

3

Revisão bibliográfica

Muito esforço vem sendo realizado nos últimos tempos a fim de minimizar o impacto ambiental provocado pela segregação e a armazenagem de milhares de toneladas nos pátios siderúrgicos apropriados para a estocagem desse resíduo siderúrgico, que ainda não possui um tratamento viável técnico e econômico adequado para o seu reaproveitamento. Neste capítulo serão apresentados alguns dos trabalhos já propostos e publicados por diversos autores abordando diferentes tipos de tratamentos sugeridos para remediar tal impacto. Desta forma, espera-se que o levantamento bibliográfico, aqui realizado, através de relatos dos principais aspectos destas pesquisas, contribua para a apreciação geral do problema e a avaliação das alternativas propostas. Estas não estão restritas somente aos agentes cloretantes, mas cobrem, adicionalmente, processos lixiviantes tanto ácidos como alcalinos; estudos comportamentais da poeira, como o levantamento de suas propriedades físico-químicas; processos eletrolíticos variados; e a utilização de outros sais como agentes da redução da poeira em processos ustulantes.

Assim sendo, a apresentação dos trabalhos foi dividida nas seguintes categorias, seguindo, dentro de cada uma, a ordem cronológica de publicação:

1. Processos de ustulação com diferentes agentes.
2. Processos de lixiviação.
3. Demais processos.
4. Estudo comportamental da poeira.

3.1. Metodologia da pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica realizada para a revisão do tema apresentado utilizou originalmente algumas das fontes disponíveis, tais como:

- a) Página da CAPES, como meio de consulta geral e de acesso à seguinte base de dados:
 - Periódicos: Science Direct e ACS publications.
- b) Dissertações, teses e trabalhos acadêmicos, pertencentes ao acervo do DCMM da PUC–Rio.
- c) Trabalhos apresentados em congressos e encontros anuais do ramo metalúrgico, pertencentes ao acervo da ABM.
- d) Pesquisa na Internet: Google acadêmico e outros sites de busca.

3.2. Apresentação dos trabalhos

3.2.1. Processos de ustulação com diferentes agentes

XIA, D. K. et al.⁽⁸⁾, propuseram um processo híbrido através da ustulação da poeira do forno elétrico a arco com soda cáustica, em baixas temperaturas (350-450°C), num intervalo de tempo variando entre 30-60 minutos. Em seguida, ocorre a lixiviação com hidróxido de sódio diluído (4M) durante 90 minutos a 90°C. Após a ustulação, houve a formação de zincato de sódio e óxido de ferro, que, ao serem lixiviados com a soda, promoveram a solubilização do óxido de zinco e do zincato de sódio, enquanto o óxido de ferro permaneceu relativamente insolúvel. A recuperação do zinco pelo processo lixiviante foi acima de 95%, enquanto a do chumbo foi de 85%, cádmio 89% e a do cromo, foi de 37%. Por outro lado, a de ferro foi menor que 1%, mostrando que os processos conjugados permitem uma boa separação entre o ferro e os demais constituintes da poeira de forno elétrico a arco.

GONÇALVES, J. M. et al.⁽⁹⁾ estudaram a redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica utilizando diferentes agentes redutores à base de carbono, provenientes de processos metalúrgicos (pó de grafite e pó de fundição). Os ensaios foram realizados na temperatura de 1000°C em atmosfera inerte, tempo de permanência de 15 minutos e percentual de agente redutor de 15% em massa de carbono. O grau de metalização obtido com pó de fundição foi da

ordem de 86%, sendo este valor o mais reativo quando utilizado na proporção, em relação ao peso da amostra, de 14,47%. Difrações de raios-X confirmaram a obtenção de ferro metálico, a partir do pó de fundição misturado a grafite.

MATSUURA, H. et al.⁽¹⁰⁾, avaliaram a remoção de Zn e Pb da mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-PbO}$ por cloração seletiva e reações de evaporação. Os ensaios foram realizados a 800°C com uma mistura gasosa de $\text{Ar-Cl}_2\text{-O}_2$, sendo analisados os efeitos das pressões parciais de cloro e oxigênio nas taxas de cloração e evaporação foram analisados. A partir da cloração utilizando a mistura gasosa foi possível remover mais de 99% de ferro e zinco dos óxidos existentes na amostra reacional, e apenas 3% do ferro foi perdido pela cloração e evaporação, simultaneamente. Observaram ainda que ao utilizarem a mistura citada, o aumento da pressão parcial de oxigênio diminuiu a taxa de cloração de óxido de ferro, não interferindo na cloração dos demais óxidos indesejáveis, aumentando assim a eficiência do processo.

HOLLOWAY, P. C. et al.⁽¹¹⁾, estudaram a ustulação da ferrita de zinco da planta siderúrgica da La Oroya, no Peru, utilizando carbonato de sódio como agente ustulante, seguido de uma lixiviação com ácido sulfúrico. A difração de raios- X do resíduo da ferrita da La Oroya constatou que as fases predominantes eram de franklinita, em maiores quantidades, e sulfato de chumbo, em menores quantidades. Os ensaios realizados com barrilha foram conduzidos numa faixa de temperatura entre 700 e 950°C, com percentual de carbonato de sódio variando entre 15 e 75%, tendo o aumento de temperatura possibilitado uma remoção maior de zinco e ferro. Os ensaios realizados em uma temperatura de 950°C empregando 80% de barrilha, produziram um resíduo com um teor de 99% de zinco, na qual após ser lixiviado pelo ácido, solubilizou grande parte do ferro, 81%, contido no resíduo, gerando um precipitado rico e identificado como sulfato de chumbo. Isso mostrou que a ferrita se decompõe na presença de carbonato de sódio, formando óxido de zinco e espécies de ferritas de sódio. O processo ustulante utilizando barrilha mostrou ser economicamente indesejável, comparado à lixiviação à quente com ácido sulfúrico, devido aos altos custos energéticos e baixa recuperação do ferro.

HOLLOWAY, P. C. et al.⁽¹²⁾, propuseram a adição de um segundo aditivo para o controle da dissolução do ferro durante a ustulação da ferrita de zinco da planta siderúrgica da La Oroya, sendo esse aditivo uma mistura de carbonatos de sódio e manganês, a qual tentou evitar a dissolução durante a etapa lixiviante. A adição de 48% de CaCO_3 e 95% de MnCO_3 , de acordo com a estequiometria, promoveu uma redução da extração de ferro em 20 e 40%,

respectivamente, durante a lixiviação, enquanto que a extração do zinco permaneceu acima dos 90%, cujos valores já tinham sido obtidos em estudos anteriores. As análises mineralógicas mostraram, que durante a ustulação com a barrilha e a adição do aditivo citado, ocorre a formação de ferritas de cálcio ou manganês, na qual a ferrita de cálcio é solúvel em meio ácido e a de manganês insolúvel, permitindo assim apontar para uma possível rota que promova a redução da perda de ferro solubilizado durante o processo ustulante.

3.2.2. Processos de lixiviação com diferentes reagentes

DRESISINGER, D. B. et al.⁽¹³⁾ estudaram um tratamento hidrometalúrgico da poeira de aço-carbono do forno elétrico a arco a partir do processo UBC-Chaparral que consiste nos seguintes passos de tratamento: remoção seletiva dos cloretos formados da poeira por água de lavagem; remoção da cal através de um sal de cálcio solúvel em solução acética, promovendo uma precipitação na forma de gesso; recuperação do zinco a partir da formação de hidróxido de zinco puro ou carbonato de zinco utilizando uma solução amoniacal e a recuperação de metais como chumbo, cádmio e cobre nas formas elementares. O objetivo maior desse processo foi maximizar a recuperação dos metais de maior valor agregado, sendo eles, ferro, zinco, cálcio, chumbo e manganês, respectivamente. Um estudo econômico do projeto foi realizado, tendo como custo inicial preliminar algo em torno de 4,5 a 5,5 milhões de dólares americanos para uma produção de 24.000 toneladas por ano de uma planta industrial, sendo o custo operacional da mesma girando em torno de 140-160 dólares por tonelada produzida. Para o tratamento da poeira gerada foi gasto aproximadamente entre 15 e 60 dólares por tonelada. De acordo com os resultados obtidos no processo, a recuperação do zinco por esta rota foi entre 55 e 60%, assim como o mesmo intervalo foi obtido para a recuperação do chumbo através da carbonetação, enquanto que para o cádmio esse valor ficou entre 80 e 85%. Já para o cálcio esses valores oscilaram entre 95 e 100%, permitindo assim uma reutilização do mesmo na forma de gesso. Tais recuperações obtidas durante o processo promoveram um agregamento econômico aos resíduos gerados, os quais antes não possuíam uma destinação final correta.

GEUTSKENS, I. R.⁽¹⁴⁾ desenvolveu um processo de lixiviação sob pressão da poeira de zinco proveniente do alto forno para uma planta industrial. Durante a caracterização desse material se observou que somente 25% eram

provenientes da geração da poeira. A lixiviação era realizada por um licor residual de ácido clorídrico em dois estágios, sendo o primeiro atmosférico e o segundo sob pressão (autoclave), onde foram testadas diferentes condições operacionais. A melhor condição obtida foi em pH de 2,8, em uma temperatura de 130°C, durante 2,5 horas, obtendo-se mais de 98% de eficiência no segundo estágio do processo.

BARRETT, E. C. et al.⁽¹⁵⁾, propuseram um processo hidrometalúrgico para tratar a poeira do aço-carbono do forno elétrico a arco utilizando ácido acético glacial a fim de favorecer a solubilização da maioria dos metais pesados e o cálcio contido na poeira. O sulfeto de hidrogênio foi usado para precipitar os metais pesados como sulfetos, enquanto que o ácido sulfúrico era empregado para precipitar o cálcio como gesso. A regeneração do ácido acético era feita por troca iônica onde eram removidas as impurezas e em seguida era reconcentrado por destilação.

CRUELLS, M. et al.⁽¹⁶⁾, avaliaram a poeira de coqueria de forno elétrico a arco através da caracterização e da lixiviação com ácido sulfúrico. Na caracterização foi observada a existência de uma fração não magnética contida na poeira. Essa fração poderia ser beneficiada pela lixiviação do ácido sulfúrico em baixas concentrações a qual, em seguida, obtiveram-se as taxas de dissociação para este material em temperatura ambiente durante um período de 24 horas. Utilizando essa metodologia foi possível recuperar 80% do zinco contido na poeira após 30 minutos de ensaio adotando uma concentração de ácido de 0,1M. A parte magnética da poeira, contendo ferro, era reciclada e recuperada ao sistema, enquanto que parte não magnética eram separadas, compactadas e destinadas de forma adequada para os aterros sanitários industriais. Este processo de lixiviação utilizado requer baixos investimentos, consumo reduzido de energia e reagente em pequenas concentrações (0,1 a 2,0M).

CARAVACA, C. et al.⁽¹⁷⁾, abordaram a reciclagem das poeiras de coqueria como fonte de recuperação dos metais de valor agregado por processos hidrometalúrgicos tentando assim minimizar o impacto ambiental provocado por metais pesados. Nesse estudo a poeira foi lixiviada por diferentes reagentes em temperatura ambiente, como soluções de NaOH (5M), soluções ácidas de H₂SO₄ (5M), HCl (5M) e HNO₃ (5M), e soluções complexantes amoniacaais, em diferentes proporções de sólido e líquido e em diferentes espaços de tempo. Os autores verificaram que a recuperação e a separação dos metais contidos na poeira podiam ser realizadas através de processos lixiviantes, como por

exemplo, a lixiviação ácida com HCl (5M) numa razão de 20 (L/S) durante 4 horas, a qual a percentagem de lixiviação de zinco e ferro eram de 97,6% e 27,0%, respectivamente. Já na lixiviação com soda cáustica (5M), utilizando uma relação de 10 (L/S), durante 4 horas numa temperatura de 100°C, permitiu-se obter um teor de 54,6% de ferro lixiviado.

PAIVA, P. R. P. et al.⁽¹⁸⁾, estudaram a recuperação do zinco de poeiras de fornos elétricos a arco por diversos tipos de lixiviação alcalina, empregando hidróxido de sódio como o agente alcalinizante. Os parâmetros abordados durante o estudo foram: o tempo de lixiviação, a temperatura e a concentração. O resultado mais promissor do estudo foi observado durante o ensaio da lixiviação alcalina, utilizando 6M de NaOH, em uma temperatura de 90°C, durante 240 minutos, na qual se obteve uma recuperação de 74% de zinco, devido à difícil lixiviação da ferrita de zinco em meio alcalino.

SILVA, F. T. et al.⁽¹⁹⁾, avaliaram as condições termodinâmicas durante a lixiviação alcalina de ferritas de zinco em um potencial redutor metálico para diferentes temperaturas, evidenciando que em uma região de estabilidade de ânions de zinco e de ferro, em pH fortemente alcalino, ocorre um acréscimo da região com o aumento da temperatura de lixiviação.

3.2.3. Demais processos

SMITH, W. H. et al.⁽²⁰⁾, propuseram alguns processos de eletrorecuperação / eletrodecapagem e eletrodialise para a recuperação e reciclagem de metais da lavagem da solução de chapeamento de galvanoplastia. O primeiro método é uma combinação das técnicas de eletrorecuperação e eletrodecapagem. O processo envolve uma vazão contínua da solução de lavagem do chapeamento por um cátodo constituído de poros de grafite, onde ocorre a remoção dos metais via eletrodeposição. Quando uma quantidade suficiente de metal é depositada, o eletrodo é lavado com uma solução, cuja composição química é idêntica à utilizada durante a solução de lavagem da galvanoplastia, sendo os íons metálicos decapados para o anodo. O segundo método consiste em mover o estanho para a tira anólita em solução como um complexo de citrato aniônico, enquanto que o zinco é distribuído, tanto no anólitos quanto no católitos. O zinco é recuperado por raspagem e se deposita no cátodo onde é então dissolvido em ácido mineral. Ambos os métodos são usados no tratamento de uma solução artificial de lavagem, contendo

originalmente algo em torno de 100 e 300 ppm de cada metal, e que é reduzida a concentrações menores que 15 ppm de cada metal por esse processo. Aproximadamente 70% do estanho e 100 % do zinco são recuperados por ambos os processos.

SIEBENHOFER, M. et al.⁽²¹⁾, estudaram a recuperação do zinco a partir da borra proveniente da galvanoplastia e da poeira de forno de produção de aço, na qual os compostos de zinco com coque são reduzidos em temperaturas elevadas. O metal então é evaporado, re-oxidado, precipitado por filtração e refinado hidro/eletroquimicamente. Os metais zinco, chumbo, cádmio, níquel, cobalto, germânio e cobre podem ser refinados a partir do material sólido de alimentação através desse processo. A atual gestão de resíduos também necessita de métodos para o tratamento de resíduos perigosos de diferentes processos industriais, e a aplicabilidade de um processo improvisado de Dörschel, que é operado a 1427°C, promovendo uma melhoria da borra galvânica, da poeira de fornos de aços e nas sucatas de baterias portáteis. O material de alimentação utilizado contém algo em torno de 15 a 25% de zinco e 10% de chumbo. A presença do sulfato determina a natureza aniônica do material de alimentação da borra galvânica. A capacidade do forno utilizada na investigação deste estudo era de aproximadamente 10.000 toneladas métricas por ano. A eficiência da recuperação do zinco oscilou entre 95 e 98%. As demais substâncias contidas no material de alimentação são dissolvidas, fundidas e neutralizadas em escória cáustica. O dióxido de enxofre é recuperado por absorção, purificação e condensação.

3.2.4. Estudo comportamental da poeira

SCHAEFER, S. C. et al.⁽²²⁾, abordaram as propriedades termodinâmicas das soluções sólidas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ na qual conseguiram determinar a atividade da magnetita em solução sólida através do uso de células de força eletromotiva em altas temperaturas, empregando como eletrólito sólido, o óxido de zircônio (ZrO_2). Os potenciais de medições foram obtidos para a seguinte reação: Fe_3O_4 (sólido puro) = Fe_3O_4 (sólido em solução). A atividade do Fe_3O_4 em solução sólida coexistiu com a atividade do Fe_2O_3 , demonstrando a existência de um desvio positivo do comportamento de uma solução ideal do sistema, segundo a Lei de Raoult. Os resultados obtidos das atividades medidas e das difrações de raios-X durante o estudo foram comparados com resultados já publicados na

literatura.

DONALD, J. R. et al.⁽²³⁾, estudaram a cinética de reação do óxido de zinco com o pó de ferro usando técnicas termogravimétricas num intervalo de temperatura entre 800 e 1200°C, em uma atmosfera reacional de argônio. Primeiramente, foi realizada uma análise termodinâmica do sistema usando um programa computacional e em seguida levaram-se em conta os efeitos das variáveis experimentais (vazão de gás de arraste, temperatura, tamanho de partícula do reagente, taxa de oxidação do ferro e do zinco e outros) na cinética reacional. Inicialmente, pensou-se que o controle da reação era realizado por mecanismo químico, tendo uma energia de ativação de 230 kJ/mol. Ao adicionarem óxido de cálcio, cloreto de sódio e fluoreto de cálcio, a reação passou a ter uma maior viabilidade reacional, pois a presença do óxido proporcionava a formação de ferrita e cálcio, promovendo dessa maneira, um aumento da taxa reacional, enquanto que, as presenças dos demais sais adicionados ao sistema produziram efeitos catalíticos sobre a reação. A mistura dos sais combinados estequiometricamente (29% em massa de CaO, 3% de NaCl e 3% de CaF₂) resultou numa energia de ativação de 68 kJ/mol, demonstrando então, uma mudança de comportamento na reação, passando assim, a um mecanismo difusional.

SON, S. H. et al.⁽²⁴⁾, realizaram medições da atividade do sistema FeCl₂-ZnCl₂ através do método *isopiestic*, que consiste em um equilíbrio entre uma fase gasosa e uma fase condensada, conduzido a 917 K. As atividades dos sais para o sistema citado foram calculadas a partir das solubilidades do ferro e zinco em bismuto fundido, usando o tratamento de Belton-Fruehan, a qual a atividade é determinada a partir da taxa de corrente de um íon do componente usando um espectrômetro de massa e a equação de Gibbs-Duhem. Após calculadas as atividades do sistema FeCl₂-ZnCl₂, pôde-se concluir que os resultados obtidos geravam um desvio negativo da lei de Raoult, porém com uma boa aproximação, comparada com os valores publicados em demais trabalhos do próprio autor.

MACHADO, J. G. M. S. et al.⁽²⁵⁾, caracterizaram a poeira de forno elétrico a arco através de análises granulométrica, microscópica (MEV), espectroscópica (EDS), difratométrica (DRX) e química. O tamanho médio de partícula obtido para a poeira foi de 1,88 µm, porém com uma distribuição heterogênea (60%), entre 0,90 e 4,30 µm, enquanto que, na análise química se constatou que os maiores percentuais obtidos foram de ferro e zinco, sendo seus teores de 48,96 e 9,24%, respectivamente. Já pela difração de raios-X foi possível de se

observar as seguintes fases: ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , MgFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , Mn_3O_4 , MgO , SiO_2 , $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ e ZnO . Observou-se também que as fases de SiO_2 e ZnO ficaram sobrepostas não podendo serem reconhecidas pelo difratômetro. Os óxidos e suas respectivas fases, proveniente do ferro, identificados pela espectroscopia foram: ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ e FeCr_2O_4 . A fase MgFe_2O_4 não foi observada pela espectroscopia.

De MICCO, G. et al.⁽²⁶⁾, propuseram um modelo cinético para a cloração de óxido de zinco em um intervalo de temperatura variando entre 450 e 700°C, através de análises termogravimétricas. Durante o início da reação se observou que uma lenta formação de produtos ocorria em temperaturas a partir de 225°C. Fatores como vazão de gás, temperatura, pressão parcial de cloro e massa de amostra foram levados em conta durante os cálculos de determinação da taxa reacional. Foi constatado que a reação ocorria por mecanismo duplo, tendo o início através de mecanismo difusional em baixas temperaturas e passando a controle químico posteriormente, sendo esta a etapa controladora. Vazões de gás acima de 4.5 L.h⁻¹ não interferiam na taxa de reação. A energia de ativação obtida foi de 249 kJ.mol⁻¹ e a reação foi considerada de ordem zero em relação à pressão parcial de cloro.