do equipamento. Em seguida, foi inserido, com auxílio de uma proveta, cerca de um litro de água de lavagem. Repetiu-se este procedimento até o ensaio definitivo com separação magnética. Então, foi empregado mais um litro de água de lavagem para garantir a retirada de toda a parte não magnética da matriz. A amostra foi recolhida em um balde. Ao final, com o aparelho desligado, a matriz e o material magnético retido foram lavados para a obtenção da parte magnética. O material foi coletado também em um balde. O excesso de água foi cuidadosamente retirado, a polpa identificada e transferida para as bandejas de aço inox. Posteriormente, as amostras foram secadas em estufa a 150°C por cerca de duas horas.

Após a secagem, as frações magnética e não magnética foram recolhidas. As amostras foram pesadas e identificadas com relação às suas respectivas faixas de tamanho e susceptibilidade magnética. Em seguida, estas foram destinadas à caracterização

quantitativa da composição química elementar, visando avaliar a porcentagem de ferro e zinco presentes nas parcelas magnéticas e não magnéticas de cada amostra.

4.3.2. Tratamento químico (fusão + lixiviação)

O objetivo do tratamento químico foi investigar a decomposição da ferrita de zinco mediante fusão seguida da separação zinco/ferro via lixiviação, de modo a separar todo o zinco presente na lama e, assim, reutilizar o ferro na fabricação de sinter. As etapas de fusão e lixiviação, embora relacionadas com a eficiência do processo como um todo, foram investigadas em três etapas distintas: ensaios preliminares, ensaios para estudos de variáveis operacionais e testes definitivos com as melhores condições estabelecidas através das variáveis operacionais. O objetivo dos ensaios preliminares foi testar se a rota proposta (fusão + lixiviação) atende aos objetivos propostos no tratamento químico, bem como testar diversos tipos de fundentes. Definidos o fundente e o agente lixiviante, partiu-se para o estudo das melhores condições de processo através da análise de variáveis operacionais da fusão e lixiviação. Na terceira etapa, foram realizados testes com a rota completa em 3 condições distintas.

4.3.2.1. Ensaios preliminares

Com base nos resultados de caracterização química e mineralógica, o estudo preliminar foi realizado empregando-se somente a lama fina, pois esta apresentou maiores teores de zinco. Além da definição do procedimento, avaliou-se o uso de diferentes fundentes na etapa de fusão. Assim, inicialmente, amostras da lama fina (20g) foram misturadas em um cadinho de porcelana contendo 10mL de água e 20g de cada fundente sob investigação, a saber, escória de forno panela, carepa de laminação a quente, Ca(OH)_2 e NaOH. As misturas, de consistência pastosa, foram devidamente homogeneizadas, empregando-se um bastão de vidro e deixadas em repouso por 24 horas. Segundo YOUCAI e STANFORTH (2000), umedecer a lama e deixá-la em repouso antes da fusão ocasiona maior rendimento da operação. Em seguida, as pastas foram fundidas em mufla (Forno Lavoisier modelo 402D) à temperatura de 700°C por 2 horas. Após a fusão, as amostras foram deixadas esfriar em um dessecador, desagregadas e pulverizadas em grau de âmbar. A composição química elementar das amostras sólidas

foi obtida via solubilização em água régia, seguida de análise do teor dos metais presentes por espectrometria em absorção atômica.

Para os ensaios de lixiviação, recolheu-se 20g de cada mistura de lama fundida, que foi colocada em contato com solução 5M de NaOH, relação sólido:líquido 1:20 g/ml, em um reator de vidro de 1 litro. A polpa foi submetida à agitação constante em agitador magnético (Corning Stirres/Hotplate), à temperatura ambiente, por 6 horas. Decorrido este tempo, a polpa foi centrifugada (centrífuga Famem-Excelsa, modelo 206R) por 3 minutos para agilizar o processo de filtração, por se tratar de um material de baixa granulometria. Em seguida, a polpa foi filtrada a vácuo (papel de filtro quantitativo faixa azul, 3 camadas), lavada e secada por 24 horas em estufa a 85°C. A lama seca foi pesada e submetida à nova lixiviação, nas mesmas condições anteriores. O mesmo procedimento foi repetido para 3 lixiviações sucessivas. A composição química elementar das amostras sólidas foi obtida via solubilização em água régia seguida de análise do teor dos metais presentes por espectrometria em absorção atômica; a análise dos lixiviados também foi feita por absorção atômica.

Também foi realizada a lixiviação utilizando-se a lama fina original, sem fusão, nas mesmas condições descritas anteriormente, visando: (i) Avaliar a quantidade de óxido de zinco na amostra, servindo como indicador indireto do teor de ferrita de zinco, e (ii) Possibilitar a verificação do comportamento do fundente em relação à quebra ou possível produção de ferrita.

4.3.2.2. Ensaios para estudo de variáveis operacionais: fusão e lixiviação

O estudo da etapa de fusão da lama fina de aciaria LD foi realizado mantendo-se constantes as condições de lixiviação (Temperatura 55°C, tempo 3,5 h, concentração de NaOH 5M e relação sólido/líquido 20g/mL). Os seguintes parâmetros e níveis foram avaliados na etapa de fusão:

- Temperatura (°C): 150; 300; 450; 600; 750
- Tempo (h): 1; 2; 3; 4; 5
- Relação NaOH/Lama (p/p): 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50

Para cada uma das variáveis avaliadas foram realizados 5 testes e 3 réplicas (somente nos pontos periféricos e central de cada seqüência).

Para o estudo da etapa de lixiviação, foram fundidas 400g de lama fina de aciaria LD nas seguintes condições: Temperatura = 500°C, tempo = 5 h, razão NaOH/Lama = 0,25 (expectativa de maior rendimento na fusão). Todos os ensaios de lixiviação foram realizados com 10g de lama fundida. Os seguintes parâmetros e níveis foram avaliados na etapa de lixiviação:

- Temperatura (°C): 25; 40; 55; 70; 85
- Tempo (h): 0,5; 2; 3,5; 5; 6,5
- Concentração de NaOH (M): 1; 3; 5; 6; 7
- Relação sólido/líquido (g/mL): 10; 20; 30.

Da mesma forma, para cada uma das variáveis avaliadas foram realizados 5 testes e 3 réplicas nos pontos periféricos e central. Nestes ensaios, somente foi realizado 1 teste de lixiviação, de modo que para cada seqüência tinha-se fusão seguida de 1 ensaio de lixiviação. Após término dos ensaios, os dados foram compilados para se avaliar o rendimento e a eficiência das operações realizadas, com base nas concentrações de ferro, zinco, potássio e sódio, visando-se obter as melhores condições de fusão e lixiviação da lama fina de aciaria LD.

4.3.2.3. Ensaios definitivos: rota completa fusão + lixiviação

Uma vez obtidas as melhores condições operacionais, foram realizados 4 novos ensaios com a rota completa considerando as seguintes condições:

- (i) Condição A: Condições de processo (fusão e lixiviação) mais suaves, com o menor custo operacional possível.
- (ii) Condição B: Condições de processo (fusão e lixiviação) com custo operacional intermediário.
- (iii) Condição C: Condições de processo (fusão e lixiviação) mais severas, com maior custo operacional.

- (iv) Condição D: Repetição da Condição B com a lama não fundida, para confirmar a importância da fusão como desestabilizadora da ferrita de zinco e como método indireto para a quantificação desta espécie mineralógica.

Os ensaios foram realizados fazendo-se a lixiviação de forma sequencial em 3 etapas. As condições de fusão e de lixiviação encontram-se detalhadas nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.1: Ensaios de Fusão: Condições operacionais

Condição	A	B	C
Temperatura de Fusão (°C)	300	450	750
Tempo de Fusão (h)	2	3	5
Massa de Lama (g)	60	50	44
Massa de NaOH (g)	20	25	33
Relação NaOH/Lama	0,33	0,50	0,75
Massa de Lama para Fusão (g)	80	75	77

Tabela 4.2: Ensaios de Lixiviação: Condições operacionais

Condição	A	B	C	D
Temperatura de Lixiviação (°C)	25	40	55	40
Tempo de Lixiviação (h)	2	3,5	5	3,5
Concentração de NaOH (M)	1	3	5	3
Relação Sólido/Líquido (g/mL)	1:20	1:20	1:20	1:20
Rotação de Agitação (rpm)	750	750	750	750
Massa de lama 1ª lixiviação (g)	50	45	50	50
Massa de lama 2ª lixiviação (g)	35	37,5	40	40
Massa de lama 3ª lixiviação (g)	25	27,5	30	30

As análises realizadas para cada um dos elementos (Zn, Fe, Na e K) são mostradas na tabela 4.3, tendo como base as principais variáveis operacionais de processo que irão interferir diretamente na aplicação da lama fina de aciaria LD tratada como *blending* para a sinterização:

Tabela 4.3: Condições operacionais de processo a serem avaliadas de acordo com o elemento químico de interesse.

Elemento Químico	Itens avaliados
Zinco	Teor na lama fina tratada e no licor
Ferro	Teor na lama fina tratada e no licor
Sódio	Teor na lama fina tratada
Potássio	Avaliada somente se alterar de forma relevante os resultados da razão experimental Fe/(Na+K)

4.3.3 Recuperação de zinco de soluções alcalinas por precipitação

Os ensaios foram realizados em duas etapas.

Na primeira etapa, com o intuito de se avaliar a metodologia experimental, utilizou-se uma solução sintética com 500mg/L de Zn e 5M de NaOH. Promoveu-se a precipitação de zinco mediante adição de diferentes volumes de solução 10M de H₂SO₄ em um béquer agitado. Amostras das soluções resultantes foram retiradas e filtradas em papel de filtro faixa azul para a separação do hidróxido de zinco sólido. Análises de zinco e medições de pH das soluções foram realizadas. As amostras foram diluídas para melhorar a precisão na leitura do pH utilizando-se pHmetro de bancada.

Uma vez estabelecida a metodologia, foram realizados testes com a solução real obtida através do tratamento da lama de aciaria LD. Para tal, utilizou-se a solução proveniente da primeira lixiviação seqüencial dos ensaios completos, com concentração de 492 mg/L de zinco e 3M de NaOH. Os ensaios foram realizados a 25 e 50°C. Segundo análises dos diagramas Eh vs pH, a precipitação do zinco é favorecida com o aumento da temperatura, o que pode implicar diretamente em redução no consumo de reagentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LAMA DE ACIARIA LD

Na tabela 5.1 são apresentados os resultados encontrados durante a determinação da umidade das lamas grossa e fina de aciaria LD. Verifica-se, com base nas amostras analisadas, que a umidade da lama grossa é praticamente metade da umidade da lama fina, o que corresponde a quase um terço em massa deste último resíduo. Este resultado se deve à menor granulometria da lama fina, daí a maior retenção de água.

Tabela 5.1: Determinação da umidade da lama grossa e fina de aciaria LD.

Lama Grossa (g)			Lama Fina (g)		
Úmido (g)	Seco (g)	Umidade (%)	Úmido (g)	Seco (g)	Umidade (%)
4443,5	3850,5	13,3	6277,7	4496,2	28,4

Na tabela 5.2 é apresentada a composição química elementar qualitativa das lamas realizada por fluorescência de Raios X (FRX). Dentre os elementos químicos encontrados de forma majoritária, ferro e oxigênio existem em ambas as frações da lama, enquanto zinco é encontrado somente na fração fina e cálcio na fração grossa. A presença majoritária de oxigênio pode ser um indício de que os metais se encontram sob a forma de óxidos. Zinco é encontrado como elemento minoritário na fração grossa. Metais como chumbo e cádmio não foram identificados, indicando que a lama pode apresentar baixa periculosidade.

Tabela 5.2: Composição química qualitativa da lama de aciaria LD por FRX.

Elemento	Lama fina	Lama grossa
Elementos majoritários	O, Fe, Zn	O, Fe, Ca
Elementos minoritários	Ca, Mn, Mg	Zn, Sr, Mg, Mn, Si
Elementos traços	P, S, Si, K, Cl, Cr	P, S, Al, K, Cl, Cr, Ti

A composição química elementar quantitativa das amostras de lama fina e grossa, realizada por digestão das amostras em água régia seguida de análise por absorção atômica, é mostrada na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Composição química elementar da lama de aciaria LD.

Elemento	Lama fina	Lama grossa
Zn (%)	4,37	0,51
Fe (%)	50,65	67,61
K (%)	0,0044	0,0210
Na (%)	0,045	0,014
Ca (%)	4,18	4,25
Pb (%)	0,068	<0,010
Si (%)	0,273	0,710
Mg (%)	1,49	2,43
Cd (%)	<0,02	<0,02
Cr (%)	0,023	0,038
C (%)	1,116	0,805

Nesta análise, só foram considerados elementos julgados importantes para o processo em questão, sendo que a análise foi direcionada a partir de experiências da prática operacional e revisão da literatura. Um teor de zinco relativamente maior (8,5 vezes) foi encontrado na lama fina, corroborando as análises de FRX. Já o teor de ferro é 33% maior na lama grossa que na fina. A razão percentual Fe/Zn na lama fina é de 11,6 enquanto que na lama grossa é de 132,6. Cálcio e magnésio foram as demais espécies encontradas em maior proporção na lama. Foram verificados baixos teores de chumbo e cádmio. Comparando-se com resíduos de despoejamento de fornos elétricos a arco (24,9% Zn, 12,8% Fe, 2,3% Pb, 0,3% Cd e 0,1% Cr, segundo XYA & PICKLES, 1999), as lamas de aciaria LD avaliadas no presente estudo apresentam composição química mais favorável ao reuso em operações de reciclagem interna em processos siderúrgicos (face aos maiores teores de ferro), sendo, pois, de mais fácil tratamento (face aos menores teores de contaminantes). Basicamente, o restante das amostras é composto pela presença de oxigênio, o que faz com que as análises fechem em 100% em massa.

Na figura 5.1 é apresentada a caracterização das fases da lama fina e grossa de aciaria via análise semiquantitativa por difração de Raios X (DRX).

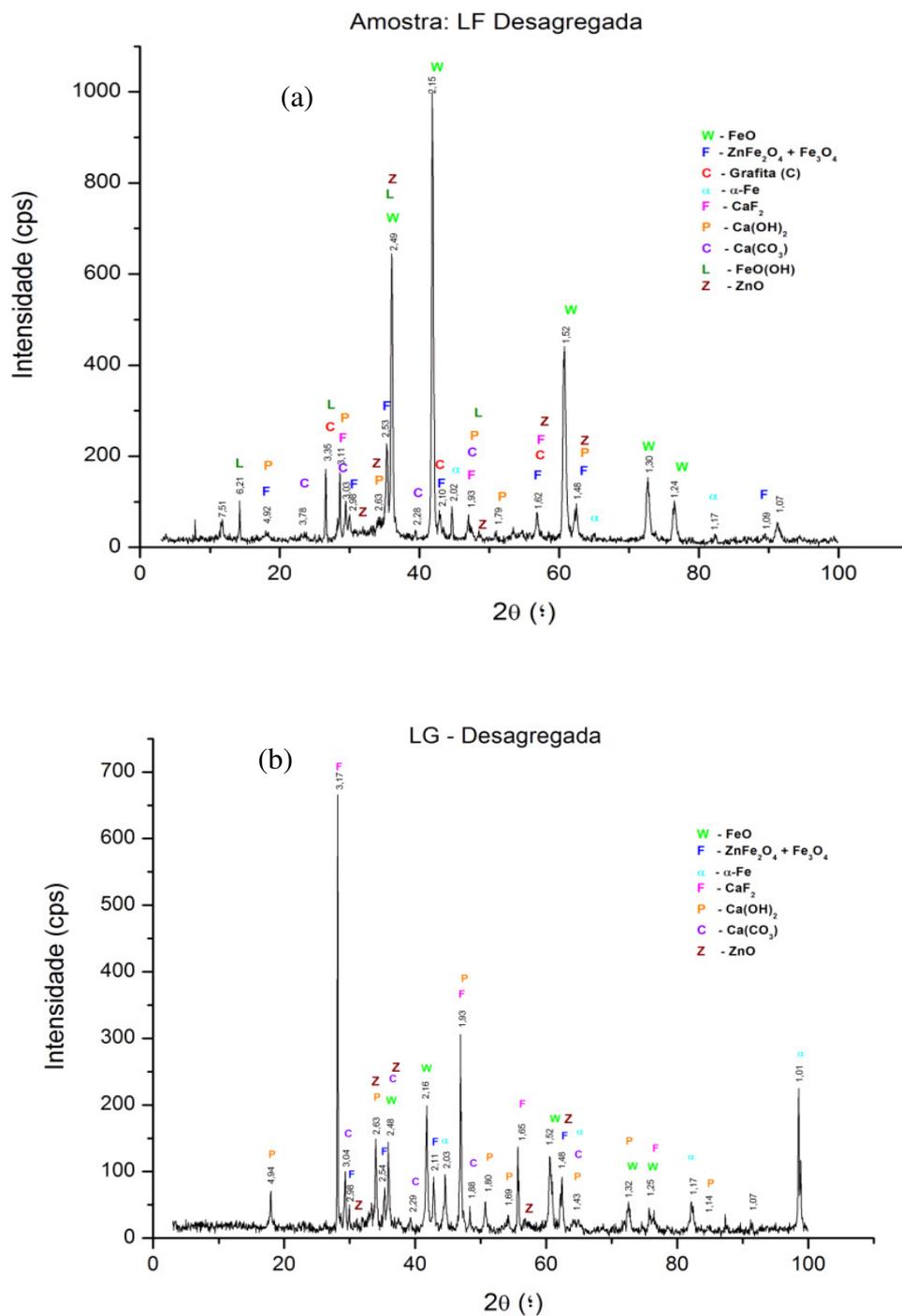


Figura 5.1: Difratoograma de Raios X da lama de aciaria LD: (a) lama fina, (b) lama grossa.

Verifica-se a predominância de espécies de ferro, corroborando os resultados da análise química mostrados na tabela 5.3, seguida de zinco e cálcio (este último principalmente na lama grossa), além de picos de grafita na lama fina. As espécies predominantes de ferro que foram identificadas na lama são α -Fe (ferrita), FeO (óxido de ferro II), ZnO.Fe₂O₃ (ferrita de zinco) e Fe₃O₄ (magnetita). Os picos de ferrita de zinco se apresentaram sobrepostos aos de outras espécies encontradas na lama, logo não foi possível quantificar seu teor, mesmo que aproximadamente. No caso do ZnO, o mesmo apresentou-se de intensidades média na lama fina e baixa na lama grossa, corroborando com os resultados de análise química mostrados na tabela 5.3, com relação às porcentagens de zinco presentes nas lamas. Assim, a quantificação da porcentagem massa das fases de zinco foi realizada indiretamente mediante ensaios de lixiviação (os resultados são mostrados mais adiante). Uma análise qualitativa dos teores das principais espécies minerais identificadas por DRX é mostrada na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Identificação de fases presentes na lama de aciaria LD por DRX.

Mineral	Lama fina	Lama grossa
Wustita (FeO)	Alta	Média
Franklinita (ZnO.Fe₂O₃) + Hematita (Fe₃O₄)	Baixa	Baixa
Grafita (C)	Média	ND
Ferrita (α-Fe)	Baixa	Baixa
Fluorita (CaF₂)	Baixa	Média
Portlandita (Ca(OH)₂)	Baixa	Baixa
Calcita (CaCO₃)	Baixa	Baixa
Lepidocrocita (FeO(OH))	Baixa	ND
Óxido de Zinco (ZnO)	Média	Baixa

ND: não detectado

Outro teste de relativa importância realizado para as lamas grossa e fina de aciaria LD foi o de periculosidade, de acordo com o que preconiza a norma NBR 10004:2004. Os resultados para ambas as lamas foi idêntico e encontram-se nas tabelas 5.5 e 5.6, a seguir, referente aos ensaios de lixiviação e de solubilidade, respectivamente.

Tabela 5.5: Resultados de ensaios de Lixiviação de acordo com a NBR 10004:2004.

Parâmetros	Unidades	LM	LD	Resultado
Arsênio	mg As / L	1,0	0,01	ND
Bário	mg Ba / L	70,0	0,30	0,45
Cádmio	mg Cd / L	0,5	0,004	ND
Chumbo Total	mg Pb / L	1,0	0,05	ND
Cromo Total	mg Cr / L	5,0	0,016	ND
Mercúrio	mg Hg / L	0,1	0,001	ND
Prata	mg Ag / L	5,0	0,009	ND
Selênio	mg Se / L	1,0	0,003	ND
Fluoreto	mg F / L	150,0	0,10	2,92

ND – Não detectado; LM – Limites máximos estabelecidos pelo anexo F da NBR 10004:2004; LD – Limite de Detecção do Método.

Pela análise dos resultados dos ensaios de lixiviação (tabela 5.5), observa-se que nenhum dos valores dos elementos químicos analisados ultrapassou o limite estabelecido pela norma NBR 10004:2004. Logo, a lama de aciaria LD não é considerada um resíduo sólido perigoso, mas classificada como um resíduo classe II (Não Perigoso). Porém, há necessidade de saber se o mesmo é inerte ou não inerte. Para tal, fez-se o ensaio de solubilização, de acordo com o que preconiza a norma NBR 10004:2004, cujos resultados encontram-se apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Resultados de ensaios de Solubilização de acordo com a NBR 10004:2004.

Parâmetros	Unidades	LM	LD	Resultado
Alumínio	mg Al / L	0,2	0,03	ND
Arsênio	mg As / L	0,01	0,01	ND
Bário	mg Ba / L	0,7	0,3	ND
Cádmio	mg Cd / L	0,005	0,001	ND
Chumbo Total	mg Pb / L	0,01	0,01	0,48
Cobre	mg Cu / L	2,0	0,01	ND
Cromo Total	mg Cr / L	0,05	0,016	ND
Ferro	mg Fe / L	0,3	0,012	ND
Manganês	mg Mn / L	0,1	0,012	ND
Mercúrio	mg Hg / L	0,001	0,001	ND
Prata	mg Ag / L	0,05	0,009	ND
Selênio	mg Se / L	0,01	0,003	ND
Sódio	mg Na / L	200	0,030	15,36
Zinco	mg Zn / L	5,0	0,001	0,196
Cianeto	mg CN ⁻ / L	0,07	0,017	ND
Fluoreto	mg F ⁻ / L	1,5	0,1	<0,40
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ / L	250	2	5
Cloreto	mg Cl ⁻ / L	250	0,5	5,4
Nitrato	mg N / L	10	0,02	0,02
Fenóis Totais	mg C ₆ H ₅ / L	0,01	0,001	<0,005
Surfatantes	mg LAS / L	0,5	0,07	<0,35

ND – Não detectado; LM – Limites máximos estabelecidos pelo anexo F da NBR 10004:2004; LD – Limite de Detecção do Método.

Pela análise das informações do ensaio de solubilização realizado com amostras de lamas de aciaria LD, mostrados na tabela 5.6, observa-se que a concentração de chumbo é 48 vezes maior que o limite máximo estabelecido pelo anexo F da norma NBR 10004:2004. Logo, a lama de aciaria LD é considerada um resíduo não perigoso e não inerte – classe IIA.

Visando obter mais informações relativas às lamina fina e grossa de aciaria LD, bem como sua morfologia, foram realizados testes de MEV-EDS. Os resultados para as lamina fina e grossa, respectivamente, encontram-se mostrados nas figuras 5.2 e 5.3.

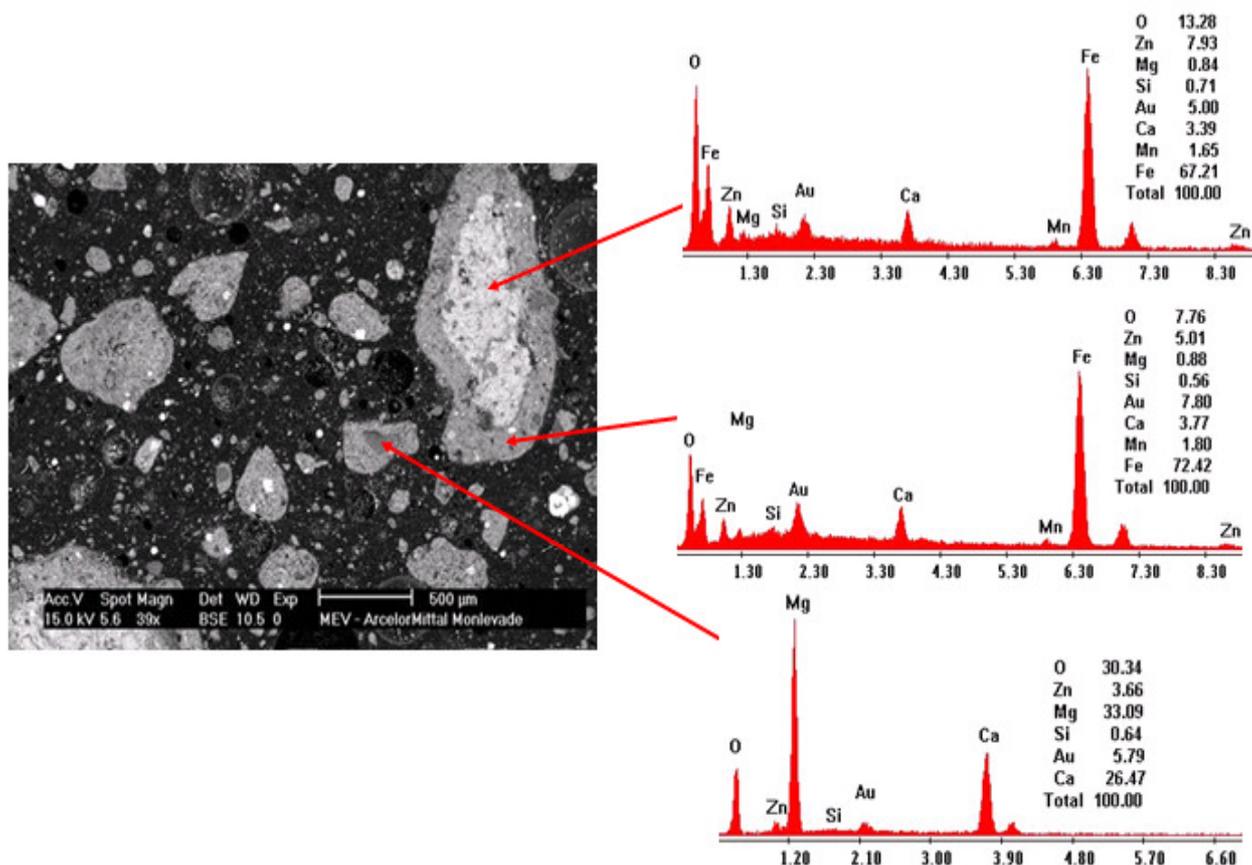


Figura 5.2: Imagem do MEV-EDS apurado a partir da lama fina de aciaria LD.

Observa-se pela figura 5.2 que, morfologicamente, a lama fina de aciaria LD é caracterizada pela presença de partículas de formato irregular com duas fases características, ambas ricas em ferro (teor entre 67-72%): uma de coloração cinza claro mais rica em zinco (por volta de 8%) e outra de coloração cinza escuro menos rica em zinco (teor de 5%). Observa-se também que uma das formas morfológicas aparece encapsulada pela outra: a fase clara dentro da escura, dando a percepção de que a fase escura, por estar em maior concentração, recobre a fase clara. Há, ainda, partículas contendo zinco nas quais não se verificou a presença de ferro. Os teores de ouro encontrados nas análises não são característicos das amostras e somente foram utilizados para metalizá-las, visando garantir a condutividade elétrica durante o teste. Por outro lado, os teores de ferro e principalmente zinco encontrados, proporcionalmente, descontando-se a porcentagem de ouro presente, corroboram com

os resultados encontrados para os teores destes elementos nas análises químicas da lama fina de aciaria, de acordo com a tabela 5.3.

Na figura 5.3 é apresentada a imagem obtida pelo MEV-EDS, realizado a partir da lama grossa de aciaria.

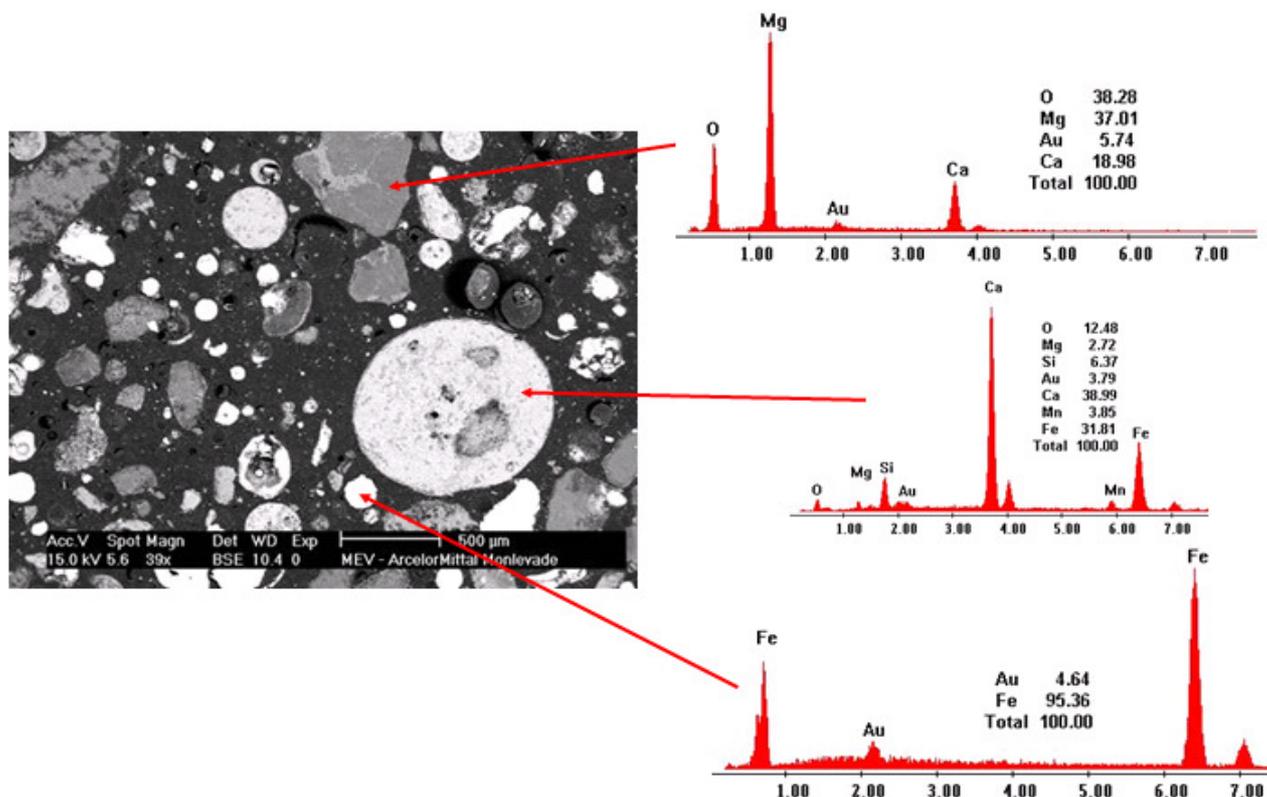


Figura 5.3: Imagem do MEV-EDS apurado a partir da lama grossa de aciaria LD.

Diferentemente da morfologia apresentada pela lama fina de aciaria LD, a lama grossa é caracterizada por partículas esféricas e poucas partículas pontiagudas. As esféricas são tão mais ricas em ferro quanto mais claras aparecem, chegando a caracterizar quase que 100% em ferro, retiradas as proporções de ouro presentes. Diferentemente da lama fina, as partículas pontiagudas apresentam ausência de zinco e ferro, mas cálcio e magnésio. Já as partículas esféricas mais escuras foram caracterizadas também pela ausência de zinco, corroborando a baixa concentração de zinco existente na lama grossa de aciaria LD, de acordo com a tabela 5.3.

Métodos indiretos foram utilizados para estimar a porcentagem de ferrita de zinco e óxido de zinco presentes na lama fina. Um dos métodos utilizados foi o procedimento

de lixiviação seqüencial da ArcelorMittal, apresentado no Anexo A. Sabe-se, de acordo com YOUCAI & STANFORTH (2000), que a ferrita de zinco é refratária à solubilização com NaOH. Assim, nos experimentos realizados, observou-se que em 3 lixiviações da lama fina de aciaria com NaOH sem fusão, em duas condições D e Y distintas e utilizando-se o método de lixiviação seqüencial (condição X), os resultados de porcentagens de ferrita de zinco e de óxido de zinco são mostrados na figura 5.4:

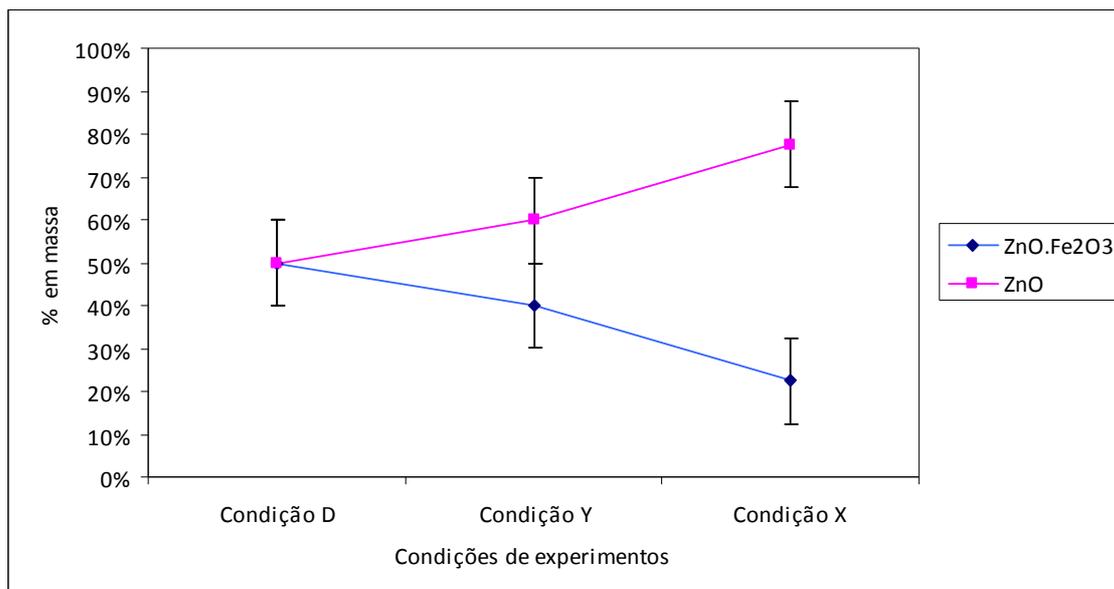


Figura 5.4: Concentrações de ferrita de zinco e óxido de zinco de acordo com as condições dos experimentos realizados. Condição D: Lixiviação com NaOH (3M NaOH e tempo de lixiviação de 3,5h); Condição Y: Lixiviação com NaOH (5M NaOH e tempo de lixiviação de 6h); Condição X: Método de lixiviação seqüencial da ArcelorMittal.

Pelos resultados mostrados na figura 5.4, observa-se que a porcentagem de óxido de zinco é maior na condição Y que na D, embora os resultados sejam estatisticamente semelhantes. Isto pode ser explicado pela maior concentração de NaOH (5M) e pelo maior tempo de lixiviação (6h) da condição Y que, de acordo com YOUCAI & STANFORTH (2000), favorecem a lixiviação do zinco. No caso da condição X, os resultados obtidos foram bastante diferentes, com um indicativo de que a porcentagem de ferrita de zinco na lama fina é, em média, 2,5 vezes menor. Como os resultados encontrados se mostraram bastante variáveis, comparou-se a média nas concentrações obtidas das espécies mineralógicas de zinco. Observa-se pela figura 5.5 que o valor médio praticamente coincide com o resultado encontrado na condição Y. Assim, na

impossibilidade de um método mais acurado para a estimativa da porcentagem da ferrita de zinco na lama fina de aciaria, estima-se que entre 20-37% do zinco contido na lama fina esteja sob a forma de ferrita de zinco e 63-80% sob a forma de óxido de zinco.

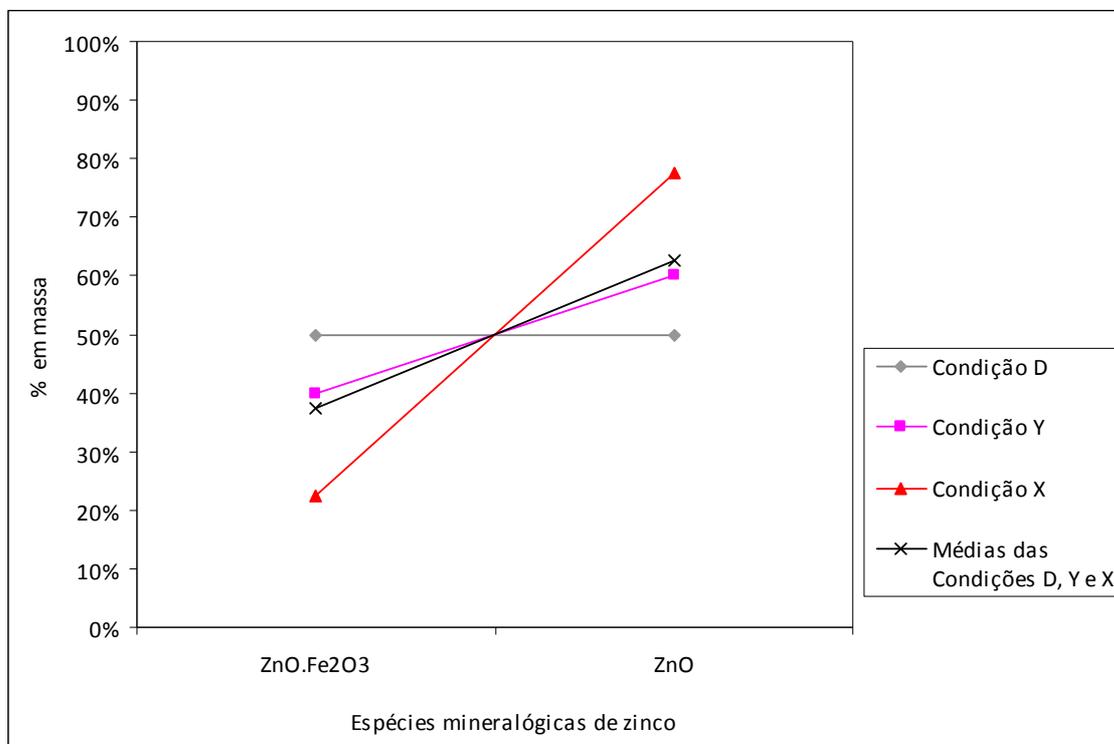


Figura 5.5: Avaliação das concentrações das fases de zinco de zinco na lama fina de aciaria.

Os resultados dos testes de peneiramento realizados com as lamas fina e grossa de Aciaria LD são apresentados nas tabelas 5.7 e 5.8 e na figura 5.6.

Tabela 5.7: Distribuição granulométrica da amostra de lama grossa.

Peneira	Abertura (mm)	% Retido Simples	% Acum. Acima	% Acum. Abaixo
20#	0,840	7,6	7,6	92,4
28#	0,590	5,6	13,1	86,9
35#	0,420	12,4	25,5	74,5
48#	0,297	12,0	37,5	62,5
65#	0,210	12,0	49,4	50,6
100#	0,149	18,3	67,7	32,3
150#	0,106	14,7	82,4	17,6
200#	0,075	10,4	92,8	7,2
270#	0,053	4,8	97,6	2,4
400#	0,037	2,0	99,6	0,4
-400#	0	0,4	100,0	0

Tabela 5.8: Distribuição granulométrica da amostra de lama fina.

Peneira	Abertura (mm)	% Retido Simples	% Acum. Acima	% Acum. Abaixo
28#	0,590	7,6	7,6	92,4
35#	0,420	4,2	11,8	88,2
48#	0,297	2,8	14,6	85,4
65#	0,210	4,2	18,8	81,3
100#	0,149	4,9	23,6	76,4
150#	0,106	4,2	27,8	72,2
200#	0,075	6,9	34,7	65,3
270#	0,053	4,9	39,6	60,4
400#	0,037	3,5	43,1	56,9
-400#	0	56,9	100,0	0,0

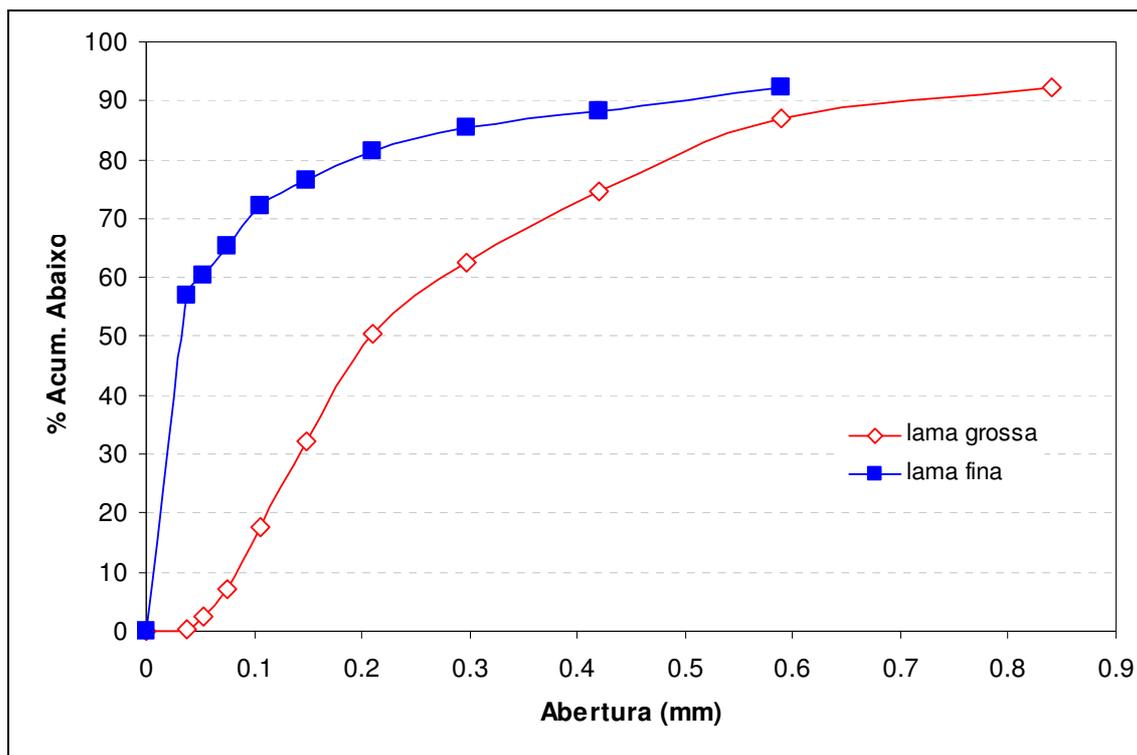


Figura 5.6: Distribuição granulométrica das lamas fina e grossa de aciaria LD.

Com base nos resultados encontrados, verifica-se que a lama grossa apresenta boa oportunidade de concentração de ferro a partir do uso de processos de separação física. Aproximadamente 50% deste material têm granulometria acima de 0,21mm ou 65# Tyler. Logo, o uso de processos de separação magnética, por exemplo, para concentrar frações mais grosseiras que se mostraram mais ricas em ferro pode resultar em ganhos operacionais. Assim, visando avaliar esta possibilidade, foram definidas quatro faixas de tamanhos, compreendendo aproximadamente 25% em massa do total. O tamanho médio de partícula observado para a lama grossa é 0,21mm.

No caso da lama fina foi observado que o material apresenta-se extremamente fino, com cerca de 40% com granulometria até 0,037mm. Logo 60% da lama fina de aciaria possui granulometria abaixo de 37 μ m. Isto está relacionado à geração de finos no processo de aciaria LD, que depende dos seguintes fatores: desenho do vaso, extensão e frequência dos resopros, volume e viscosidade da escória, granulometria dos fundentes. O tamanho médio de partícula observado para a lama fina é de 37 μ m. Logo, o diâmetro médio das partículas da lama grossa é, em média, 5,6 vezes maior que o da lama fina. De acordo com BRUCKARD *et al.* (2006), esta granulometria é típica do resíduo pó de aciaria elétrica, sendo difícil realizar a separação total de zinco do ferro via processos

físicos. Estes autores revelaram ter atingido bons níveis de concentração de ferro (cerca de 92%) usando hidrociclonagem; porém, não conseguiram eliminar a presença de zinco, devido à ferrita de zinco ($ZnO.Fe_2O_3$) e a granulometria ser extremamente fina.

5.2. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DA LAMA DE ACIARIA LD

Com base nos resultados de caracterização apresentados no item 5.1, tem-se que o teor de zinco é quase 10 vezes superior na lama fina que na lama grossa. Assim, por razões de custo operacional, somente a fração fina foi escolhida para ser tratada mediante fusão+lixiviação. No caso da lama grossa, foi avaliado se o teor de zinco poderia ser concentrado mediante classificação+separação magnética.

5.2.1. Avaliação das etapas de classificação e de separação magnética

Na tabela 5.9 são apresentados os resultados de caracterização quantitativa da composição química elementar das amostras que foram submetidas aos ensaios de classificação e separação magnética. A fração mais fina possui uma massa relativamente menor e faixa de tamanho próxima do limite inferior imposto pelo equipamento, por isto esta foi escolhida para iniciar os ensaios. A partir de 7,0A, a amperagem foi decrescida de uma em uma unidade até atingir 3,0A. Nesta primeira variação não foi observada nenhuma separação expressiva. Em seguida, a amperagem foi variada de 3,0 a 0,5A, com variação de 0,5A. Nesta situação, verificou-se que alguma massa foi separada. Finalmente, na última faixa de variação na amperagem do equipamento foram utilizados os respectivos valores: 0,5; 0,4 e 0,2A. Somente na menor amperagem é que se observou uma separação mais acentuada. Portanto, os testes subsequentes foram realizados em 0,2A, variando-se as amostras em cada faixa de tamanho. Verificou-se, nestes ensaios, uma perda média de massa total de cerca de 5-8%. Na Figura 5.7 é apresentada a razão Fe/Zn nas frações magnética e não-magnética, para as faixas granulométricas avaliadas.

Tabela 5.9: Massa e caracterização quantitativa da composição química elementar das amostras, após ensaio de separação magnética a 0,2A.

Faixa de tamanho	Porção	Massa (g)	Concentração de Ferro na amostra (g/kg)	Massa de Ferro na amostra (g)	Concentração de Zinco na amostra (g/kg)	Massa de Zinco na amostra (g)
20 a 45#	Magnético	5,80	673	3,90	3,17	0,01840
	Não Magnético	8,55	227	1,94	3,16	0,02700
48 a 65#	Magnético	3,87	723	2,80	3,88	0,01520
	Não Magnético	9,41	200	1,88	3,66	0,03440
100 a 150 #	Magnético	4,05	803	3,25	3,41	0,01380
	Não Magnético	9,80	374	3,67	5,87	0,05750
200 a 400#	Magnético	1,72	738	1,27	3,88	0,00667
	Não Magnético	6,24	482	3,01	6,46	0,04030

Com base nos resultados apresentados na tabela 5.9 e melhor visualizados na Figura 5.7, tem-se que a razão Fe/Zn mostrou-se pouco dependente da faixa granulométrica analisada. Na verdade, os teores de ferro e zinco aumentaram proporcionalmente com a diminuição da granulometria da lama, logo o efeito da classificação da lama se mostrou pouco significativo. Ao contrário, uma maior concentração de ferro foi obtida na etapa de separação magnética. Comparando-se as curvas mostradas na figura 5.7 para a razão Fe/Zn nas frações magnética e não-magnética, tem-se que teores mais elevados de ferro (entre 67,3 e 80,3%) foram obtidos na fração magnética da lama grossa (razão Fe/Zn = 206 ± 23), independentemente da faixa granulométrica. Os teores de zinco variaram entre 0,317 e 0,388% na fração magnética. Logo se obteve um enriquecimento do ferro nesta fração. Porém, comparando-se a massa total da fração magnética, esta representa 33% da massa de lama grossa tratada, restando 67% da massa total na fração não-magnética. Com isso, levando em consideração a geração anual de lama grossa de aciara da ArcelorMittal Monlevade (vide figura 3.1), cerca de 3.000t/ano de lamas podem ser tratadas via processo de separação magnética. Na fração não-magnética, a razão Fe/Zn = 66 ± 9 foi obtida, considerando-se todas as faixas granulométricas analisadas.

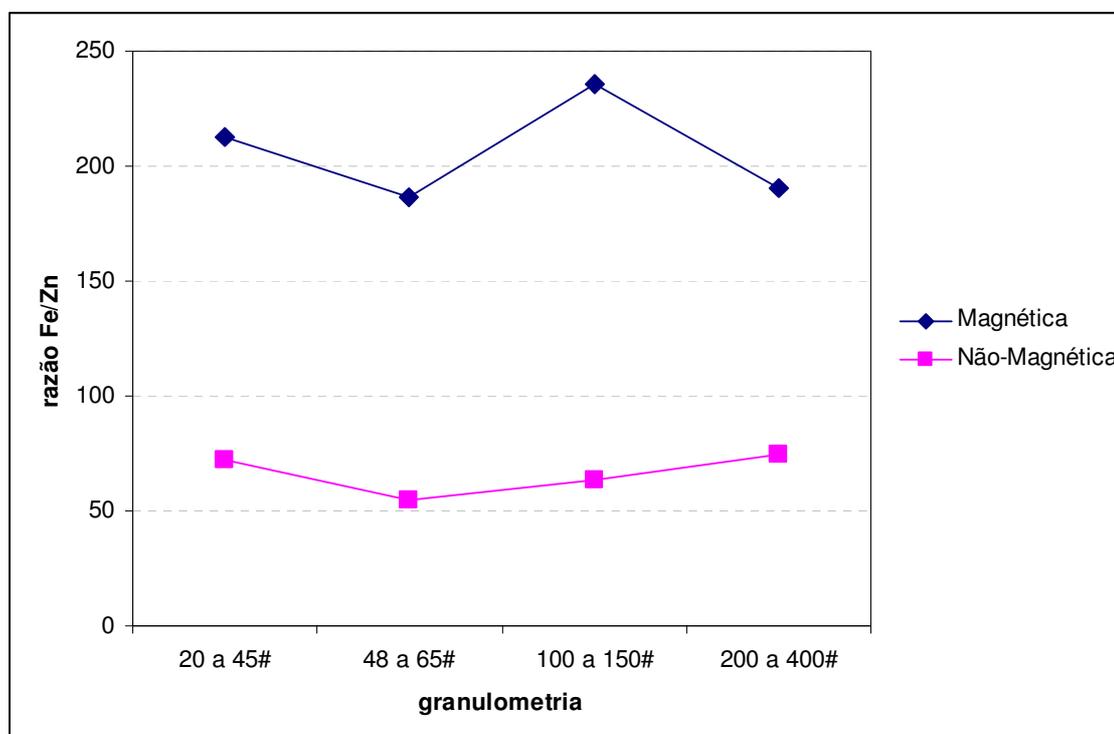


Figura 5.7: Razão Fe/Zn nas frações magnética e não magnética para diferentes faixas granulométricas da lama grossa de aciaria LD.

5.2.2. Tratamento químico (fusão + lixiviação)

5.2.2.1. Avaliação do fundente

A escolha do fundente é importante para a definição da rota. Uma comparação entre os rendimentos da recuperação de zinco na etapa de lixiviação alcalina (em 3 etapas de lixiviação sucessivas), empregando-se a lama fina de aciaria LD previamente submetida a tratamento de fusão para decomposição da ferrita de zinco com diferentes fundentes é mostrada na figura 5.8. Para efeitos comparativos, também é mostrado, na mesma figura, o resultado obtido após a lixiviação da lama fina não fundida.

Resultados insatisfatórios foram encontrados quando se fundiu a lama fina na presença de escória de forno panela e carepa. Como mostrado na Figura 5.8, a recuperação de zinco foi muito inferior em comparação ao resultado obtido quando nenhum tratamento para decompor a ferrita de zinco foi realizado na lama. Isto indica que escória de forno panela e carepa, por possuírem teores de ferro na sua composição, podem, na verdade, ter reagido com o ZnO presente na lama e atuado no sentido de favorecer à formação de ferrita de zinco.

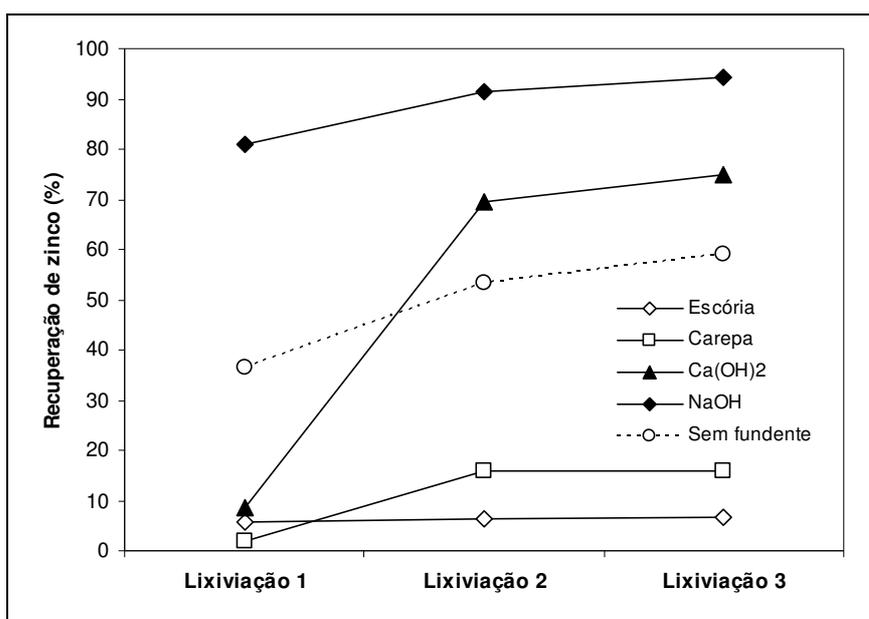


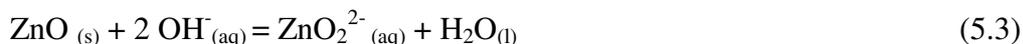
Figura 5.8: Recuperação acumulada de zinco para diferentes fundentes em 3 lixiviações sucessivas.

Já os resultados obtidos mediante fusão alcalina se mostraram satisfatórios. Verificou-se uma remoção de até 75% de zinco com o uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como fundente. Apesar do resultado favorável, a filtragem da solução obtida se mostrou difícil, o que desfavorece o uso deste reagente. Já com NaOH obteve-se uma recuperação total de zinco de 95%, sendo mais de 80% extraído já na primeira etapa de lixiviação, o que demonstra ser este reagente mais adequado ao tratamento da lama fina. Ao final de três lixiviações, via cálculo realizado por balanço de massa, o teor de zinco na lama caiu para 0,26%. Além disso, o processo se mostrou seletivo ao zinco, uma vez que os teores de ferro não ultrapassaram 3,4ppm nos licores de lixiviação.

A melhor eficiência do NaOH frente ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está provavelmente relacionada ao menor ponto de fusão, a saber, 318°C para NaOH e 512°C para $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Segundo XYA & PICKLES (1999), a ferrita de zinco é decomposta por fusão alcalina em zincato de sódio, solúvel em soluções alcalinas, conforme a seguinte reação química:



e, em seguida, na etapa de lixiviação, o zincato de sódio e a zincita presente originalmente na lama são solubilizadas de acordo com as reações:



De acordo com LEE & PIRON (1995), porém, a espécie de zinco predominante em soluções fortemente alcalinas é o íon $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, como ilustra o diagrama de distribuição de espécies para o sistema $\text{Zn-H}_2\text{O}$ a 25°C mostrado na figura 5.9. Logo a seguinte reação de hidratação deve também ocorrer:



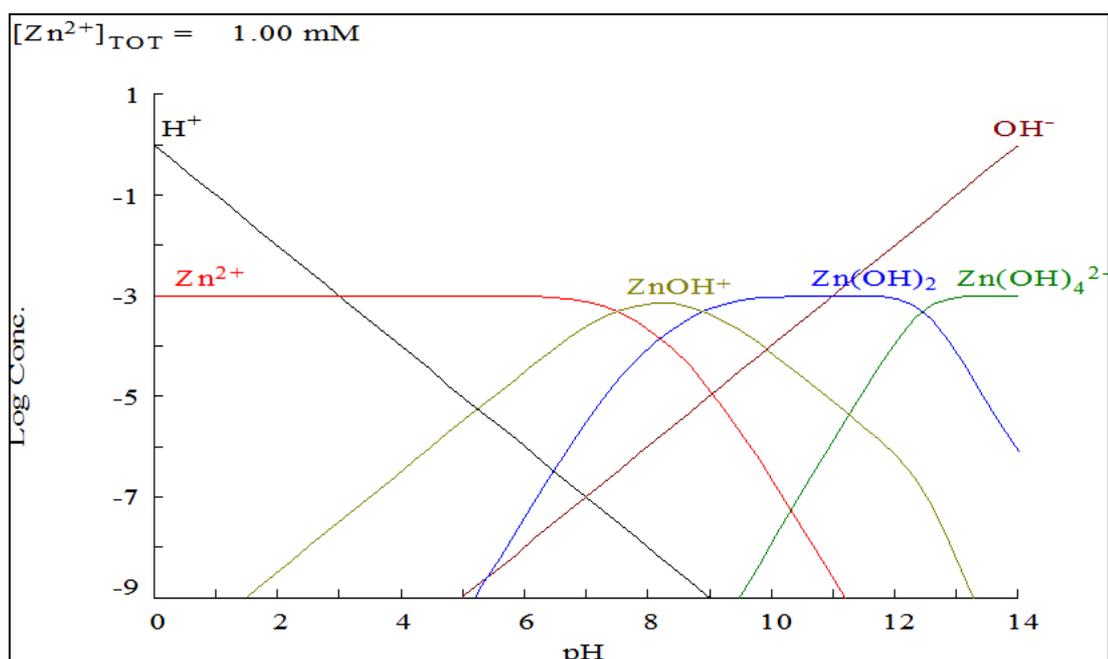


Figura 5.9: Diagrama de distribuição de espécies para o sistema Zn-H₂O utilizando-se o software Medusa (T = 25°C, [Zn] = 0,001M e desconsiderando a força iônica).

5.2.2.2. Avaliação das principais variáveis operacionais das etapas de fusão e de lixiviação

A seguir são apresentados os resultados dos testes realizados para avaliar o efeito das principais variáveis operacionais nas etapas de fusão e lixiviação. Foram quantificados os teores de zinco, ferro, potássio e sódio na lama fina tratada, a ser direcionada para o *blending* visando à sua reciclagem na sinterização. Para avaliar a concentração de ferro com relação aos teores de zinco e de álcalis presentes na lama final após tratamento, adotou-se avaliar os efeitos das variáveis estudadas utilizando-se as razões Fe/Zn e Fe/(Na+K), respectivamente. A avaliação foi realizada frente aos seguintes parâmetros: temperatura, tempo e relação NaOH/Lama na fusão, e temperatura, tempo, concentração de NaOH e relação líquido/sólido na lixiviação.

5.2.2.2.1. Avaliação da etapa de fusão

O efeito da temperatura de fusão na concentração de ferro na lama fina tratada frente ao zinco e aos álcalis é mostrado na figura 5.10(a) e 5.10(b), respectivamente. Observou-se a existência de um ponto de máximo em ambos os casos: entre 300-450°C para a concentração de ferro frente ao zinco ($Fe/Zn \approx 200$) e em torno de 450°C, para a concentração de ferro frente aos álcalis ($Fe/(Na+K) \approx 35$).

Em ensaios realizados por YOUCAI & STANFORTH (2000), a desestabilização da ferrita de zinco na fusão com NaOH atingiu um equilíbrio entre 400 e 550°C, faixa de temperatura na qual se obteve a maior remoção de zinco. O máximo na curva Fe/Zn encontrado no presente estudo, como mostrado na Figura 5.10(a), indica, porém, que o rendimento da reação (5.1) é limitada pela temperatura, sendo máxima em temperaturas próximas do ponto de fusão do NaOH (318°C) até aproximadamente 500-550°C. Em temperaturas a partir de 600°C tem-se favorecida a formação de ferritas de zinco, daí a diminuição na razão Fe/Zn mostrada na figura 5.10(a). Segundo KOLTA *et al.* (1980) e XIA & PICKLES (1999), a formação de ferrita de zinco ocorre em temperaturas a partir de 600°C, corroborando o resultado encontrado no presente trabalho. Tem-se, portanto, que, do ponto de vista econômico, temperaturas superiores a 450°C não devem ser utilizadas para tratar a lama fina de aciaria LD.

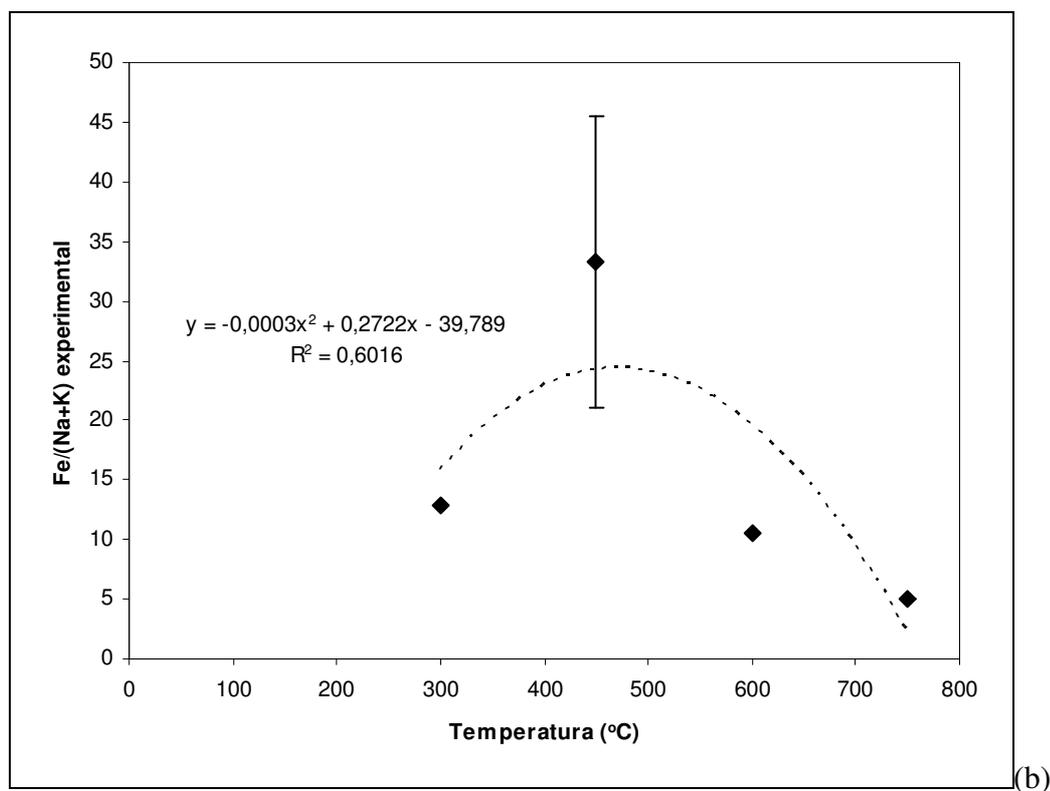
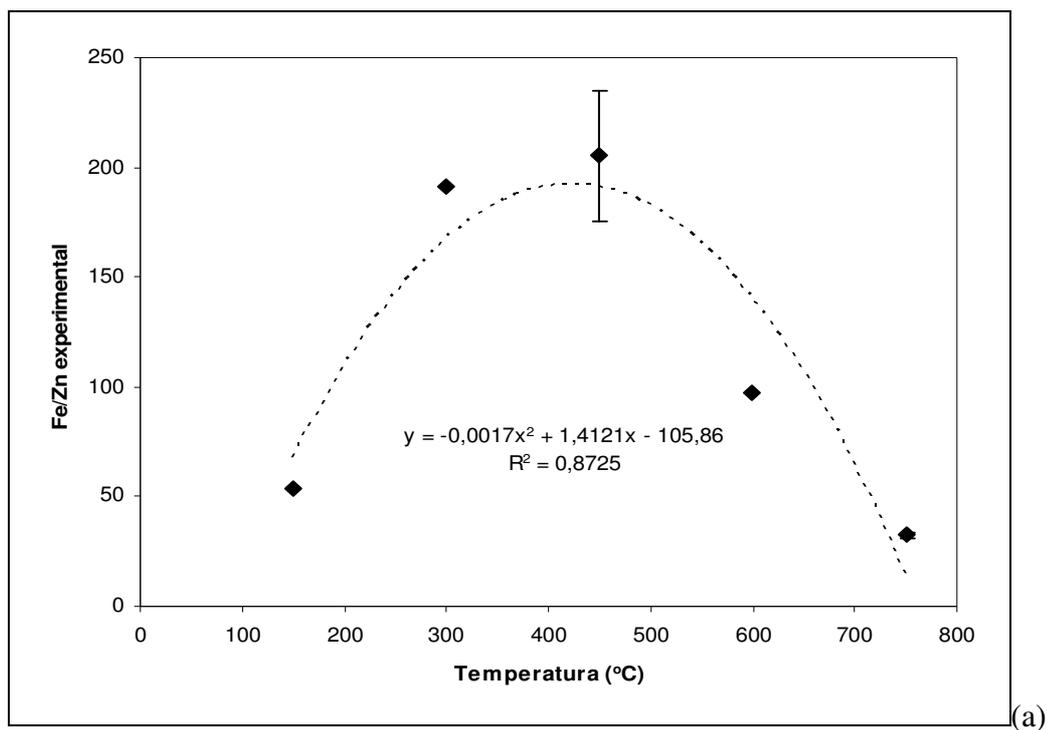


Figura 5.10: Efeito da temperatura na etapa de fusão da lama fina de aciaria LD (tempo = 3 h; relação NaOH/Lama = 0,75): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K).

Nenhum efeito significativo da temperatura era esperado para os álcalis. Logo, o ponto de máximo encontrado a 350°C deve-se, provavelmente, à maior lixiviação de zinco nesta condição, uma vez que os teores das análises no sólido tratado são percentuais em termos de massa. Ainda, o desvio encontrado neste ponto é considerável, logo é difícil estabelecer alguma conclusão definitiva a respeito do efeito da temperatura na razão Fe/(Na+K).

O efeito do tempo de fusão é mostrado na figura 5.11. A expectativa de comportamento é que maiores tempos promovam uma maior desestabilização da ferrita de zinco até que um ponto de máximo seja atingido; tal desestabilização resulta diretamente no aumento da extração de zinco na lixiviação, o que implica que na lama fina tratada se obtenha um maior teor de ferro frente ao zinco. Para álcalis, nenhum efeito é esperado. Como se observa na figura 5.11(a) há um ligeiro aumento na concentração de ferro frente ao zinco, de 180 para 230 em 5 horas de operação, não tendo sido atingida uma condição de equilíbrio, logo é possível atingir maiores razões Fe/Zn caso se aumente o tempo de fusão.

No caso da concentração de ferro frente aos álcalis, nenhuma concentração significativamente estatística foi obtida com o aumento do tempo, como se verifica na figura 5.11(b), provavelmente em função do aumento pouco expressivo na razão Fe/Zn para a faixa de tempo investigada. Comportamento similar foi obtido por YOUCAI & STANFORTH (2000) no tratamento do pó do forno elétrico a arco.

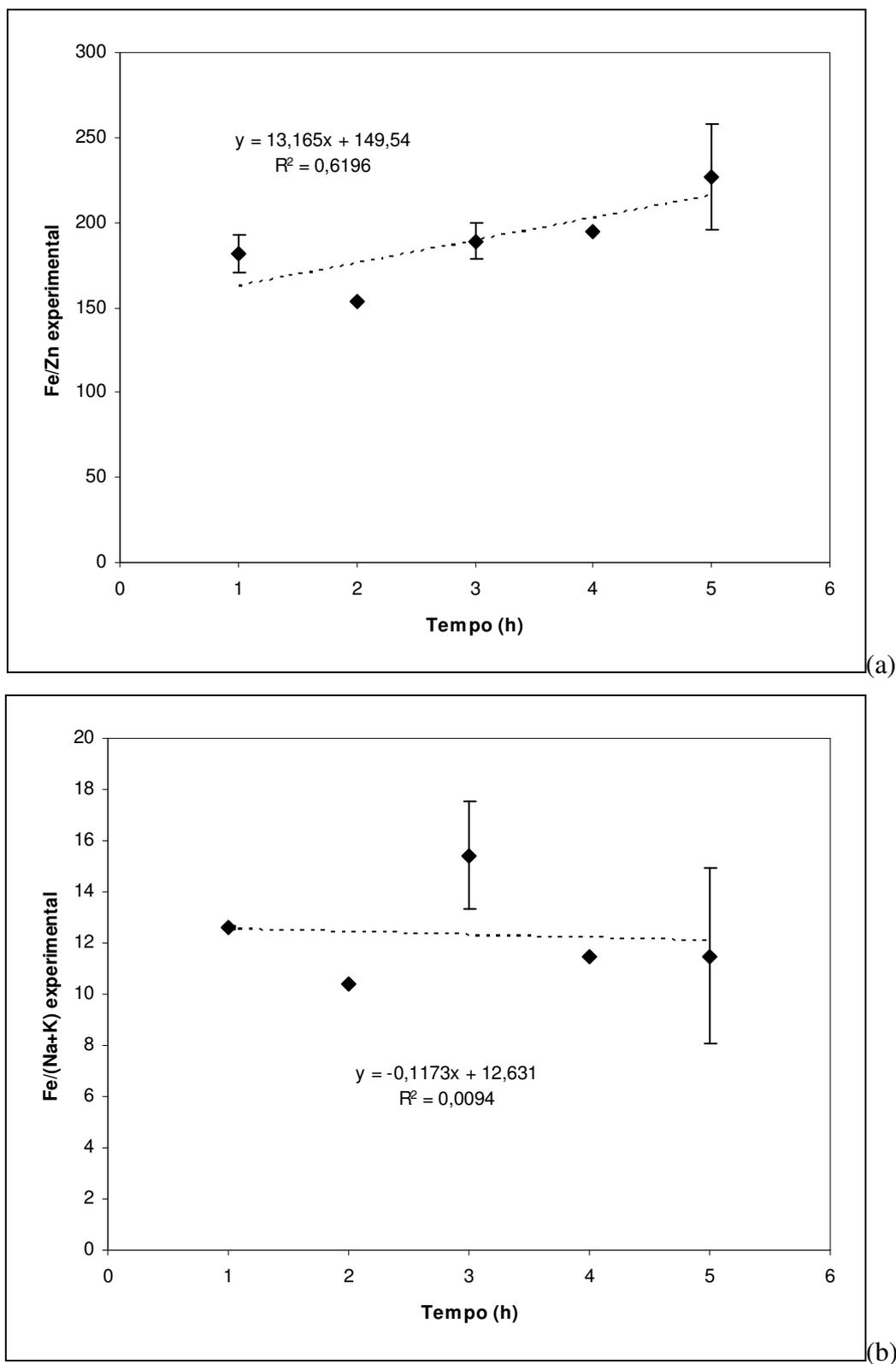


Figura 5.11: Efeito do tempo na etapa de fusão da lama fina de aciaria LD (temperatura = 450°C; relação NaOH/Lama = 0,75): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K).

O efeito da relação NaOH/Lama na fusão é mostrado na figura 5.12. De acordo com XYA & PICKLES (1999) e YOUCAI & STANFORTH (2000), a expectativa de comportamento é que maiores relações NaOH/Lama na fusão promovam um maior ataque à estrutura da ferrita de zinco, como mostrado na reação (5.1), favorecendo, pois, à desestabilização da mesma. Isto implica numa maior extração de zinco na lixiviação. Logo maiores teores de ferro em relação ao zinco na lama fina tratada são esperados. É exatamente este comportamento que se verifica na figura 5.12(a). A relação Fe/Zn aumentou linearmente à medida que a relação NaOH/Lama foi aumentada. Comportamento inverso foi obtido para a relação Fe/(Na+K), como mostrado na figura 5.12(b), em decorrência do aumento na massa de NaOH usada para favorecer à desestabilização da estrutura da ferrita de zinco.

Dividindo-se, a título de ilustração, os pontos de máximo e de mínimo na razão Fe/Zn encontrada para cada variável estudada, tem-se: 6,4 para a temperatura, 3,6 para a relação NaOH/Lama e 1,5 para o tempo. Portanto, pode-se afirmar, para as faixas operacionais investigadas na etapa de fusão, que as variáveis mais significativas foram: temperatura > relação NaOH/Lama > tempo de fusão.

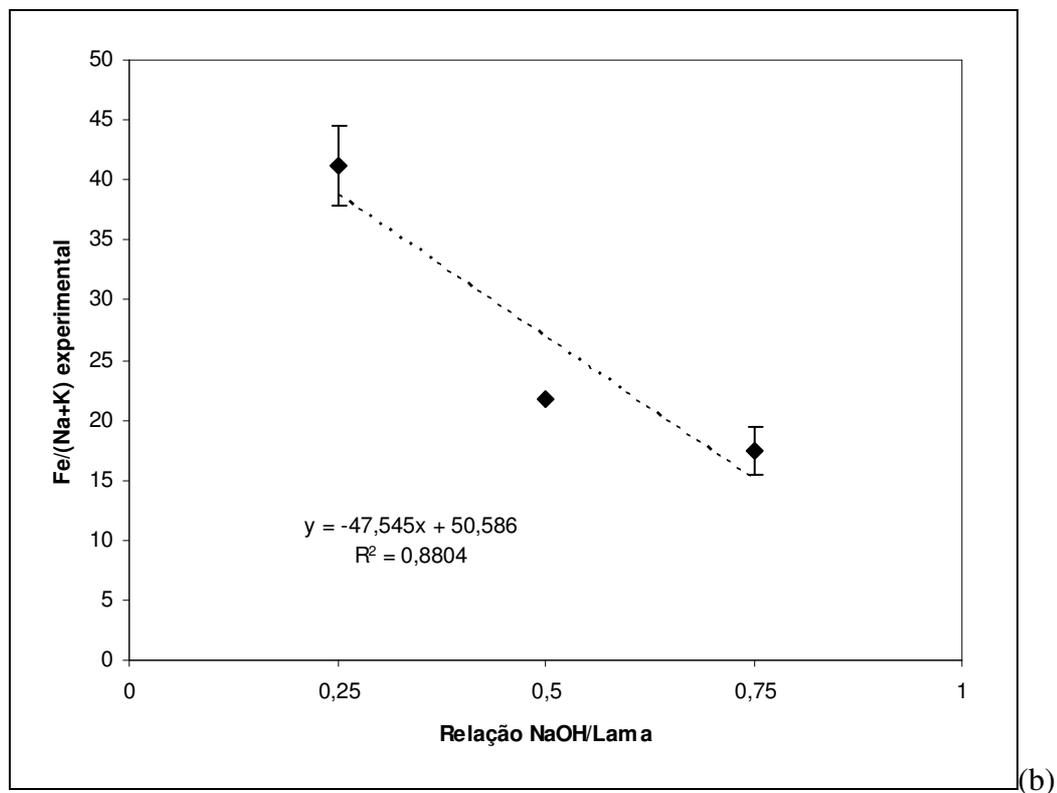
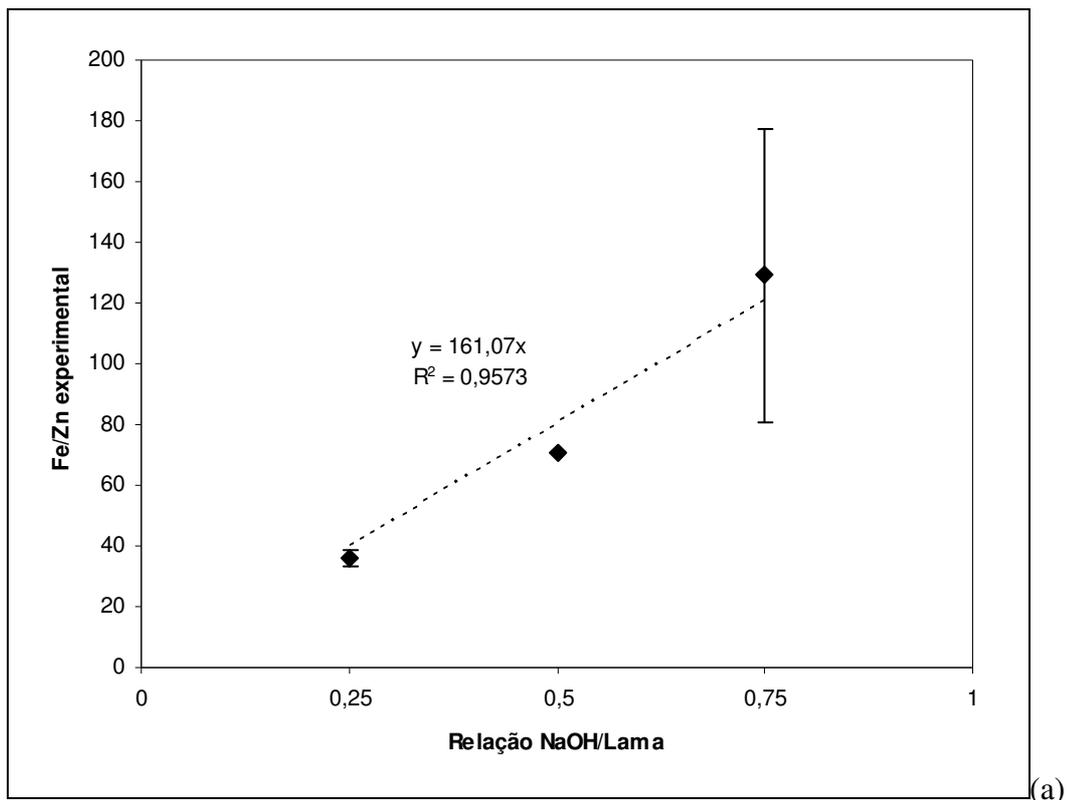


Figura 5.12: Efeito da relação NaOH/Lama na etapa de fusão da lama fina de aciaria LD (temperatura = 450°C; tempo = 3 h): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K).

5.2.2.2. Avaliação da etapa de lixiviação

O efeito da temperatura na etapa de lixiviação da lama fina fundida é mostrado na figura 5.13. Observa-se a ocorrência de um comportamento contrário ao esperado na razão Fe/Zn na lama fina tratada quando se aumentou a temperatura de lixiviação de 25 para 85°C. De acordo com os resultados mostrados na figura 5.13(a), a razão Fe/Zn diminuiu do patamar de 53 (quando a lama foi lixiviada a 25-40°C) para em torno de 45 (quando temperaturas a partir de 55°C foram usadas). Porém, quando as concentrações de Zn e Fe são analisadas separadamente no licor de lixiviação, verifica-se o aumento esperado na lixiviação para ambos os metais com o aumento na temperatura: de 550 a 850 mg/L de Zn e de 1,8 a 3,2 mg/L de Fe. Logo, o aumento relativamente superior observado para o ferro é responsável pela diminuição na razão Fe/Zn encontrada experimentalmente. Conforme analisado por YOUCAI & STANFORTH (2000), o aumento da temperatura na lixiviação de pó de forno elétrico a arco resulta em aumento relativamente pequeno na lixiviação de zinco e de ferro. Logo lixiviar tais resíduos em temperaturas muito elevadas não traz benefícios relevantes frente ao gasto energético necessário para tal. Assim, parece ser mais viável lixiviar a lama fina de aciaria LD na temperatura ambiente (25°C). Vale comentar ainda que se observou uma variação na relação líquido/sólido nestes ensaios, entre 34-36 mL/g, e isto deve ter afetado de alguma forma a qualidade dos resultados obtidos. Logo, apesar da análise dos resultados encontrados neste estudo concordar com as conclusões da literatura citada, não é possível estabelecer claramente uma tendência frente ao efeito da temperatura de lixiviação da lama de aciaria LD, sendo recomendado um estudo futuro detalhado sobre esta variável. Com relação aos álcalis, nenhum efeito estatisticamente significativo foi encontrado, como mostrado na figura 5.13(b), logo a razão Fe/(Na+K) manteve-se praticamente constante na faixa de temperatura estudada.

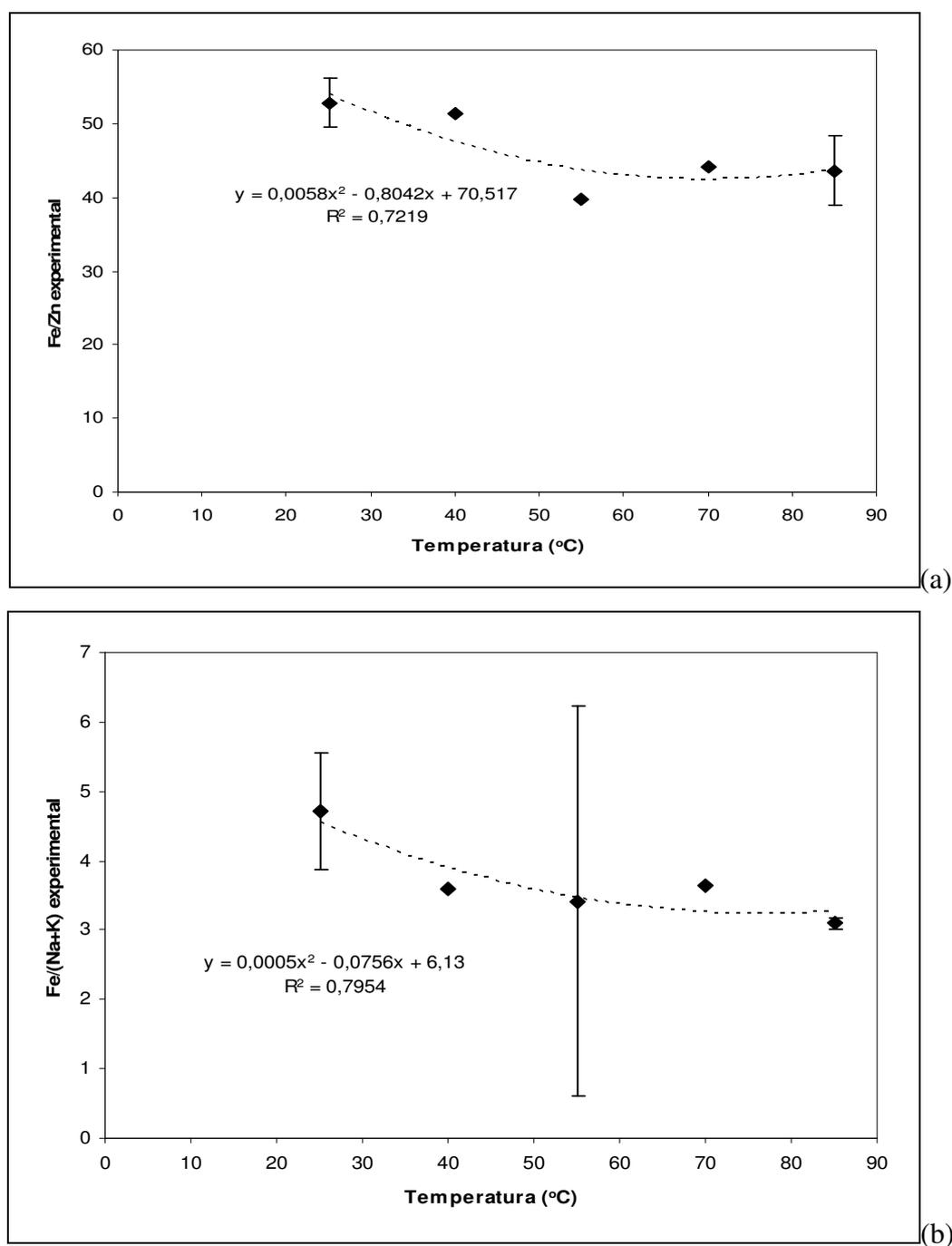


Figura 5.13: Efeito da temperatura na etapa de lixiviação da lama fina fundida (tempo = 3,5 h; [NaOH] = 5 M; relação líquido/sólido = 34-36 mL/g): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K).

O efeito do tempo de lixiviação é mostrado na figura 5.14. Observa-se na figura 5.14(a) a existência de um máximo em 2 horas de lixiviação para a curva de Fe/Zn com o tempo. Porém este é muito pouco pronunciado no que se refere à remoção de zinco da lama. Este resultado encontra-se em acordo com estudos prévios sobre a lixiviação de

pó de forno elétrico realizados por MORDOGAN *et al.* (1999), que não verificaram efeito significativo do tempo entre 0,5 e 3 horas de lixiviação. YOUCAI & STANFORTH (2000) obtiveram máxima lixiviação de zinco entre 2 e 3,5 horas. Quando são analisadas as recuperações de Zn no licor de lixiviação separadamente, verifica-se a obtenção de um máximo de recuperação de Zn no licor (variando entre 82% e 87%), corroborando com os resultados obtidos por YOUCAI & STANFORTH (2000). A relação Fe/Zn tende a cair, tendo que apesar de haver uma alta recuperação de zinco no licor da lixiviação, a concentração de ferro aumentou gradativamente, de 0,13% a 0,14% em massa. Portanto, os resultados encontrados também não são conclusivos, embora apontem para um efeito pouco significativo, porém sinalizando que a maior concentração de zinco no licor foi obtida experimentalmente foram entre 0,5 a 3h de lixiviação. No caso da relação Fe/(Na+K), verifica-se uma oscilação nos resultados (em torno de 2 e com R² muito pequeno) sem uma tendência bem definida, vide figura 5.14(b). Nestes ensaios, a relação líquido/sólido variou de 30 a 33 mL/g.

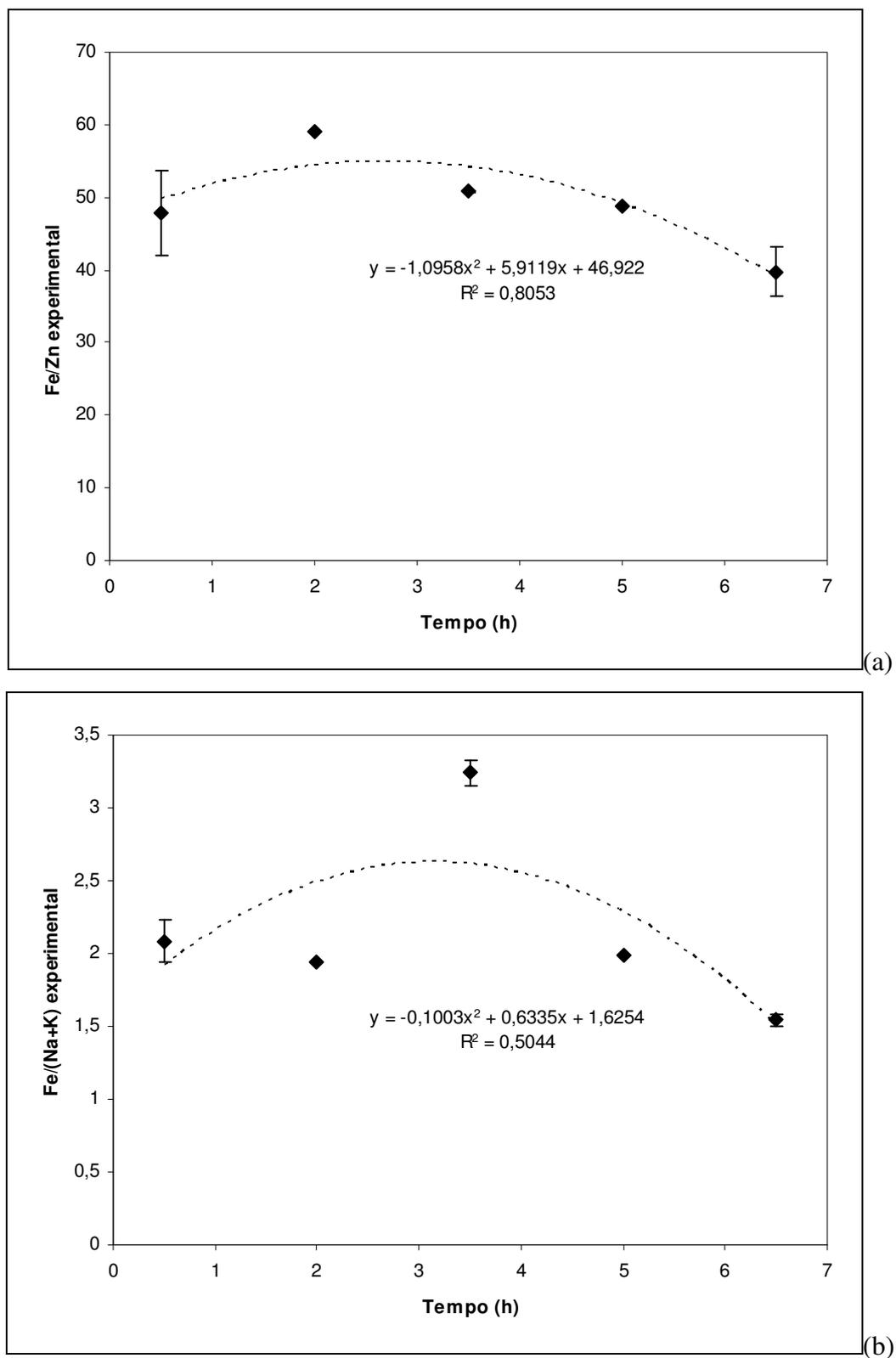
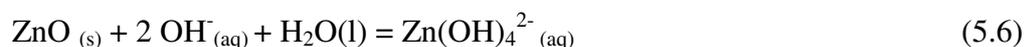
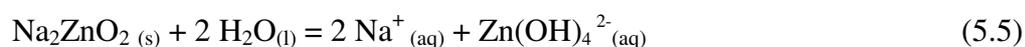


Figura 5.14: Efeito do tempo na etapa de lixiviação da lama fina fundida (temperatura = 55°C; [NaOH] = 5 M; relação líquido/sólido = 30-33 mL/g): (a) com relação à razão Fe/Zn; (b) com relação à razão Fe/(Na+K).

O efeito da concentração de NaOH é observado na figura 5.15. Esperava-se que maiores concentrações de NaOH resultassem em maiores extrações de zinco, resultando em maiores razões Fe/Zn na lama tratada. Tal comportamento foi observado por YOUCAI & STANFORTH (2000) na lixiviação do pó do forno elétrico a arco. Porém, como se verifica na figura 5.15(a), há uma diminuição na razão Fe/Zn de 45 para 30 quando a concentração de NaOH é aumentada de 1 para 3M, respectivamente, permanecendo neste patamar até 7M de NaOH. Uma possível explicação para este comportamento está na análise das reações (5.5) e (5.6), mostradas a seguir (LEE & PIRON, 1995):



Na lama, o zinco se encontra como Na_2ZnO_2 (decorrente da fusão da ferrita de zinco) e ZnO . Já na fase aquosa, maiores concentrações de NaOH implicam em maiores concentrações dos íons OH^- e também de Na^+ , o que favorece o deslocamento do equilíbrio da reação (5.5) para a esquerda e o da reação (5.6) para a direita. Esta última reação acarreta na formação de mais Zn(OH)_4^{2-} , favorecendo ainda mais o deslocamento da reação (5.5) para a esquerda, o que aumenta a expectativa de formação de Na_2ZnO_2 sólido. Assim, é possível que a razão Fe/Zn na lama diminua após a lixiviação, como observado experimentalmente. Quando são analisadas as recuperações de Zn no licor de lixiviação separadamente, também foi obtido um máximo de recuperação de Zn no licor com o aumento da concentração de NaOH (variando entre 8% com 1M de NaOH até 50% com 7M de NaOH), corroborando com os resultados obtidos por YOUCAI & STANFORTH (2000).

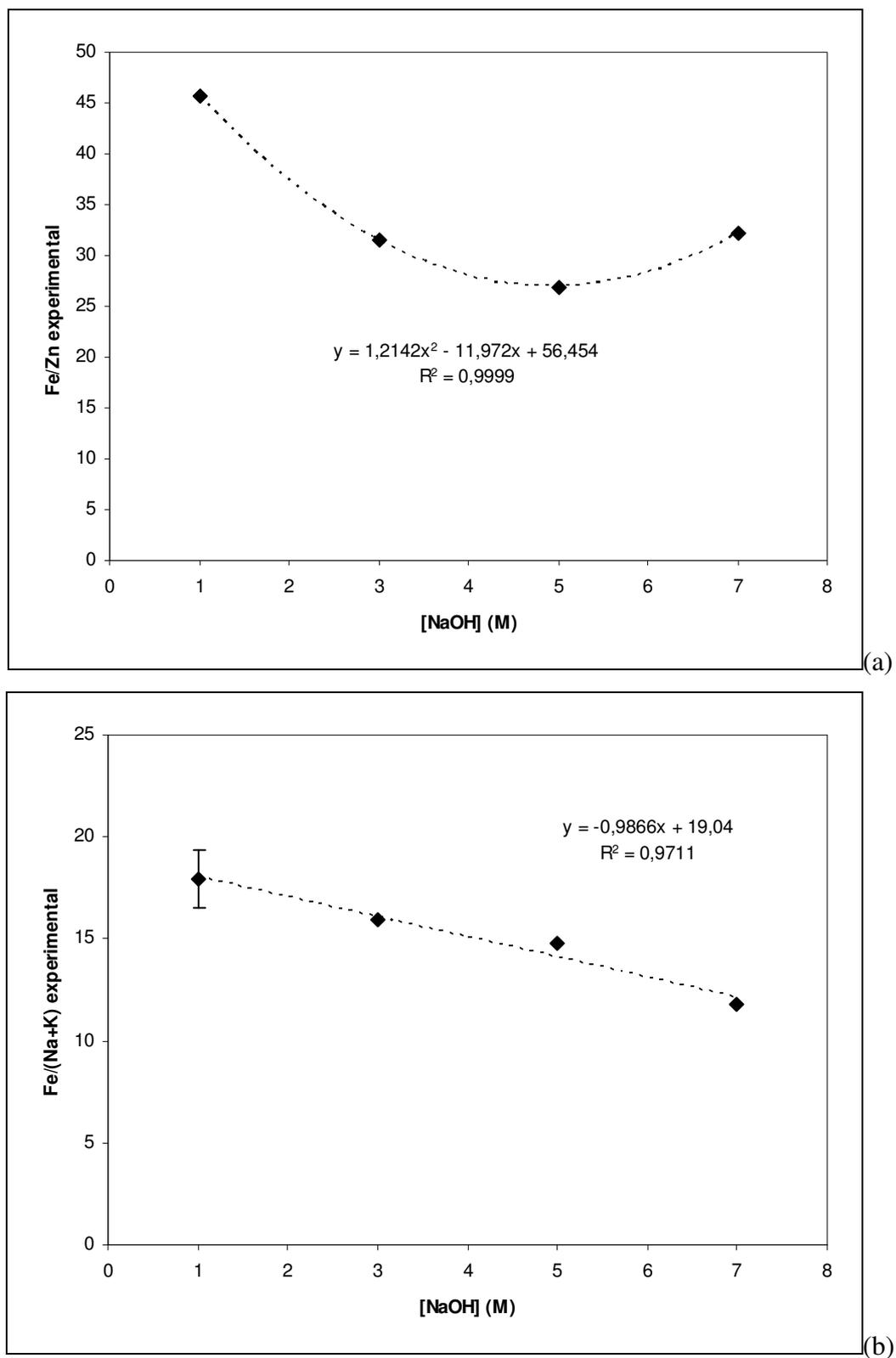


Figura 5.15. Efeito da concentração de NaOH na etapa de lixiviação da lama fina fundida (temperatura = 55°C; tempo = 3,5 h; relação líquido/sólido = 25-36 mL/g): (a) com relação ao zinco; (b) com relação aos álcalis.

No caso da relação $Fe/(Na+K)$, esta seguiu a tendência esperada. Como mostrado na figura 5.15(b), maiores concentrações de NaOH resultam em redução consistente na razão $Fe/(Na+K)$, em consequência do aumento da concentração de NaOH nas lixiviações. Além disso, se houver maior formação de Na_2ZnO_2 sólido na lama tratada, o comportamento experimental encontrado também concorda com as reações apresentadas. Logo é possível remover tal espécie simplesmente mediante lavagem da lama com água. Convém mencionar que a relação líquido/sólido variou nestes ensaios de 25 a 36 mL/g.

Por fim, é mostrado na figura 5.16 o efeito da relação líquido/sólido na lixiviação da lama tratada. Como esta variável não foi mantida constante nos ensaios das demais variáveis estudadas, todos os pontos experimentais foram considerados na análise e encontram-se plotados na figura 5.16. A expectativa experimental de aumento na lixiviação de Zn com o aumento na relação líquido/sólido é alcançada. De acordo com YOUCAI & STANFORTH (2000), na lixiviação do pó do forno elétrico a arco, maiores extrações de zinco e de ferro foram obtidas com o aumento na relação líquido/sólido. Verifica-se na figura 5.16(a) que a razão Fe/Zn é relativamente pouco afetada pela razão líquido/sólido para valores abaixo de 30 mL/g e que ocorre um aumento considerável na razão Fe/Zn acima deste valor. Infelizmente não é possível inferir tal efeito isolado com base nos dados disponíveis. Já com relação à $Fe/(Na+K)$ mostrado na figura 5.16(b) observa-se um comportamento inverso, esperado, uma vez que maiores volumes de líquido implicam em maiores quantidades de NaOH, daí a diminuição nesta relação.

Considerando-se a relevância comparativa nas variáveis estudadas, observa-se com base nos resultados obtidos, que a etapa de fusão foi mais conclusiva no que se referem aos fatores que mais afetam às tendências da relação Fe/Zn. A etapa de lixiviação apresentou-se pouco conclusiva para explicar o que mais fortemente afetam as tendências da relação Fe/Zn nas variáveis estudadas, mas mostrou-se relevante para evidenciar que os resultados de concentração de zinco e ferro obtidos nos licores de lixiviação de forma separada, estão de acordo com o que foi obtido por YOUCAI & STANFORTH (2000), com exceção da relação líquido / sólido na etapa de lixiviação.

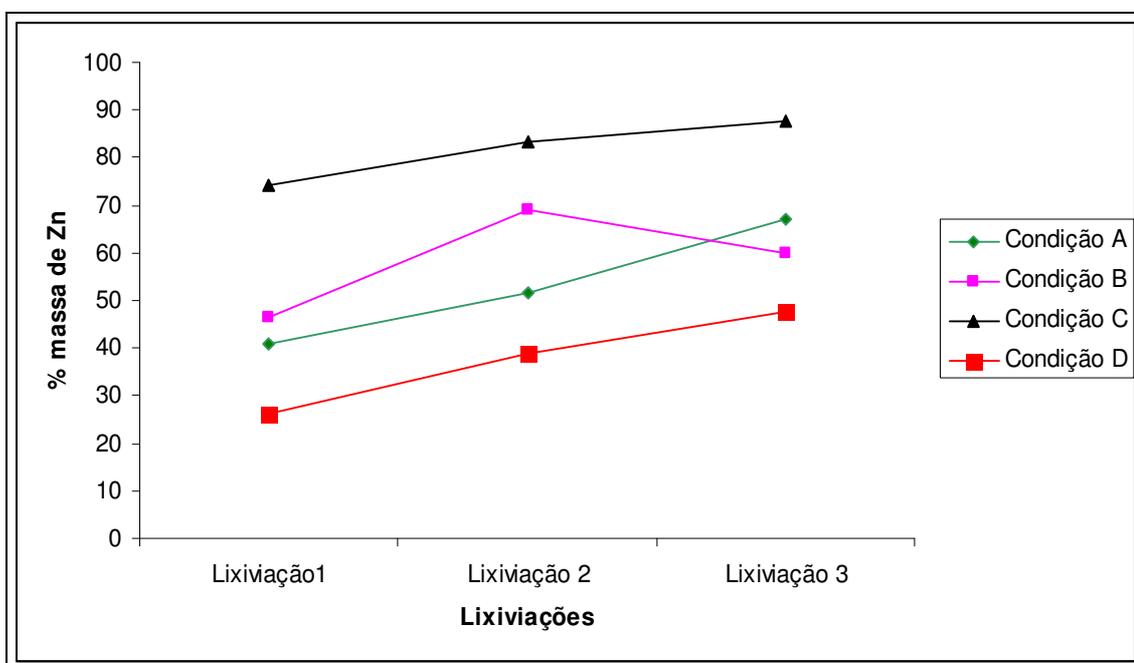
5.2.2.3 Avaliação final da operação: rota completa fusão + lixiviação

Com base nos resultados do estudo de variáveis das etapas de fusão e lixiviação, item 5.2.2.2, foram realizados os testes com a rota completa para o tratamento da lama de aciaria LD utilizando-se as condições definidas no item 4.3.2.3.

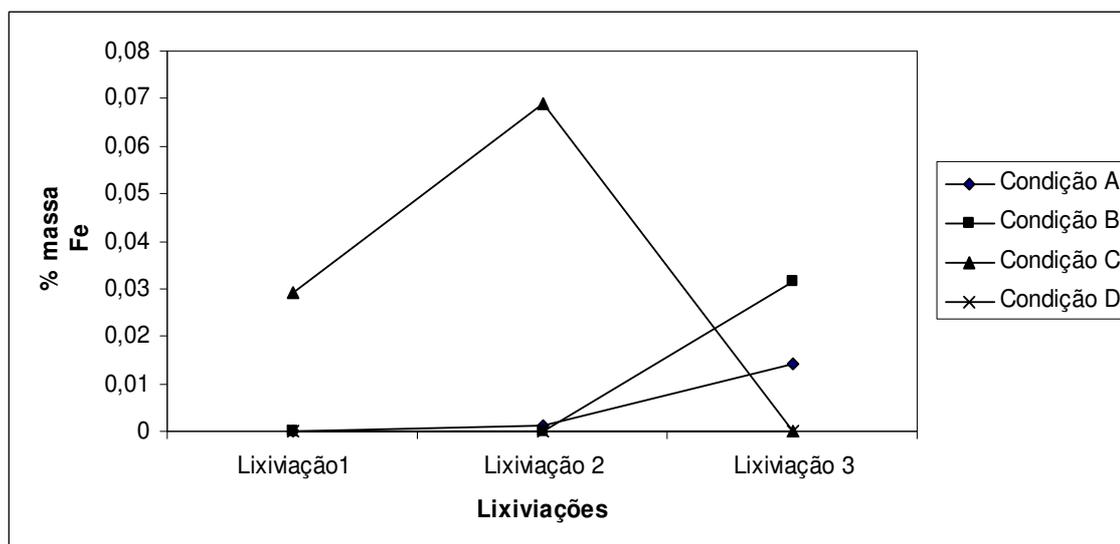
O comportamento da remoção seqüencial de zinco para o licor de lixiviação em 3 etapas é mostrado na figura 5.17(a). Observa-se um aumento cumulativo na recuperação de zinco após cada lixiviação, com exceção do ponto experimental da 3ª lixiviação da condição B que pode ser resultado de algum erro analítico. Comparando-se as condições avaliadas, tem-se que remoção de zinco aumenta conforme a seguinte ordem de condições experimentais: $C > B > A > D$ (vide conceituação de condições experimentais nas páginas 44 e 45 desta dissertação). Logo 90% do zinco foi removido em três lixiviações consecutivas na condição C. Isto implica em redução no teor de zinco da lama de 4,37% para 0,44%, teor semelhante ao obtido por YOUCAI & STANFORTH (2000) no tratamento do pó do forno elétrico a arco. O resultado mostrado na condição D reforça a necessidade da etapa de fusão da lama fina. Comparando os resultados das condições D e C, apenas 50% do zinco é removido em 3 lixiviações consecutivas, ao passo que extração de zinco superior a 70% é obtida com uma única lixiviação na condição C.

Já o comportamento da remoção seqüencial de ferro para o licor de lixiviação em 3 etapas é mostrado na figura 5.17(b). Independentemente da condição avaliada, tem-se que a quantidade de ferro lixiviada é muito baixa, inferior a 0,1% do ferro presente na

lama original, o que demonstra a seletividade da lixiviação cáustica. A maior quantidade relativa de ferro é removida na condição C, permanecendo assim a massa de ferro na lama tratada, praticamente inalterada.



(a)



(b)

Figura 5.17. Recuperação percentual cumulativa para o licor de (a) Zn e (b) Fe.

Pela figura 5.18, observa-se que o ferro tende a permanecer na lama fina de aciaria LD tratada. De acordo com DE PAIVA *et al.* (2002), diagramas Eh vs pH para os sistemas

Zn-Fe-H₂O a 25°C, mostram que zinco pode ser dissolvido tanto em meio ácido (pH < 6) quanto em meio alcalino (pH > 14), em toda a região de estabilidade da água. Ao contrário, o ferro dificilmente será dissolvido em meio alcalino pois as espécies mais estáveis termodinamicamente são o Fe₂O₃ e Fe₃O₄ sólidos, tendo à vista que em lixiviação alcalina o ferro é praticamente insolúvel. Sendo assim, no presente caso, a massa de ferro presente na lama fina de aciaria LD continua praticamente inalterada. De acordo com YOUCAI & STANFORTH (2000), o ferro deve estar em formato de Fe(OH)₃, de acordo com a seguinte reação:

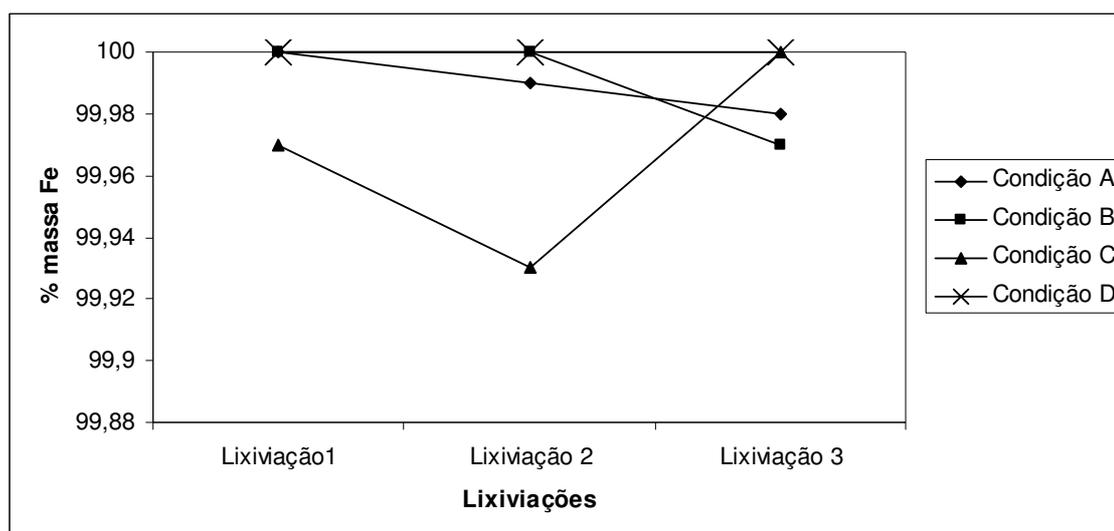
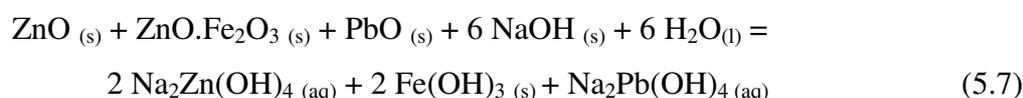


Figura 5.18. Porcentagem de ferro presente na lama fina tratada para ser direcionada para *blending* na sinterização.

De acordo com PEREIRA (1982), assim como o zinco, os álcalis (Na₂O + K₂O) são responsáveis por danos tanto na sinterização quanto no alto-forno, que podem alterar significativamente a produtividade de ambas as instalações. Logo, é preciso efetuar a lavagem da lama após a lixiviação para que a mesma seja encaminhada para o *blending* da sinterização. Na figura 5.19 são mostrados os resultados de extração de NaOH da lama fina de aciaria tratada A, B e D (vide conceituação de condições experimentais nas páginas 44 e 45 desta dissertação). Os teores de remoção de NaOH da lama final para as condições de processo A, B e D foram 98, 90 e 100%, respectivamente, demonstrando

ser possível a retirada desta espécie da lama. Observa-se que o pH diminui continuamente na água de lavagem à medida que a lama é lavada, como esperado, indicando que o NaOH residual na lama está sendo retirado, o que pode ser verificado para a condição B, a partir da figura 5.20. No entanto, dado o volume de água utilizado nesta operação, realizada em escala de laboratório mediante a passagem de água em um funil, é preciso que se avaliem formas e métodos mais econômicos para a lavagem da lama tratada para viabilizar a operação. Em relação ao potássio, conforme já demonstrado no estudo de variáveis realizado no tópico 5.2.2.2, este não apresenta efeito significativo na qualidade final da lama fina tratada a ser direcionada para a sinterização.

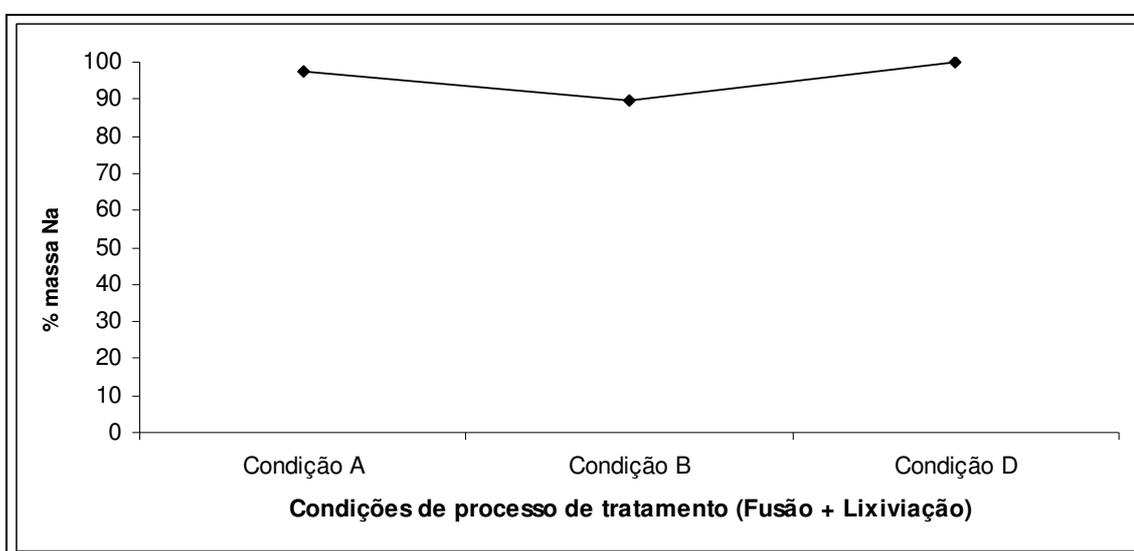


Figura 5.19. Resultados de extração de NaOH da lama fina de aciaria nas condições A, B e D, após lavagem.

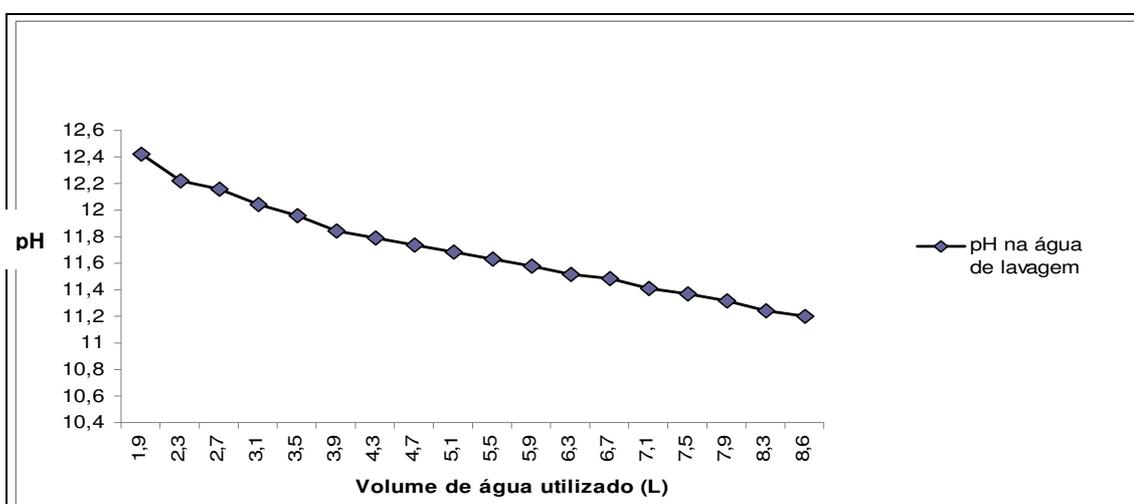


Figura 5.20. Variação do pH na água lavagem da lama fina de aciaria LD tratada. Exemplo do que ocorreu na condição B.

Assim, tendo como base os resultados e argumentação teórica apresentada acima, tem-se que as características da lama fina tratada a ser direcionada para o *blending* na sinterização são mostradas na Tabela 5.10:

Tabela 5.10: Características da lama fina de aciaria LD antes e após o tratamento químico.

Porcentagem em massa antes do tratamento da lama fina de aciaria LD

%Zn	%Fe	%Na	%K
4,37	50,65	0,045	0,021

Porcentagem em massa após o tratamento da lama fina de aciaria LD

Condições de processo	%Zn	%Fe	%Na	%K
A	3,06	50,63	0,001	0
B	1,31	50,64	0,004	0
C	0,44	50,65	(*)	0
D	2,18	50,65	0,000	0

(*) Erro detectado em resultado analítico.

(**)Vide conceituação de condições experimentais nas páginas 44 e 45 desta dissertação.

Comprovadamente, pelos resultados obtidos, observa-se que a melhor condição é a condição de processo C, buscando atender com esta as condições estabelecidas para a realização do *blending* a ser direcionado para a sinterização.

5.2.2.4. Recuperação de zinco de soluções alcalinas por precipitação

Uma avaliação da estabilidade termodinâmica das possíveis espécies de zinco presentes na solução resultante do tratamento da lama fina de aciaria LD foi realizada utilizando-se as seguintes ferramentas hidrometalúrgicas: (a) diagrama de distribuição de espécies, mostrado na figura 5.10, (b) diagrama Eh vs pH, mostrado na figura 5.21, e (c) diagrama de solubilidade, mostrado na figura 5.22.

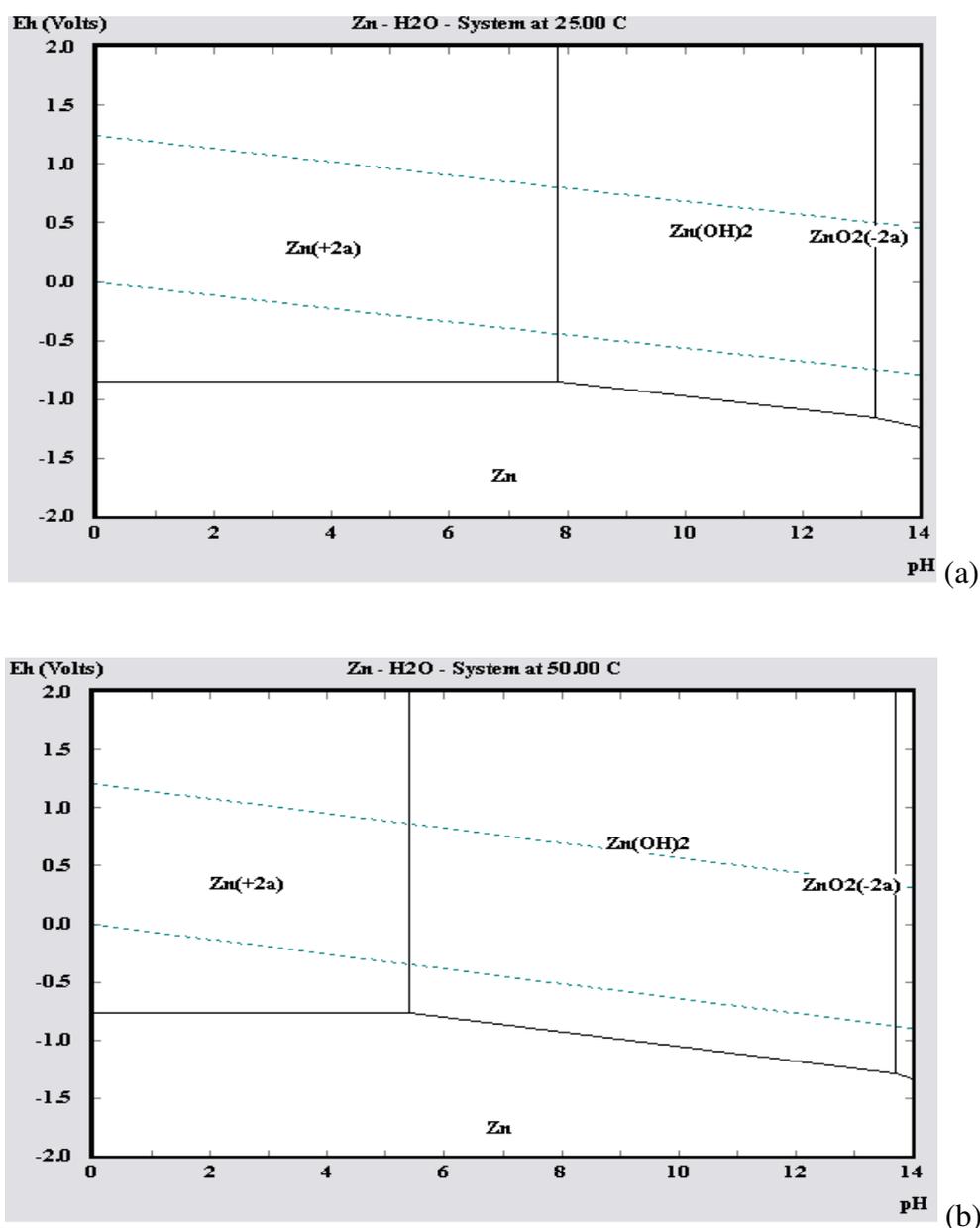


Figura 5.21: Diagrama Eh vs pH do sistema Zn-H₂O (programa HSC Chemistry, [Zn] = 0,001M) para (a) T = 25°C e (b) T = 50°C.

O caráter anfótero do zinco pode ser visualizado nos diagramas Eh vs pH mostrados na figura 5.21. Verifica-se a ocorrência de espécies de zinco solúveis em fase aquosa tanto em meio ácido (pH < 8 a 25°C e pH < 5,5 a 50°C) quanto em meio básico (pH > 13,2 a 25°C e pH > 13,7 a 50°C). No caso de soluções básicas, tais quais aquelas obtidas a partir da lixiviação de zinco presente nas lamelas de aciaria utilizando-se solução de NaOH, espécies de zinco solúveis ocorrem somente em meios fortemente alcalinos, ou seja, em pH superiores a 13. Tal comportamento corrobora o diagrama de distribuição

de espécies mostrado na figura 5.10. Assim, para recuperar o zinco de soluções de NaOH mediante sua precipitação na forma de hidróxido, Zn(OH)_2 , basta reduzir o pH do licor de lixiviação para valores abaixo de 13. Ainda com base nos diagrama Eh vs pH mostrados na figura 5.21, tem-se que a precipitação a 50°C requer um menor abaixamento de pH, logo uma menor quantidade de ácidos seria necessária para tal, o que implica em redução em custo operacional.

As reações de dissolução/precipitação de óxidos e hidróxidos em água têm inúmeras e importantes aplicações nos processos aquosos. Os hidróxidos aparecem, em geral, como as fases mais estáveis em meio aquoso em temperatura ambiente. As reações de dissolução e de precipitação de hidróxidos são relativamente rápidas e reversíveis. Sendo assim, os diagramas de solubilidade são obtidos através do equilíbrio entre as espécies solúveis em função do pH. Na figura 5.22 é mostrado o diagrama de solubilidade do sistema Zn-H₂O a 25°C . Observa-se que para concentração de 10^{-3}M em pH em torno de 12,5, zinco começa a precipitar em forma de hidróxido. Além disso, em pH = 12, aproximadamente 98% de todo zinco solubilizado já estaria precipitado.

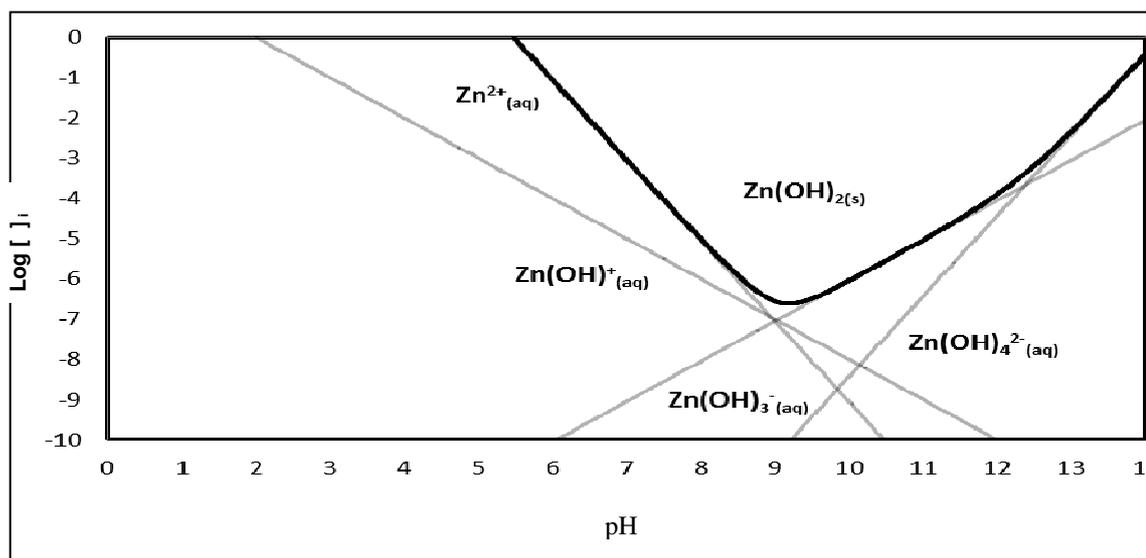


Figura 5.22: Diagrama de solubilidade para o sistema Zn-H₂O a 25°C .

Com o respaldo da teoria, foram realizados inicialmente testes utilizando-se uma solução sintética 5M de NaOH e 500mg/L de Zn com o objetivo de testar a metodologia. Na figura 5.23, é mostrada a recuperação de zinco com a adição de

solução de ácido sulfúrico 10M. Observa-se uma diminuição brusca na concentração de zinco na fase aquosa, podendo ser atingido níveis de remoção próximos a 100%, demonstrando a viabilidade do método. A recuperação de zinco se deu via formação de um precipitado gelatinoso, de coloração branca, característico da evidência da precipitação do zinco recuperado sob a forma de $Zn(OH)_2$.

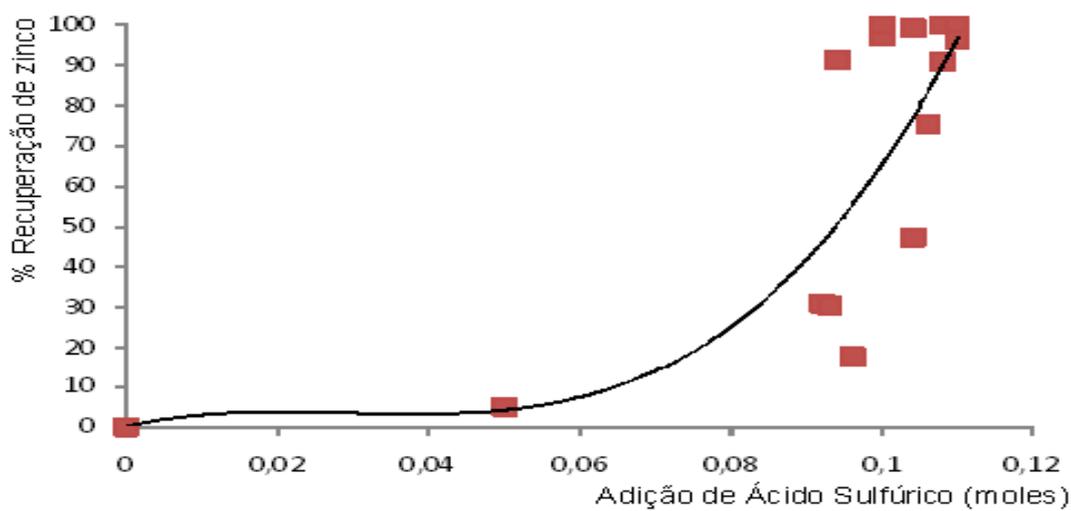


Figura 5.23. Recuperação de zinco em função da adição de H_2SO_4 10M, em solução sintética (5M de NaOH e 500mg/L de Zn).

O mesmo procedimento foi então repetido utilizando-se as soluções alcalinas reais provenientes do tratamento da lama fina de aciaria LD. Os ensaios foram realizados a 25 e 50°C. Plotando-se os pontos experimentais (vide tabelas 5.12 e 5.13) obtidos através das neutralizações parciais do licor NaOH 3M com concentração de zinco a 492mg/L ($\log[Zn^+(M)] = -2,12$), observou-se uma concordância satisfatória com o diagrama de solubilidade teórico, vide figura 5.24. Neste caso, verificou-se pouco efeito da temperatura.

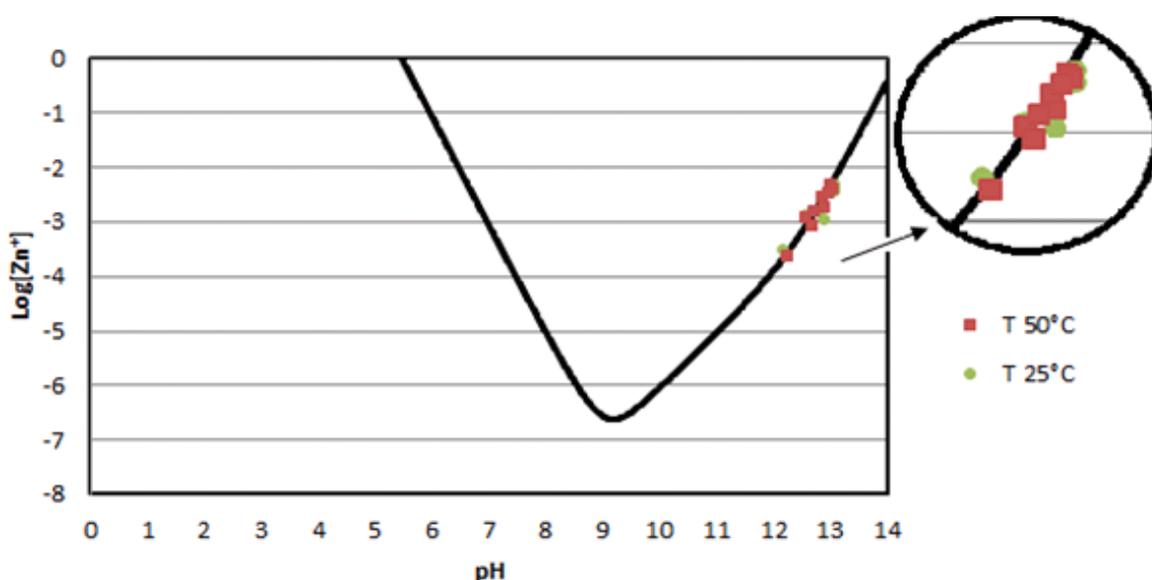


Figura 5.24: Precipitação de zinco a partir do licor de lixiviação da lama de aciaria LD
(A curva representa a solubilidade do sistema Zn(OH)₂-H₂O a 25°C).

Observando-se dados extraídos do diagrama de solubilidade (figura 5.24), que estão na tabela 5.11, pode-se notar que em pH = 14,24, a solubilidade máxima de Zn(OH)_{2(s)} é de 1M e em pH 11,92 de 0,0001M. Assim conclui-se que, partindo de um licor com pH = 14,24, no qual a concentração máxima de zinco seria 1M, abaixando o pH para 11,92, a recuperação seria de 99,99%.

Tabela 5.11: Efeito do pH na solubilidade máxima de Zn(OH)₂.

pH	log[Zn ⁺] (M)	[Zn ⁺] (M)	Recuperação de Zn (%)
14,24	0	1	-
13,71	-1	0,1	90,000
13,18	-2	0,01	99,000
12,71	-3	0,001	99,900
11,92	-4	0,0001	99,990
11,04	-5	0,00001	99,999

Considerando a recuperação de zinco calculada, através das análises químicas das concentrações das amostras de licor do processo de tratamento da lama fina de aciaria,

3M NaOH e $[Zn] = 7,6 \times 10^{-3} M$ parcialmente neutralizadas, tem-se que a recuperação de zinco atingiu cerca de 96%.

Tabela 5.12: Recuperação de zinco dos licores de lixiviação da lama fina de aciaria LD, a partir de neutralização parcial (Volume inicial = 35mL, T = 25°C).

vol de H ₂ SO ₄ 10M	[Zn] (g/L)	[Zn] (M)	log[Zn]	pH	Recuperação (%)	
inicial	-	0,492	0,0075	-2,1235	14,48	0,00
1	3,20	0,276	0,0042	-2,3746	13,05	43,90
2	3,25	0,276	0,0042	-2,3746	13,08	43,90
3	3,25	0,285	0,0044	-2,3607	13,05	42,07
4	3,30	0,240	0,0037	-2,4353	13,10	51,22
5	3,30	0,318	0,0049	-2,3131	13,09	35,37
6	3,35	0,100	0,0015	-2,8155	12,82	79,67
7	3,40	0,084	0,0013	-2,8912	12,60	82,93
8	3,45	0,020	0,0003	-3,5145	12,18	95,93
9	3,60	0,072	0,0011	-2,9582	12,90	85,37

Tabela 5.13: Recuperação de zinco dos licores de lixiviação da lama fina de aciaria LD, a partir de neutralização parcial (Volume inicial = 30mL, T = 50°C).

vol de H ₂ SO ₄ 10M	[Zn] (g/L)	[Zn] (M)	log[Zn]	pH	Recuperação (%)	
inicial	-	0,492	0,0075	-2,1235	14,48	0,00
1	3,80	0,299	0,0046	-2,3398	13,02	39,23
2	3,90	0,176	0,0027	-2,5700	12,87	64,23
3	3,95	0,075	0,0011	-2,9405	12,60	84,76
4	3,95	0,225	0,0034	-2,4633	12,97	54,27
5	4,00	0,056	0,0009	-3,0673	12,69	88,62
6	4,05	0,104	0,0016	-2,7985	12,73	78,86
7	4,10	0,266	0,0041	-2,3906	13,04	45,93
8	4,15	0,015	0,0002	-3,6394	12,25	96,95
9	4,20	0,117	0,0018	-2,7473	12,90	76,22

Para analisar a possibilidade de melhorar a eficiência da recuperação de zinco com o aumento na temperatura, foi realizado o ajuste dos pontos experimentais de recuperação de Zn versus pH (figura 5.25) a um polinômio do terceiro grau ($R^2 > 0.9$). Entretanto, diferentemente da expectativa teórica conforme mostrado no diagrama Eh vs pH mostrada nas figuras 5.21(a) e 5.21(b), tem-se que o aumento de temperatura exerceu efeito insignificante do ponto de vista prático. Este fato deve-se, possivelmente, pela não inclusão de efeitos de não-idealidade de solução nos diagramas teóricos ou pela imprecisão nas medidas experimentais do estudo dado à dificuldade em se medir pH em soluções fortemente alcalinas.

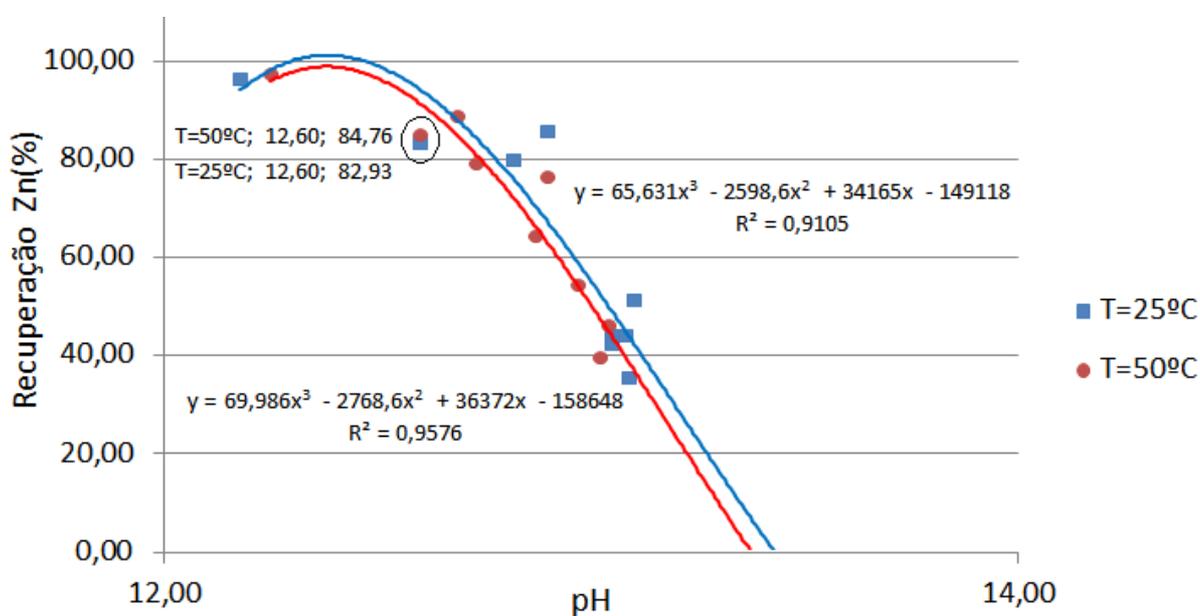


Figura 5.25: Efeito da temperatura na recuperação de zinco em função do pH.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta dissertação de mestrado, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- A porcentagem de zinco retirada da lama fina de aciaria LD para a destinação para uso na sinterização atingiu de 90 a 95%, chegando a restar somente entre 0,43% a 0,26% de zinco residual, presente na lama fina de aciaria LD tratada para destinação para *blending*, visando o uso na sinterização.
- Sem considerar a etapa de fusão, mas somente as 3 etapas de lixiviação, a retirada de zinco da lama fina de aciaria LD ficou em torno de 50 a 60%.
- Após tratamento, a lama fina de aciaria tratada conservou de 99,92 a 100% a massa de ferro presente, de acordo com que era previsto pelos diagramas Eh vs pH, para os sistemas ferro-água e zinco-água a 25°C (figura 3.2); a solubilização de ferro no licor foi extremamente baixa, atingindo valores máximos nos licores de 0,07%.
- Não foi evidenciado presença de potássio na lama fina de aciaria LD tratada a ser destinada para *blending* na sinterização.
- Apesar de se usar o sódio como agente lixiviante e fundente no processo de tratamento da lama, sua remoção mediante lavagem é eficiente. Foram obtidos resultados onde se retirou de 89% a 100% do sódio utilizado.
- Relativo à precipitação de zinco no licor por precipitação, este foi removido em até 96%. O efeito da temperatura não se mostrou significativo do ponto de vista prático.
- O processo de tratamento físico da lama de aciaria empregado classificação + separação magnética foi eficiente para tratar 1/3 da lama grossa, independentemente da faixa granulométrica, o que equivale a cerca de 3.000t/ano de lama grossa gerada na ArcelorMittal Monlevade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como futuros trabalhos, visando melhorias neste processo, podem ser propostos:

- Avaliação se o *blending* com a lama de aciaria tratada misturada aos demais materiais a ser destinado para a sinterização atendem às especificações operacionais ao alto-forno.
- Realização de estudo para melhorar o sistema de lavagem da lama de aciaria LD tratada. O processo atual utilizado é realizado de forma artesanal, sem emprego de tecnologias que possibilitem o melhor desempenho da filtragem do material e por consequência maior consumo de água para retirada do sódio.
- Realização de estudo para otimizar o consumo de água no processo, garantindo a maior recirculação da água e menor uso de sódio no processo de lixiviação. Neste caso, deve ser estudado o retorno da água de lavagem da lama de aciaria LD tratada e as águas do processo de recuperação de zinco, para os tanques de lixiviação, fazendo com que o processo fique em circuito fechado.
- Otimizar o processo de separação física aplicado à lama grossa de aciaria, através de outros processos, como hidrociclonagem, por exemplo, ou em outros tipos de equipamentos de separação magnética.
- Estudar outras formas de precipitar o zinco presente, utilizando sempre processos a úmido, como realizado nesta dissertação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, A.L., 1997. *Manual de siderurgia – Produção*. Volume 1. Editora Arte & Ciência, São Paulo, SP.
- ARAÚJO, A.L., 2007. *Manual de siderurgia – Produção*. Volume 1. Editora Arte & Ciência, São Paulo, SP.
- ARCELOR MITTAL – Relatório interno sobre usos de lama de aciaria, 2009. Belo Horizonte, MG.
- ARCELOR MITTAL – Relatório interno sobre usos de lama de aciaria, 2010. João Monlevade, MG.
- ALZAMORA, C., 2003. BOF sludge benchmarking Arcelor – Arcelor Europe - Luxembourg.
- BRAGA, R.N.B., 1978. *Modelo de circulação dos álcalis em alto-forno a carvão vegetal*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, Belo Horizonte, MG.
- BRUCKARD *et al.*, 2006. Characterization of Australian electric arc furnaces (EAF) dusts and application of simple physical separation techniques to upgrade. In: Proc. of the Green Processing Conference, Newcastle, England.
- CORREA, A.R., 2003. *Caracterização e estudo preliminar para o gerenciamento ambiental das lamas do reator AODL da Acesita*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, Belo Horizonte, MG.
- CIMINELLI, V.S.T., 2008. *Introdução ao processamento aquoso*. Notas de aula, UFMG, Belo Horizonte, MG.
- CHENG, T.W., 2003. Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash. *Chemosphere*, 50, 47-51.
- Coproducts sidérurgiques analyse des phases du zinc, 2007. Procedimento interno do instituto de pesquisa e desenvolvimento da ArcelorMittal, Maizières, França.
- DARWICH, R.Z., 2003. *Caracterização e estudo para o reaproveitamento do resíduo sólido formado pelo material particulado do gás de alto-forno a carvão vegetal*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, Belo Horizonte, MG.
- DE PAIVA, *et al.*, 2002. Lixiviação alcalina de poeiras de fornos elétricos a arco. In: 10º Seminário de Metais Não Ferrosos da ABM. São Paulo, SP, p. 343-352.
- DE ANDRADE, M.C., DA SILVA, F.T., OGASAWARA, T., 2002. Avaliação da viabilidade termodinâmica da lixiviação de ferritas de zinco em poeiras de fornos

- elétricos a arco. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife, PE.
- DUKEK, F., DANIELS E.J., MORGAN, W.A., 1997. Dezincing technology. In: AISE Annual Convention & Iron and Steel Exposition. Cleveland, OH, Estados Unidos.
- ESEZOBOR, D.E., BALOGUN, S.A., 2006. Zinc accumulation during recycling of iron oxides wastes in the blast furnaces. *Ironmaking and Steelmaking*, 33, 419-425.
- FEIJÓ, F.D., 2007. Redução das perdas de zinco associadas aos processos de purificação do licor por cementação e de tratamento dos resíduos gerados da Votorantim Metais. Dissertação de Mestrado, CPGEM, p. 178.
- FRIEND, J.F.C., STROBOS, J.G., 2004. Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries. *Hydrometallurgy*, 74, 165-171.
- GIORDANA, M., 2007. Relatório interno de visita técnica. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da ArcelorMittal, Maizières, França.
- GIORDANA, M., 2008. Relatório interno de visita técnica. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da ArcelorMittal, Maizières, França.
- HAVLÍK, T., SOUZA, B.V., BERNARDES, A.M., SCHNEIDER, I.AH., MISKUFOVÁ, A., 2006. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 311-318.
- JHA, M.K., KUMAR, V., SINGH R.J., 2001. Review of hidrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33, 1-22.
- KASHIWAYA, Y., TSUBONE, A., ISHII, K., SASAMOTO, H., 2004. Thermodynamic analysis on the dust generation from EAF for the recycling of dust. *ISIJ International*, 44(10), 1774-1779.
- KOLTA, G.A., EL-TAWILA, S.Z., IBRAHIM, A.A., FELIX, N.S., 1980. Kinetics and mechanism of zinc ferrite formation. *Thermochimica Acta*, 36(3), 359-366.
- LANGOVÁ, S.; LESKO, J.; MATYSEK, D., 2009. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 95(3-4), 179-182.
- LAUDISE, R.A., KOLN, E.D., 1963. The solubility of zincite in basic hydrothermal solvents. *The American Mineralogist*, 48.
- LEE, H.S., PIRON, D.L., 1995. Kinetics of alkaline leaching of pure zinc oxide. *Chem. Eng. Comm.*, 138, 127-143.
- LEMOES, F.A., DE PAIVA, P.R.P., DA SILVA, F.T., DUTRA, A.J.B., 2002. Reciclagem de metais não-ferrosos em poeiras de fornos elétricos (FEA) por

- processos pirometalúrgicos. In: Anais do 10º Seminário de Metais Não Ferrosos – ABM, São Paulo, SP, p.373-382.
- LU, W-K., 1973. Fundamentals of alkali containing compounds. In: Symposium on Alkalis in Blast Furnace, Hamilton, 28, p.17.
- LECLERE, N., MEUX, E., LECUIRE, J-M., 2002. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials*, B91, 257-270.
- MAJUSTE, D., MANSUR, M.B., 2008. Characterization of the fine fraction of the argon oxygen decarburization with lance (AOD-L) sludge generated by the stainless steelmaking industry. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 89-95.
- MANSUR, M.B., PEREIRA, D.D., ROCHA, S.D.F., 2007. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Separation and Purification Technology*, 53, 89-96.
- MANSUR, M.B.; MAGALHÃES, F.S.; ROCHA, S.D.F.; BENEDETTO, J.S., 2008. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal Hazardous Materials*, 150, 669-678.
- MIN-SHING, T., CHUNG-LEE, L., 1986. Recovery of Mn-Zn ferrite powder from electric arc furnace steelmaking dusts. Technical Report, National Cheng-Kung University, Dept. of Mineral and Petroleum Engineering, Taiwan.
- MATSUURA, H., HAMANO, T., TSUKIHASHI, F., 2006. Removal of Zn and Pb from Fe_2O_3 - $ZrFe_2O_4$ - ZnO - PbO mixture by selective chlorination and evaporation reactions. In: *ISIJ International*, 46(8), 1113-1119.
- MARTINS, F.M., NETO, J.M.R., CUNHA, C.J., 2008. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 417-425.
- NARITA, K., ONOYE, T., SATOH, Y., MIYAMOTO, M., TANIGUCHI, K., KAMATANI, S., SATO, T., FUKIHARA, S., 1981. Effects of alkalis and zinc on the wear of blast furnace refractories and the tuyere displacement. *ISIJ International*, 21, 840-845.
- PEREIRA, C.F., PIÑERO, M.R., VALE, J., 2001. Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash – Analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials*, 183-195.

- PEREIRA, E.A.C., 1982. *Emprego de rejeitos siderúrgicos pelotizados na sinterização de minério de ferro*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFMG, Belo Horizonte, MG.
- PICKLES, D.K., XIA, A., CHRISTOPHER, A., 1997. Kinetics of zinc ferrite formation in the rate deceleration period. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B, 671-677.
- REMY, N., 2004. Treinamento interno da ArcelorMittal sobre o comportamento do zinco no alto-forno, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da ArcelorMittal, Maizières, França.
- ROCHA, S.H.F.S., 2003. *Aproveitamento de resíduos gerados na limpeza dos gases de alto-forno através de briquetagem*. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFMG, Belo Horizonte, MG.
- RUIZ, O., CLEMENTE, C., ALONSO, M., ALGUACIL, F.J., 2007. Recycling of an electric arc furnace dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 33-36.
- STEPHENSON, R.L., 1973. Effect of alkalis in blast furnace operation. In: Symposium of Alkalis in the Blast Furnace, Hamilton.
- SANTOS, L.M.M., 1996. Gerenciamento ambiental na indústria siderúrgica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG.
- VOLOVIK, G.A., KOTOV, K.I., KOTOV, V.I., KATSMAN V., DYHLEVICH, C.I., 1972. Investigating the behaviour of alkalis additions in the blast furnace, *Steel in USSR*, 341-343.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A., 1999. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. In: *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 38.No.3, pages 175-186.
- XIA, D.K., PICKLES, C.A., 2000. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 13(1), 79-94.
- YOUCAI, Z., STANFORTH, R., 2000. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc electric arc furnace dust in alkaline medium: *Journal of Hazardous Materials*, B80, 223-240.
- ZIEMNIAK, S.E., GADDIPATI, A.R., SANDER, P.C., RICE, S.B., 2007. Immiscibility in the nickel ferrite zinc ferrite spinel binary. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1476-1490.

ANEXO A

Procedimento para determinação das fases de zinco presentes na lama de aciaria

“Coproduits sidérurgiques Analyse des phases du Zinc”

Objetivos:

Determinar e quantificar o teor de zinco, em suas diversas fases, presentes na lama de aciaria.

Metodologia:

Para determinação e quantificação das fases de zinco presentes na lama de aciaria é necessário o uso de métodos de separação que sejam altamente seletivos e eficientes. Na metodologia apresentada a seguir, a lama de aciaria é sucessivamente lixiviada sendo que, a cada lixiviação, uma fase diferente de zinco é solubilizada gerando um resíduo sólido que seguirá para etapa seguinte e um licor onde a fase a ser determinada estará solubilizada.

Fases a serem determinadas:

Óxido de Zinco – ZnO

Zinco Metálico – Zn

Sulfeto de Zinco – ZnS

Outras fases como ferrita e silicato de zinco

Materiais Utilizados:

Acetato de amônio, nitrato de cobre, peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico, álcool etílico, água deionizada, béquer, óculos de proteção, agitador magnético com aquecimento, barra magnética, filtro membrana, material para filtração a vácuo

Determinação do ZnO:

Em um béquer adicionar de acetato de amônio e aquecer. Adicionar a lama e cobrir o béquer com vidro de relógio. Deixar agitando. Lavar o vidro de relógio com água quente. Filtrar a amostra em milipore lavando o material com água quente. Transferir o

filtrado (F1) para um balão, adicionar de HCl e completar o volume. Lavar o filtro contendo o resíduo (R1) e a barra magnética com álcool etílico e descartá-los.

Determinação do Zn metálico:

Em béquer adicionar de solução de nitrato de cobre e o resíduo R1. Agitar. Filtrar e lavar com água abundantemente. Transferir o filtrado (F2) para um balão, adicionar de HCl e completar o volume. Lavar o filtro contendo o resíduo (R2) e a barra magnética com álcool etílico e descartá-los.

Determinação do ZnS:

Em um béquer adicionar água e a lama R2. Aquecer com agitação constante. Adicionar vagarosamente de peróxido de hidrogênio. Repetir por 4 ou 5 vezes. Filtrar e lavar. Transferir o filtrado (F3) para um balão e completar o volume. Secar o resíduo em temperatura ambiente (R3) .

Determinação das fases restantes (ZnO.Fe₂O₃):

Em um béquer adicionar água, HCl e o resíduo R3. Cobrir com um vidro de relógio e sob agitação aquecer a solução deixando em ebulição. Filtrar e lavar com abundantemente com água. Transferir o filtrado (F4) para um balão e completar o volume. Secar o Resíduo (R4).

Determinação do Zn total:

O teor de zinco na lama pode ser obtido a partir da soma dos teores obtidos nas fases, conforme a equação a seguir:

$$\text{Zn total} = \text{ZnO} + \text{Zn metálico} + \text{ZnS} + \text{Zn outras fases.}$$