

## 5 Metodologia experimental

### 5.1. Métodos de caracterização e análise do resíduo original e dos resíduos reacionais

Antes de iniciar a metodologia de caracterização, será detalhada de maneira breve, através de um modelo simplificado, a geração do resíduo, o qual será representado pela Figura 10.

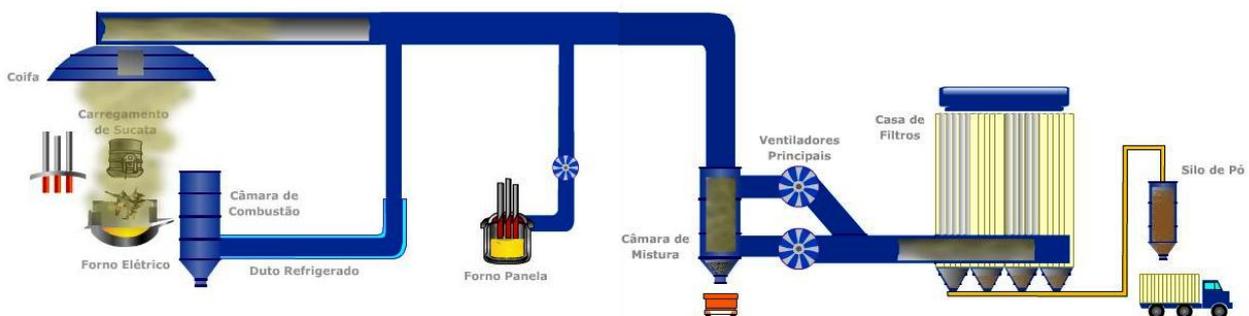


Figura 10 – Modelo simplificado da geração do resíduo

A Figura acima mostra que durante a alimentação do forno elétrico com sucatas variadas, ocorre a geração de um pó bastante fino, cujo mesmo é coletado pelo sistema de coifas existentes e transportado por dutos até uma câmara de mistura, na qual os mais pesados são descarregados em um carro e os demais seguem através de ventiladores principais para a casa de filtros, onde os mais grossos ficam retidos nos tecidos, sendo então recolhido em um silo de pó e transportado através de caminhões para os pátios de estocagem.

A amostra de resíduo (pó) foi coletada diretamente do pátio de estocagem dos resíduos de uma siderúrgica não-integrada que utiliza forno elétrico a arco para produção do aço, provenientes de sucatas. Ensaios de caracterização física e química foram realizados a fim de determinar a composição química e as possíveis fases presentes, tendo em vista o posterior processamento químico do resíduo.

Uma abordagem física e química da amostra foi realizada através de diferentes técnicas analíticas. Para a parte física foram realizados ensaios

granulométrico e morfológico. Enquanto que para a parte química focou-se a parte qualitativa e quantitativa da amostra.

Os métodos utilizados foram: granulometria, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura com EDS e espectroscopia de massa (ICP-MS).

### **5.1.1. Granulometria**

Para este tipo de ensaio foi utilizado o analisador de tamanho de partículas a laser, CILAS 1064, configurado para as seguintes características operacionais: faixa de 0,04 a 500  $\mu\text{m}$  por 100 classes, meio líquido e o agente dispersante sendo um detergente neutro.

### **5.1.2. Difração de Raios-X**

O difratômetro de raios-X utilizado de marca *Panalytical*, modelo XPERT PRO, operou sob as seguintes condições: passo de 0,05 graus, 1 segundo por passo, tubo de Cobre, 40kV e 40mA.

### **5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Nesta metodologia utilizou-se o microscópio eletrônico *Zeiss*, modelo DSM960.

### **5.1.4. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS)**

Na espectroscopia de dispersão utilizou-se o detector Oxford, acoplado ao microscópio eletrônico *Zeiss*, modelo DSM960.

### 5.1.5. Espectroscopia de Massa (ICP-MS)

A espectroscopia de massa é um tipo de análise quantitativa muito precisa e para os ensaios realizados se utilizou de um espectroscópio de massa da *Perkin Elmer Instruments*, modelo *Optima 4300 DV*.

## 5.2. Processos conduzidos experimentalmente

### 5.2.1 Ustulação com HCl(g)

Os ensaios de cloração com o gás em estudo foram realizados na temperatura de 700 °C, sob uma vazão de 0,20 L/min, em intervalos de tempo variando entre 15 e 90 minutos. A linha na qual foram submetidos os ensaios foi a mesma utilizada durante os ensaios para a ação direta do cloro, que será detalhada no item seguinte. A massa de amostra utilizada durante os experimentos era de 1,0g do resíduo alocada em um cadinho de porcelana e o mesmo introduzido no forno. Enquanto a temperatura desejada não era alcançada, um fluxo de gás inerte era utilizado, permitindo assim o alcance da temperatura pré-estipulada, quando a partir daí, iniciava-se o uso do gás cloretante e a contagem do tempo da reação. No final de cada tempo reacional, a amostra residual era retirada, pesada, solubilizada com água deionizada, filtrada e calcinada para, em seguida, ser submetida à análise química a fim de avaliar os níveis de conversão (% de reagente reagido – RR) e os principais elementos.

### 5.2.2. Cloração

Os ensaios de cloração foram realizados em um forno tubular vertical com alimentação gasosa pela parte superior. As amostras com cerca de 1,0g do resíduo eram alocadas em um cadinho de porcelana ( $d = 1,56$  cm e  $L = 2,63$  cm) com pequenos orifícios na parte inferior, de modo a facilitar o transporte de massa do sistema reacional. Era feita a passagem de uma corrente de gás inerte, sendo este o nitrogênio, até que fosse alcançada uma temperatura pré-

determinada de reação, quando então era admitido o gás cloro (0,15 L/min.) e a contagem do tempo da reação de cloração se iniciava. As Figuras 11 e 12 mostram as fotos e o esquema da aparelhagem do sistema, respectivamente. Para cada tempo a amostra residual era retirada, pesada, solubilizada com água deionizada, filtrada e calcinada para, em seguida, ser submetida à análise química. Com base na variação de massa da amostra final e em suas calculam-se a conversão total (perda de peso total, PPT) e as dos principais elementos.



Figura 11 – Unidade experimental de cloração: Fotos 1 e 2

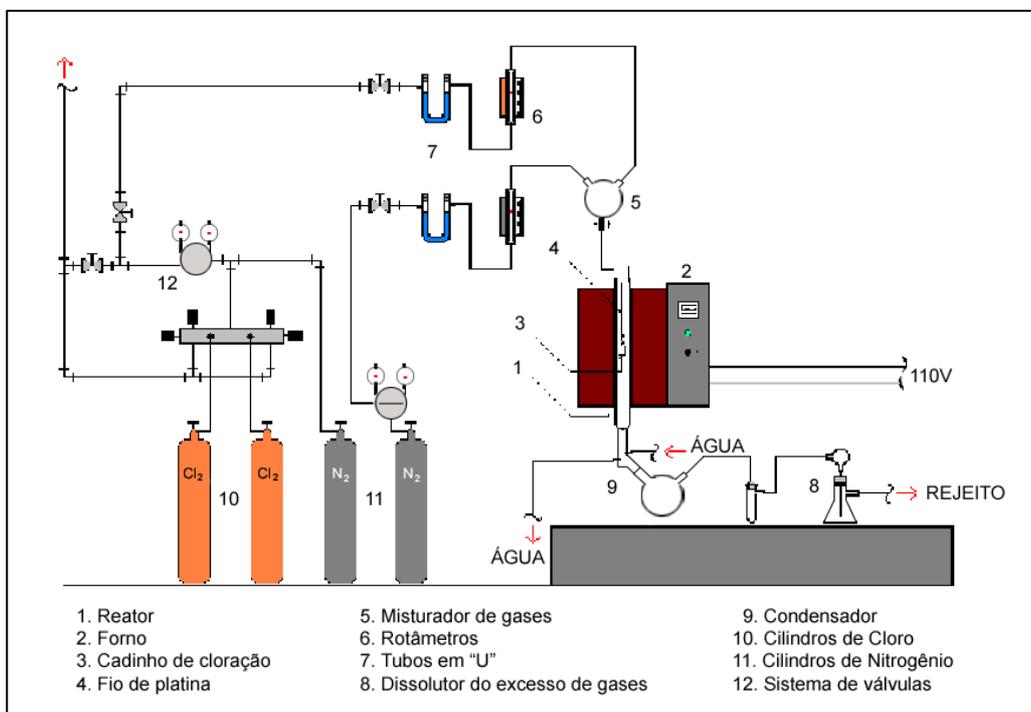


Figura 12 – Representação esquemática da aparelhagem experimental de cloração

### 5.2.3. Cloração redutora

A cloração redutora seguiu praticamente o mesmo procedimento da cloração, porém com o acréscimo de grafite na carga reacional sólida. A quantidade utilizada de grafite foi de ¼ em relação à quantidade estequiométrica da reação de carbocloração, conforme é mostrado abaixo:



O percentual de grafite utilizado resultou em 6,10% da carga total sólida (1,065g). Para efeito de comparação entre as diferentes técnicas experimentais, a cinética da reação e as conversões também foram obtidas a 800°C.

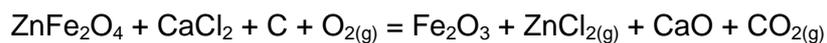
### 5.2.4. Lixiviação com HCl

Utilizou-se um béquer de 200mL, acoplado a um sistema de agitação magnética. Os ensaios foram realizados com duas concentrações de ácido clorídrico, sendo elas 6,0M e 1,0M, para uma massa de amostra de 20g (L/S = 5,95) e 5g (L/S = 28,56), respectivamente. Os resíduos foram filtrados, calcinados, pesados e analisados.

### 5.2.5. Ustulação com Cloreto de Cálcio

Os ensaios de ustulação com cloreto de cálcio puro foram realizados em um forno tubular horizontal na qual se utilizou uma mistura estequiométrica, constituída de resíduo, grafite e aquele reagente cloretante, acomodada em um recipiente cerâmico do tipo barquete. As Figuras 13 e 14 ilustram o sistema experimental da ustulação utilizada conforme já descrito na fundamentação teórica. Tal mistura foi utilizada, pois foi aquela que apresentou as melhores perspectivas para as reações desejadas. A fundamentação teórica comparou as reações:





Foram avaliadas três atmosferas reacionais: nitrogênio, ar estagnado e fluxo de ar comprimido. A partir desta avaliação novos experimentos foram conduzidos a 800°C e 1100°C, condições em que se fez um estudo da influência da temperatura e do percentual de excesso de reagentes.

Depois de determinar os tempos de reação os resíduos eram submetidos sequencialmente às seguintes operações: retirada do forno horizontal com o auxílio de uma garra, transferência para um béquer ausente de umidade, através da raspagem da amostra contida na barqueta, pesagem para a determinação do cálculo de perda de massa total em balança tarada, solubilização no mesmo béquer utilizando água deionizada ao qual o mesmo sofria uma agitação magnética, através de um sistema acoplado, filtração através de uma bomba a vácuo, utilizando papel de filtração lenta, calcinação em cadinhos tarados e sem umidade em um forno a 600°C, durante 40 minutos (Figura 15), pesagem para o cálculo da percentagem da poeira reagida (%PR), armazenagem em frascos identificados apropriados e, finalmente, análise química com a obtenção das curvas cinéticas e das conversões dos principais constituintes.



Figura 13 – Unidade experimental de ustulação: Fotos 1 e 2



Figura 14 – Unidade experimental de ustulação – Vista interna do forno: Fotos 3 e 4

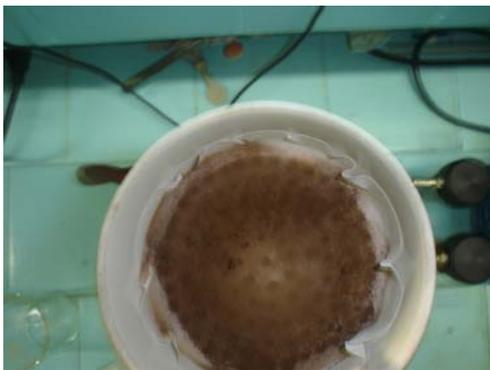


Figura 15 – Procedimentos experimentais da ustulação: Fotos 1 a 4

### **5.2.6. Ustulação com cloreto de sódio**

A ustulação com cloreto de sódio seguiu praticamente o mesmo procedimento da ustulação com cloreto de cálcio, porém as diferenças existentes foram a faixa de temperatura abordada (800 a 1100°C), o reagente cloretante utilizado e a atmosfera reacional de ar comprimido a uma vazão constante de 0,2 L/min. Na ustulação com esse tipo de reagente não foi realizado um estudo de comparação de atmosfera reacional, como ocorreu com o cloreto de cálcio.