

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Cinética de Digestão Alcalina da Franklinita Presente na Lama Fina de Aciaria LD”

Autor: Emanuel Augusto de Oliveira e Silva

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Coorientador: Prof. Edwin Auza Villegas

Junho/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Emanuel Augusto de Oliveira e Silva

CINÉTICA DE DIGESTÃO ALCALINA DA FRANKLINITA PRESENTE NA LAMA
FINA DE ACIARIA LD

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Coorientador: Prof. Edwin Auza Villegas

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

AGRADECIMENTOS

O autor agradece,

Ao professor Edwin Auza Villegas pelos conselhos, incentivo, companheirismo, apoio e orientação, tanto na realização do mestrado quando durante a graduação em Engenharia Metalúrgica.

Ao professor Marcelo Borges Mansur pela preciosa orientação sem a qual não seria possível a realização deste trabalho e ao apoio e credo em minha capacidade.

À Engenheira Metalurgista Natália Cristina Candian Lobato, companheira de mestrado e de pesquisa, pela preciosa amizade, companheirismo, paciência e por compartilhar sua sabedoria, seus conhecimentos e seus conselhos em momentos de necessidade.

À Marcela Rodrigues do Valle pelo apoio em toda a pesquisa e em todos experimentos realizados durante o trabalho.

Ao Bruno Guimarães e Pedro Henrique pelo auxílio na realização dos experimentos necessários à conclusão do trabalho.

Aos demais companheiros de laboratório pela companhia, em especial ao Alexandre Guimarães, Carolina Bittencourt e Priscila.

À toda equipe do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (LAQ), em especial ao Professor Emílio Osório Netto, pela paciência e orientação na realização das análises químicas via espectrofotometria de absorção atômica.

À Professora Sônia Denise Ferreira Rocha (DEMIN-UFMG) e sua equipe, pela orientação e auxílio na realização dos experimentos.

À Ilda de Sousa Batista (DEMET-UFMG), pelas orientações quanto ao uso das técnicas laboratoriais, além de sua notável boa vontade em ajudar, sem a qual a realização deste trabalho seria muito mais custosa.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, em especial à

Cida (Maria Aparecida Pacheco) e Nelson, por todos os auxílios e pela boa vontade em sempre ajudar.

Ao Professor Dagoberto Brandão pela disponibilização das muflas utilizadas nos experimentos e a toda sua equipe de pesquisa pela disponibilidade em ajudar.

Ao Professor José Domingos Ardisson (CDTN-CNEN) pela disponibilidade e pelo auxílio tanto na realização quanto nas análises via Espectroscopia Mössbauer.

À ArcelorMittal Monlevade por ter cedido a lama de aciaria LD utilizada nos experimentos.

À Capes, CNPq, INCT-Acqua e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À minha mãe

*“Subi talvez às máximas alturas,
Mas, se hoje volto assim, com a alma às escuras,
É necessário que inda eu suba mais!”*

Augusto dos Anjos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Lama de Aciaria LD	4
3.2. Ferrita de zinco ou franklinita	10
3.3. Remoção de zinco da lama fina de aciaria LD	11
3.3.1. Tratamento Pirometalúrgico.....	12
3.3.2. Tratamento Hidrometalúrgico	16
3.3.3. Tratamento Híbrido (Pirometalúrgico + Hidrometalúrgico).....	23
3.4. Cinética Química	27
3.4.1. Velocidade de reação e temperatura.....	28
3.4.2. Reações no estado sólido.....	29
3.4.3. Nucleação e Crescimento	30
4. METODOLOGIA	36
4.1. Preparação das amostras: secagem e amostragem.....	36
4.2. Caracterização inicial da lama de aciaria LD	37
4.2.1. Composição elementar da amostra inicial.....	37
4.2.2. Determinação da quantidade inicial de franklinita presente na amostra.....	38
4.3. Ensaio de remoção de zinco da lama fina de aciaria LD	40
4.4. Reação de digestão da franklinita.....	43
4.5. Cinética da reação de digestão da franklinita	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Caracterização inicial da lama de aciaria LD	46
5.1.1. Composição química elementar da amostra inicial.....	46
5.1.2. Determinação da quantidade inicial de franklinita presente na amostra.....	47

5.2.	Digestão térmica da franklinita com NaOH	48
5.3.	Reação de digestão da franklinita	49
5.4.	Cinética da reação de digestão alcalina da franklinita.....	54
5.4.1.	Lei de potência	55
5.4.2.	Avrami-Erofe'ev	57
5.4.3.	Modelo Topoquímico	59
5.4.4.	Equação de Jander	61
5.4.5.	Equação de Ginstling-Brounstein.....	63
5.4.6.	Difusão com área superficial constante.....	64
6.	CONCLUSÕES	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8.	BIBLIOGRAFIA	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Desenho esquemático de um convertedor LD.....	4
Figura 3-2: Coifa de captação dos gases de saída do convertedor LD.....	5
Figura 3-3: Desenho esquemático do lavador tipo Venturi.....	5
Figura 3-4: Cascão metálico incrustado no interior do Forno Waelz, unidade da Votorantim Metais, Juiz de Fora – MG, meramente para demonstrar a diminuição do volume do reator e os malefícios desta formação.	8
Figura 3-5: Estrutura típica de um espinélio normal contendo ferro (esferas azuis), oxigênio (esferas vermelhas) e metais divalentes (esferas amarelas)	10
Figura 3-6: Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-Fe (software HSC Chemistry 5.1, T = 25°C, [Zn] = 0,001 molal).	11
Figura 3-7: Redução da ferrita de zinco pura com atmosferas de CO-CO ₂ e CO-N ₂ , em diferentes níveis de temperatura: (a) 900°C, e (b) 1100°C.	14
Figura 3-8: Redução de ferrita de zinco (pura e com adição de 1% em massa de Al ₂ O ₃ , MnO, CaO e MgO), em atmosfera de 100% CO nas temperaturas (a) 900°C, (b) 1000°C, e (c) 1100°C.	15
Figura 3-9: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o sistema Zn-H ₂ O (T = 25°C, [Zn] = 1; 0,01 e 0,0001M).....	17
Figura 3-10: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o sistema Fe-H ₂ O (T = 25°C, [Fe] = 1 e 0,0001M.	17
Figura 3-11: Efeito da temperatura na lixiviação do zinco presente em pó de aciaria elétrica com solução NaOH 6M.....	18
Figura 3-12: Difração de raios X do resíduo sólido da lixiviação de zinco presente em pó de aciaria elétrica com solução NaOH 6M e 120°C.	19
Figura 3-13: Lixiviação de zinco e ferro presente na lama fina de aciaria LD com H ₂ SO ₄ (t = 15min, relação sólido/líquido = 10g/mL).....	20
Figura 3-14: Cinética de dissolução da ferrita de zinco com H ₂ SO ₄ em função da temperatura.	21
Figura 3-15: Efeito da temperatura na cinética de lixiviação de zinco e ferro presente no pó de aciaria elétrica utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante ([H ₂ SO ₄] = 0,4mol/L, relação líquido/sólido = 0,4ml/g).	22

Figura 3-16: Efeito da temperatura de digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD ($[Zn]_{\text{inicial}} = 4,37\%$, $t = 3\text{h}$, relação NaOH/lama = 0,75g/g)	24
Figura 3-17: Efeito da relação NaOH/lama na digestão da franklinita presente na lama fina de aciaria LD ($[Fe/Zn]_{\text{inicial}} = 11,6$; $T = 450^{\circ}\text{C}$; $t = 3\text{h}$).....	25
Figura 3-18: Efeito da temperatura na remoção de zinco (relação NaOH:pó = 1,1:1g/g, tempo de digestão = 1h; tempo de lixiviação = 24h; $[NaOH] = 5\text{M}$; relação líquido:sólido = 3,6)..	26
Figura 3-19: Curva típica de fração reagida de um sólido em função do tempo, em que: (A) representa a reação inicial; (B) o período de indução; (C) período aceleratório; (D) ponto de inflexão onde tem-se a velocidade máxima da reação; (E) período desaceleratório ou de decaimento; e (F) o final da reação	30
Figura 3-20: Redução da hematita para wustita em atmosfera redutora (90% N_2 + 5.7% CO + 4.3% H_2) em diferentes níveis de temperatura: (a) $T = 775^{\circ}\text{C}$, e (b) $T = 850^{\circ}\text{C}$	33
Figura 4-1: Aspecto da lama fina de aciaria LD após a secagem e fragmentação.	37
Figura 4-2: Espectrofotômetro de absorção atômica.....	38
Figura 4-3: Shaker utilizado nos experimentos.....	39
Figura 4-4: Mufla utilizada nos experimentos de digestão térmica alcalina da lama.	40
Figura 4-5: Aspecto das amostras obtidas após os ensaios de digestão térmica alcalina.....	41
Figura 4-6: Sequência dos ensaios de digestão térmica da franklinita.....	42
Figura 4-7: Sequência dos ensaios realizados para se determinar as fases envolvidas no processo de digestão térmica da franklinita com NaOH.	44
Figura 5-1: Remoção de zinco presente na lama fina de aciaria LD em função do tempo e da temperatura de digestão (relação NaOH/Lama = 0,25).....	49
Figura 5-2: Análise via DRX da lama fina de Aciaria LD (a) antes e (b) após a digestão térmica.	50
Figura 5-3: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente das amostras de lama fina de aciaria LD.....	51
Figura 5-4: Espectro Mössbauer a temperatura de 80K (-193°C) das amostras de lama fina de aciaria LD.....	53
Figura 5-5: Digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD em função da temperatura e tempo de digestão (Relação NaOH/Lama = 0,25g/g).	54
Figura 5-6: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo da lei de potência (relação NaOH/Lama = 0,25g/g).	56
Figura 5-7: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base a lei de potência.....	57

Figura 5-8: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo Avrami-Erofe'Ve (relação NaOH/Lama = 0,25g/g).	58
Figura 5-9: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base a lei de Avrami-Erofe'Ve.....	59
Figura 5-10: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo topoquímica com (a) 1 dimensão, (b) 2 dimensões, e (c) 3 dimensões (relação NaOH/Lama = 0,25g/g).....	61
Figura 5-11: Ajuste dos dados cinéticos à equação de Jander: $t \leq 45$ min; (relação NaOH/Lama = 0,25).	62
Figura 5-12: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base na equação de Jander.....	62
Figura 5-13: Ajuste dos dados cinéticos à equação de Ginstling-Brounstein: $t \leq 45$ min (relação NaOH/Lama = 0,25).....	63
Figura 5-14: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base na equação Ginstling-Brounstein.	64
Figura 5-15: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de difusão com área superficial constante (relação NaOH/Lama = 0,25).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela III-1: Composição química elementar de uma amostra de lama de aciaria LD	6
Tabela III-2: Identificação de fases presentes na lama de aciaria LD por Difração de Raios-X7	
Tabela III-3: Temperatura de fusão e ebulição do zinco e do ferro puros ($p = 1 \text{ atm}$).	12
Tabela III-4: Extração de zinco de franklinita sintetizada em laboratório (pureza 99%, relação sólido/líquido = 1:10 e $[\text{NaOH}] = 5\text{M}$).	19
Tabela III-5: Análise elementar e mineralógica de três tipos de amostras de pó de forno elétrico a arco, submetidas ao tratamento de lixiviação por 8h, a 150°C e relação molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ igual a 10.....	23
Tabela III-6: Composição elementar de um pó de aciaria elétrica.....	25
Tabela III-7: Modelos cinéticos aplicados a reações no estado sólido.	35
Tabela IV-1: Condições experimentais dos ensaios cinéticos de digestão térmica da franklinita.	45
Tabela V-1: Composição química da lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo...	46
Tabela V-2: Composição média da lama fina de aciaria LD conforme a literatura.....	47
Tabela V-3: Resultados da lixiviação da lama fina de aciaria LD com a finalidade de quantificar a franklinita inicial presente na lama fina.	48
Tabela V-4: Parâmetros hiperfinos relativos as amostras de lama analisadas via espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente.....	51
Tabela V-5: Massas molares das espécies de ferro e zinco presentes na lama fina de aciaria LD.	52
Tabela V-6: Parâmetros hiperfinos relativos as amostras la lama fina analisadas via espectroscopia Mössbauer a 80K.....	53
Tabela V-7: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na lei de potência ($T = 300, 350 \text{ e } 400^\circ\text{C}$; Razão $\text{NaOH}/\text{Lama} = 0,25\text{g/g}$)	56
Tabela V-8: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na lei de Avrami-Erofe'Ve ($T = 300, 350 \text{ e } 400^\circ\text{C}$; Razão $\text{NaOH}/\text{Lama} = 0,25$).	58
Tabela V-9: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na equação de Jander ($T = 300, 350 \text{ e } 400^\circ\text{C}$; Razão $\text{NaOH}/\text{Lama} = 0,25$).	62

Tabela V-10: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na equação de Ginstling-Brounstein ($T = 300, 350$ e 400°C ; Razão $\text{NaOH/Lama} = 0,25$).....	64
--	----

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar aspectos cinéticos relativos à digestão térmica na presença de NaOH da franklinita presente na lama fina de aciaria LD visando remover o zinco contido neste resíduo de modo que este possa ser reaproveitado no processo de produção de aço. O zinco encontra-se na lama estudada em teor de 2,4%, estando 70% desse valor sob a forma de franklinita, espécie do grupo dos espinélios que é refratária a lixiviações alcalinas. Dessa forma, é necessário digerir a lama com NaOH para decompor a franklinita e, assim, submetê-la a etapa de lixiviação alcalina, recuperando o ferro, cujo teor inicial situa-se em 60%. Observou-se que a reação de digestão se estabiliza em torno de 15-25min, sendo favorecida em temperaturas intermediárias (300-400⁰C) e desfavorecida acima destes valores. Os dados analisados via Difração de raio X (DRX) e Espectroscopia Mössbauer não foram suficientes para determinar as espécies participantes da reação de digestão térmica da franklinita com NaOH. Os estudos cinéticos indicam que a reação seja controlada por processos de nucleação e crescimento, sendo os dados experimentais ajustados ao modelo de Avrami-Erofe'ev. A energia de ativação da reação calculada foi de 5,38 kcal/mol.

Palavras-chave: lama de aciaria; zinco; franklinita; tratamento de resíduo siderúrgico; digestão alcalina.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the kinetic aspects of the thermal digestion of franklinite contained in the fine fraction of basic oxygen furnace (BOF) sludge, in the presence of NaOH. This was done in order to remove the zinc contained in the waste to be reused in the steelmaking production. A zinc content of 2.4% was found in the studied sludge, from which 70% occurs as franklinite, a spinel phase that is refractory to alkaline leaching. Therefore, a digestion step with NaOH is necessary in order to convert franklinite into soluble species in the NaOH solutions and, this way, recover iron species with initial content of around 60%. It was observed that the digestion reaction stabilizes after 15-25min, being favored at intermediate temperatures (300-400°C) and disfavored above this range. Analysis of X-Ray Diffraction and Mössbauer spectroscopy were not conclusive to identify properly the participating reacting species. Kinetic studies revealed that the reaction is controlled by nucleation and growth. Data fitted into Avrami-Erofe'ev's model and the calculated activation energy of the reaction was found to be 5.38 kcal/mol.

Key-words: basic oxygen furnace sludge; zinc; franklinite; steelmaking waste treatment; alkaline digestion.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos de resíduos sólidos gerados nas usinas siderúrgicas com potencial a serem reutilizados e/ou reciclados, tais como escórias, carepas, pós e lamas, destaca-se a lama fina de aciaria LD (Linz-Donawitz). Essa lama é recolhida no sistema de limpeza dos gases oriundos do convertedor LD e possui uma geração que varia em torno de 15-25kg por tonelada de aço bruto produzido. Segundo a norma brasileira ABNT 10004, trata-se de um resíduo classe II-A (não inerte e não perigoso), e portanto sua disposição final deve ocorrer em aterros industriais adequados, o que acarreta em um elevado custo de descarte. No entanto, a lama possui teor significativo de ferro, cerca de 60-70% em peso, o que a torna atrativa para ser reutilizada na produção de sinter ou pelotas. Tal reuso, porém, requer a remoção do zinco presente (normalmente entre 2-5% em peso), metal que é oriundo da utilização de sucata galvanizada na produção de aço. O zinco, quando alimentado ao alto-forno, resulta na formação de um "cascão", que consiste em material que se adere à parede refratária do reator, ocasionando diversos problemas operacionais, tais como elevação no consumo de coque, diminuição da vida útil do refratário e diminuição da área do reator. Portanto, para reaproveitar a lama fina de aciaria LD na produção de sinter ou pelotas é necessário diminuir ao máximo o teor de zinco presente no resíduo.

A remoção do zinco presente na lama fina de aciaria LD pode ser realizada empregando-se um tratamento pirometalúrgico, que consiste em elevar a temperatura da lama acima do ponto de vaporização do zinco (entre 1200-1500°C). Esse método, porém, apresenta alto custo de implantação e elevado consumo de energia (MA *et al.*, 2012). Outra possibilidade seria a aplicação de um tratamento hidrometalúrgico, que se baseia na lixiviação seletiva do zinco frente ao ferro através do uso de soluções alcalinas (DUTRA *et al.*, 2005). O uso de soluções ácidas é desvantajoso por lixiviar também o ferro, o que acarretaria em maior consumo de reagentes e na necessidade posterior de separação ferro e zinco. Porém, o zinco presente na lama fina se encontra sob a forma de ZnO (óxido de zinco ou zincita) e ZnO.Fe₂O₃ (ferrita de zinco ou franklinita) (TRUNG *et al.*, 2011). Como a franklinita é refratária ao lixiviante alcalino, é preciso, portanto, converter essa fase em alguma espécie solúvel em soluções de NaOH. Caso isso não seja realizado, a eficiência do processo hidrometalúrgico será baixa, já que o teor de franklinita na lama fina de aciaria LD pode variar em torno de 50-70% de todo o zinco contido no resíduo (KELEBEK *et al.*, 2002).

Assim, face a essas limitações técnicas, rotas híbridas de tratamento apresentam-se como alternativas tecnicamente viáveis para a remoção do zinco presente na lama fina de aciaria LD. Estudo recente apresentado por CANTARINO *et al.* (2012) investigou o efeito das principais variáveis operacionais em tratamento que se baseia na digestão térmica da lama fina utilizando-se NaOH como fundente, em baixas temperaturas, da ordem de 200-500°C, seguida da lixiviação seletiva do zinco presente na lama fundida em solução de NaOH e, por fim, na lavagem da lama lixiviada para a remoção do NaOH residual. O método mostrou-se capaz de decompor a ferrita de zinco em espécies passíveis de serem lixiviadas em soluções alcalinas, com remoções de zinco superiores a 90%.

Apesar da viabilidade técnica apresentada por essa rota híbrida na remoção de zinco presente na lama fina de aciaria LD, não se avançou em relação às reações químicas envolvidas no processo de digestão alcalina da lama fina de aciaria LD e nem quanto aos mecanismos de controle da reação.

Nesse contexto, um estudo para inferir sobre as possíveis reações químicas envolvidas no processo e os parâmetros cinéticos tais como energia de ativação e constante de velocidade é essencial para conhecer e otimizar o processo, sendo esse o foco da presente Dissertação de Mestrado. Vale comentar que o desenvolvimento de um tratamento eficaz para a lama de aciaria LD pode contribuir para a diminuição do custo ambiental e operacional da produção de aço, uma vez que a incorporação do resíduo na própria cadeia produtiva pode resultar em menores consumos de matérias-primas e menor disposição de resíduos siderúrgicos em aterros industriais.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal da presente Dissertação de Mestrado é analisar a digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD utilizando-se NaOH como reagente, visando, pois, remover o zinco desse resíduo. Pretendeu-se identificar as reações químicas envolvidas no processo, bem como sua cinética de digestão alcalina.

Para atingir tal objetivo, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Caracterização da lama antes e após o tratamento térmico, de modo a identificar as possíveis fases existentes e inferir sobre a reação de digestão térmica da franklinita com NaOH;
- Avaliação dos principais parâmetros operacionais do processo de tratamento buscando as condições adequadas para a remoção de zinco contido na lama fina de aciaria LD; e
- Investigação da cinética de digestão térmica da franklinita na presença de NaOH.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Lama de Aciaria LD

A lama de aciaria LD é recolhida pelo sistema de captação dos gases gerados nos convertedores LD durante o refino primário do aço. As partículas que formam a lama são provenientes do ferro-gusa, sucata fundida e dos elementos de liga que são alimentados ao convertedor LD para a conversão do ferro em aço. A operação no convertedor LD é mostrada esquematicamente na Figura 3-1. A velocidade de sopro de oxigênio promove uma turbulência no interior do equipamento, lançando partículas sólidas que são arrastadas pela corrente gasosa e captadas por uma coifa (Figura 3-2). Os gases contendo tais partículas são direcionados ao sistema de limpeza de gases, onde o gás é “lavado” por lavadores do tipo Venturi (Figura 3-3) gerando, assim, a lama de aciaria LD.

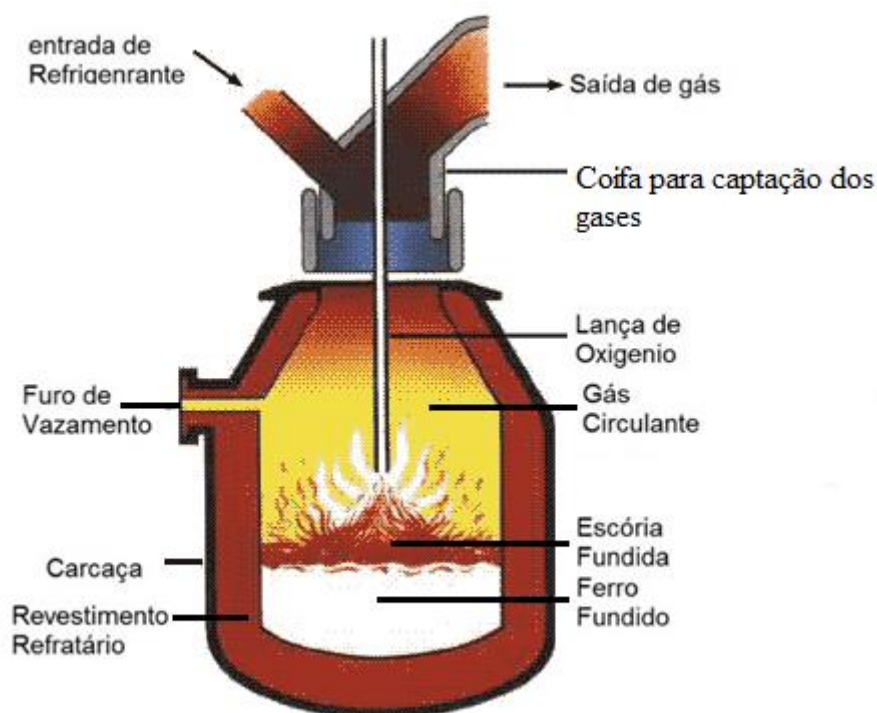


Figura 3-1: Desenho esquemático de um convertedor LD

Fonte: Site <http://resources.schoolscience.co.uk/> (Disponível em: <http://resources.schoolscience.co.uk/Corus/14-16/steel/images/BOSfurnace2_02.gif>), Acesso em dez/2013.



Figura 3-2: Coifa de captação dos gases de saída do convertedor LD

Fonte: Site: <http://www.sgjs.com/> (disponível em: <http://www.sgjs.com/ens/uploadfiles/gsyj/gyjx/20111228110243538.jpg>), Acesso em abr/2014.

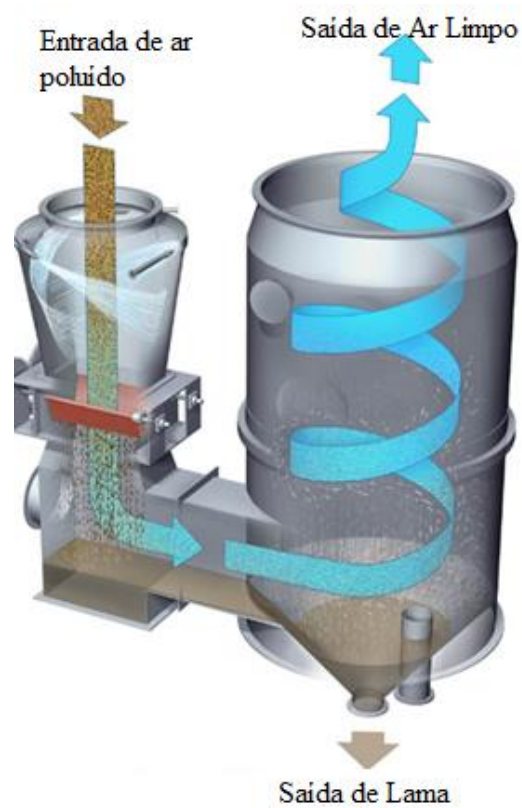


Figura 3-3: Desenho esquemático do lavador tipo Venturi

Fonte: Adaptado do site <http://www.jt-techart.com/> (Disponível em: <http://www.jt-techart.com/images-tech-art/025-Venturi-Scrubber-w.jpg>). Acessado em nov/2013

A lama de aciaria LD é separada em duas frações principais: a fração grossa e a fração fina. Segundo CANTARINO (2011), do processo de limpeza do gás, a fração fina é normalmente gerada a partir de uma centrífuga, e a fração grossa a partir dos classificadores parafuso. O tamanho médio de partícula da fração grossa é de 0,21mm, enquanto que o da fração fina é de 0,037mm. Ainda, tem-se que o zinco concentra-se preferencialmente na fração fina. Segundo análises de composição química elementar mostradas na Tabela III-1, a amostra de lama fina investigada apresentou teores de 4,37% de zinco e 50,65% de ferro, enquanto que a lama grossa apresentou somente 0,51% de zinco e 67,61% de ferro. Com isso, a reutilização da lama fina requer obrigatoriamente a remoção do zinco, sendo essa fração o alvo do presente estudo, enquanto que a lama grossa pode ser concentrada em ferro via separação magnética e reusada após aglomeração.

Tabela III - 1: Composição química elementar de uma amostra de 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

Fonte: CANTARINO (2011).

Para cada tonelada de aço bruto produzido são recolhidos, em média, de 15 a 25kg de lama fina de aciaria LD. Na unidade industrial da ArcelorMittal Monlevade, por exemplo, considerando-se os anos compreendidos entre 2007 a 2010, a geração específica de lama variou 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 (CANTARINO, 2011). Assim, considerando-se a produção nacional de aço em 2013 de 34,2 milhões de toneladas, foram geradas entre 390-650 mil toneladas de lama fina de aciaria LD; no mundo, cuja produção de aço bruto atingiu 1,6 bilhões de

toneladas, estima-se a geração de 16-30 milhões de toneladas de lama fina de aciaria LD (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2014a,b; INSTITUTO AÇO BRASIL, 2012).

A lama de aciaria (tanto a fina quanto a grossa) é classificada de acordo com a norma NBR 10004:2004 como resíduo classe II-A, não perigoso e não inerte, o que implica em condições especiais de descarte em aterros de modo a evitar que propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água afetem negativamente o meio ambiente, o que eleva o custo de sua disposição. Com o contínuo aumento no rigor da regulação ambiental, o valor das multas relativas ao descarte inapropriado desse resíduo tem se tornado cada vez mais elevado, sendo necessário buscar formas de reciclá-lo ou reutilizá-lo (SINGH & RAJU, 2011).

Além da presença de ferro e zinco, a lama de aciaria LD possui em sua composição sódio, cálcio, cromo, potássio, carbono, chumbo, magnésio, entre outros, como mostrado na Tabela III-1. Já as espécies mineralógicas encontradas, em geral, incluem wustita, hematita, franklinita, zincita, fluorita, calcita, etc (vide Tabela III-2).

Tabela III - 2: Identificação de fases presentes na lama de aciaria LD por Difração de Raios-X

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

ND: não detectado

Fonte: CANTARINO (2011)

Como o resíduo apresenta uma quantidade relativamente elevada de ferro (entre 50-70%), conseqüentemente se torna atrativo a sua utilização como matéria-prima para a produção de aço. A fração grossa (partículas com diâmetro > 37µm) pode ser reutilizada na fabricação de sinter ou briquetes por apresentar concentrações baixas de zinco (em torno

de 0,5%). Já a fração fina, por apresentar elevados teores de zinco (em torno de 1 a 5%) não pode ser diretamente reutilizada.

Na prática industrial, para se utilizar a lama de aciaria LD como matéria-prima para a produção de sinter ou diretamente no alto-forno para a produção de gusa, a quantidade de zinco deve ser mínima (MA *et al.*, 2012; HAVLIK *et al.*, 2005; YOUCAI & STANFORTH, 2000a; XIA & PICKLES, 1999). O zinco, quando entra em contato com a parede refratária do alto-forno, impregna e gera uma crosta conhecida no jargão operacional por “cascão” (Figura 3-4), que ocasiona diversos problemas operacionais para o forno: desgaste do refratário, diminuição do espaço útil do reator, aumento no consumo de coque, entre outros. De acordo com MA *et al.* (2012), a concentração de zinco na lama deve ser inferior a 0,5%.



Figura 3-4: Cascão metálico incrustado no interior do Forno Waelz, unidade da Votorantim Metais, Juiz de Fora – MG, meramente para demonstrar a diminuição do volume do reator e os malefícios desta formação.

Fonte: Site DMAQ (disponível em: <http://www.dhamq.com.br/files/obras/obra_id_64/Votorantim_4.jpg>), Acessado em dez/2013.

Atualmente, diversas pesquisas visam evitar o descarte da lama de aciaria LD, devido aos problemas ambientais e gastos com a disposição adequada (VIEIRA *et al.*, 2007). Dentre as alternativas propostas, citam-se:

- Fabricação de pelotas queimadas de minério de ferro com adição de pequenas quantidades de lama fina de aciaria LD. MENDES (2009) verificou que as pelotas produzidas com adição de até 2% de lama fina possuíam qualidade similar às pelotas queimadas de minério de ferro tradicionais. Porém, no estudo em questão, não foi avaliado o problema ocasionado pelo zinco presente na lama fina.
- Utilização no próprio convertedor LD como refrigerante, substituindo parte da sucata. Para tal é necessário a remoção da umidade, que varia em torno de 15% em massa na fração grossa e 30% em massa na fração fina (CANTARINO, 2011), e sua aglomeração em forma de briquetes, tornando o processo custoso (SINGH & RAJU, 2011).
- Incorporação da fração fina em cerâmicas vermelhas para a fabricação de tijolos e telhas, porém estudos realizados por VIEIRA *et al.* (2007) indicaram que a adição de 5 a 20% de lama diminuiu a resistência das cerâmicas e, por conseguinte, a qualidade final do produto.
- Utilização da lama grossa como substituto da areia ou agregado graúdo em concretos e cimentos, embora alterações significativas nas propriedades do material tenham sido reportadas (AMORIM, 2000).
- Utilização da fração grossa na sinterização ou pelletização, sendo necessária atenção especial ao tamanho de partícula.

De uma maneira geral, percebe-se, através das alternativas atuais de reaproveitamento da lama de aciaria LD, que sua adição à fabricação de cerâmicas e concretos pode prejudicar a qualidade do material final a partir de um dado limite, e que o seu reaproveitamento direto no processo de fabricação de aço, em forma de sinter, pelotas ou briquetes, é dependente da remoção do zinco presente no resíduo.

3.2. Ferrita de zinco ou franklinita

Sob o aspecto cristalográfico, as ferritas são óxidos metálicos normalmente magnéticos contendo átomos de ferro (III) e que apresentam estrutura química molecular de um espinélio. Em geral, a fórmula química das ferritas é dada pela equação 3.1:



em que M é um metal divalente (Fe, Mg, Mn, Ni, ou Zn), sendo que os quatro átomos de oxigênio estão associados aos cátions M e Fe.

A estrutura cristalina típica de um espinélio é formada por um empacotamento cúbico de faces centradas dos átomos de oxigênio, de tal forma que os íons metálicos ocupam os interstícios entre esses átomos (CARDOSO, 2011), como mostrada esquematicamente na Figura 3-5:

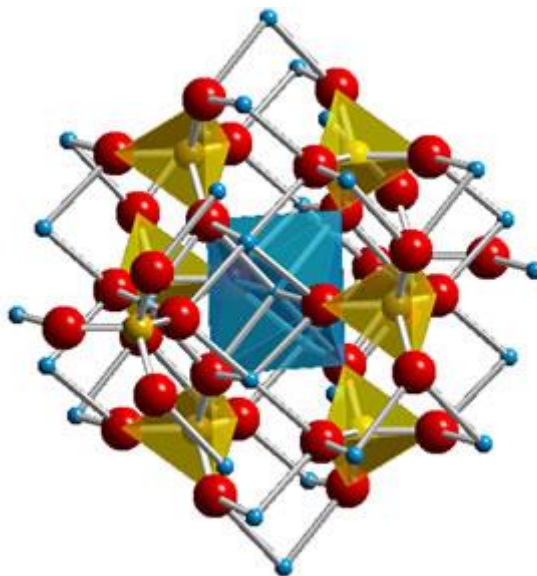


Figura 3-5: Estrutura típica de um espinélio normal contendo ferro (esferas azuis), oxigênio (esferas vermelhas) e metais divalentes (esferas amarelas)

Fonte: site <http://www.e-agps.info/> (em: <<http://www.e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>>) acessado em mai/2014.

A franklinita ($ZnFe_2O_4$), também conhecida como ferrita de zinco, é um espinélio normal antiferromagnético, podendo possuir características ferromagnéticas quando no estado

nanoestruturado (STEWART *et al.*, 2007). Os átomos de ferro da ferrita de zinco ocupam posições octaédicas, enquanto os átomos de zinco ocupam posições tetraédricas.

A ferrita de zinco contida na lama de aciaria é formada durante o processo de conversão do gusa em aço, principalmente pelo contato entre zinco e ferro em altas temperaturas, entre 600 e 900°C (XIA & PICKLES, 1997; ELGERMA *et al.*, 1992; PIOTROWSKI *et al.*, 2007), e em ambiente altamente oxidante, condições ideais em fornos como os convertedores LD ou BOF (*Basic Oxygen Furnace*), e os fornos elétricos de usinas siderúrgicas (DUTRA *et al.*, 2005; YOUCAI & STANFORTH, 2000b).

Termodinamicamente, a ferrita de zinco é solúvel em soluções ácidas, mas apresenta solubilidade limitada em meios alcalinos, conforme se observa no diagrama Eh-pH mostrado na

Figura 3-6.

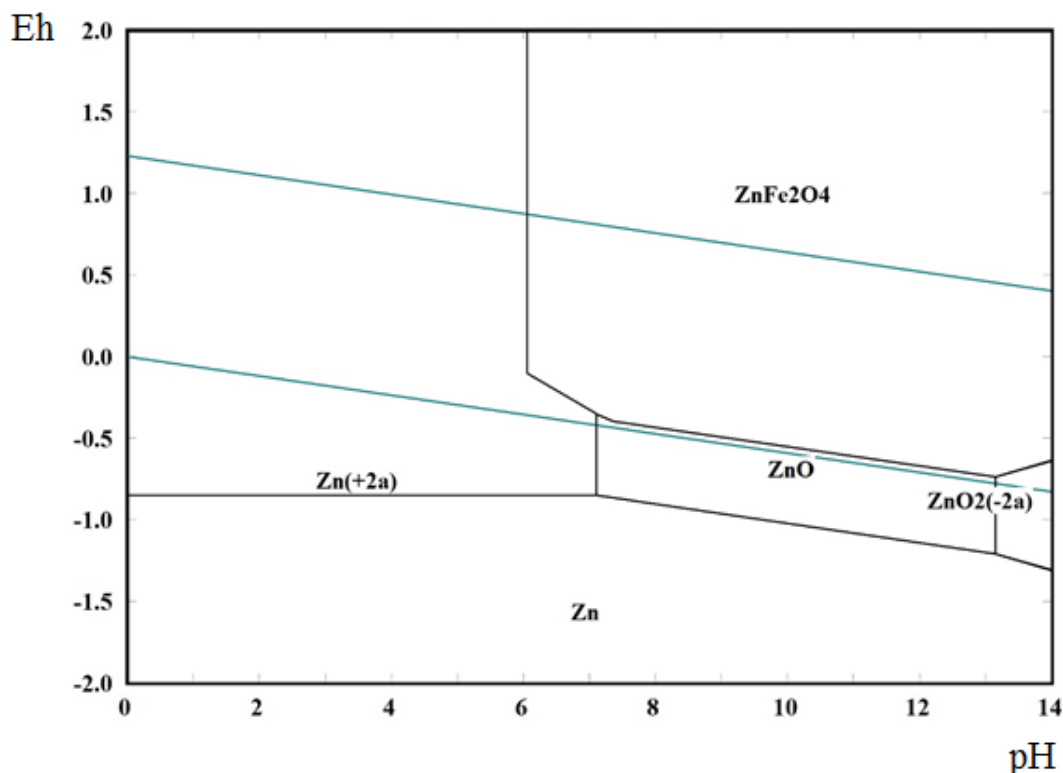


Figura 3-6: Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-Fe (software HSC Chemistry 5.1, T = 25°C, [Zn] = 0,001 molal).

3.3. Remoção de zinco da lama fina de aciaria LD

3.3.1. Tratamento Pirometalúrgico

Métodos pirometalúrgicos podem ser utilizados para remover o zinco presente na lama fina de aciaria. Estes, normalmente, apresentam uma redução da franklinita próxima de 100% e seletividade frente ao zinco também próxima de 100% (PICKLES, 2007).

O maior empecilho para se aplicar esses métodos é o custo, devido principalmente ao consumo de energia e a necessidade de equipamentos especiais para trabalhar em altas temperaturas (MA *et al.*, 2012; PICKLES, 2007).

Em geral, o tratamento pirometalúrgico para a separação de zinco consiste em reduzir as espécies presentes de zinco para a sua forma metálica e, assim, volatilizar o metal. Como a temperatura de ebulição do zinco é significativamente menor que a do ferro, como pode ser visto na **Error! Reference source not found.**, é possível realizar o processo de forma seletiva. Entre os métodos possíveis, destaca-se a redução carbotérmica.

Tabela III - 3: Temperatura de fusão e ebulição do zinco e do ferro puros (p = 1 atm).

	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de ebulição (°C)
Zinco	419,5	906
Ferro	1538	2861

Fonte: Banco de dados do HSC 5.1.

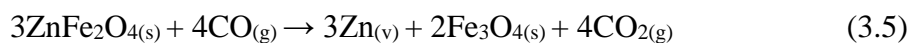
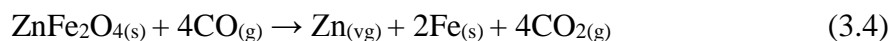
Segundo MACIEL (2010), a redução carbotérmica, em geral, é um processo baseado na redução de um óxido metálico pela presença de monóxido de carbono a altas temperaturas, gerando, assim, o metal de interesse, anteriormente ligado ao óxido. Por se tratar de um processo secular muito difundido na indústria metalúrgica, esse método pode ser utilizado na fabricação de óxido de zinco, através da geração de zinco na fase vapor e sua posterior oxidação a ZnO. A reação geral de uma redução carbotérmica é vista na equação 3.2 (MACHADO, 2004):



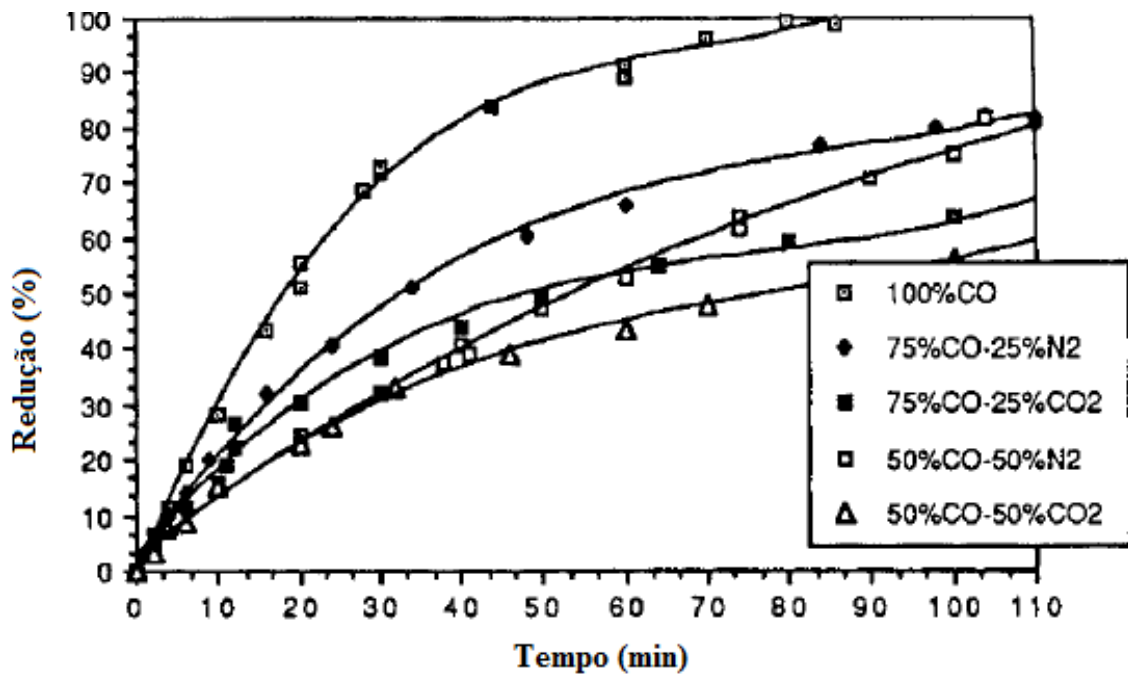
em que MeO é um óxido metálico e Me um metal.

Tal processo carbotérmico do ZnO pelo carbono pode ser otimizado através do aumento da temperatura, da razão molar ZnO/CO ou ZnFe₂O₄/CO, pela redução do tamanho das partículas reagentes, aumentando, assim, a superfície de reação (MACIEL, 2010).

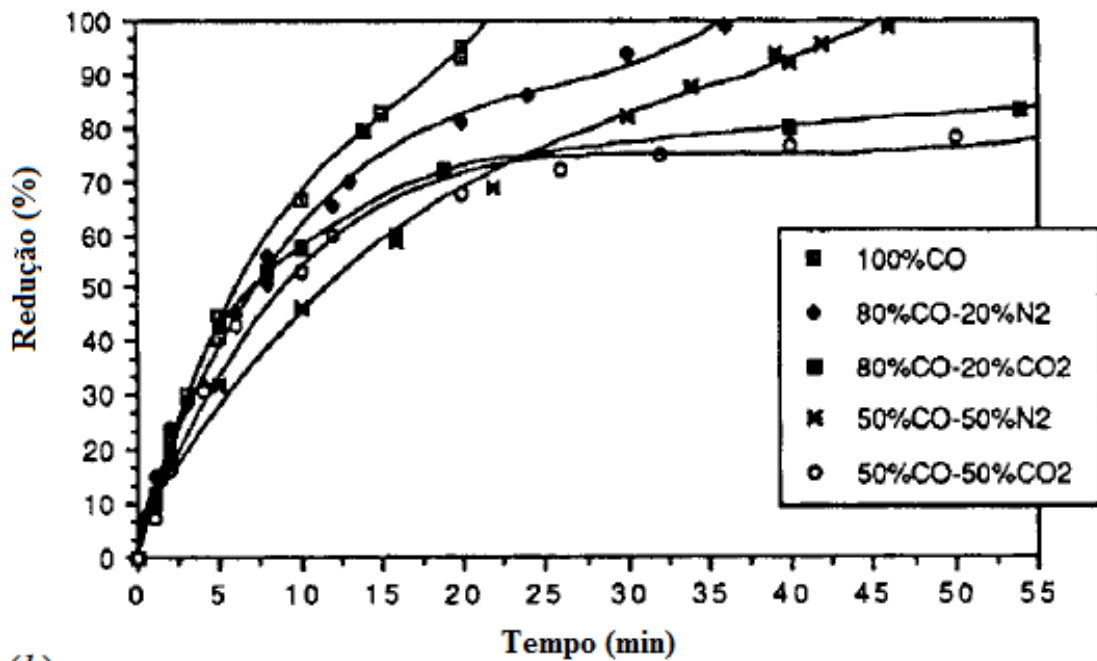
TONG (2001) utilizou o método de redução carbotérmica para decompor a franklinita pura em ferro metálico, wustita e magnetita, empregando atmosferas de CO-CO₂ e CO-N₂ em diferentes proporções, nas temperaturas de 900°C e 1100°C. Os resultados obtidos encontram-se mostrados na Figura 3-7. Observa-se que zinco pode ser totalmente reduzido e seletivamente removido frente ao ferro para a fase gasosa, conforme as equações 3.3 a 3.5:



A eficiência de redução da franklinita mostrou-se dependente da temperatura e do ambiente gasoso empregado. De fato, quanto maior a temperatura, mais rápida é a redução da franklinita, sendo a eficiência afetada negativamente pela presença de CO₂ e de N₂ na corrente gasosa.



(a)



(b)

Figura 3-7: Redução da ferrita de zinco pura com atmosferas de CO-CO₂ e CO-N₂, em diferentes níveis de temperatura: (a) 900°C, e (b) 1100°C.

Fonte: Adaptado de TONG (2002)

TONG (2002) avaliou também o efeito deletério da presença de algumas impurezas como MnO, CaO, MgO e Al₂O₃ na redução da franklinita pelo método de redução carbotérmica, formando, assim, uma solução sólida (vide Figura 3.8).

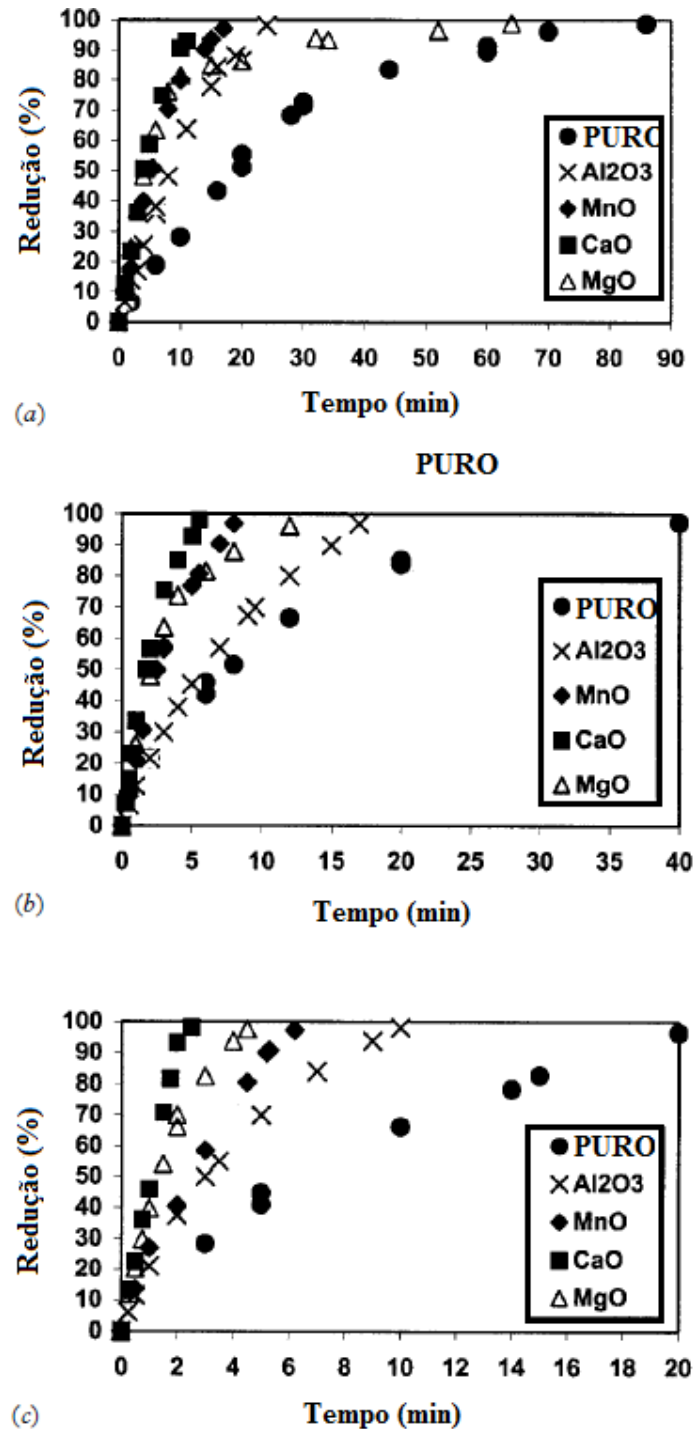


Figura 3-8: Redução de ferrita de zinco (pura e com adição de 1% em massa de Al₂O₃, MnO, CaO e MgO), em atmosfera de 100% CO nas temperaturas (a) 900°C, (b) 1000°C, e (c) 1100°C.

Fonte: Adaptado de TONG (2002)

Apesar dos resultados promissores, o autor não considerou os custos operacionais de trabalhar nessas faixas de temperaturas, entre 900 a 1100°C.

3.3.2. *Tratamento Hidrometalúrgico*

Para proceder a remoção do zinco presente na lama de aciaria LD mediante tratamento hidrometalúrgico é preciso submeter inicialmente o resíduo ao processo de lixiviação, que consiste na solubilização seletiva de espécies metálicas de interesse empregando-se um meio aquoso adequado. Considerando-se a composição elementar da lama, mostrada na Tabela III-1, observa-se que a lixiviação preferencial do zinco frente ao ferro pode resultar em maior benefício econômico.

O zinco, devido ao seu caráter anfótero, é lixiviável tanto em pH ácido quanto em pH alcalino, como pode ser observado no diagrama Eh-pH mostrado na Figura 3-9. A lixiviação ácida é eficiente para a remoção da maioria das espécies de zinco, mas, como pode ser visto no diagrama Eh-pH para o sistema Fe-H₂O, mostrado na Figura 3-10, o ferro presente na lama também se solubilizaria, o que é indesejado por requerer maior consumo de ácido (agente lixiviante) e a necessidade de uma etapa posterior para a separação Fe-Zn. Como o ferro é praticamente insolúvel em soluções alcalinas, uma alternativa seria a realização de uma lixiviação seletiva em pH elevado. Porém, como parte do zinco presente na lama está sob a forma de ferrita de zinco, espécie refratária frente a soluções alcalinas como mostrado anteriormente (Figura 3.5), tal alternativa pode apresentar baixa eficiência e, assim, inviabilizar o processo (CANTARINO *et al.*, 2012). Assim, para torná-lo viável, é necessário converter a franklinita em uma espécie solúvel no meio lixiviante alcalino.

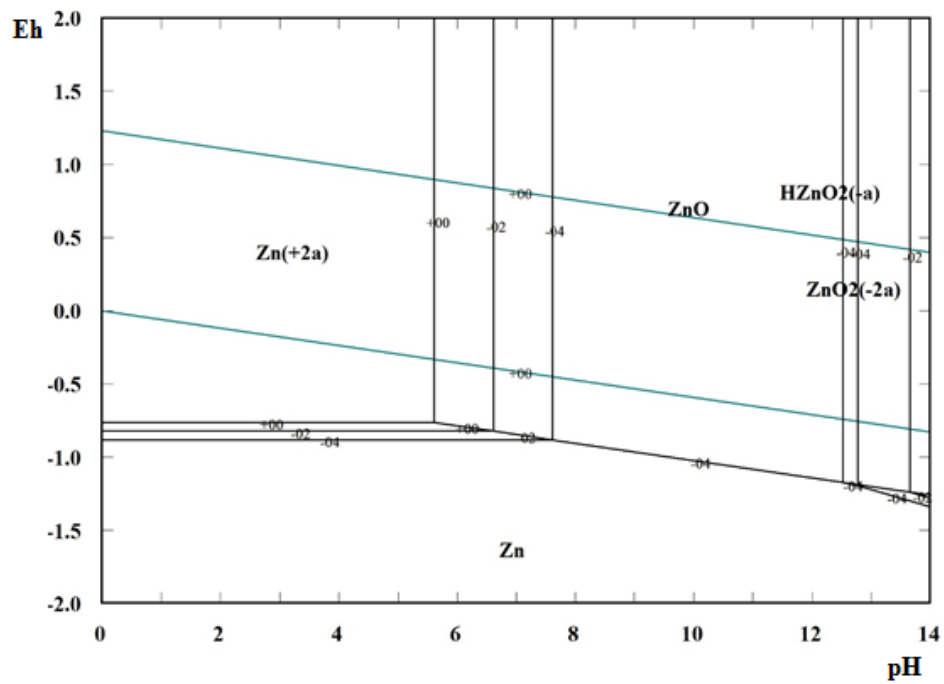


Figura 3-9: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o sistema Zn-H₂O (T = 25°C, [Zn] = 1; 0,01 e 0,0001M).

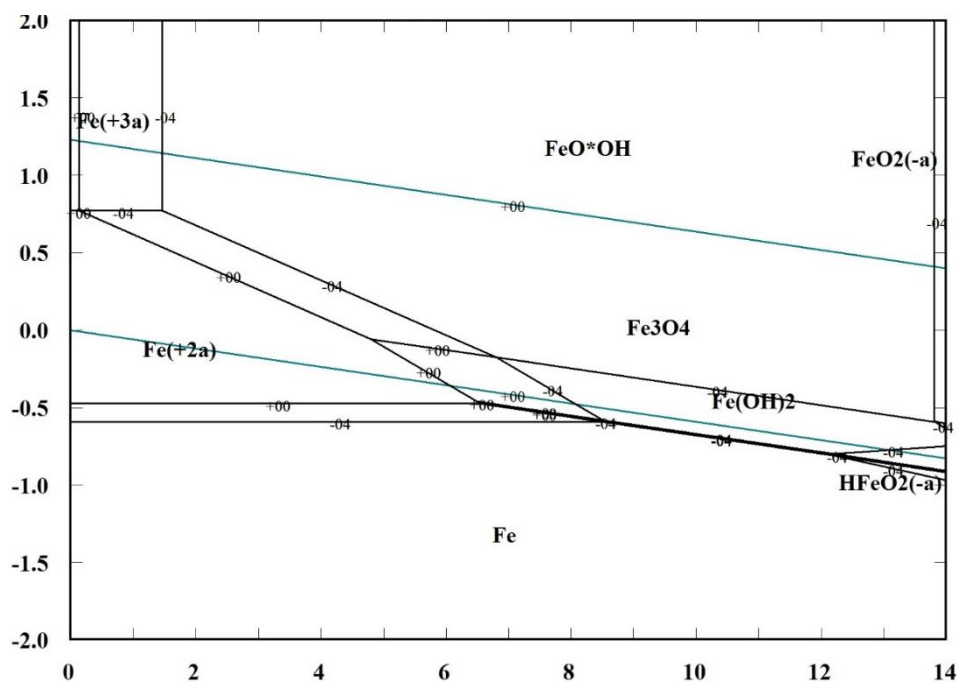


Figura 3-10: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para o sistema Fe-H₂O (T = 25°C, [Fe] = 1 e 0,0001M).

DUTRA *et al.* (2005) realizaram experimentos visando remover seletivamente o zinco frente ao ferro contido em resíduos de fornos elétricos a arco, conhecidos como pós de aciaria elétrica. O resíduo utilizado nos experimentos apresentava 37,08% de ferro e 12,20% de zinco. Os testes foram realizados utilizando-se uma solução lixiviante de NaOH 6M, à qual foi mantida sob agitação constante por 4h em um autoclave, a fim de atingir temperaturas de 120, 150 e 200°C (as pressões atingidas na autoclave foram da ordem de 2,0; 2,8 15,8atm, respectivamente) e relação sólido/líquido igual a 1:10g/mL.

Observa-se pela

Figura 3-11 que a remoção de zinco não ultrapassou o patamar de 55%. Segundo os autores, isso se deveu à presença de franklinita que, como informado anteriormente, é estável em pH's alcalinos. Dessa maneira, pode-se inferir que o teor de franklinita presente nesse resíduo atinge patamares próximos a 50%. DUTRA *et al.* (2005) demonstraram a presença de franklinita através de análises via DRX,

Figura 3-12, a qual mostra a franklinita remanescente no resíduo após a lixiviação a 120°C. Vale ressaltar que os picos correspondentes à franklinita são muito próximos (*overlapped*) aos picos correspondentes aos da magnetita, sendo assim, o método DRX não garante que a espécie não lixiviada é totalmente franklinita ou magnetita, ou mesmo que haja uma mistura entre essas.

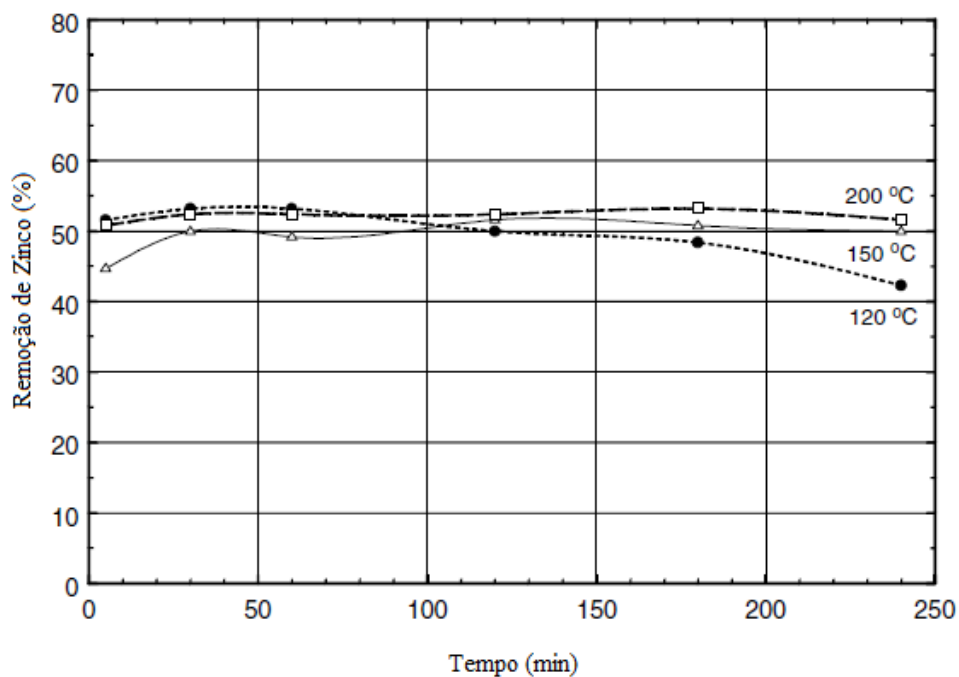


Figura 3-11: Efeito da temperatura na lixiviação do zinco presente em pó de aciaria elétrica com solução NaOH 6M.

Fonte: Adaptado de DUTRA *et al.* (2005)

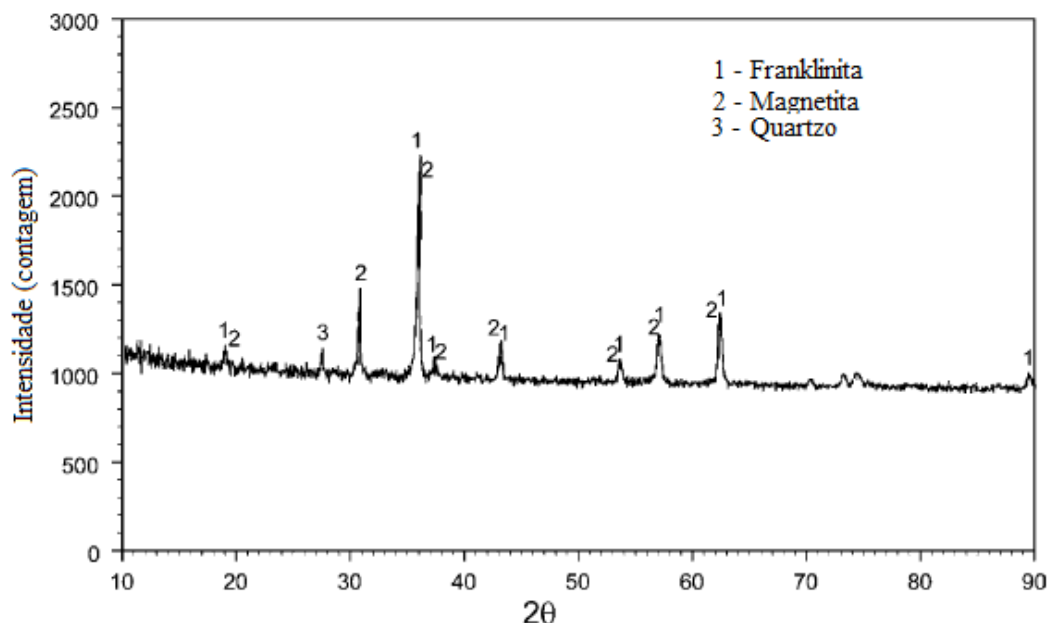


Figura 3-12: Difração de raios X do resíduo sólido da lixiviação de zinco presente em pó de aciaria elétrica com solução NaOH 6M e 120°C.

Fonte: Adaptado de DUTRA *et al.* (2005)

YOUCAI & STANFORTH (2000b) avaliaram o comportamento da franklinita sintetizada em laboratório (99% de pureza). Como pode ser visto na Tabela III-4, mesmo em condições severas de lixiviação alcalina (relação sólido/líquido = 1:10, [NaOH] = 5M e tempo de lixiviação = 24h), a remoção de franklinita foi menor que 1% (0,66%). O resultado que mostra a cinética de remoção da franklinita em lixiviações alcalinas é lenta, ressaltando, principalmente a refratariedade da espécie em tais condições, corroborando DUTRA *et al.* (2005) e CANTARINO *et al.* (2012).

Tabela III - 4: Extração de zinco de franklinita sintetizada em laboratório (pureza 99%, relação sólido/líquido = 1:10 e [NaOH] = 5M).

	Tempo de Lixiviação (h)					
	2	4	6	8	11	24
Extração de Zinco (%)	0.076	0.049	0.13	0.12	0.22	0.66

Fonte: Adaptado de YOUCAI & STANFORTH (2000b)

TRUNG *et al.* (2011) realizaram experimentos de lixiviação ácida com solução de H_2SO_4 para remover o zinco presente na lama fina de aciaria LD. O resíduo em questão apresentava 47,7% de ferro e 2,74% de zinco. Verificou-se, como mostrado na Figura 3.13, que maiores lixiviações tanto zinco quanto ferro foram obtidas com o aumento na concentração de H_2SO_4 , atingindo-se aproximadamente 70% de lixiviação para ambos os metais quando se utilizou H_2SO_4 1M, nas condições estudadas. Com isso, demonstra-se a baixa seletividade do meio ácido no tratamento de resíduos siderúrgicos contendo zinco e ferro. Vale ressaltar que a velocidade de reação na lixiviação com ácido sulfúrico é bastante rápida, tendo estabilizado em 15min de reação nas condições estudadas pelos autores, como pode ser visto na Figura 3-14.

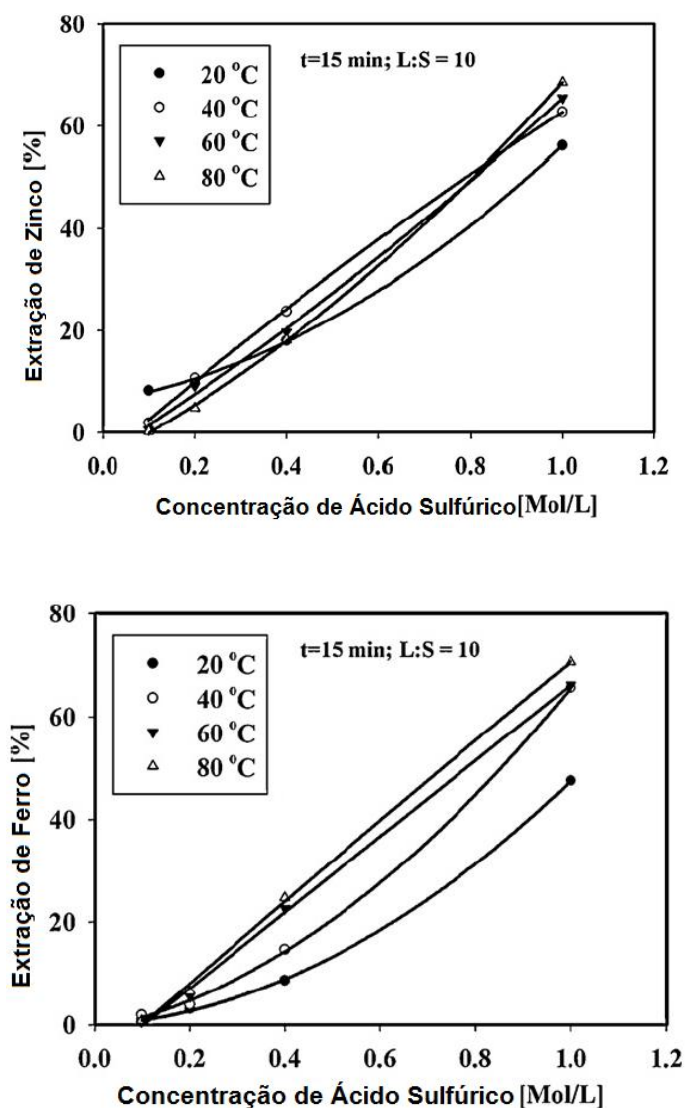


Figura 3-13: Lixiviação de zinco e ferro presente na lama fina de aciaria LD com H_2SO_4 ($t = 15$ min, relação sólido/líquido = 10g/mL).

Fonte: Adaptado de TRUNG *et al.* (2011).

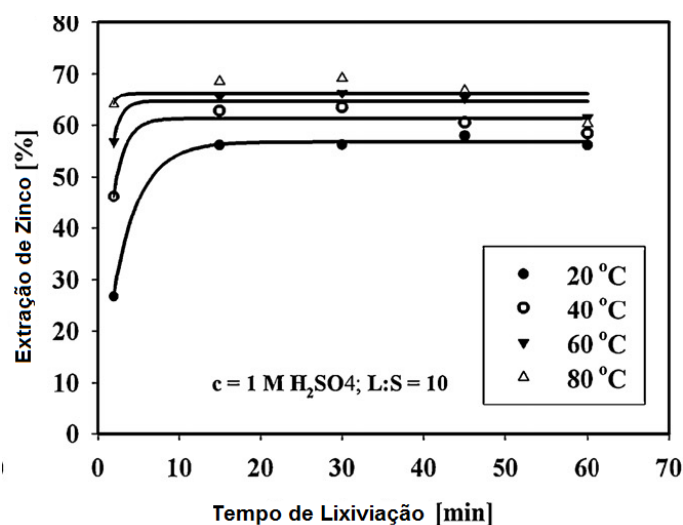


Figura 3-14: Cinética de dissolução da ferrita de zinco com H_2SO_4 em função da temperatura.

Fonte: Adaptado de TRUNG *et al.* (2011).

HAVLICK *et al.* (2005) avaliaram a cinética de lixiviação utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante, em diferentes níveis de temperatura, na tentativa de encontrar condições operacionais às quais se pudesse obter seletividade entre Zn-Fe a partir de resíduos siderúrgicos. Os testes foram realizados empregando-se pó de aciaria elétrica, contendo 27,8% de Zn e 20,9% de Fe. Os resultados encontram-se mostrados na Figura 3.15, de onde se observa que alguma seletividade Zn-Fe é possível ao se empregar condições lixiviantes pouco agressivas. De fato, para solução 0,4M de H_2SO_4 , cerca de 40% de zinco e 2% do ferro foram lixiviados ao se empregar baixa relação líquido-sólido (a/p), em torno de 0,4mL/g. O efeito da temperatura mostrou-se insignificante na faixa investigada. Quanto ao tempo, observa-se uma lixiviação de ferro praticamente constante, demonstrando uma cinética de reação rápida, que corrobora com o estudo realizado por TRUNG *et al.* (2011), embora a lixiviação de zinco apresente leve aumento mesmo após atingidos 60 minutos de reação.

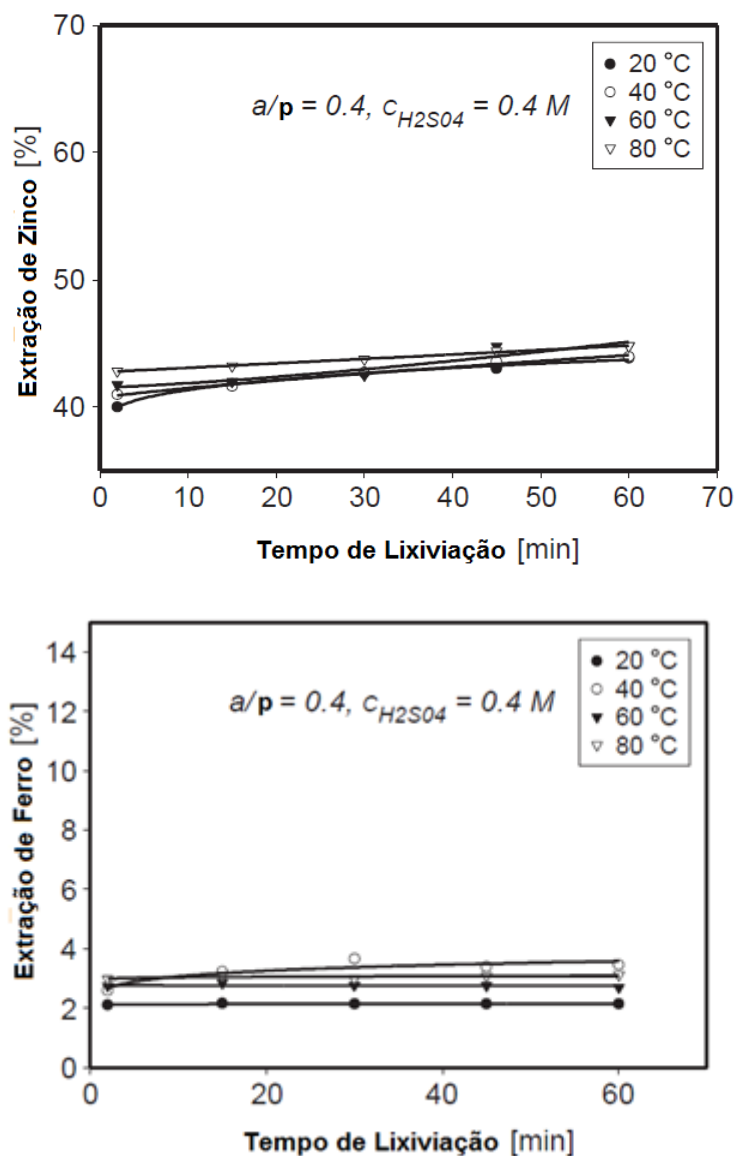


Figura 3-15: Efeito da temperatura na cinética de lixiviação de zinco e ferro presente no pó de aciaria elétrica utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante ($[H_2SO_4] = 0,4 \text{ mol/L}$, relação líquido/sólido = $0,4 \text{ ml/g}$).

Fonte: Adaptado de HAVLICK *et al.* (2005).

LECLERC *et al.* (2003) avaliaram a lixiviação na presença de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ para remover o zinco contido em pó de aciaria elétrica. No resíduo estudado havia cerca de 17 a 38,6% de ferro, de 16 a 56% de zinco, sendo que cerca de 50% do zinco presente estava sob a forma de franklinita. O método é baseado na troca iônica O^{2-}/Cl^- e apresentou potencial para remover seletivamente o zinco frente ao ferro, como mostram os resultados na **Error! Reference source not found.**

Tabela III - 5: Análise elementar e mineralógica de três tipos de amostras de pó de forno elétrico a arco, submetidas ao tratamento de lixiviação por 8h, a 150°C e relação molar FeCl₃.6H₂O/ZnFe₂O₄ igual a 10.

	Amostra A		Amostra B		Amostra C	
	Amostra Inicial	Depois do Tratamento com FeCl ₃ .6H ₂ O	Amostra Inicial	Depois do Tratamento com FeCl ₃ .6H ₂ O	Amostra Inicial	Depois do Tratamento com FeCl ₃ .6H ₂ O
Zinco (%)	16	0.03	7.4	0.17	56	2
Ferro (%)	30	42	38.6	52	17	52.3
Análise via DRX	ZnFe ₂ O ₄	αFe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄ , ZnO, Zn ₂ SiO ₄	αFe ₂ O ₃ , CaSiO ₃ , Zn ₂ SiO ₄	ZnFe ₂ O ₄ , Zn ₂ SiO ₄ , CaSiO ₃	αFe ₂ O ₃ , Zn ₂ SiO ₄

Fonte: Adaptado de LECLERC *et al.* (2003)

3.3.3. Tratamento Híbrido (Pirometalúrgico + Hidrometalúrgico)

Uma forma de diminuir o custo energético associado ao processo pirometalúrgico e de contornar a limitação de refratariedade na lixiviação alcalina da ferrita de zinco presente na lama de aciaria LD consiste na adoção de um tratamento híbrido. Dessa maneira, a lama é submetida a um processo de digestão térmica a fim de converter a ferrita de zinco em espécies de zinco solúveis em soluções alcalinas. Com isso, pode-se obter uma separação seletiva entre zinco e ferro, mantendo esse último metal na fase sólida para subsequente reuso no processo siderúrgico.

A solubilização da ferrita de zinco pode ser realizada através de uma digestão alcalina na presença de hidróxido de sódio (NaOH) em temperaturas entre 200 e 500°C. Em temperaturas mais altas ocorre a formação de ferrita de zinco, diminuindo, pois, a eficiência do processo. Este comportamento foi observado por CANTARINO *et al.* (2012) utilizando uma rota híbrida aplicada ao tratamento da lama fina de aciaria LD. Como pode ser visto na Figura 3-16, acima de aproximadamente 450°C há a diminuição na extração de zinco, o que pode ser uma evidência da formação de espécies de zinco não lixiviáveis em pH's alcalinos. Após a etapa de digestão, a espécie de zinco formada pode, então, ser lixiviada em soluções alcalinas e, assim, ser removida do resíduo. O método mostrou-se seletivo ao zinco, com perda insignificante de ferro, de, no máximo, 0,1% em massa.

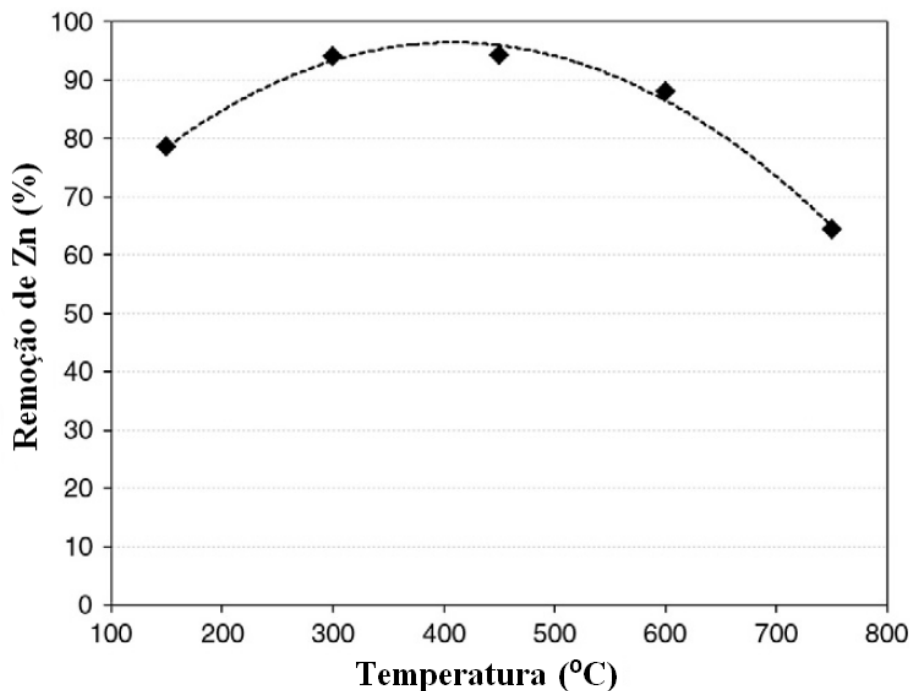
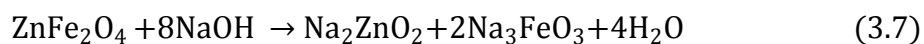
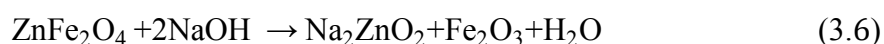


Figura 3-16: Efeito da temperatura de digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD ([Zn]_{inicial} = 4,37%, t = 3h, relação NaOH/lama = 0,75g/g)

Fonte: Adaptado de CANTARINO *et al.* (2012)

XIA & PICKLES (1999) e YOUCAI & STANFORTH (2000a) sugeriram que a digestão térmica da franklinita com NaOH obedeceriam, respectivamente, as seguintes reações químicas:



Os autores não realizaram análises químicas posteriores ao tratamento de digestão alcalina da franklinita para identificar as espécies consumidas e/ou formadas, baseando-se unicamente nas relações molares de consumo de NaOH e de remoção de franklinita. Com isso, não há comprovação de que tais equações realmente ocorram durante o processo. De qualquer forma, ambas evidenciam um elevado consumo molar de NaOH para decompor cada mol de franklinita. Este resultado corrobora o comportamento experimental observado por CANTARINO *et al.* (2012) mostrado na Figura 3.17, que

indica a necessidade de quantidades significativas de NaOH para promover a concentração do resíduo em termos de ferro.

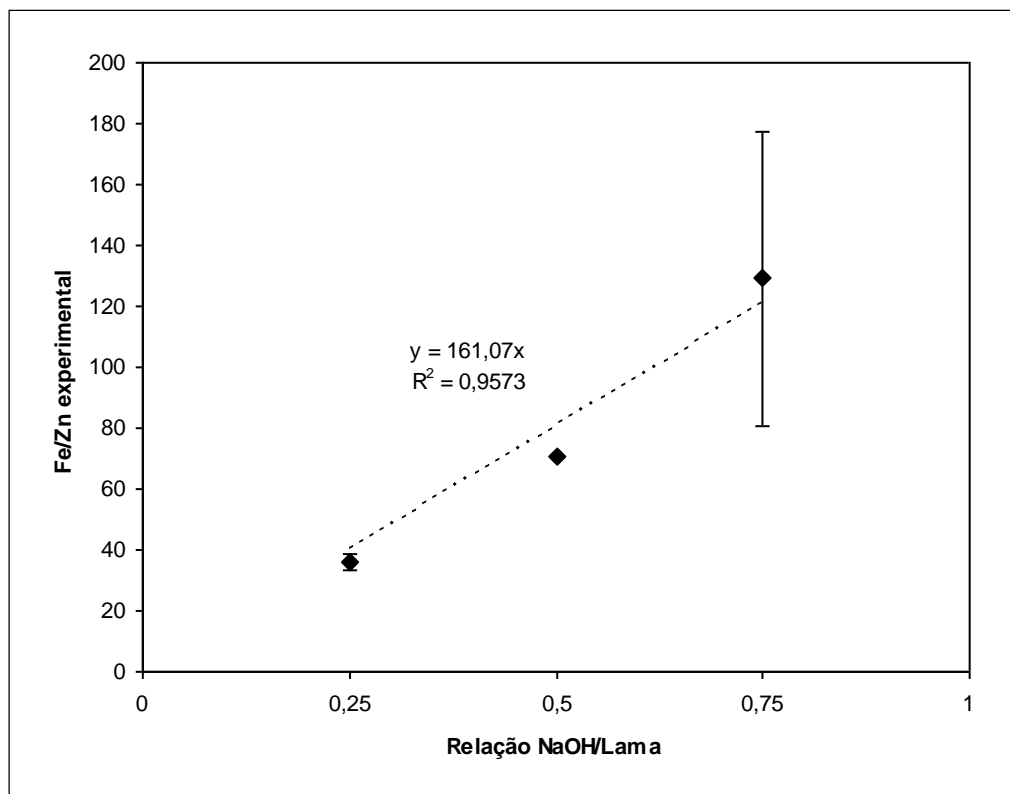


Figura 3-17: Efeito da relação NaOH/lama na digestão da franklinita presente na lama fina de aciaria LD ($[\text{Fe}/\text{Zn}]_{\text{inicial}} = 11,6$; $T = 450^{\circ}\text{C}$; $t = 3 \text{ h}$)

Fonte: Adaptado de CANTARINO *et al.* (2012)

YOUCAI & STANFORTH (2000a) realizaram testes semelhantes ao citados acima porém utilizando pó de aciaria elétrica, contendo 24,80% de Zn e 32,00% de ferro (vide composição elementar na **Error! Reference source not found.**).

Tabela III - 6: Composição elementar de um pó de aciaria elétrica.

	Tempo de Lixiviação (h)					
	2	4	6	8	11	24
Extração de Zinco (%)	0,076	0,049	0,13	0,12	0,22	0,66

Fonte: Adaptado de YOUCAI & STANFORTH (2000a)

Os autores obtiveram extração de zinco acima de 96%, como observado na Figura 3-18. Em condições mais severas (relação líquido/sólido = 3,6, $t = 48\text{h}$, $[\text{NaOH}] = 5\text{M}$), porém sem a realização da etapa de digestão térmica na presença de NaOH, obteve-se uma recuperação de zinco em torno de 36%. Evidencia-se, assim, que a digestão da franklinita é de fundamental importância na eficiência do tratamento híbrido para a remoção do zinco de resíduos siderúrgicos.

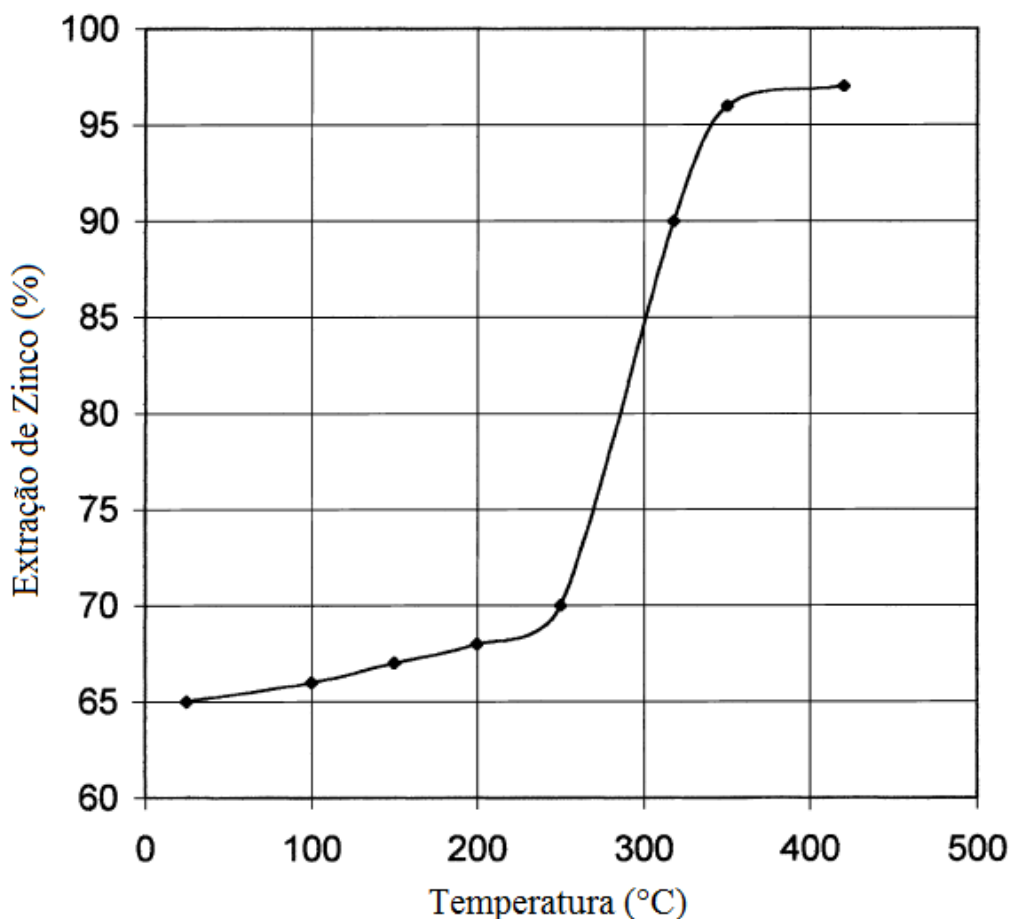


Figura 3-18: Efeito da temperatura na remoção de zinco (relação NaOH:pó = 1,1:1g/g, tempo de digestão = 1h; tempo de lixiviação = 24h; $[\text{NaOH}] = 5\text{M}$; relação líquido:sólido = 3,6).

Fonte: Adaptado de YOUCAI & STANFORTH (2000a)

Vale ressaltar que YOUCAI & STANFORTH (2000a) encontraram um aumento considerável na extração de zinco entre 250 e 350°C, Figura 3-14. Os autores atribuíram este aumento ao ponto de fusão do NaOH, 318°C, alcançando assim uma maior área de contato entre os reagentes, gerando controvérsias devido ao aumento da extração de zinco ocorrer antes do ponto indicado anteriormente. É importante notar que os mesmos autores, pouco tempo depois (YOUCAI & STANFORTH, 2000b), utilizando apenas

ferrita de zinco sintética (99% de pureza) necessitou de uma relação NaOH/Ferrita igual a 2g/g para atingir resultado de remoção de franklinita semelhante ao trabalho anterior (90,21%).

3.4. Cinética Química

O estudo das velocidades das reações permite compreender os mecanismos de controle de um processo reacional e desmembrá-lo em suas etapas elementares. A velocidade de uma reação depende de fatores como temperatura, pressão, concentração dos reagentes, área superficial, agitação, reações nas interfaces, etc. Conhecendo os mecanismos de controle e escolhendo as condições apropriadas, pode-se otimizar o processo que depende dessas reações.

A cinética química é dividida em cinética de reações homogêneas, as quais ocorrem em uma mesma fase, e cinética de reações heterogêneas, que ocorrem em fases diferentes. Os processos metalúrgicos em geral envolvem reações heterogêneas, como a produção de ferro gusa em altos fornos (VILLEGAS, 2011). Pode-se também classificar a cinética química em cinética de reações elementares e cinética de reações complexas.

As reações elementares são aquelas que ocorrem em uma única etapa. Nesse caso, a estequiometria da reação fornece um bom modelo para a velocidade de reação. Por exemplo, para a reação elementar:



tem-se a seguinte lei de velocidade:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (3.8b)$$

em que v é a velocidade de reação, k é a constante cinética, $[A]$ refere-se à concentração do reagente A, $[B]$ à concentração do reagente B, a e b representam os coeficientes estequiométricos dos reagentes A e B, respectivamente.

As reações complexas são aquelas que ocorrem em mais de uma etapa, podendo ser caracterizadas por uma sequência de reações elementares ou de fatores não inerentes a reação química em si, como transferência de calor ou processos difusionais. Nesse caso, a estequiometria da reação global não oferece um bom modelo para a lei de velocidade,

a qual deve ser determinada experimentalmente, ou deduzida a partir das suas reações elementares. Por exemplo, a lei de velocidade de formação de hidreto de bromo a partir de hidrogênio e bromo não pode ser prevista utilizando a estequiometria de sua reação global, sendo dada por (ATKINS & PAULA, 2002a):



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad (3.10)$$

3.4.1. Velocidade de reação e temperatura

A velocidade de reação, em geral, varia com a temperatura. Essa variação influencia diretamente no valor da constante cinética, de acordo com a seguinte expressão:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) \quad (3.11)$$

em que E_a é a energia de ativação, T a temperatura e R a constante universal dos gases ideais. A energia de ativação, na maioria dos casos, não depende da temperatura, sendo possível obter a equação de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.12)$$

em que k_0 é o fator de frequência ou fator pré exponencial. Aplicando logaritmos na equação de Arrhenius, obtêm-se:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.13)$$

Sob tal condição, um gráfico de $\ln k$ em função de $\frac{1}{T}$ será uma reta, a qual possui interseção com o eixo x em $\ln k_0$ e inclinação $-\frac{E_a}{R}$. Se o sistema sob estudo assim se comportar, tem-se que quanto maior a energia de ativação, maior será a dependência entre a temperatura e a constante cinética (ATKINS & PAULA, 2002a).

3.4.2. Reações no estado sólido

As reações no estado sólido são aquelas que envolvem dois ou mais sólidos, ou reações entre sólidos e fases fluidas (gasosas ou líquidas), sendo assim caracterizada como uma reação heterogênea. A velocidade das reações heterogêneas, em sua grande maioria, não depende apenas da concentração e temperatura, mas também de processos difusionais, transferência de calor e área de contato entre os reagentes. Logo, tal dependência impede que se possa prever teoricamente os comportamentos cinéticos da maioria dos sistemas, sendo necessária a realização de experimentos para propor um modelo cinético ou comparar o comportamento da reação a modelos existentes.

Para a realização de tais experimentos é necessário medir a variação temporal de alguma grandeza dos reagentes como, por exemplo, concentração $\frac{d[A]}{dt}$, massa $\frac{dW}{dt}$, ou raio da partícula $\frac{dR}{dt}$. A partir dos dados obtidos, pode-se criar curvas de fração reagida em função do tempo, tendo, assim, uma representação visual do modo como a reação se processa. Com isso, pode-se comparar a função que define a curva com modelos cinéticos já propostos na literatura (VILLEGAS, 2011).

Uma curva típica de fração reagida de um sólido em função do tempo é mostrada na Figura 3-19, na qual se encontram apresentadas as etapas nas quais a reação se processa. As etapas mais importantes são: (A) a reação inicial, a qual muitas vezes está associada à digestão de impurezas ou matéria superficial instável, (B) o período de indução, relacionado ao surgimento de núcleos estáveis do produto propícios ao posterior crescimento, (C) o período aceleratório, relacionado ao crescimento dos núcleos e que pode ser acompanhado do surgimento de novos núcleos, (D) velocidade máxima da reação, (E) período desaceleratório, devido à fenômenos de ingestão e coalescência, fazendo com que processos de nucleação passem a serem menos importantes para a velocidade global, e, finalmente, (F) o fim da reação. Algumas dessas etapas podem ocorrer simultaneamente ou não ser detectadas, como acontece muitas vezes na etapa de indução ou do período aceleratório (BAMFORD & TIPPER, 1980).

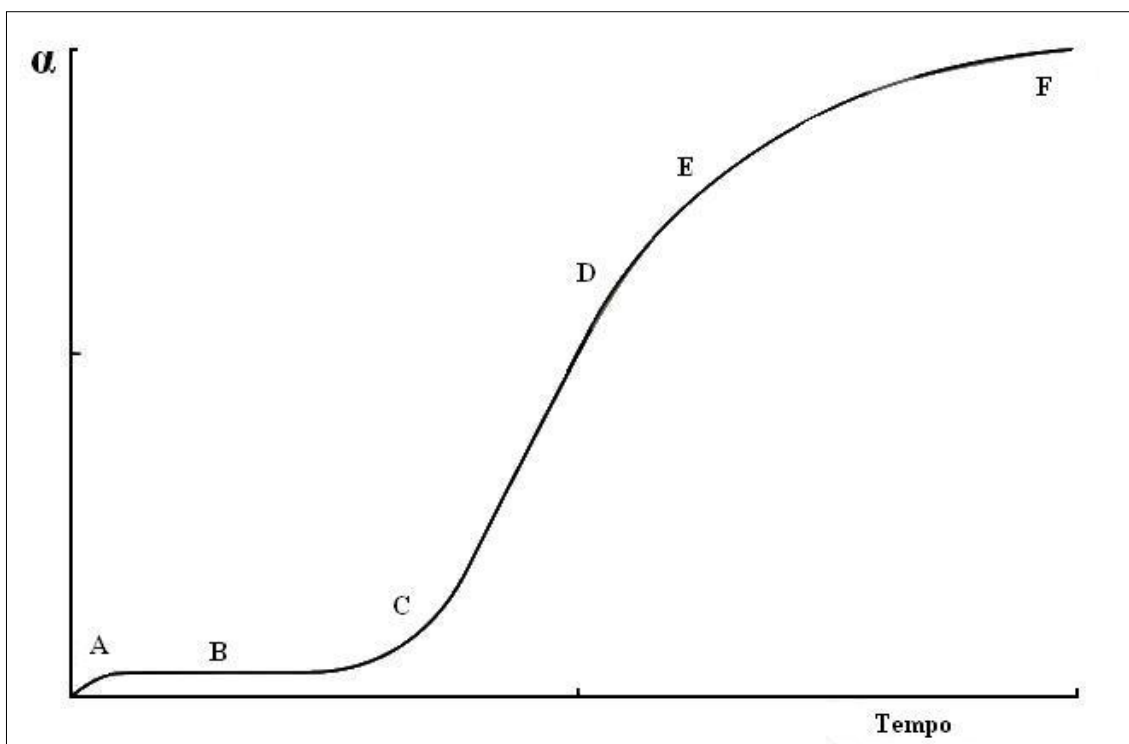


Figura 3-19: Curva típica de fração reagida de um sólido em função do tempo, em que: (A) representa a reação inicial; (B) o período de indução; (C) período aceleratório; (D) ponto de inflexão onde tem-se a velocidade máxima da reação; (E) período desaceleratório ou de decaimento; e (F) o final da reação

Fonte: Adaptado de BAMFORD & TIPPER (1980)

3.4.3. Nucleação e Crescimento

A nucleação é a primeira etapa de uma reação no estado sólido e acontece na região de interface entre os reagentes. Nessa etapa, uma pequena quantidade do reagente se converte em produto, sendo chamada de núcleo. Diversas equações cinéticas foram propostas pra descrever a nucleação (FRADE, 1993; BAMFORD & TIPPER, 1980), considerando-se, por exemplo:

- (i) a nucleação é instantânea, $N = N_0$;
- (ii) nucleação ocorre em um único passo (respectivamente, lei linear e exponencial)
 $N = kt$ ou $N = N_0(1 - e^{-kt})$;
- (iii) a nucleação ocorre em múltiplos passos (lei de potência), $N = kt^n$.

em que N é o número de núcleos e N_0 o número total de sítios de nucleação.

Após a nucleação, o núcleo recém formado começa a crescer, e pode-se considerar para vários casos que a taxa de avanço linear da interface reagente-produto seja constante. Desse modo, tem-se (BAMFORD & TIPPER, 1980):

$$r = k (t - t_r) \quad (3.14)$$

em que t é o tempo em que o núcleo foi gerado e r o raio do núcleo em um tempo t_r .

Modelos cinéticos baseados em nucleação e crescimento

Podem-se utilizar as leis de nucleação e crescimento como um passo inicial para elaborar um modelo cinético que represente a variação da fração reagida (α) de uma reação em função do tempo. Sabe-se que o volume do produto de uma reação em um tempo t pode ser dado pela seguinte expressão:

$$V(t) = \int_0^t V(t, t_j) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_j} dt \quad (3.15)$$

em que $\left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_j}$ é o número de núcleos formados, e $V(t, t_j)$ o volume de um núcleo formado em um tempo t que é dado por:

$$V(t, t_j) = \sigma [r(t, t_j)]^\lambda \quad (3.16)$$

em que σ é o fator de forma, $r(t, t_j)$ o raio do núcleo e λ o número de direções na qual o núcleo cresce. O raio do núcleo em um tempo t pode ser encontrado utilizando-se uma lei de crescimento, como:

$$r(t, t_j) = \int_{t_j}^t F(t) dt \quad (3.17)$$

em que $F(t)$ é uma função que representa a lei de crescimento dependente unicamente do tempo.

Combinando as equações 3.15, 3.16, 3.17 e sabendo que V é diretamente proporcional à α , pode-se encontrar um modelo cinético adequado para uma determinada reação (BAMFORD & TIPPER, 1980). Assim, considerando-se que a nucleação obedeça a uma lei de potência e que a taxa de avanço da interface é constante (crescimento normal), pode-se encontrar o seguinte modelo:

$$\alpha = kt^n \quad (3.18)$$

Manter uma taxa acelerada durante toda a extensão da reação seguindo a lei de potência (equação 3.18) é improvável pois, à medida que os núcleos do produto começam a crescer, eles impedem que sítios de nucleação em potencial gerem novos núcleos, fenômeno conhecido como ingestão. Além disso, a área de contato núcleo-reagente diminui quando dois núcleos crescem até se tocarem, o que é conhecido como coalescência, diminuindo assim a velocidade da reação. Para incorporar estes fatores à cinética da reação, o seguinte modelo foi proposto por Avrami (AVRAMI, 1939) e posteriormente por Erofe'ev, conhecido como *modelo de Avrami-Erofe'ev*:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (3.19)$$

em que o parâmetro n pode ser analisado como a soma de λ e δ , sendo λ um fator geométrico que representa o número de dimensões onde ocorre o crescimento, variando de 1 a 3, e δ o fator de contribuição da nucleação, o qual varia de 0 (para uma taxa de nucleação instantânea) a 1 (para uma taxa de nucleação lenta) (PIOTROWSKI *et al.*, 2007; DE BRUIJN *et al.*, 1981).

PIOTROWSKI *et al.* (2007) utilizaram o modelo de *Avrami-Erofe'ev* para descrever a redução da hematita (Fe_3O_4) a wustita (FeO) utilizando métodos termogravimétricos para a coleta de dados. Verifica-se na Figura 3-20 que o modelo descreve adequadamente o comportamento inicial da reação, porém, em seguida, na parte final da reação verificou-se uma alteração do mecanismo de controle da reação, alterando de nucleação e crescimento para difusão. Segundo os autores, tal alteração no mecanismo é devido à formação de uma barreira física adicional (produto gerado pela reação) que dificulta, pois, o contato direto dos gases com a hematita. Observa-se na Figura 3-20, que o aumento da temperatura aumenta a velocidade de reação, tornando a cinética mais favorável a redução da hematita e o tempo de reação necessário para que o controle cinético da reação diminua, devido à rápida formação do produto gerado.

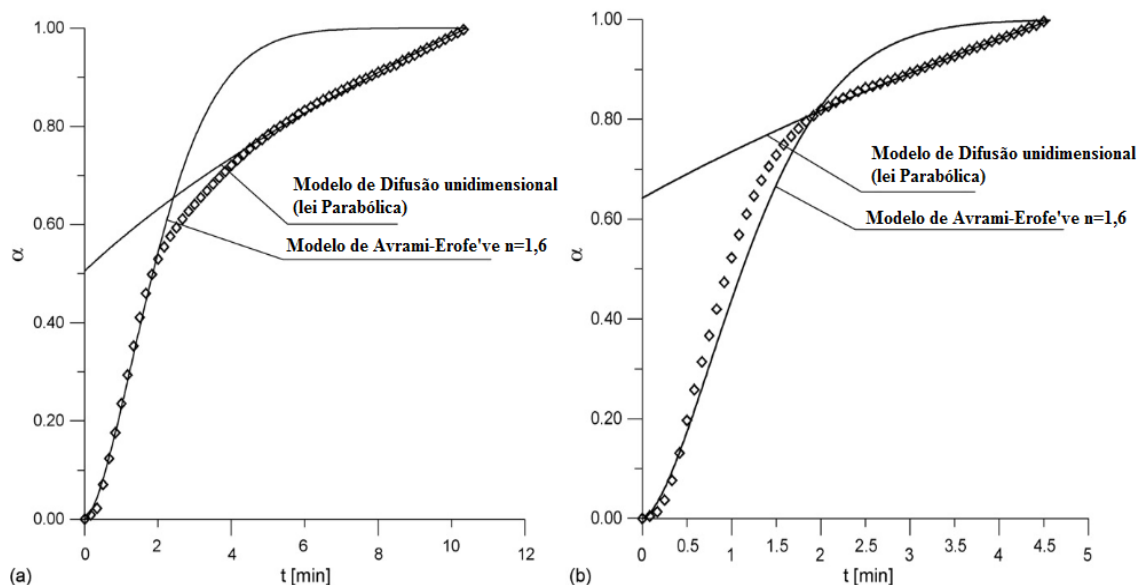


Figura 3-20: Redução da hematita para wustita em atmosfera redutora (90% N₂ + 5.7% CO + 4.3% H₂) em diferentes níveis de temperatura: (a) T = 775°C, e (b) T = 850°C.

Fonte: Adaptado de PIOTROWSKI *et al.* (2007)

Encontrou-se em tais experimentos que $n = 1,6$. Assim, tem-se que a reação ocorre em modo unidimensional ($\lambda = 1$), enquanto que a nucleação ocorre em velocidade moderada ($\delta = 0,6$).

Modelo Topoquímico

Ao ocorrer uma rápida e densa nucleação, as características cinéticas do processo são determinadas pelo avanço da reação química em direção ao centro da partícula. Nesse tipo de reação, o tempo de indução pode ser muito pequeno para ser detectado e a taxa máxima da reação ocorre em valores pequenos de α , gerando, assim, uma curva desaceleratória (BAMFORD & TIPPER, 1980). Para este tipo de reação, a seguinte expressão pode ser considerada:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = kt \quad (3.20)$$

cujos parâmetro n se refere à direção na qual a reação avança. Para avanço nas três direções, típico de partículas esféricas, tem-se $n = 3$, se a reação avança em duas direções, tem-se $n = 2$, e se o avanço está relacionado a apenas uma direção, tem-se $n = 1$.

Expressões cinéticas baseadas em reações limitadas por difusão

Em geral, as reações limitadas por difusão são aquelas em que um dos reagentes deve ultrapassar uma barreira física para alcançar o outro e, então, reagir. Em alguns casos, a transferência de calor por essa barreira física pode ser a etapa limitante da reação.

Quando a área superficial for considerada constante e a diminuição da taxa de reação é vinculada ao aumento da espessura da camada do produto gerado, pode-se cogitar que tal reação respeite uma lei parabólica:

$$\alpha^{1/2} = kt \quad (3.21)$$

De acordo com GENTIL (2003), esse tipo de equação pode ser relacionado à oxidação de metais que formam películas de óxido protetoras.

Considerando a diminuição do volume de uma partícula esférica durante a reação controlada por difusão, tem-se duas equações bastante difundidas: a equação de Jander, equação 3.22, e a equação de Ginstling-Brounstein, equação 3.23:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (3.22)$$

$$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (3.23)$$

A partir dos modelos citados acima pode-se concluir que alguns ajustes matemáticos representam a grande maioria das reações químicas relacionadas a digestão dos sólidos. Deste modo, pode-se agrupar na **Error! Reference source not found.** os modelos cinéticos que supostamente podem representar a reação de digestão da franklinita presente na lama fina de aciaria LD.

Tabela III - 7: Modelos cinéticos aplicados a reações no estado sólido.

Modelo Cinético	Equação Cinética
Lei de Potência (Nucleação e Crescimento)	$\alpha = kt^n$
Avrami-Erofe'Ve (Nucleação e Crescimento)	$-\ln(1 - \alpha) = kt^n$
Topoquímico	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = kt$
Difusão com área superficial constante	$\alpha^{1/2} = kt$
Jander (Difusão com diminuição de volume)	$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = kt$
Ginstling-Brounstein (Difusão com diminuição de volume)	$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt$

Fonte: FRADE, 1993; BAMFORD & TIPPER, 1980

4. METODOLOGIA

A metodologia adotada para a realização do presente estudo foi dividida nas seguintes etapas:

- (1) Preparação das amostras, incluindo secagem e amostragem da lama fina de aciaria LD usada no estudo,
- (2) Caracterização química, que consiste na determinação da composição química elementar inicial e determinação do teor inicial de franklinita presente na amostra,
- (3) Ensaios de digestão térmica da franklinita, para a avaliação de condições operacionais mais adequadas à remoção de zinco,
- (4) Identificação das espécies mineralógicas antes e após o processo de digestão térmica da franklinita, para inferir sobre as possíveis reações químicas que ocorrem no processo de digestão térmica da lama com NaOH, e, por fim,
- (5) Obtenção das curvas cinéticas de digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD e consequente ajuste dos dados aos modelos disponíveis na literatura.

4.1. Preparação das amostras: secagem e amostragem

A amostra de lama fina de aciaria LD utilizada no presente trabalho foi cedida pela ArcelorMittal Monlevade, MG, tendo sido coletada conforme o que preconiza a norma ABNT NBR 10007 (2004). Por ser coletada do sistema de lavagem industrial dos gases gerados no convertedor LD, a lama encontra-se úmida, sendo necessário, pois, secá-la.

Para proceder a secagem da lama, a amostra foi inicialmente pesada em uma balança (marca Bel Engineering, modelo Mark 100 Classe II) e 8kg do material conforme recebido foi disposto em um tabuleiro de alumínio. Em seguida, a amostra foi levada ao interior de uma estufa de secagem (marca Fanem, modelo 315 Se), operada à aproximadamente 80°C. A secagem foi realizada por 48h, sendo a amostra pesada periodicamente até que não fosse observada variação de massa. Em seguida, a lama seca foi fragmentada em pistilo obtendo, assim, um pó livre de umidade, conforme mostrado na Figura 4.1. A umidade da lama foi estimada a partir da diferença entre as massas inicial e final após secagem.



Figura 4-1: Aspecto da lama fina de aciaria LD após a secagem e fragmentação.

Para garantir uma melhor representatividade das amostras utilizadas nos ensaios subsequentes, a lama seca e fragmentada foi quarteada utilizando-se um divisor de rifles tipo Jones de 16. Esse aparelho divide a amostra alimentada de maneira homogênea em duas partes de massa semelhante. Iniciou-se a amostragem com uma massa de 2,5kg de lama fina de aciaria LD secada em estufa e o processo foi repetido diversas vezes até serem obtidas amostras de aproximadamente 20g. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos de 10x20cm e seladas em uma seladora automática.

4.2. Caracterização inicial da lama de aciaria LD

4.2.1. Composição elementar da amostra inicial

Para determinar a composição química elementar da amostra inicial da lama fina de aciaria LD, utilizou-se a amostra seca e quarteada. Não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento, seja ele físico ou químico.

Inicialmente a amostra foi submetida ao procedimento de digestão em solução de ácido concentrado (abertura da amostra). Para tal, foi pesado 0,5g da amostra utilizando-se uma balança analítica com quatro casas decimais (marca Mettler Toledo, modelo AG 245). A massa pesada foi colocada em um béquer de 50mL, no qual foi adicionado 20mL de ácido nítrico concentrado (65%). O béquer foi colocado em um agitador magnético com aquecimento (marca Fisatom, modelo 703AC) e a polpa mantida sob agitação a quente ($\sim 90^{\circ}\text{C}$) até que o volume de ácido diminuísse para cerca de metade do volume inicial. Foi então adicionado mais 10ml de ácido nítrico e mantida a operação até que o volume diminuísse novamente para a metade do inicial. A solução resultante foi filtrada

utilizando-se um funil de vidro com papel de filtro com a maioria dos poros em torno de 14 μ m. A solução filtrada foi colocada em um balão de 100mL, o qual foi completado com água destilada.

A composição elementar da amostra digerida foi determinada via espectrometria de absorção atômica (EAA, marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 300), Figura 4-2. Para cada elemento analisado foi utilizada uma lâmpada de catodo oco do metal em questão e a solução resultante do procedimento de digestão diluída de acordo com a especificação para adequar-se ao respectivo comprimento de onda. Os elementos químicos analisados via EAA foram zinco, ferro, cálcio, magnésio, manganês, sódio, chumbo, potássio e cromo.

Para quantificação do silício foi utilizado o método de análise gravimétrica.



Figura 4-2: Espectrofotômetro de absorção atômica.

4.2.2. Determinação da quantidade inicial de franklinita presente na amostra

Com o intuito de se determinar a quantidade inicial de franklinita presente na lama fina de aciaria LD, cinco amostras foram submetidas a um processo de lixiviação seletiva do zinco. Para tal, foi pesado 0,5g da lama seca quarteeda em uma balança analítica. As amostras foram colocadas em erlenmeyers de 250mL, nos quais foram adicionados 100mL de solução 1mol/L de NaOH (pH \approx 13,7). A boca dos erlenmeyers foi vedada com filme para vedação. Os erlenmeyers foram levados a um shaker (marca New Brunswick Scientific, modelo Annova44), Figura 4-3, que foi operado a 400rpm e 25°C, durante 2h.

Após a lixiviação em NaOH, a polpa obtida foi filtrada em funil de buchner utilizando-se papel de filtro com a maioria dos poros em torno de 14 μ m. O funil foi introduzido em um kitassato de 2000mL e acoplado a uma bomba de vácuo (marca Fabbe, modelo 141). Após a filtração, ainda utilizando o mesmo aparato experimental, o resíduo sólido retido no papel de filtro foi continuamente lavado com 3L de água destilada, para que fosse retirado praticamente todo o NaOH que possa ter ficado retido no sólido. Em seguida, o sólido foi levado a uma estufa (marca Olidef, modelo cz), a cerca de 80°C para remover umidade, por 4h. O teor de zinco remanescente no sólido é um indicativo da quantidade de franklinita presente inicialmente na amostra, considerando que essa fase é insolúvel nas condições do ensaio. Assim, as amostras tratadas foram submetidas ao processo de digestão (item 4.2.1) e o conteúdo de zinco analisado por EAA. O teor porcentual de franklinita presente inicialmente na lama foi estimado utilizando-se a equação 4.1.



Figura 4-3: Shaker utilizado nos experimentos.

$$\%Franklinita = \frac{[Zn]_{inicial} - [Zn]_{final}}{[Zn]_{inicial}} \quad (4.1)$$

4.3. Ensaios de remoção de zinco da lama fina de aciaria LD

Para determinar as faixas de temperatura e de tempo mais adequadas para a realização dos experimentos, 16 amostras da lama foram submetidas a ensaios de digestão térmica e lixiviação alcalinas.

As amostras foram pesadas utilizando-se uma balança analítica e adicionadas em cadinhos de porcelana, na seguinte proporção: 10g de lama fina de aciaria LD amostrada e 2,5g de NaOH (marca Synth, 99% pureza), de modo a proporcionar um controle mais preciso da reação. Em seguida, 5mL de água destilada foi adicionada aos cadinhos. Utilizando-se um bastão de vidro, a polpa foi homogeneizada e os cadinhos enviados a uma mufla (marca Lavoisier, modelo 402D), Figura 4.4. Os ensaios foram realizados variando-se o tempo (1; 2,5 e 4 horas) e a temperatura (300; 400; 500 e 600°C). Ao término do ensaio, os cadinhos foram retirados da mufla e levados a um dessecador contendo sílica gel azul até atingirem a temperatura ambiente.



Figura 4-4: Mufla utilizada nos experimentos de digestão térmica alcalina da lama.

Os produtos da reação química ficaram aderidos nas paredes dos cadinhos como mostrado na Figura 4-5, sendo necessários uma espátula de aço inoxidável e um martelo para fragmentar a lama calcinada. Em seguida, a mesma foi pulverizada utilizando-se gral e pistilo. O pó obtido foi colocado em um saco plástico e armazenado no interior de um dessecador contendo sílica gel.



Figura 4-5: Aspecto das amostras obtidas após os ensaios de digestão térmica alcalina.

A lama calcinada e pulverizada foi submetida à lixiviação com NaOH, filtrada, lavada e seca, seguindo exatamente o mesmo procedimento descrito no item 4.2.2. Em seguida, as amostras tratadas foram submetidas ao processo de digestão (item 4.2.1) e o conteúdo de zinco e ferro analisado por EAA. A sequência do procedimento adotado nesses ensaios encontra-se mostrada esquematicamente na Figura 4.6.



Figura 4-6: Sequência dos ensaios de digestão térmica da franklinita.

4.4. Reação de digestão da franklinita

Para inferir sobre as possíveis fases participantes da reação química que ocorre durante o processo de digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com NaOH foram realizados ensaios com concentração de NaOH mantendo-se constante a razão NaOH/lama em 0,5g/g. Para efeito de comparação, uma amostra da lama não foi submetida a nenhum processo de tratamento, com a finalidade de se conhecer as espécies químicas presentes antes da digestão térmica.

Para a realização dos ensaios de digestão térmica alcalina, 10g de lama fina de aciaria LD já amostrada e certa massa de NaOH (pureza 99%, grau analítico) foram pesados em balança analítica, colocados em um cadinho de porcelana e, em seguida foi adicionado 5mL de água destilada. Fez-se a homogeneização da polpa e o cadinho foi colocado no interior de uma mufla por 30min a 350°C. O cadinho foi retirado da mufla e levado a um dessecador contendo sílica gel azul, permanecendo ali até atingir a temperatura ambiente. O produto da reação química, assim como ocorreu no experimento descrito no item 4.3, ficou aderido no cadinho, tendo sido retirado com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável e um martelo, seguido de pulverização utilizando-se gral e pistilo. O pó obtido foi armazenado em um saco plástico conforme descrito anteriormente.

Foi separada 3 frações de aproximadamente 1g de cada uma das amostras para serem analisadas via difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e espectrofotometria de absorção atômica.

A primeira fração de cada amostra foi analisada utilizando-se um difratômetro de raios-X (marca Philips, modelo PW1710, radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem 1s, intervalo de varredura 3° a $100^\circ 2\theta$). O intuito dessa análise é identificar as fases existentes na amostra. Uma segunda fração das amostras foi analisada via espectrometria Mössbauer, com o intuito de identificar e quantificar as espécies de ferro presentes na amostra. Por fim, a última fração foi analisada no que tange sua composição elementar utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 300), para quantificar ferro e zinco, usando o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1. Para quantificar ferro foi utilizada uma lâmpada de catodo oco de ferro e a solução final diluída 100 vezes. Já para analisar zinco, foi utilizada uma lâmpada de catodo oco de zinco e as soluções diluídas 20 vezes.

A sequência completa do procedimento adotado para esses ensaios encontra-se mostrada esquematicamente na Figura 4-7 **Error! Reference source not found.**

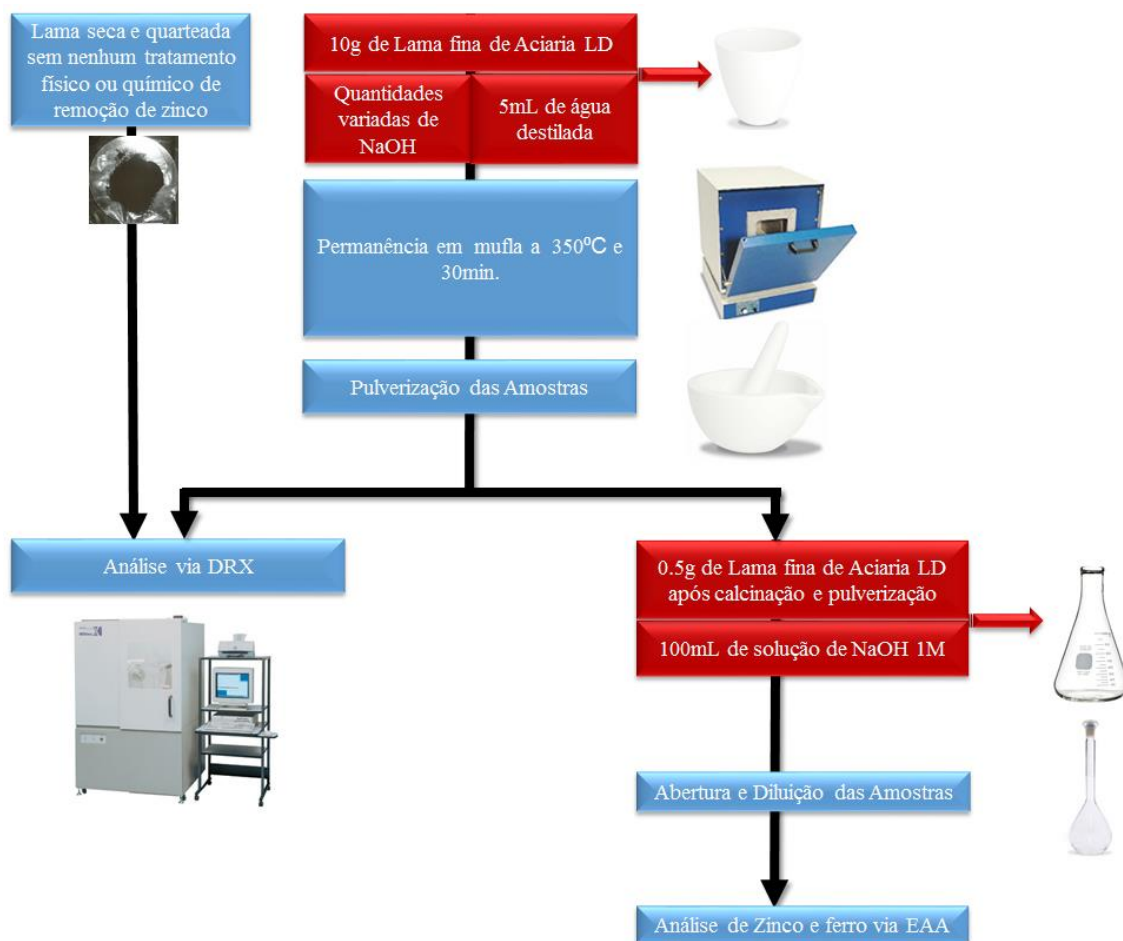


Figura 4-7: Sequência dos ensaios realizados para se determinar as fases envolvidas no processo de digestão térmica da franklinita com NaOH.

4.5. Cinética da reação de digestão da franklinita

Com o intuito de investigar a cinética da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com NaOH, foram realizados ensaios de digestão térmica e de lixiviação alcalina, seguindo-se o procedimento descrito no item 4.2, nas condições experimentais detalhadas na **Error! Reference source not found.** Os teores de ferro e zinco presentes nas amostras tratadas foram determinados por EAA, após digestão das mesmas.

Tabela IV - 1: Condições experimentais dos ensaios cinéticos de digestão térmica da franklinita.

Variáveis	Faixa de estudo
Tempo (min)	0-60
Temperatura (°C)	250-400
Quantidade de NaOH (g)	2,5
Quantidade de lama (g)	10g

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização inicial da lama de aciaria LD

5.1.1. Composição química elementar da amostra inicial

A análise química elementar, mostrada na Tabela V-1, revela que composição química da lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo possui uma concentração elevada de ferro, acima de 60%, e teor de zinco de 2,4%. Esses valores diferem daqueles encontrados por CANTARINO (2011), vide Tabela III-1, o que indica a variabilidade nos teores metálicos da lama em função das condições de operação da planta industrial.

Tabela V - 1: Composição química da lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo.

Elemento	Composição (%)
Zn	2,4
Fe	61,2
Ca	3,9
Mg	1,0
Mn	0,8
Si	0,7
Pb	0,2
Na	0,1

Apesar da variabilidade observada nos teores de ferro e zinco, a composição química elementar obtida é semelhante do ponto de vista estatístico com a composição média da lama fina de aciaria LD mostrada na Tabela V-2, calculada com base nas composições apresentadas em diversos trabalhos científicos encontrados na literatura.

Tabela V - 2: Composição média da lama fina de aciaria LD conforme a literatura.

Elementos	Composição (%)
Zn	2,4 ± 1,4
Fe	55,4 ± 10,8
Ca	7,2 ± 3,4
Mg	1,4 ± 0,6
C	1,3 ± 0,3
Mn	0,7 ± 0,1
Si	0,6 ± 0,2
Pb	0,4 ± 0,4
Ti	0,3 ± 0,4
Al	0,1 ± 0,0
Na	0,1 ± 0,1

Fonte: CANTARINO (2011); TRUNG *et al.* (2011); VIEIRA *et al.* (2007); SU *et al.* (2004); KELEBEK *et al.* (2002)

O teor de ferro encontrado na lama fina de aciaria LD é comparável a minérios de ferro. Vale ressaltar que os depósitos de minério de ferro de alto teor estão cada vez mais escassos e os processos de concentração de minérios de ferro de baixo e médio teor alcançam valores da ordem de 60% de ferro (LOPES & LIMA, 2009; LIMA *et al.*, 2011). A elevada concentração de ferro demonstra o potencial desse resíduo como matéria prima para a produção de aço. Com relação à quantidade de zinco encontrada, tem-se a necessidade real de tratamento da lama para a remoção desse metal, afim de evitar a formação de cascão e permitir o reuso do ferro.

5.1.2. Determinação da quantidade inicial de franklinita presente na amostra

Cinco amostras foram submetidas ao mesmo ensaio de lixiviação a fim de identificar a quantidade de franklinita inicial contida na lama. Os resultados encontram-se reunidos na Tabela V-3.

Tabela V - 3: Resultados da lixiviação da lama fina de aciaria LD com a finalidade de quantificar a franklinita inicial presente na lama fina.

Amostras	Quantidade de Zinco	Remoção de Zinco
Inicial	2,40%	-
1	1,75%	27,1%
2	1,65%	31,4%
3	1,59%	33,6%
4	1,70%	29,2%
5	1,65%	31,4%
Média	1,67±0,05%	31±2%

Observa-se que 31% do zinco contido inicialmente na lama foram removidos após lixiviação com NaOH, resultando uma lama contendo em média 1,67% de zinco. Como a franklinita não é lixiviável nas condições utilizadas, pode-se supor que $69\% \pm 2\%$ do zinco presente na lama inicial encontra-se sob a forma de franklinita.

Este resultado corrobora KELEBEK *et al.* (2002), que encontraram valores em torno de 70% de franklinita na amostra de lama fina de aciaria LD estudada, e também com CANTARINO (2011), que encontrou cerca de 60% de franklinita. Elevados teores de franklinita presentes na lama fina de aciaria LD constitui fator complicador que afeta diretamente a eficiência do método puramente hidrometalúrgico aplicado à reutilização do resíduo, daí a necessidade de utilização do processo híbrido.

5.2. Digestão térmica da franklinita com NaOH

A Figura 5-1 relaciona a remoção percentual de zinco presente na lama fina de aciaria LD com o tempo e a temperatura de digestão. Observa-se que a reação de digestão da franklinita atinge o equilíbrio em tempos inferiores a 1h, uma vez que não houve variação significativa nos resultados com o tempo, logo a permanência da amostra em tempos superiores a este limite é desnecessária. Tal comportamento é similar ao encontrado por YOUCAI & STANFORTH (2000a,b).

Com relação à temperatura, observa-se a obtenção de dois patamares nítidos. Na faixa entre 300-400°C, a remoção de zinco situa-se em 35-40%, enquanto que na faixa entre 500-600°C foram removidos aproximadamente 20% de zinco. A menor remoção de zinco

na faixa de temperatura mais alta se deve, possivelmente, à maior tendência de formação de espécies não lixiviáveis em pH's alcalinos, comportamento semelhante ao obtido por CANTARINO *et al.* (2012), que observaram uma redução no rendimento da reação a partir de 450°C, mesmo trabalhando com uma lama contendo quase o dobro do teor de zinco presente na amostra usada no presente estudo (vide Tabelas III.1 e V.1).

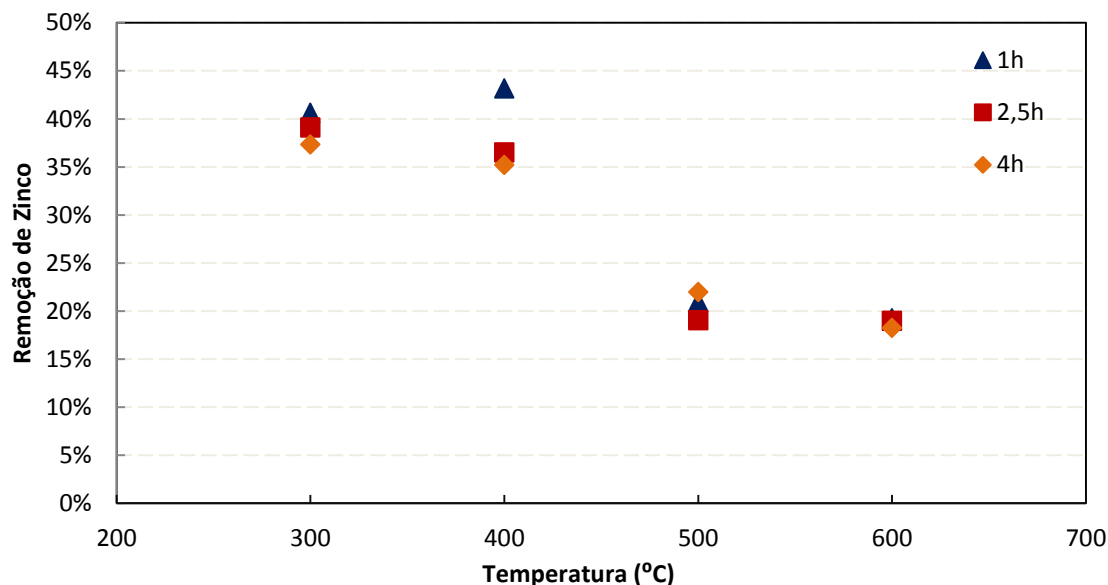


Figura 5-1: Remoção de zinco presente na lama fina de aciaria LD em função do tempo e da temperatura de digestão (relação NaOH/Lama = 0,25).

Com base nesses resultados, convém trabalhar nos ensaios subsequentes em temperaturas abaixo de 450°C e em tempos inferiores a uma hora, evitando, assim, desperdício de energia e baixa eficiência da reação.

5.3. Reação de digestão da franklinita

A composição mineralógica da lama fina de aciaria LD foi determinada antes e após o tratamento de digestão térmica, como visto na Figura 5-2. A análise antes do tratamento indica que o ferro foi identificado principalmente como wustita, ferro metálico e magnetita. As primeiras duas espécies não foram identificadas após o tratamento, sugerindo que parte do NaOH utilizado reage com as espécies de ferro formando um composto de óxido de ferro e sódio. A presença de franklinita não pôde ser realmente confirmada pela análise via difração de raios X (DRX) em ambos os casos pois seus picos encontram-se sobrepostos aos picos de magnetita, daí o uso de espectroscopia Mössbauer

na tentativa de identificar tais espécies. Zinco como zinicita ou ainda como zinco metálico não foram identificados nas lamas antes e depois do tratamento, o que pode ser explicado pela baixa concentração do metal nessas formas, já que quase 70% do metal foi quantificado indiretamente como franklinita, como visto no item 5.1.2.

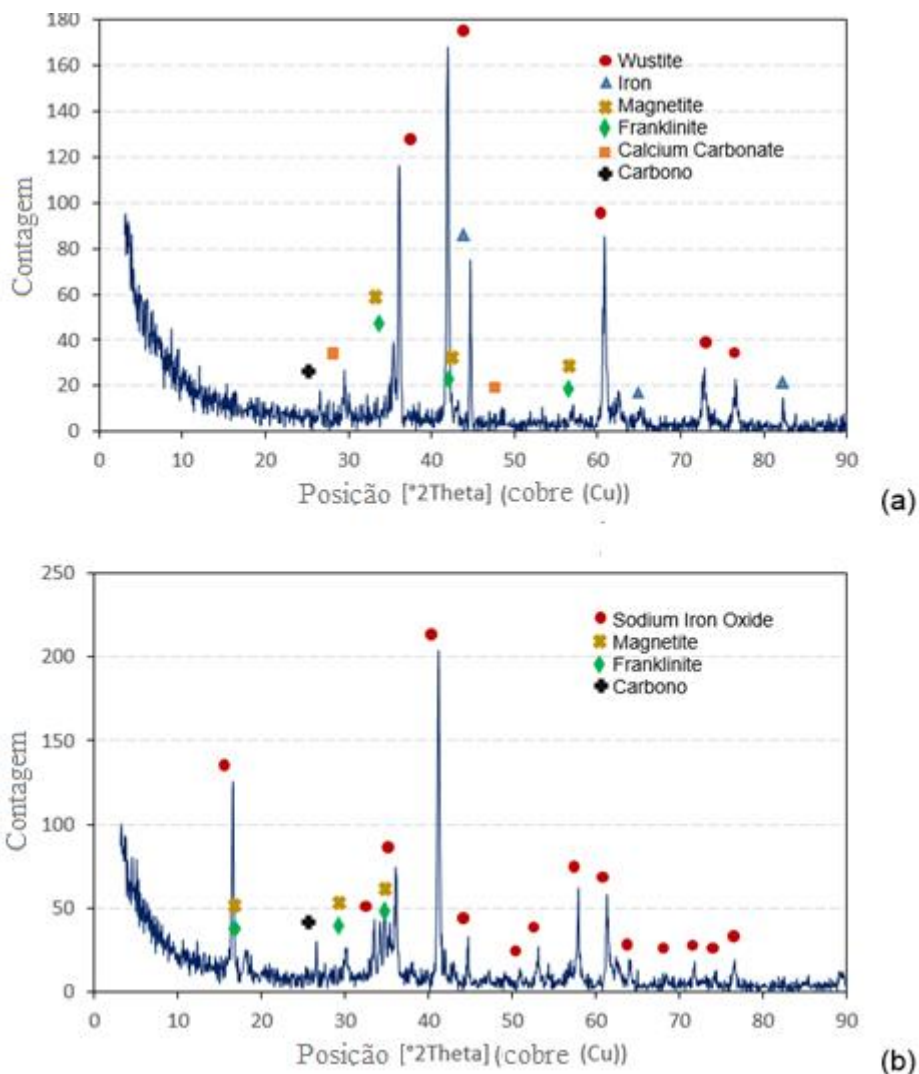


Figura 5-2: Análise via DRX da lama fina de Aciaria LD (a) antes e (b) após a digestão térmica.

Os resultados do espectro Mössbauer realizados à temperatura ambiente das amostras de lama fina de aciaria LD encontram-se mostrados na Figura 5.3 e listados na Tabela V-5. A amostra A foi submetida a tratamento de digestão térmica da franklinita (10g da lama foram reagidas na presença de 5g de NaOH a 350°C e 30min de residência) e a amostra B não foi submetida ao tratamento.

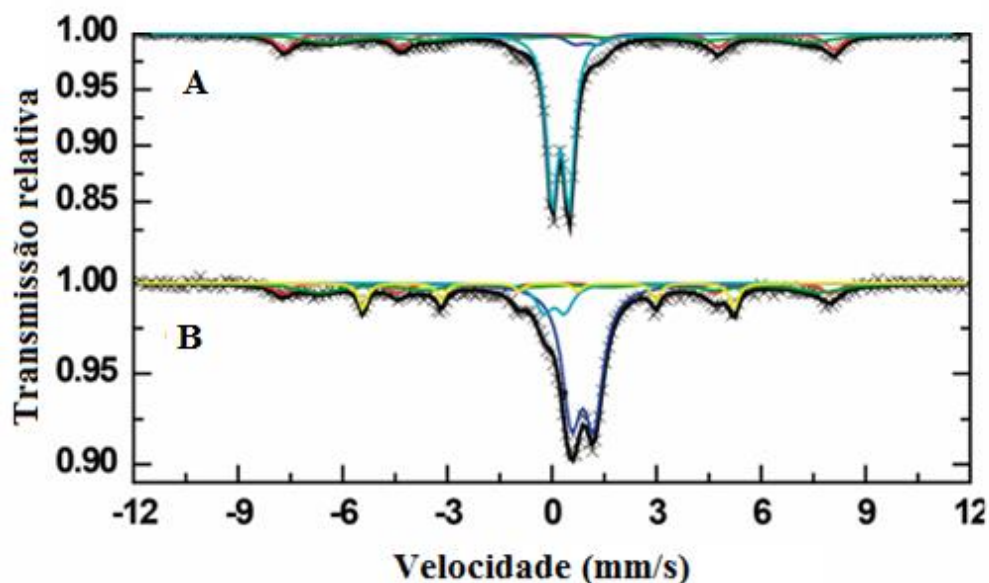


Figura 5-3: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente das amostras de lama fina de aciaria LD.

Tabela V - 4: Parâmetros hiperfinos relativos às amostras de lama analisadas via espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente.

Amostra	fase	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	D_{eq} (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	H_{HF} (T) \pm (0,5T)	Ferro (%) \pm (1%)
A	Magnetita	0,32	0	48,9	50
		0,44	0,00	44,9	51
	FeO	1,14	0,66	-	11
	Fe ₂ O ₃	0,30	0,66	-	14
B	Mix oxido de ferro	0,22	0	48,6	10
		0,61	0,00	44,5	18
	FeO	0,98	0,66	-	52
	ZnFe ₂ O ₄	0,20	0,66	-	10
	Fe	0,0	0,0	33	10

Observa-se pela Tabela V-5 que a amostra inicial (B), a qual não foi submetida ao tratamento térmico, apresenta 52% do ferro total na amostra sob a forma de FeO. Com base na composição elementar da lama fina (**Error! Reference source not found.**), que indica a presença de 61,2% de Fe no resíduo, pode-se, através da equação 5.1, calcular que o teor inicial de FeO na lama fina de aciaria LD esteja em torno de 40,93%,

$$\%FeO = \left(\frac{\%Fe_{FeO} \%Fe_t}{100} \right) \frac{MM_{FeO}}{MM_{Fe}} \quad (5.1)$$

em que %FeO é a porcentagem de FeO total contida na lama de aciaria LD estudada, %Fe_{FeO} a porcentagem de Fe na forma de FeO, %Fe_t a porcentagem inicial de ferro do resíduo, MM_{FeO} a massa molar de FeO e MM_{Fe} a massa molar de ferro, cujos valores das massas molares encontram-se listados na Tabela V-5.

Tabela V - 5: Massas molares das espécies de ferro e zinco presentes na lama fina de aciaria LD.

MM _{Fe}	MM _{Zn}	MM _{FeO}	MM _{ZnFe₂O₄}
55,85g.mol ⁻¹	65,38g.mol ⁻¹	71,84g.mol ⁻¹	241,04g.mol ⁻¹

Fonte: IUPAC (2013)

De maneira análoga, pode-se inferir que a quantidade inicial de franklinita presente na amostra de lama fina de aciaria LD através da equação 5.2 situa-se em torno de 13,20%,

$$\%ZnFe_2O_4 = \left(\frac{\%Fe_{ZnFe_2O_4} \%Fe_t}{100} \right) \frac{MM_{ZnFe_2O_4}}{2 MM_{Fe}} \quad (5.2)$$

em que %ZnFe₂O₄ é a porcentagem de ZnFe₂O₄ total contida na lama de aciaria LD em estudo, %Fe_{ZnFe₂O₄} a porcentagem de Fe na forma de ZnFe₂O₄, %Fe_t a porcentagem inicial de ferro do resíduo, MM_{ZnFe₂O₄} a massa molar de ZnFe₂O₄ e MM_{Fe} a massa molar de ferro. Como há 2,4% de zinco na amostra, então, utilizando a equação 5.3, tem-se que a quantidade de zinco presente sob a forma de franklinita equivale a 3,58%,

$$\%Zn_{ZnFe_2O_4} = \frac{MM_{Zn}}{MM_{ZnFe_2O_4}} \quad (5.3)$$

em que %Zn_{ZnFe₂O₄} a porcentagem de zinco sob a forma de franklinita contida na lama de aciaria LD.

Dada a discrepância entre os valores encontrados e o elevado teor de FeO encontrado via análise DRX, repetiu-se a análise via microscopia Mössbauer, desta vez, na temperatura de 80K, cujos resultados encontram-se listados na Figura 5-4 e Tabela V-6.

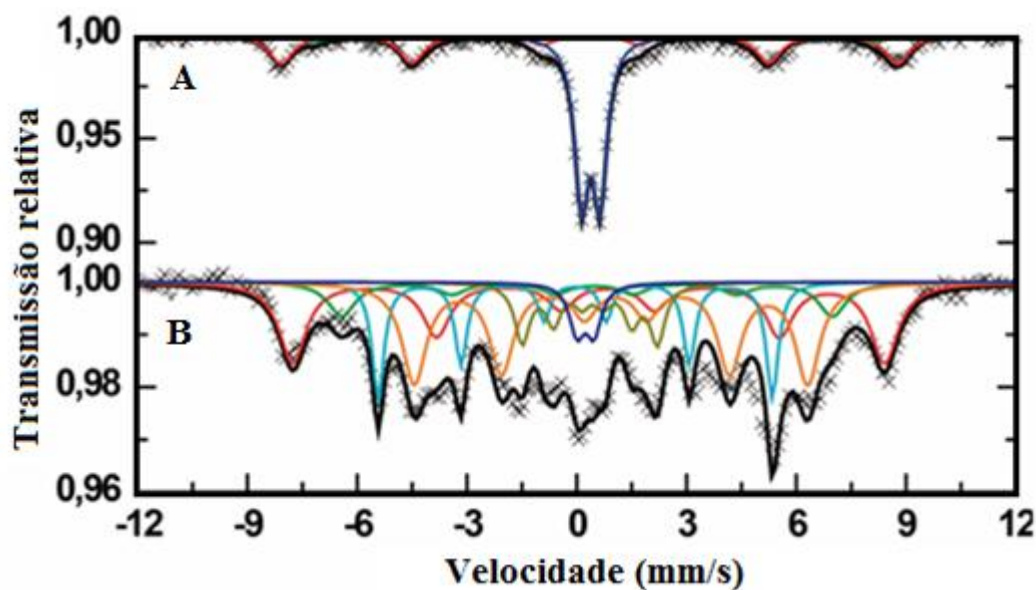


Figura 5-4: Espectro Mössbauer a temperatura de 80K (-193°C) das amostras de lama fina de aciaria LD.

Tabela V - 6: Parâmetros hiperfinos relativos as amostras la lama fina analisadas via espectroscopia Mössbauer a 80K.

Amostras	fase	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	D_{eq} (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	H_{HF} (T) \pm (0,5T)	Área relativa (%) \pm (1%)
A	Mix oxido de ferro	0,43	-0,01	52,05	46
		0,42	-0,01	49,5	48
	Fe ⁽³⁺⁾	0,46	0,50	-	6
B	Mix oxido de ferro	0,68	-0,5	50,1	26
		0,48	-0,2	41,6	9
	Ferro Metálico	0,09	0,0	33,4	17
	FeO	1,1	-0,12	33,3	32
	Hematita	0,49	-0,07	11,4	11
	ZnFe ₂ O ₄	0,33	0,46	-	5

Com base nessa nova análise, repetindo-se os cálculos para inferir os valores de FeO e ZnFe₂O₄, tem-se 25,19% para a porcentagem de FeO e 6,60% para a franklinita presentes inicialmente na lama fina de aciaria LD. Utilizando-se a equação 5.3, tem-se que o zinco total contido sob a forma de franklinita está em torno de 1,79%. Ao se comparar este valor com o valor de zinco total contido no resíduo estudado, verifica-se que este corresponde a 75% de todo o zinco presente inicialmente na lama, resultado próximo ao encontrado indiretamente no item 5.1.2 de 69% \pm 2% do zinco contido inicialmente na lama estava sob a forma de franklinita.

Apesar do resultado positivo obtido pelo método Mössbauer no que tange à caracterização da franklinita presente inicialmente na lama, não se avançou quanto à caracterização da lama após o tratamento térmico com NaOH, na tentativa de inferir sobre a reação química que ocorre durante o processo de digestão térmica da franklinita com NaOH. A razão para isso é, provavelmente, o baixo teor inicial de zinco na lama, o que impediu a identificação de espécies participantes da reação.

5.4. Cinética da reação de digestão alcalina da franklinita

A cinética de digestão térmica da franklinita com NaOH é mostrada na Figura 5-5 em 3 níveis distintos de temperatura (300, 350 e 400°C) e tempos inferiores a 1h de reação, conforme os resultados obtidos no item 5.2. A porcentagem de remoção da franklinita foi determinada indiretamente, usando-se a metodologia apresentada no item 4.2.2, cujo teor inicial de franklinita presente na lama foi estimado em 69% (item 5.1.2). Este método considera que o zinco não lixiviável sob as condições de lixiviação seletiva frente ao ferro com NaOH encontra-se inteiramente sob a forma de franklinita.

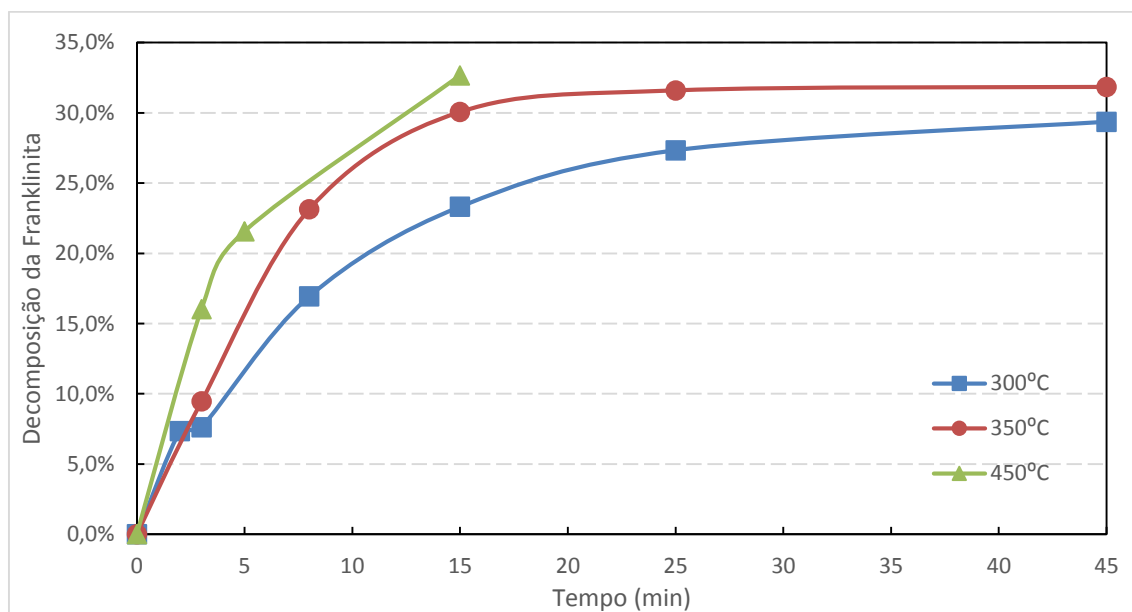


Figura 5-5: Digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD em função da temperatura e tempo de digestão (Relação NaOH/Lama = 0,25g/g).

Observa-se através da Figura 5-5 que a reação ocorre rapidamente nos instantes iniciais e se estabiliza a partir de aproximadamente 25 minutos no patamar que compreende 30-35%, corroborando os resultados mostrados na Figura 5.1. O efeito do aumento da

velocidade de reação com a temperatura é perceptível somente nos instantes iniciais da reação. Vale ressaltar que o comportamento da reação se altera acima do patamar de temperatura em torno de 400°C, como pode ser observado na Figura 5.1.

É importante notar que a curva a 400°C foi interrompida devido a empecilhos operacionais.

A seguir, os dados mostrados na Figura 5-5 são usados para analisar a cinética da reação de digestão térmica da franklinita nas condições de operação do estudo utilizando-se os modelos cinéticos mostrados na Tabela III-7. Dessa forma, podem-se avaliar os mecanismos de controle da reação e a energia de ativação.

5.4.1. Lei de potência

A lei de potência, equação 3.18, considera nucleação de pequenas porções dos produtos, porém não considera o fenômeno de ingestão dos sítios de nucleação:

$$\alpha = kt^n \quad (3.18)$$

Escrevendo-a sob a forma linearizada através da aplicação de logaritmos:

$$\ln(\alpha) = \ln(k) + n \ln(t) \quad (5.1)$$

pode-se plotar um gráfico de $\ln(\alpha)$ versus $\ln(t)$ e, se a reação de digestão térmica da franklinita respeitar tal lei, obtêm-se retas do tipo $y = ax + b$. Tal abordagem encontra-se mostrada na Figura 5-6.

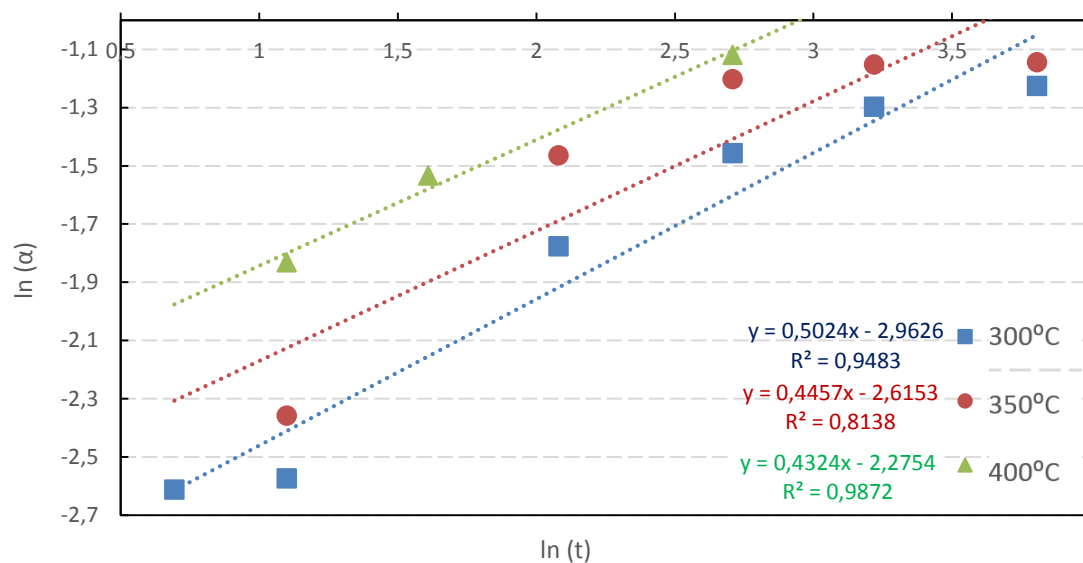


Figura 5-6: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo da lei de potência (relação NaOH/Lama = 0,25g/g).

Observa-se um aumento no valor de k com a temperatura, indicando que a velocidade da reação é afetada positivamente em maiores níveis de temperatura. Com relação à constante n , sabe-se que é uma soma do componente dimensional, variando de 1 a 3, indicando assim as dimensões onde a reação ocorre, e o fator de contribuição da nucleação que varia de 0 para uma nucleação instantânea e 1 para uma nucleação muito lenta (PIOTROWSKI *et al.*, 2007). Como experimentalmente $n < 1$, tem-se que a reação não possui um fator significativo correspondente a dimensão, enquanto o fator fracionado sugere uma nucleação de velocidade moderada.

Tabela V - 7: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na lei de potência (T = 300, 350 e 400°C; Razão NaOH/Lama = 0,25g/g).

Temperatura (°C)	Constante Cinética k (min ⁻¹)	Constante n
300	0,052	0,50
350	0,073	0,44
400	0,103	0,43

Partindo-se da equação de Arrhenius linearizada é possível estimar a energia de ativação da reação de digestão térmica da franklinita presente na lama. Assim, plotou-se $\ln k$ versus $\frac{1}{T}$, sendo T a temperatura em Kelvins (Figura 5.7):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.13)$$

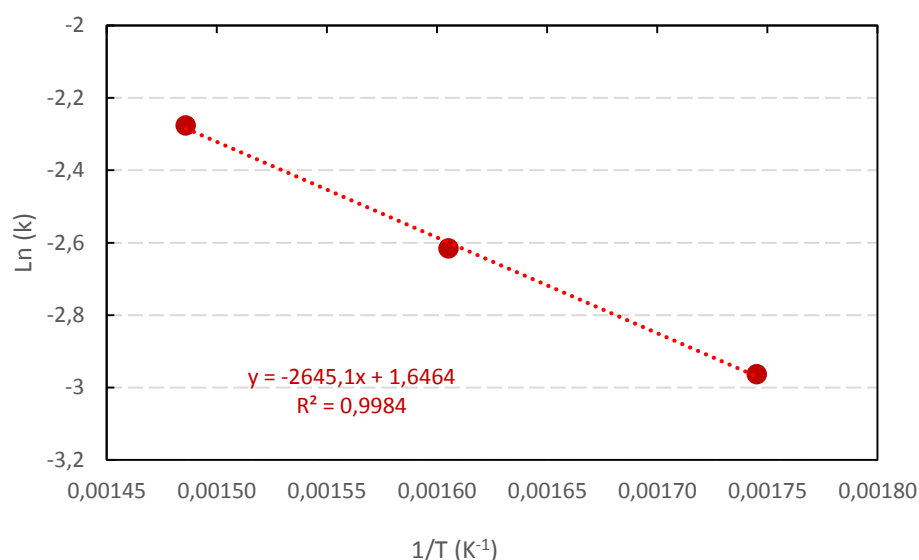


Figura 5-7: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base a lei de potência.

Tem-se da regressão linear uma equação do tipo $y = ax + b$, onde **b** representa o **k₀**, conhecido como fator de frequência ou fator pré-exponencial, e **a** representa $\frac{E_a}{R}$, sendo R a constante universal dos gases. Dessa forma, tem-se que a energia de ativação, considerando o modelo cinético da lei de potência, é igual a **5,26kcal.mol⁻¹** ou **22,04kJ.mol⁻¹**.

5.4.2. Avrami-Erofe'ev

O modelo cinético de Avrami-Erofe'ev considera nucleação de pequenas porções dos produtos e engloba o fenômeno de ingestão. Na sua forma linearizada:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln(k) + n \cdot \ln(t) \quad (5.2)$$

Logo, colocando-se em um gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$ como mostrado na Figura 5-8, tem-se que o sistema sob estudo se comporta segundo esse modelo caso os dados indiquem uma tendência linear (SANCHES, 2007; GIMENEZ, 1997).

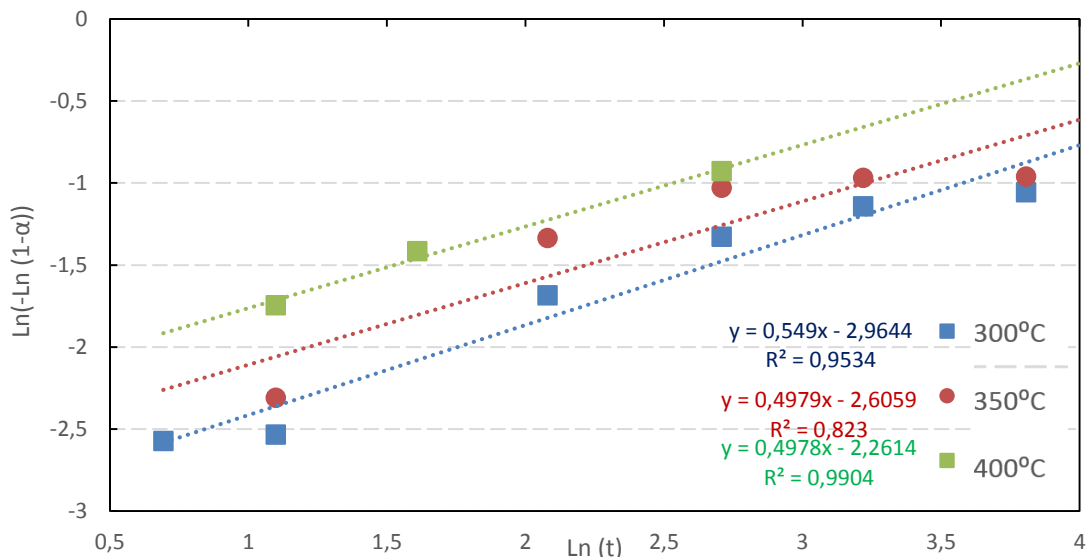


Figura 5-8: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo Avrami-Erofe'Ve (relação NaOH/Lama = 0,25g/g).

Observa-se que os ajustes obtidos com o modelo de Avrami-Erofe'Ve são praticamente idênticos aos obtidos ao se ajustar os dados cinéticos à lei de potência, tanto no que se refere à qualidade do ajuste (R^2) quanto aos valores das constantes cinéticas k e n listados na Tabela V-8. De fato, ambos os modelos levam em consideração os fenômenos de nucleação e crescimento, com a diferença do ajuste ao fenômeno de ingestão incorporado por AVRAMI (1939). De acordo com PIOTROWSKI *et al.* (2007), o valor médio de n em torno de 0,43 sugere nucleação de velocidade moderada.

Tabela V - 8: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na lei de Avrami-Erofe'Ve ($T = 300, 350$ e 400°C ; Razão NaOH/Lama = 0,25).

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Constante Cinética k (min^{-1})	Constante n
300	0,052	0,45
350	0,074	0,43
400	0,104	0,40

Ajustando-se as constantes à equação de Arrhenius (vide Figura 5-9), tem-se:

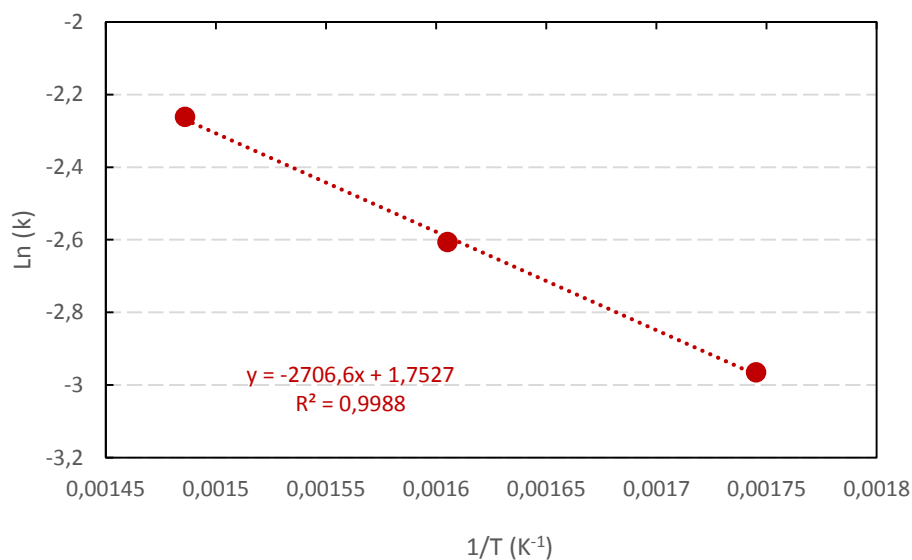


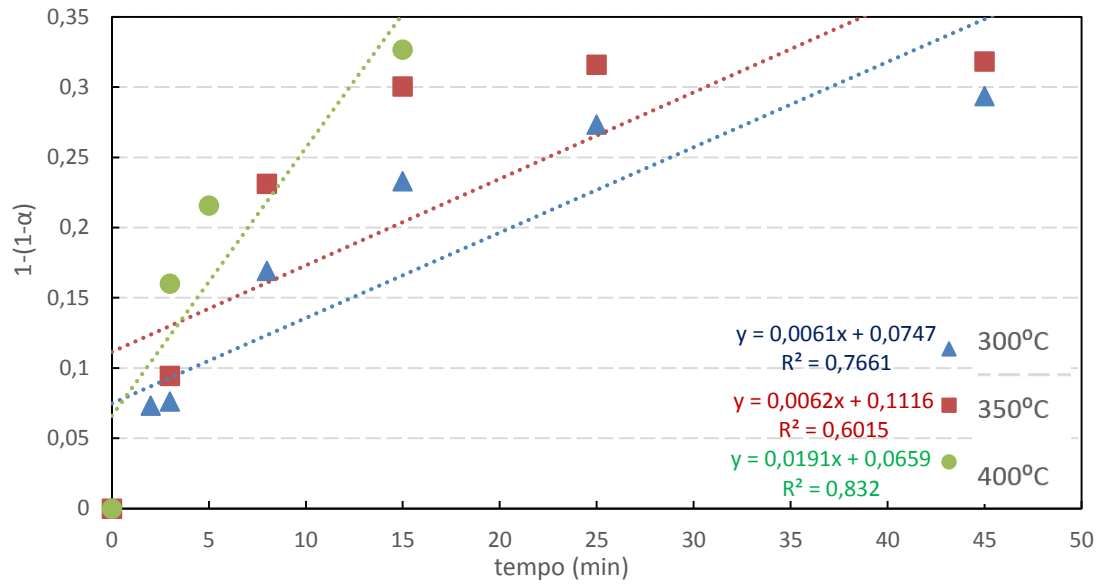
Figura 5-9: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base a lei de Avrami-Erofe've.

cujo valor da energia de ativação para o modelo cinético é dado por **5,38kcal.mol⁻¹** ou **22,51kJ.mol⁻¹**.

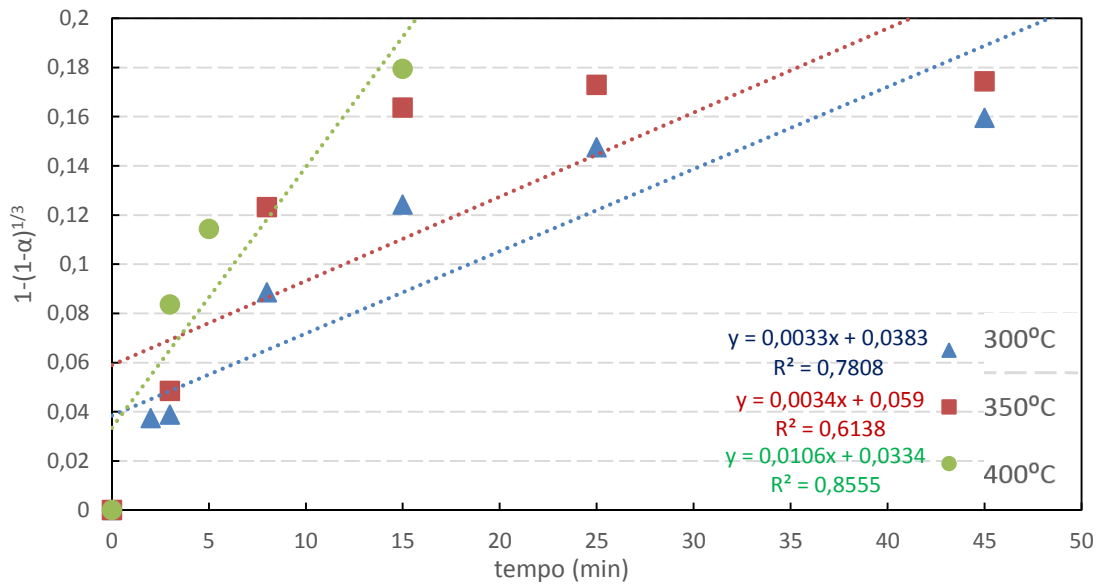
Para efeitos de comparação, KOLTA *et al.* (1980) encontraram valor de energia de ativação da ordem de 29kJ.mol⁻¹, realizando ensaios de formação de franklinita via reação entre óxidos puros de ferro e zinco. Daí pode-se inferir que a reação de digestão ocorre de maneira similar à reação de formação da franklinita.

5.4.3. Modelo Topoquímico

O modelo topoquímico mostrou-se inadequado na descrição dos dados cinéticos de digestão térmica da franklinita com NaOH, como se verifica nos ajustes apresentados na Figura 5-10 para 1, 2 e 3 dimensões, respectivamente. Por essa razão, não foi estimada a energia de ativação empregando-se esse modelo.



(a)



(b)

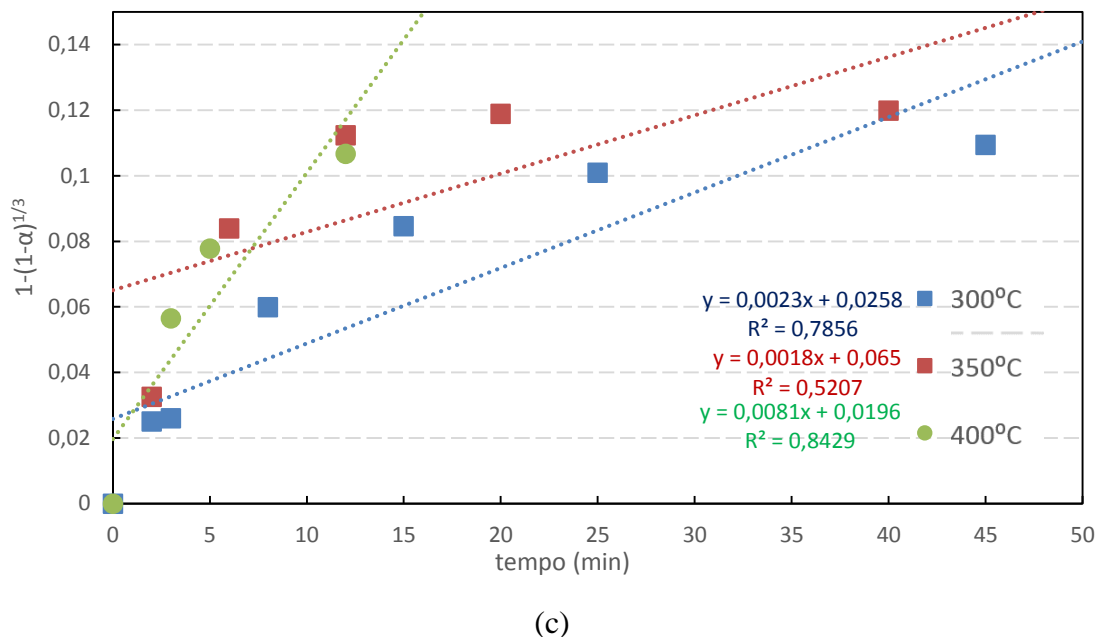


Figura 5-10: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo topoquímica com (a) 1 dimensão, (b) 2 dimensões, e (c) 3 dimensões (relação NaOH/Lama = 0,25g/g).

5.4.4. Equação de Jander

A equação de Jander considera a existência de difusão do reagente (no caso, o NaOH) por um obstáculo físico até atingir a espécie a ser decomposta com diminuição no volume. Analisando a Figura 5-11, a qual apresenta os dados cinéticos de digestão da franklinita contida na lama fina de aciaria LD ajustados à equação de Jander, percebe-se que esse modelo não representa tão bem os dados quanto comparados a modelos que consideram nucleação e crescimento como mecanismo de controle da reação.

$$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = kt \quad (3.22)$$

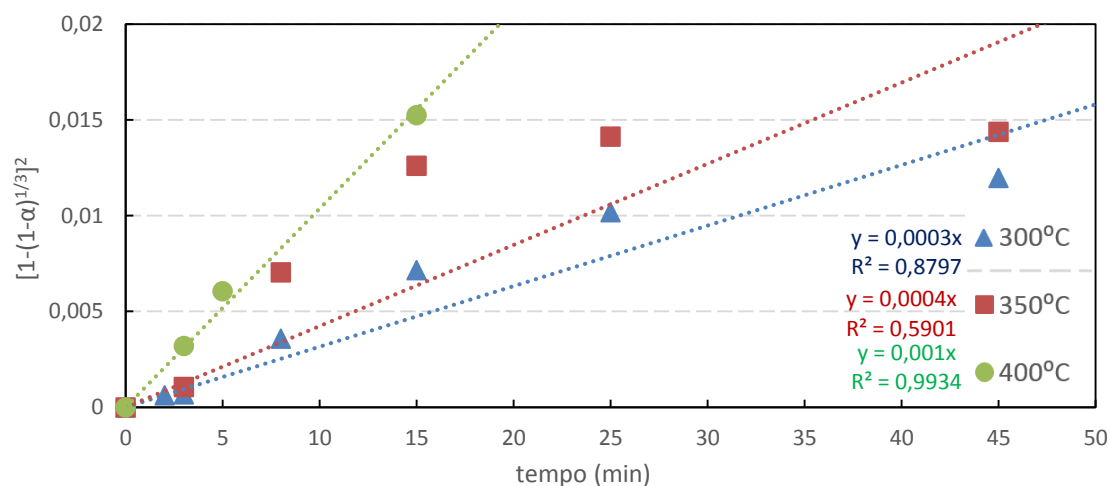


Figura 5-11: Ajuste dos dados cinéticos à equação de Jander: $t \leq 45$ min; (relação NaOH/Lama = 0,25).

Tabela V - 9: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na equação de Jander ($T = 300, 350$ e 400°C ; Razão NaOH/Lama = 0,25).

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Constante Cinética k (min^{-1})
300	0,0003
350	0,0004
400	0,001

Mesmo assim, ajustando-se as constantes à equação de Arrhenius (vide Figura 5-9), tem-se:

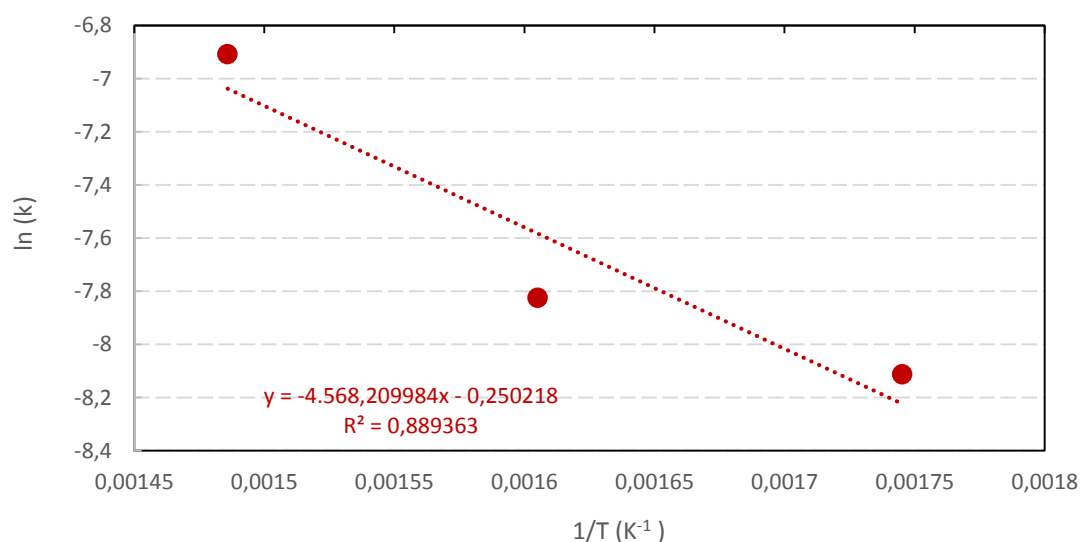


Figura 5-12: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base na equação de Jander.

cujo valor da energia de ativação para o modelo cinético é dado por **9,08kcal.mol⁻¹** ou **38,00kJ.mol⁻¹**.

5.4.5. Equação de Ginstling-Brounstein

Similarmente à equação de Jander, a equação de Ginstling-Brounstein também considera a difusão do reagente por um obstáculo físico até este atingir a espécie a ser decomposta com diminuição no volume. O modelo também não descreveu bem os dados cinéticos quando comparado a modelos que consideram nucleação e crescimento como mecanismo de controle da reação.

$$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (3.23)$$

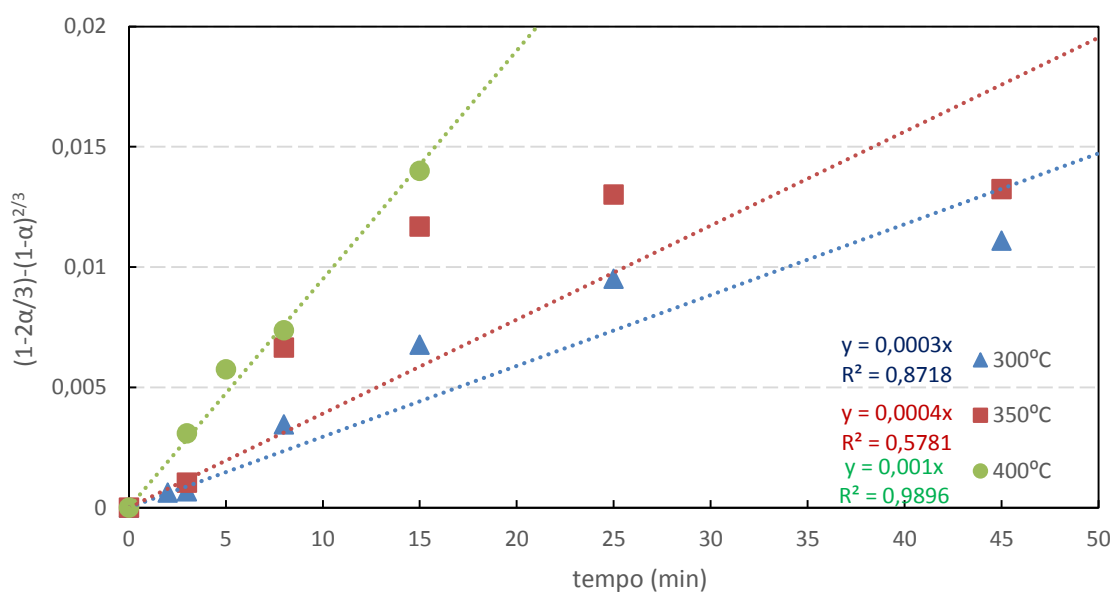


Figura 5-13: Ajuste dos dados cinéticos à equação de Ginstling-Brounstein: $t \leq 45$ min (relação NaOH/Lama = 0,25).

Tabela V - 10: Constantes cinéticas da digestão térmica da franklinita presente na lama fina de aciaria LD com base na equação de Ginstling-Brounstein ($T = 300, 350$ e 400°C ; Razão $\text{NaOH/Lama} = 0,25$).

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Constante Cinética k (min^{-1})
300	0,0003
350	0,0004
400	0,0010

Ajustando-se as constantes à equação de Arrhenius (vide Figura 5-9), tem-se:

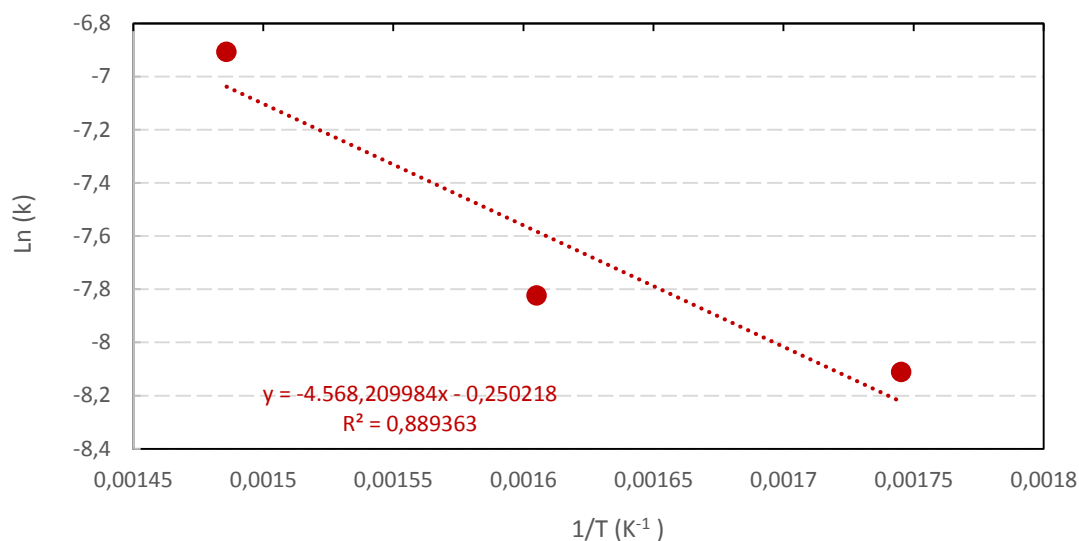


Figura 5-14: Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius, tendo como base na equação Ginstling-Brounstein.

cujo valor da energia de ativação para o modelo cinético é dado por **9,08kcal.mol⁻¹** ou **38,00kJ.mol⁻¹**. Valor idêntico ao encontrado ao ajuste dos dados ao modelo de Jander.

5.4.6. Difusão com área superficial constante

Diferentemente da equação de Jander e de Ginstling-Brounstein, que consideram difusão com diminuição da área superficial, os dados obtidos de digestão da franklinita não se adequam ao modelo cinético de difusão com área superficial constante, tanto no intervalo de tempo entre 0 e 45min quanto no intervalo de tempo de 0 a 25min, como observado na Figura 5.15.

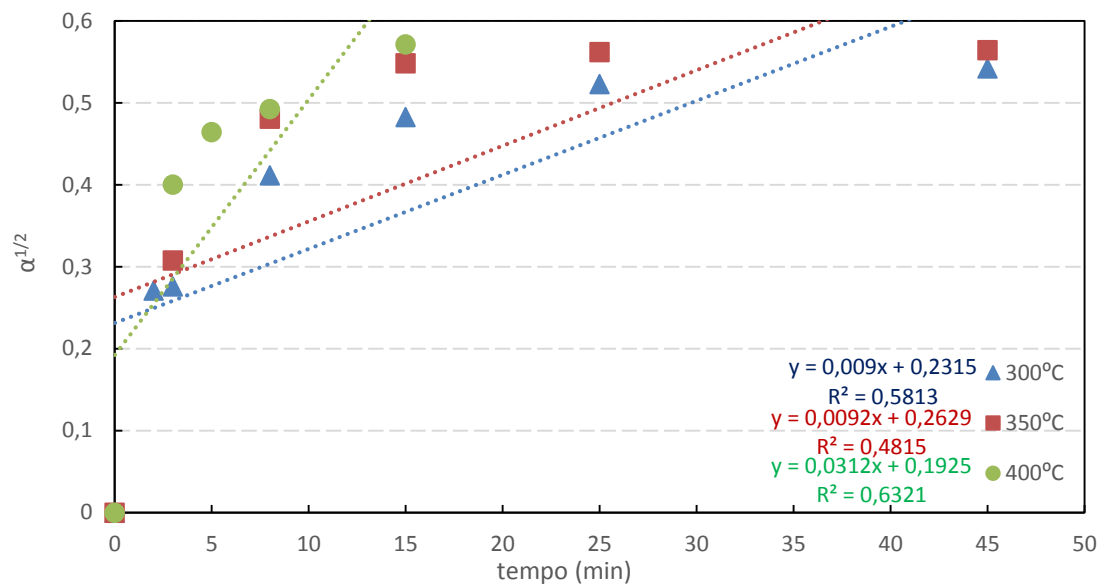


Figura 5-15: Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de difusão com área superficial constante (relação NaOH/Lama = 0,25).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados no presente trabalho conclui-se que:

- A lama fina de aciaria LD apresenta em torno de 60% de ferro e 2,4% de zinco, sendo que 70% a 75% deste metal está sob a forma de franklinita;
- Nas condições operacionais utilizadas, a velocidade de reação de digestão da franklinita tende a aumentar com o aumento da temperatura, porém o rendimento da reação em temperaturas acima de aproximadamente 400°C tende a diminuir, e a reação tende-se a se estabilizar em tempos de digestão da ordem de 15-25min;
- A maior parte da NaOH reage com o ferro fazendo com que o consumo de NaOH aumente consideravelmente;
- Dentre os modelos cinéticos analisados, o que melhor se ajustou aos resultados obtidos no presente estudo é o modelo de Avrami-Erofe'ev, o qual se baseia em processos de nucleação e crescimento. A energia de ativação obtida foi de 5,38kcal.mol⁻¹ ou 22,51kJ.mol⁻¹, sendo que KOLTA *et al.* (1980) obtiveram valor da ordem de 29kJ.mol⁻¹. Logo, presume-se que a nucleação em velocidades moderadas controle o processo de digestão térmica alcalina de franklinita presente na lama fina de aciaria LD.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propõe-se estudar a lavagem da lama produzida para a remoção do sódio, a fim de minimizar os custos deste processo.
- Deve-se, também, analisar amostras distintas de lamas de diferentes siderúrgicas além dos pós de diversas aciarias elétricas, de modo a ampliar a aplicabilidade do processo estudado.

8. BIBLIOGRAFIA

- ABNT NBR 1004. Resíduos Sólidos – Classificação. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 71, 2004.
- ABNT NBR 1007. Amostragem de resíduos sólidos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 21, 2004.
- AMORIM, A.S. Alternativas de reciclagem de lama de aciaria em concretos e argamassas. Dissertação de Mestrado. **IPEN-USP**, São Paulo, p. 109, 2000.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 7. ed. Oxford: Oxford University Press, v. 1, 2002a.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 7. ed. Oxford: Oxford University Press, v. 2, 2002b. 427 p.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change II: transformation-time relations for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212-224, 1939.
- BAMFORD, C.H.; TIPPER, C.F.H. (Eds.). **Comprehensive Chemical Kinetics: The theory of kinetics**. Elsevier, v. 2, 1969. 486 p.
- BAMFORD, C.H.; TIPPER, C.F.H. (Eds.). **Comprehensive Chemical Kinetics: Reactions in the solid states**. Elsevier, v. 22, 1980. 340 p.
- BARRET, E.C., NENNIGER, E.H., DZIEWINSKI, J. A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust. **Hydrometallurgy**, v. 30, p. 59-68, 1992.
- CANTARINO, M.V. Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD. Dissertação de Mestrado. **PPGEM-UFMG**, Belo Horizonte. p. 97, 2011.
- CANTARINO, M.V.; CARVALHO FILHO, C.; MANSUR, M.B. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. **Hydrometallurgy**, v. 111-112, p. 124-128, 2012.
- CARDOSO, L.H.G. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. Tese de Doutorado. **IME**, Rio de Janeiro, p. 108, 2011.
- CARVALHO, J.L.R., ASSIS, P.S., CAMILO, R.D., FIGUEIRA, R.M., CAMPOS, V.F. Dados termodinâmicos para metalurgistas. **DEMET-UFMG**. p. 379. 1977.
- DE BRUIJN, T.J.W., DE JONG, W.A., VAN DEN BERG, P.J. Kinetic parameters in Avrami--Erofeev type reactions from isothermal and non isothermal experiments. **Thermochimica Acta**, v. 45. p. 315-325. 1981.
- DUTRA, A.J.B.; PAIVA, P.R.P.; TAVARES, R.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 478-485, 2005.

- ELGERMA, F., KAMST, G.F., WITKAMP, G.J., VAN ROSMALEN. **Hydrometallurgy**, v. 29, p. 173-189. 1992.
- FRADE, J.R. Kinetics of nucleation and growth. Part 1: Reaction controlled growth. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 6715-6718, 1993.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Inventário de resíduos sólidos industriais: ano Base 2010**. Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, p. 61. 2012.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Inventário de resíduos sólidos industriais: ano base 2011**. Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, p. 65. 2012.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341 p.
- GIMENEZ, I.F. Vitrocerâmicas porosas à base de fosfato: Preparação, caracterização e formação de compósitos com polipirrol. **Dissertação de Mestrado. IQ-UNICAMP**, Campinas. p. 95. 1997
- HAVLIK, T. TURZAKOVA, M., STOPIC, S., FRIEDRICH, B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 77, p. 41-50, 2005.
- INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2012**. Rio de Janeiro, p. 92. 2012.
- KELEBEK, S.; YORUK, S.; DAVIS, B. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 285–291, 2002.
- KOLTA, EL-TAWIL, S.Z., IBRAHIM, A.A., FELIX, N.S. Kinetics and mechanism of zinc ferrite formation. **Thermochimica Acta**, v. 36, p. 359-366, 1980.
- LECLERC, N., MEUX, E., LECUIRE, J-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. **Hydrometallurgy**, v. 70, p. 175-183, 2003.
- LIMA, R.M.F.; LOPES, G.M.; GONTIJO, C.F. Aspectos mineralógicos, físicos e químicos na flotação catiônica inversa de minérios de ferro de baixos teores, do quadrilátero ferrífero-mg. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 126-131, 2011.
- LOPES, G.M.; LIMA, R.M.F. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. **Revista Escola de Minas**, v. 6, n. 3, p. 323-329, 2009.
- MA, N.-Y.; ATKINSON, M.; NEALE, K. In-process separation of zinc from BOF off-gas cleaning system solid wastes. **Association for Iron & Steel Technology**, 2012.
- MACHADO, J.G.M.S. Estudo da caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica. **PPGEM-UFRGS**. P. 94. 2004

- MACIEL, A.V. Estudo dos processos de redução carbotérmica de compostos de Zn, Cd e Sn assistidos pela co-pirólise de diferentes biomassas para a obtenção de materiais nanoestruturados. Dissertação de Mestrado. **ICEX-DQ-UFMG**, Belo Horizonte. p. 168. 2010.
- MENDES, J.M. Influência da adição da lama fina de aciaria a oxigênio - Dissertação de Mestrado. **REDEMAT-UFOP**, Ouro Preto, p. 79, 2009.
- MENDES, J.J. Influência da adição da lama fina de aciaria a oxigênio nas características físicas e microestruturais de pelotas queimadas de minério de ferro. Dissertação de Mestrado. **REDEMAT-UFOP**, Ouro Preto, p. 79, 2009.
- PENG, N., PENG, B., CHAI, L., LIU, W., LIAO, M., YUAN, Y., YAN, H., HOU, D-K. Decomposition of zinc ferrite in zinc leaching residue by reduction roasting. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 705 – 714. 2012.
- PICKLES, C.A. Thermodynamic analysis of the selective reduction of electric arc furnace dust by hydrogen. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 46, n. 2, p. 125-138, 2007.
- PIOTROWSKI, K., MONDAL, K., WILTOWSKI, T., DYDO, P., RIZEG, G. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wustite. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, p. 73-82, 2007.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2. ed. Houston: National association of corrosion engineers, 1974. 644 p.
- PIRES, M.J.M. Tópicos de física da matéria condensada I: Espectroscopia Mössbauer. Notas de Aula. **IFI – UNICAMP**. P. 16. 2000.
- SANCHES, R.C. Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$. Dissertação de mestrado. **Ciência dos Materiais – UNESP**. Ilha Solteira. p. 90. 2007.
- SINGH, A.K.P.; RAJU, M.T. Recycling of Basic Oxygen Furnace (BOF) sludge in iron and steel works. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v. 14, p. 19-32, 2011.
- STEWART, FIGUEROA, S.J.A., STURLA, M.B., SCORZELLI, R.B., GARCÍA, F., REQUEJO, F.G. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy. **Physica B**, v. 389, p. 155–158, 2007.
- SU, F.; LAMPINEN, H.-O.; ROBINSON, R. Recycling of sludge and dust to the BOF converter by cold bonded pelletizing. **ISIJ International**, v. 44, n. 4, p. 770–776, 2004.

- TONG, L.F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite - Part 1: pure $ZnFe_2O_4$. **Transactions of The Institution of Mining and Metallurgy**. v. 110, p. c14-c24, 2001.
- TONG, L.F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite - Part 2: $ZnFe_2O_4$ solid solution. **Transactions of The Institution of Mining and Metallurgy**. v. 110, p. c123-c132, 2002.
- TRUNG, Z.H., KUKURUGYA, F., TAKACOVA, Z., ORAC, D., LAUBERTOVA, M., MISKUFOVA, A., HAVLIK, T. Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1100-1107, 2011.
- VIEIRA, C.M.F, INTORNE, S.C., VERNILLI JR, F., MONTEIRO, S.N. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 269 – 275, 2007.
- VILLEGAS, E.A. Fundamentos de cinética aplicada a processos metalúrgicos: notas de aula. **PPGEM-UFMG**, p. 113, 2011.
- WORLDSTEEL ASSOCIATION. **World steel in figures 2013**. Brussels. 2014a.
- WORLDSTEEL ASSOCIATION. Em: <<http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/2013-steel-production.html>>. Acessado em abr/2014. 2014b.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 38, p. 175-186, 1999.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A. Kinetics of zinc ferrite formation in the rate deceleration period. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, p. 671-677, 1997.
- YOUCAI, Z.; STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. B80, p. 223-240, 2000a.
- YOUCAI, Z.; STANFORTH, R. extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 13, p. 1417-1421, 2000b.