

6

Apresentação e discussão de resultados

Como a metodologia experimental foi dividida em subitens, a apresentação dos resultados seguirá o mesmo roteiro para maior facilidade de acompanhamento dos resultados obtidos.

6.1. Caracterização e análises

Neste tópico serão apresentados os resultados pertinentes à caracterização do resíduo (aspectos físicos e químicos), tal como recebido.

6.1.1. Granulometria

A Figura 16 ilustra a distribuição de tamanho de partículas.

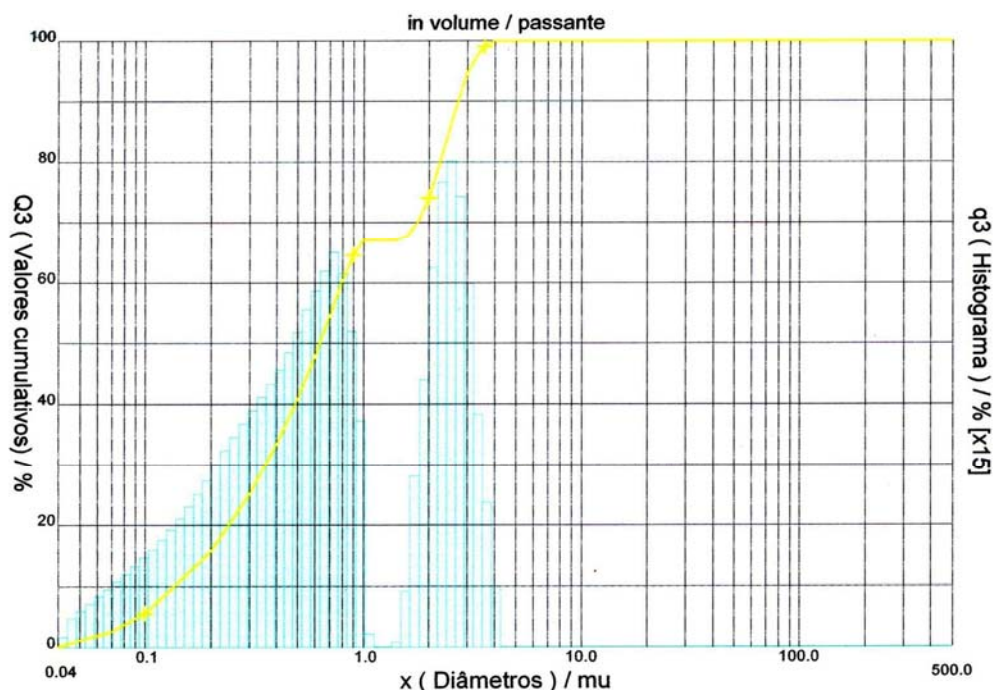


Figura 16 – Distribuição granulométrica da amostra obtida via laser

Pode-se constatar pela Figura 16 que o diâmetro médio da amostra é de 1,10 μm . Ainda assim, constata-se que 90% do valor cumulativo ocorreu no diâmetro de 2,71 μm .

Devido ao baixo valor de diâmetro médio apresentado pela amostra, pode-se então afirmar que se trata de um material bastante fino e com uma boa facilidade de formação de aglomerados.

6.1.2. Difração de Raios-X

A Figura 17 ilustra o resultado obtido pela difração de raios-X.

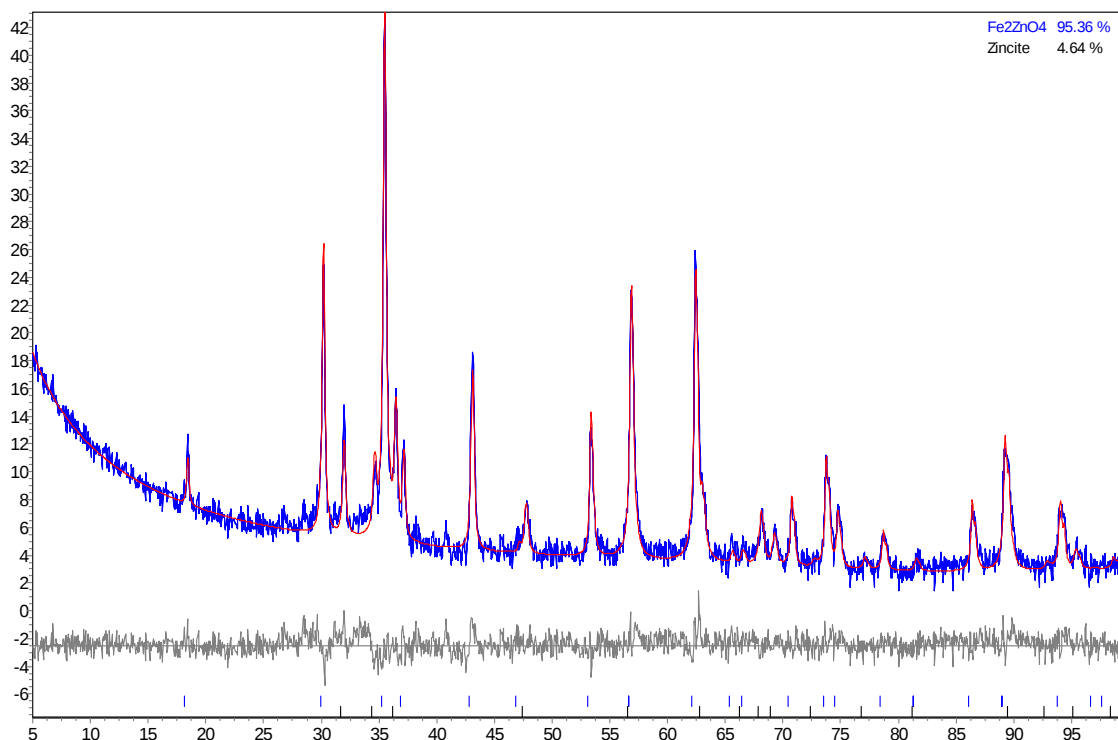


Figura 17 – Difratoograma do resíduo, *fonte*: difratômetro de raios-X, *Panalytical*, modelo XPERT PRO.

Pode-se observar pelo difratograma que a franklinita (ferrita de zinco, ZnFe_2O_4) é o constituinte principal da poeira, seguido de pequenas proporções de óxido de zinco.

6.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 18 mostra as fotomicrografias da poeira, chamando atenção para o seu aspecto morfológico, que se apresenta bastante poroso.

Já a Figura 19 ilustra o EDS da poeira, na qual pode ser observada a presença de uma boa variedade de elementos químicos pertencentes à composição do resíduo, tendo como alguns desses elementos o ferro, o zinco, o cloro, o manganês e outros.

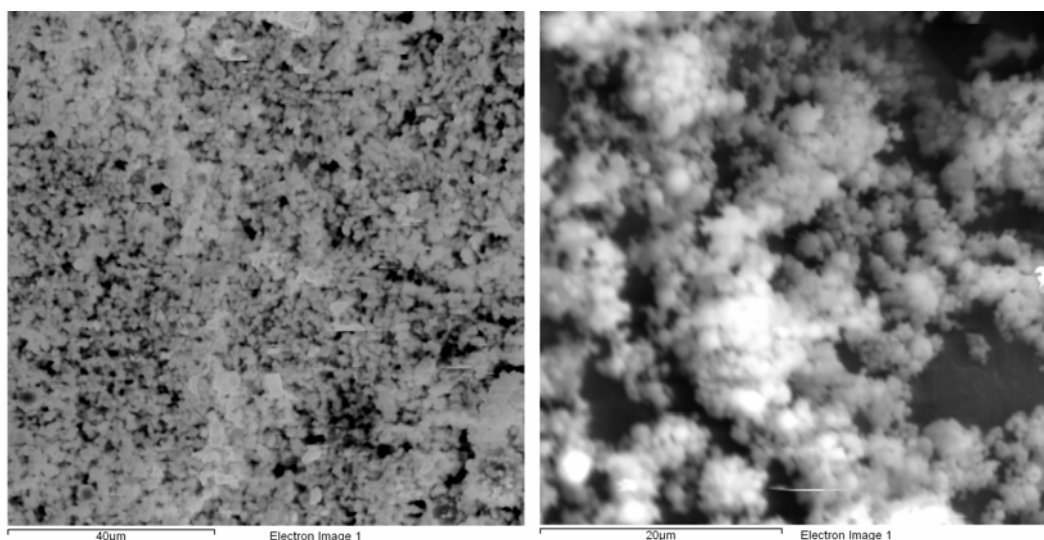


Figura 18 – Fotomicrografias da poeira. Fotos 1 e 2.

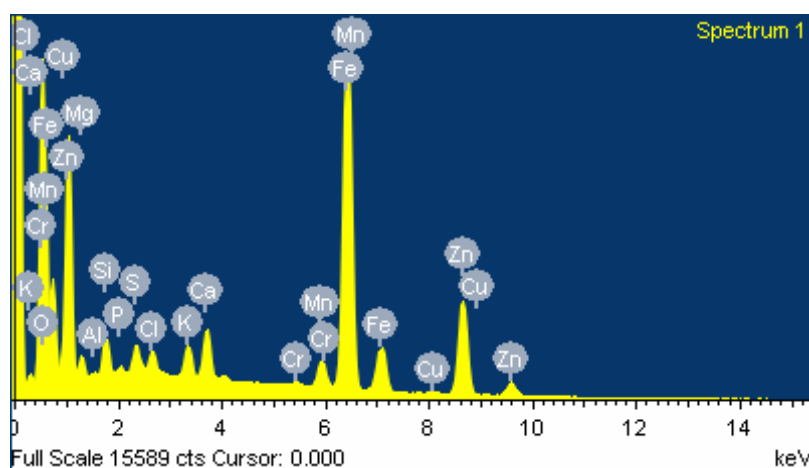


Figura 19 – Análise do EDS da poeira

6.1.4. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X

A Figura 20 mostra o resultado quantitativo da técnica utilizada em termos de percentagem de peso para cada elemento presente na poeira.

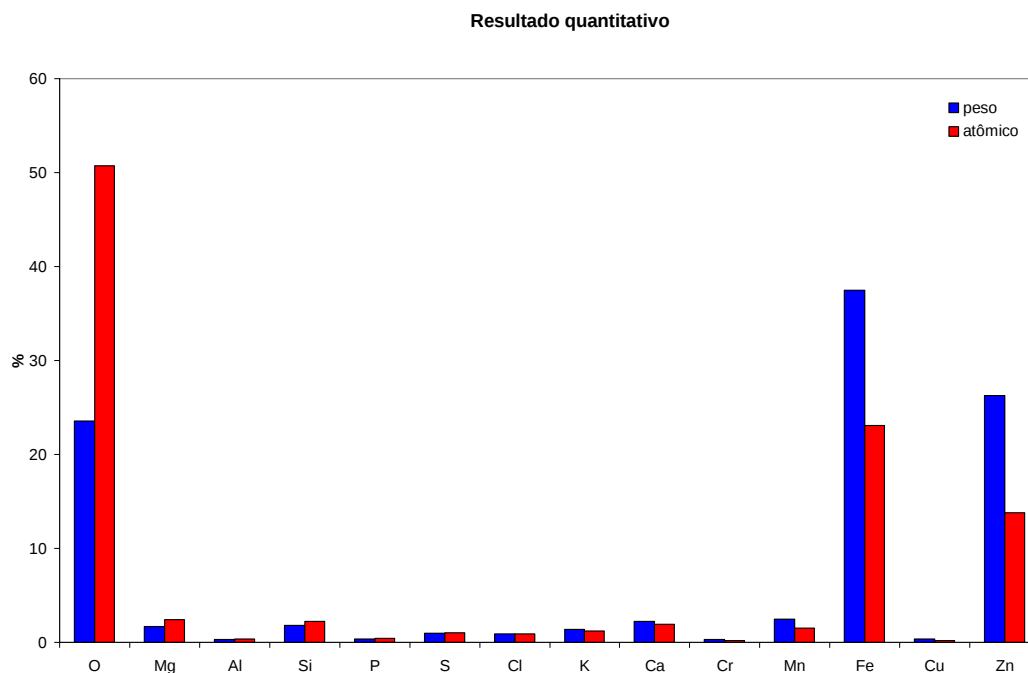


Figura 20 – Resultados quantitativos da espectroscopia de dispersão de raios-X

Conforme já era esperado, pode-se constatar pela Figura 20, que os elementos com maior percentagem de peso na amostra são: oxigênio, ferro e zinco, respectivamente.

Tal apreciação está de acordo com o fato de que o principal composto existente na amostra é a ferrita de zinco.

6.1.5. Espectroscopia de Massa (ICP-MS)

Este tipo de análise elementar foi realizado no laboratório da Embrapa Solos, através de ensaios, em duplicata, da amostra original. O valor médio foi aquele considerado para os cálculos subsequentes apresentados na Tabela 4.

Amostra	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Al	Na	K
	(g/kg)									
01	21,95	14,37	0,87	305,51	19,49	166,34	6,94	1,38	4,60	9,73
02	20,58	13,48	0,82	288,75	18,38	157,41	6,56	1,30	4,28	9,14
Valor médio	21,26	13,93	0,85	297,13	18,93	161,87	6,75	1,34	4,44	9,44

Tabela 4 – Resultados do ICP-MS da Embrapa Solos

Pode-se observar pela Tabela 4, que os resultados são consistentes em relação aos principais constituintes da amostra.

6.2. Processamento químico do resíduo utilizando reagentes cloretantes

6.2.1. Ustulação com HCl(g)

Os ensaios realizados com a poeira confirmaram que a remoção do zinco é razoavelmente seletiva em relação a remoção do ferro. Uma análise conjunta dos resultados permitiu a elaboração do gráfico apresentado na Figura 21, na qual se percebe, claramente, que a remoção do zinco é acima de 95%, quando cerca de 60% do resíduo foi consumido (%RR – resíduo reagido), ao mesmo tempo em que a remoção de ferro pode permanecer na faixa de 45%, desde que o percentual total de resíduo reagido (%RR) não ultrapasse 62%. Tais resultados são animadores em termos de seletividade, mas o sistema experimental mostrou-se extremamente sensível à presença do HCl_(g), tendo sido bastante danificado em curto espaço de tempo, não motivando, assim a continuidade da investigação. Em outras palavras, o alto poder corrosivo do sistema seria um grande inconveniente para a sua aplicação em larga escala.

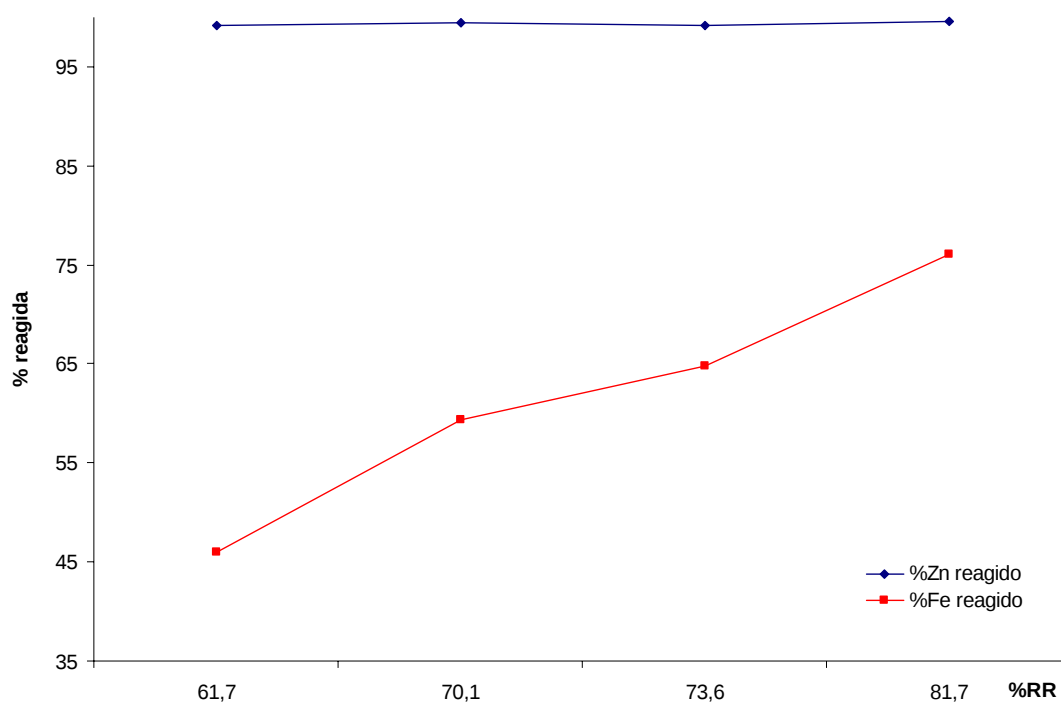


Figura 21 – Percentagem reagida da poeira (%RR) em função da percentagem removida de ferro e zinco

6.2.2. Ação direta do cloro

A ação direta do cloro foi avaliada a partir de um ensaio de 30 minutos a 800°C e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Condição	Massa	%PPT	% Fe	% Zn	Fe (g)	Zn (g)	% Fe (reagida)	% Zn (reagida)
Inicial	1,004	50,7	31,50	19,51	0,315	0,196	40,32	99,73
Final	0,495		37,90	0,11	0,188	0,00053		

Tabela 5 – Resultados obtidos durante os experimentos da ação direta do cloro

Observa-se que, embora se tenha obtido uma perda de massa total de 50,7%, o ferro e zinco foram removidos do resíduo em torno de 40,32% e 99,73%, respectivamente. Percebe-se, portanto, que a velocidade de conversão destes elementos não é semelhante e que a ação direta do cloro apresenta certa seletividade entre eles. Tal fato recomenda a condução de ensaios

complementares em condições nas quais esta seletividade seja ainda mais marcante, ou seja, propiciando um material com pouquíssimo teor de zinco e, ao mesmo tempo, incorporando alta recuperação do ferro através da ocorrência da reação a seguir, cuja constante de equilíbrio, em torno de 1000°C, é da ordem de 10^{-3} , sendo então possível a sua ocorrência a partir de uma remoção contínua dos produtos voláteis:



Nestas condições apresentadas e, sob o ponto de vista técnico, o resíduo poderia ser reaproveitado na própria unidade industrial na forma de óxido de ferro.

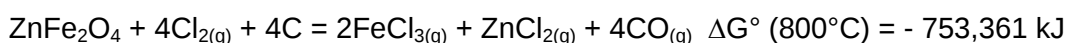
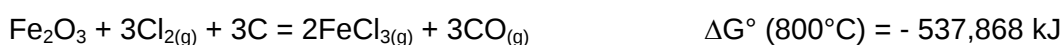
6.2.3. Cloração redutora

A cloração redutora foi avaliada a partir de um ensaio realizado a 800°C por 30 minutos. Os resultados figuram na Tabela 6.

Condição	Massa	%PPT	% Fe	% Zn	Fe (g)	Zn (g)	% Fe (reagida)	% Zn (reagida)
Inicial	1,005	83,2	31,5	19,51	0,315	0,196	97,41	100,00
Final	0,169		4,82	nd	0,0081	nd		

Tabela 6 – Resultados obtidos durante os experimentos da cloração redutora.

Os resultados indicam, claramente, que a carbocloração (cloração redutora) é um procedimento eficaz para a transformação plena do resíduo em cloretos, não permitindo, inclusive, qualquer seletividade. Tais resultados estão coerentes e retratam, consistentemente, as previsões teóricas obtidas a partir das avaliações termodinâmicas conduzidas no capítulo 4 (Fundamentação Teórica), na qual são abordadas as seguintes reações:



Por outro lado, tal fato indica, também, que a eventual implementação deste procedimento para processamento do resíduo implicaria, obrigatoriamente, na inclusão de uma etapa adicional para separação seletiva dos cloretos voláteis formados. Desta forma, pode-se concluir que esta alternativa não se apresenta como uma das mais atrativas dentre os métodos estudados.

6.2.4. Lixiviação com HCl

Os resultados obtidos durante os ensaios de lixiviação com HCl estão apresentados na Tabela 7.

Condição	[HCl] M	Massa	%PPT	% Fe	% Zn	Fe (g)	Zn (g)	% Fe (reagida)	% Zn (reagida)
Inicial	6,0	20,00	66,0	31,50	19,51	6,30	3,90	52,22	80,00
Final		6,80		44,20	11,42	3,01	0,78		
Inicial	1,0	5,00	9,4	31,50	19,51	1,58	0,98	nd	nd
Final		4,53		nd	nd	nd	nd		

nd – não detectável

Tabela 7 – Resultados da lixiviação com HCl

Observa-se que o ácido mais concentrado é responsável por uma solubilização significativa do resíduo (66,0%), embora o zinco atinja níveis mais elevados (80,00%) em comparação com o ferro (52,22%) que, inclusive, tem o seu teor aumentado de 31,50% para 44,20%. Já para o ensaio realizado com o ácido menos concentrado (1,0M) não se identificou indícios até mesmo de reatividade, mesmo tendo constatado que a perda de peso total (9,4%) foi insignificante, sendo então, possível de se prever, que pequenos percentuais de ferro e zinco foram solubilizados.

Desta forma, pode-se concluir, a princípio, que a lixiviação com HCl não deve ser apontada como um dos métodos com maior atratividade para a recuperação do ferro contido no resíduo em questão.

6.2.5. Ustulação com cloreto de cálcio

Os resultados pertinentes aos ensaios da ustulação com cloreto de cálcio em diferentes atmosferas reacionais em uma temperatura de 800 °C, durante 30 minutos, estão apresentados na Figura 22.

Observa-se que a reação atinge uma maior perda de peso total (%PPT) no caso em que se aplicou uma corrente de ar comprimido passando sob a atmosfera reacional do sistema. Tal fato é decorrente não apenas das condições termodinâmicas do sistema reacional, mas também da condição fluidodinâmica implementada, que favorece a remoção contínua dos produtos voláteis gerados a partir da reação do tipo:

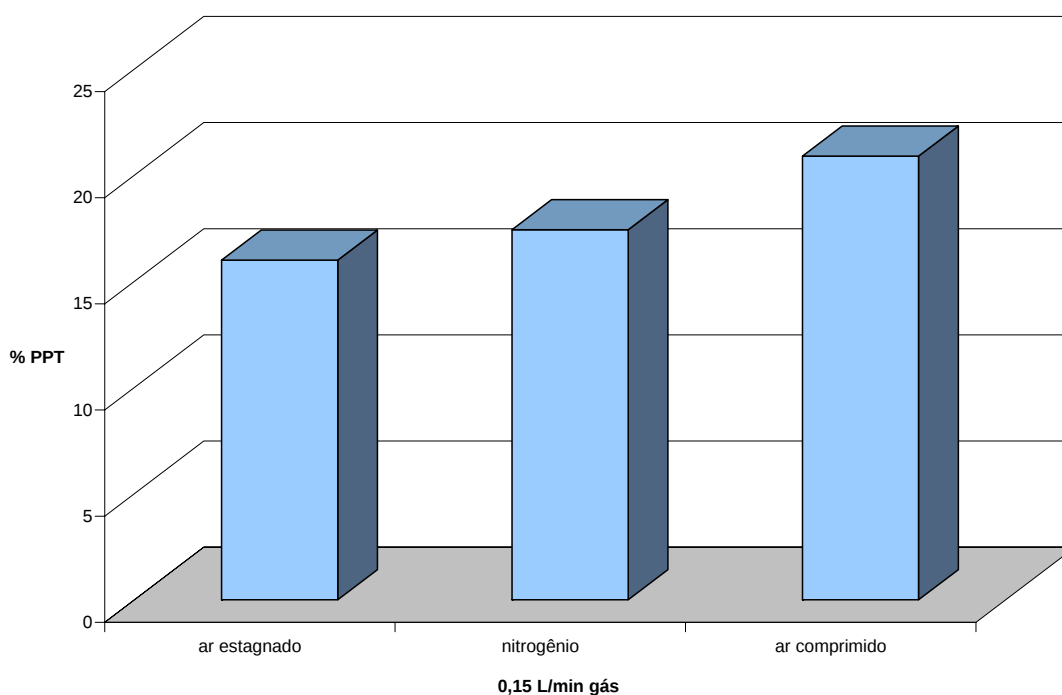
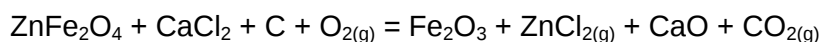


Figura 22 – Comparação entre as correntes de gases do sistema reacional

Os resultados são apresentados nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27, no que se refere a % de perda de peso total, aos teores de ferro e zinco no resíduo processado e a % removida de ferro e zinco.

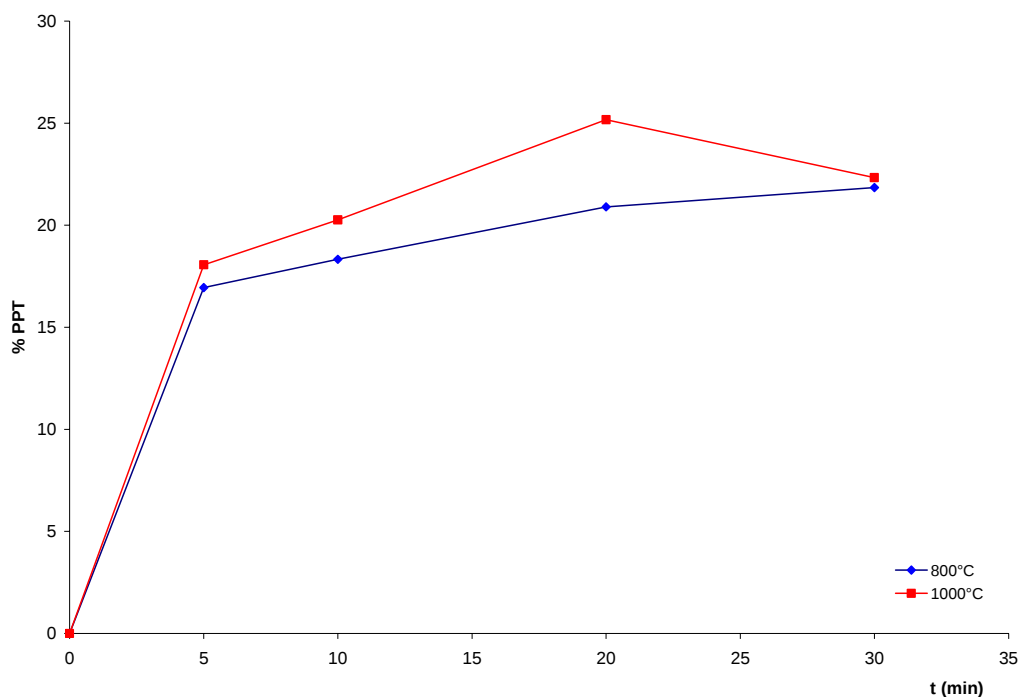


Figura 23 – Perda de peso total ao longo do tempo

Inicialmente, é interessante observar (Figura 23) que, em termos de perda de peso total, o aumento da temperatura de 800°C para 1000°C não é responsável por um aumento significativo nas conversões obtidas. Nota-se, também, que o nível máximo de conversão, em ambas temperaturas, está em torno de 25%. Tal resultado evidencia que uma parcela do resíduo não é afetada, nas condições ensaiadas, pela ação do CaCl_2 . Em outras palavras, pode-se dizer, que somente $\frac{1}{4}$ do resíduo consegue reagir com o cloreto de cálcio presente no sistema reacional, nas condições já citadas. Por sua vez, as figuras subsequentes permitem uma apreciação sobre o comportamento do ferro e do zinco, contidos no resíduo.

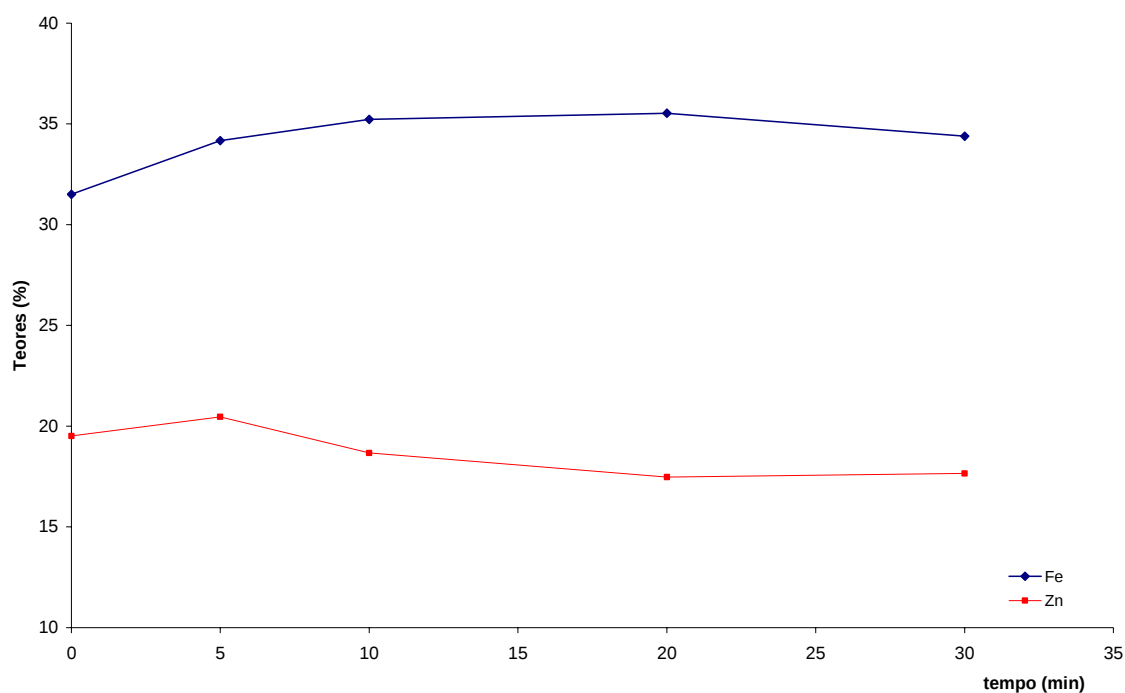


Figura 24 – Percentagem de resíduo analisado após processamento em função do tempo em uma temperatura de 800°C

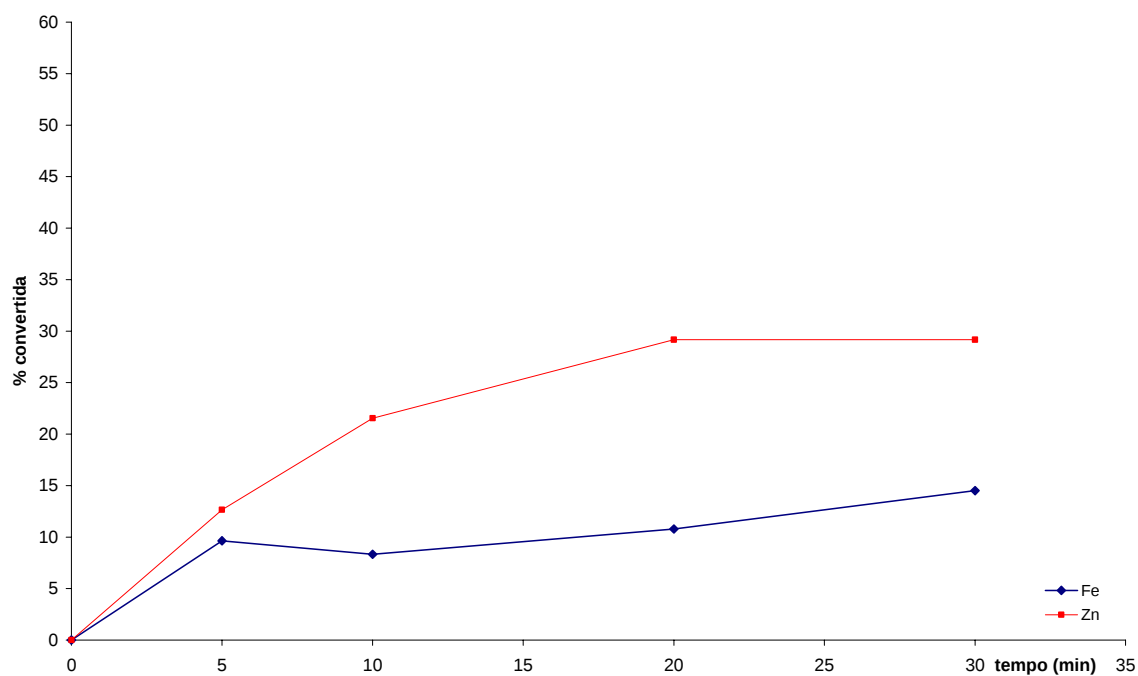


Figura 25 – Percentagem de perda de massa ao longo do tempo em 800°C

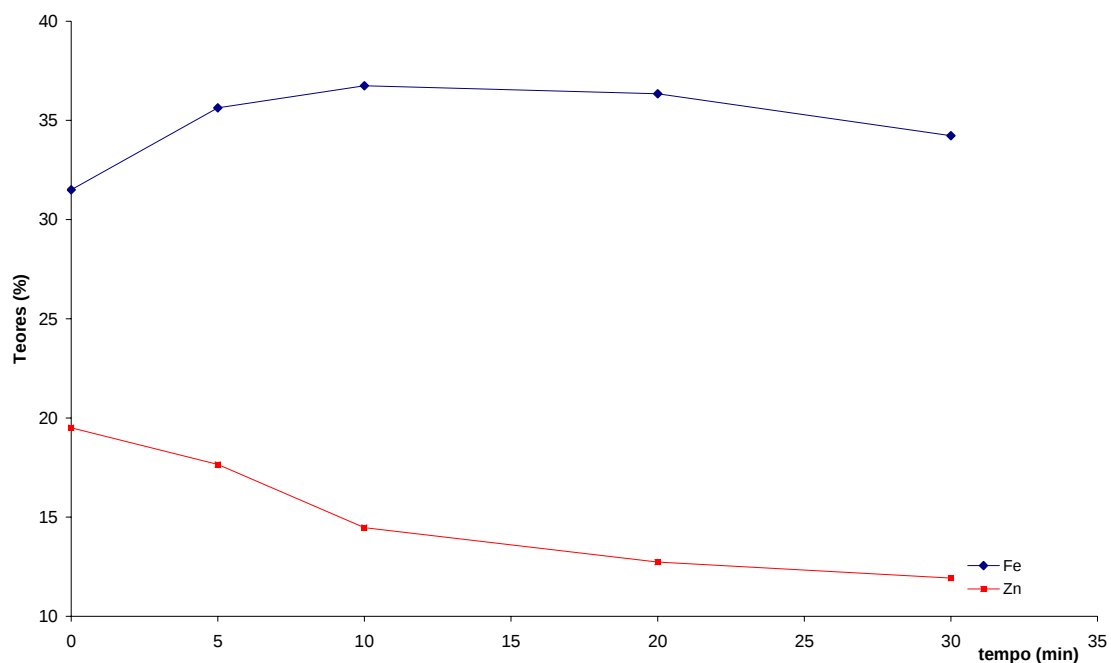


Figura 26 – Percentagem de resíduo analisado após processamento em função do tempo em uma temperatura de 1000°C

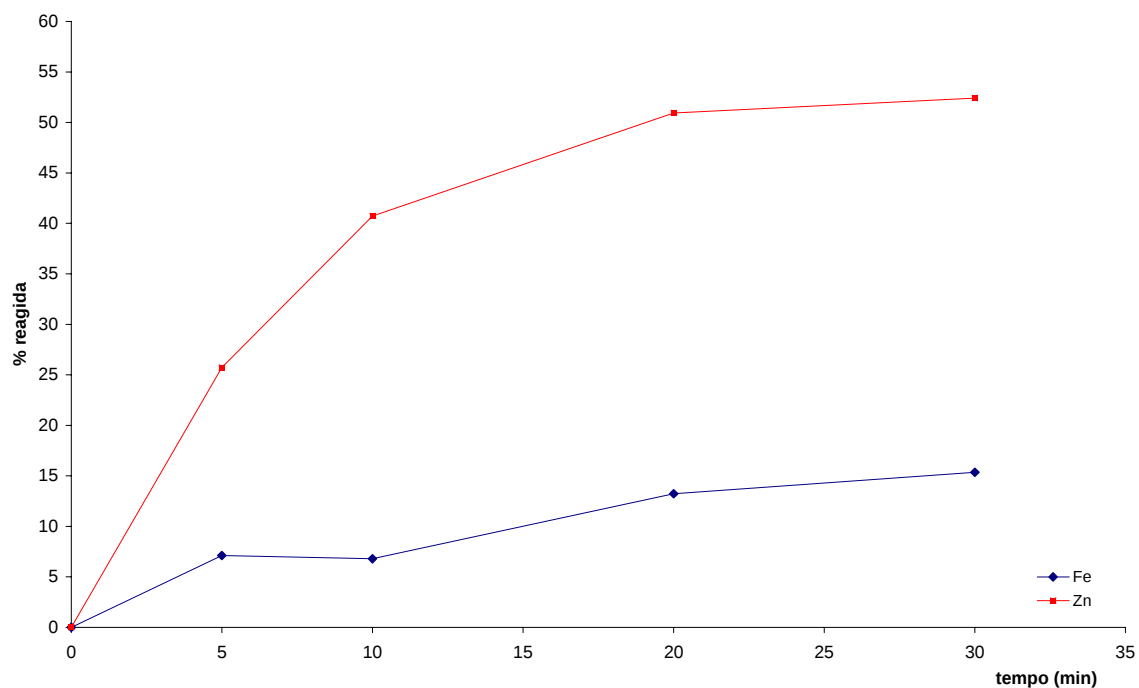


Figura 27 – Percentagem de perda de massa ao longo do tempo em 1000°C

Nas Figuras 24 e 26 pode ser observado que o teor de zinco decresce mais rapidamente para o ensaio a 1000°C, enquanto que o teor de ferro aumenta até valores da ordem de 35%, independentemente da temperatura ensaiada. Assim sendo, a remoção do zinco, atinge níveis mais elevados do que a do ferro. Por exemplo, em 30 minutos tais conversões são da ordem de 14,52% (Fe), 29,16% (Zn) e 15,35% (Fe), 52,41%(Zn) para 800°C e 1000° respectivamente.

6.3. Comparação dos resultados com as diferentes técnicas

A Figura 28 ilustra as % removidas de ferro e zinco para diferentes processamentos químicos.

Observa-se, pela Figura 28, que excluindo a ação do $\text{HCl}_{(g)}$, os métodos na qual a remoção de zinco ocorre em maiores percentagens, concomitantemente a uma menor remoção do ferro, são a ustulação com cloreto de cálcio a 1000°C e a ação direta do cloro. Os demais métodos não se mostraram tão eficazes como esses dois, pois removem zinco simultaneamente com percentuais consideráveis de ferro.

Em função do exposto, a utilização do CaCl_2 (juntamente com o NaCl , que ainda não foi testado experimentalmente, mas cuja apreciação teórica indica potencial semelhante ao cloreto de cálcio, salvo aspectos cinéticos) mostram-se a opção preferencial para a empresa geradora da poeira, tendo em vista as condicionantes ambientais e os custos operacionais, caso o processo venha a ser implementado em escala industrial.

Desta forma, ensaios complementares foram executados com esses sais.

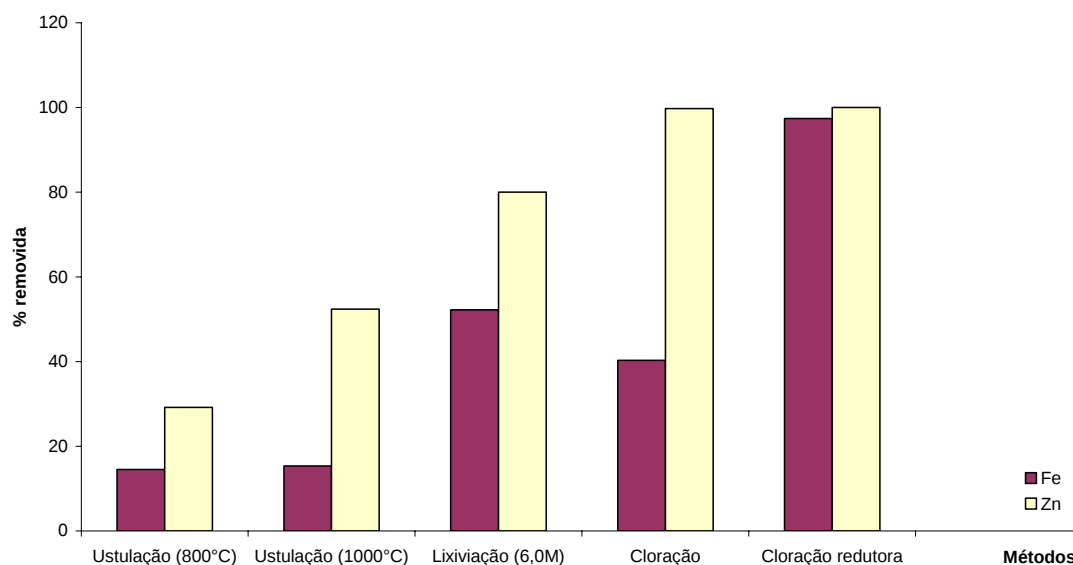


Figura 28 – Comparação dos resultados com as diferentes técnicas utilizadas

6.4. Processamento químico do resíduo utilizando cloreto de sódio e cloreto de cálcio

Os resultados pertinentes ao uso destes cloretos serão abordados de duas maneiras, sendo elas, o efeito da temperatura e do percentual de excesso em relação à quantidade estequiométrica dos reagentes. Inicialmente, o efeito destas variáveis citadas será apreciado ao longo do tempo.

6.4.1. Ação do cloreto de sódio

6.4.1.1. Efeito da temperatura

Baseada na apreciação termodinâmica prévia, a ação do cloreto de sódio, na quantidade estequiométrica em relação aos reagentes utilizados, foi avaliada na faixa de temperatura entre 800 e 1100°C. A Figura 29 ilustra o comportamento da poeira (ferrita de zinco), no que se refere a percentagem de

poeira reagida (% PR), ao ser processada com cloreto de sódio em diferentes tempos reacionais. Observa-se que, nestas condições, a reação é pouco sensível ao aumento de temperatura e que a perda de peso máxima é atingida nos primeiros minutos da reação, tornando-se constante com o aumento do tempo reacional. Na temperatura mínima utilizada (800°C) a conversão obtida para 10 minutos de reação foi da ordem de 8,5%, enquanto que na máxima (1100°C) foi em torno de 10%.

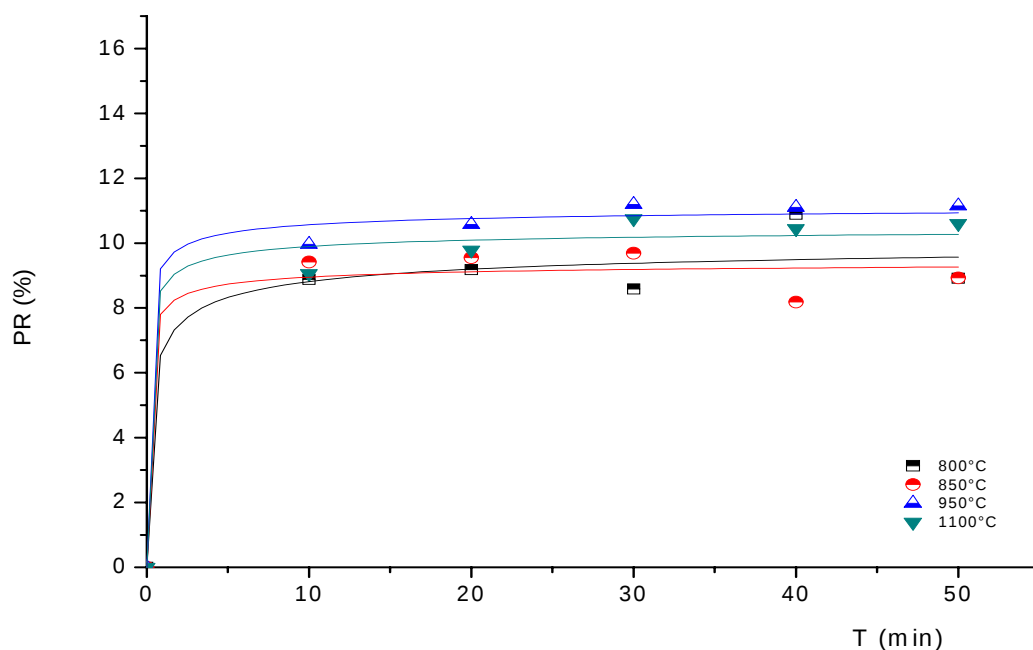


Figura 19 – Percentual de poeira reagida ao longo do tempo em diferentes faixas de temperaturas

A Figura 30 ilustra o comportamento da poeira quando processada na temperatura de 1100°C , enfocando a evolução, ao longo do tempo, dos teores de ferro e zinco. Observa-se que tais valores permanecem praticamente constantes, indicando uma pequena seletividade do processo. Tal fato pode ser confirmado na Tabela 8, onde são apresentadas as remoções percentuais de ferro e zinco para o tempo de 10 minutos de reação.

Percentagem removida	
Fe	8,02
Zn	12,09

Tabela 8 – Remoção de ferro e zinco (10 min)

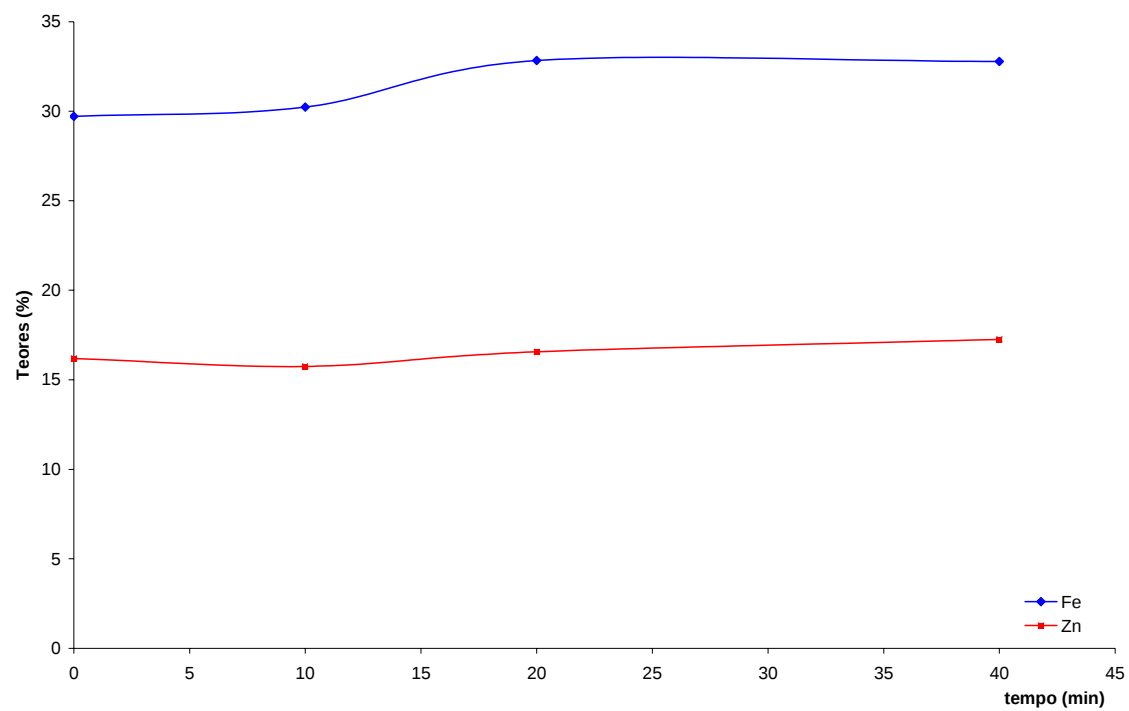


Figura 30 – Resíduo analisado após processamento ao longo do tempo na temperatura de 1100°C

6.4.1.2. Efeito do excesso de reagentes (NaCl e grafite)

A reação quando se utiliza um excesso de NaCl e grafite em relação à quantidade estequiométrica (20 e 40%) foi apreciada na temperatura de 1100°C, mantendo-se uma vazão de ar de 0,2 L/min.

A Figura 31 ilustra os resultados obtidos em termos de perda de massa da poeira. Observa-se que o sistema reacional é bastante sensível à relação mássica entre os reagentes e que, em todas as condições ensaiadas, mantém a mesma tendência, ou seja, atingiu os valores máximos de conversão nos primeiros minutos da reação. Em termos quantitativos, a percentagem reagida e poeira atingem níveis em torno de 25% quando se utiliza 40% de excesso de NaCl.

As morfologias relacionadas ao ferro e ao zinco foram apreciadas por Microscopia Eletrônica de Varredura / EDS, a partir de duas amostras oriundas dos ensaios a 1100°C, para os tempos de 10 e 30 minutos.

Os resultados obtidos indicaram a presença de grãos relativamente homogêneos de ferrita de zinco (Figuras 32 e 34) constituídos, principalmente, de ferro, zinco e oxigênio (Figuras 33 e 35)

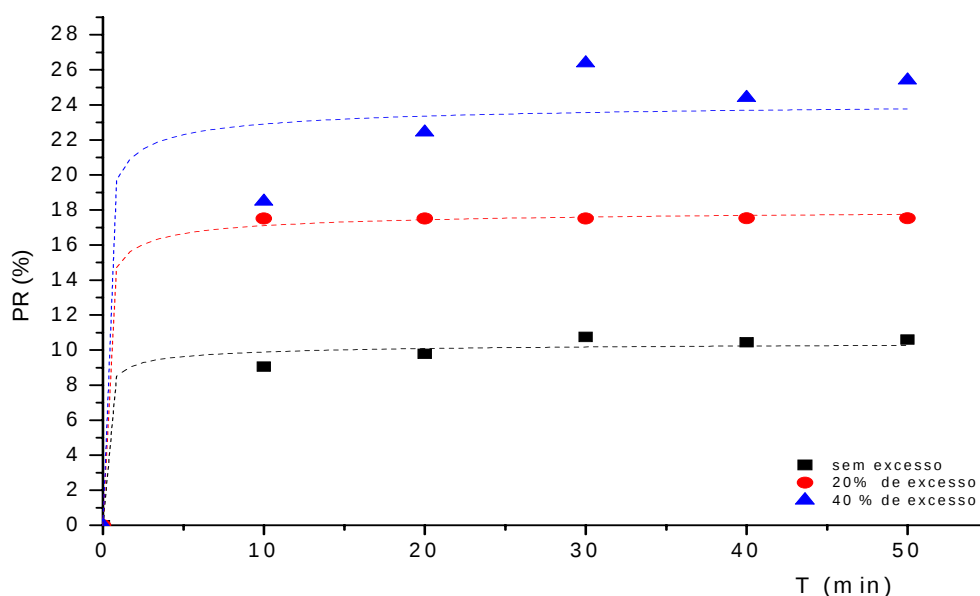


Figura 31 – Percentuais de poeira reagida ao longo do tempo com diferentes concentrações de reagentes na temperatura de 1100°C

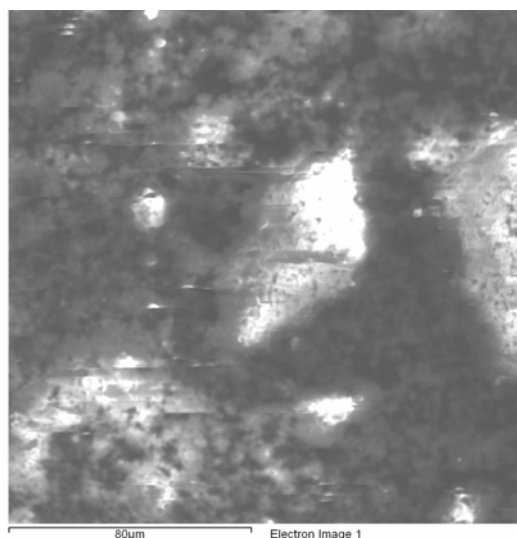


Figura 32 - Fotomicrografia da amostra processada durante 10 minutos a 1100°C com 40% de excesso de reagentes.

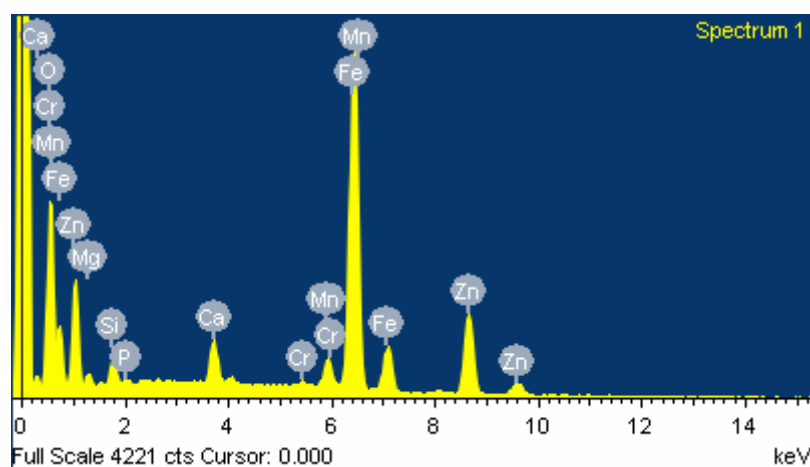


Figura 33 – Análise do EDS do resíduo processado com 40% de excesso de reagentes durante 10 minutos a 1100°C.

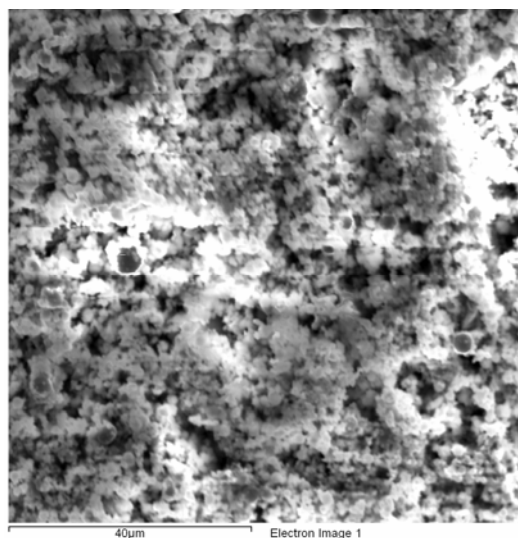


Figura 34 - Fotomicrografia da amostra processada durante 30 minutos a 1100°C com 40% de excesso de reagentes.

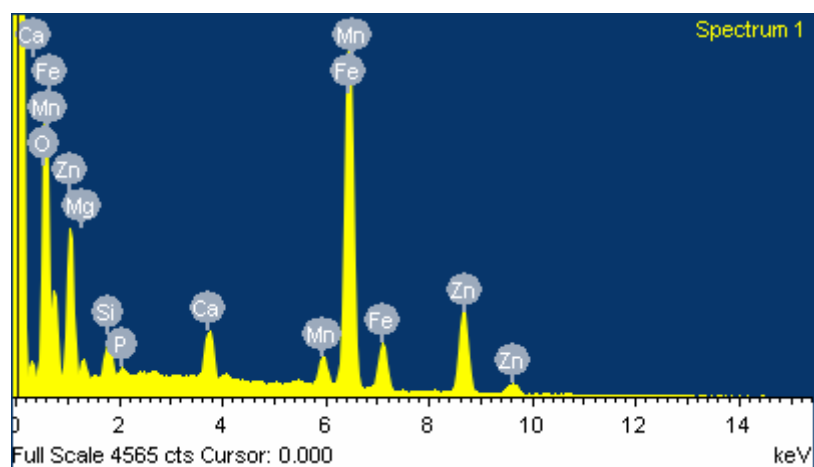


Figura 35 - Análise do EDS do resíduo processado com 40% de excesso de reagentes durante 30 minutos a 1100°C.

As Tabelas 9 e 10 ilustram, em termos quantitativos, os resultados das amostras em um ponto específico do MEV para as amostras das Figuras 32 e 34, respectivamente. Observa-se que os teores de zinco e ferro contidos na poeira para o ensaio de 10 minutos (Tabela 9) estão coerentes com seus teores na ferrita de zinco (27,51 e 46,51%, respectivamente), indicando que não houve quebra da estrutura nem a seletividade desejada entre o ferro e o zinco. Os resultados da Tabela 10 mostram uma pequena variação para ambos os elementos, mas ainda sem caracterizar a seletividade desejada.

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	16,76	41,07
Mg	1,45	2,34
Si	1,58	2,20
P	0,32	0,40
Ca	2,38	2,33
Cr	0,37	0,28
Mn	3,13	2,24
Fe	46,51	32,65
Zn	27,51	16,50
Total	100,00	100,00

Tabela 9 - Resultado quantitativo da dispersão de raios-X para a amostra processada durante 10 minutos a 1100°C

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	27,84	56,77
Mg	1,72	2,31
Si	1,74	2,02
P	0,36	0,37
Ca	2,25	1,84
Mn	2,82	1,68
Fe	40,26	23,52
Zn	23,01	11,48
Total	100,00	100,00

Tabela 10 – Resultado quantitativo da dispersão de raios-X para a amostra processada durante 30 minutos a 1100°C.

6.4.2. Ustulação em presença de cloreto de cálcio

6.4.2.1. Efeito da temperatura

A ação do cloreto de cálcio, utilizado na quantidade estequiométrica, foi avaliada na faixa de temperatura de 850 a 1100°C. Os resultados pertinentes ao efeito da temperatura são apresentados na Figura 36 no que se refere a % de poeira reagida (PR) em função do tempo.

Observa-se um comportamento semelhante àquele observado nos ensaios com NaCl, ou seja, os níveis máximos de conversão sendo obtidos nos primeiros minutos de reação. Observa-se, ainda, que o nível máximo tende a crescer, discretamente, com o aumento da temperatura e que, nas condições ensaiadas, obteve-se uma perda mássica em torno de 9 e 12% para os ensaios realizados a 850 e 1100°C, respectivamente.

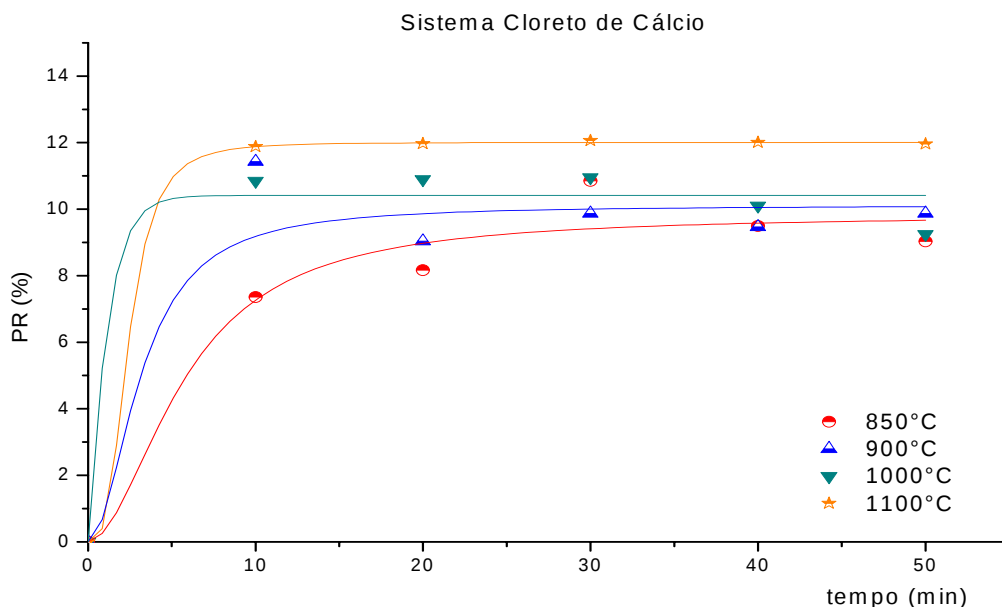


Figura 36 – Percentual da poeira reagida ao longo do tempo em diferentes faixas de temperatura

Para as temperaturas de 1000 e 1100°C, buscou-se avaliar as características do resíduo, após o processamento, abordando, também, o

comportamento dos principais elementos contidos na poeira (Fe e Zn) ao longo do tempo. As Figuras 37 e 38 ilustram os teores de ferro e zinco e as percentagens reagidas de ferro e zinco para os ensaios a 1000°C, respectivamente.

Nota-se (Figura 37) que o resíduo analisado após o processamento apresenta uma queda no teor de zinco ao longo do tempo (de 16% para 11%), enquanto que o teor de ferro é praticamente constante (~30%).

Por sua vez, na Figura 38 observa-se que no tempo de 30 minutos o zinco apresenta níveis mais elevados de perda (33%), enquanto que para o ferro esse valor chega a 10%. Assim sendo, a remoção seletiva do zinco se manifesta através da formação preferencial da fase gasosa ZnCl_2 (Tabela 11).

Composto	T _{fusão} (°C)	T _{ebulição} (°C)
ZnCl_2	275	756
FeCl_3	306	315

Tabela 11 – Temperaturas de ebulição e fusão dos produtos voláteis, fonte: *Wikipédia*

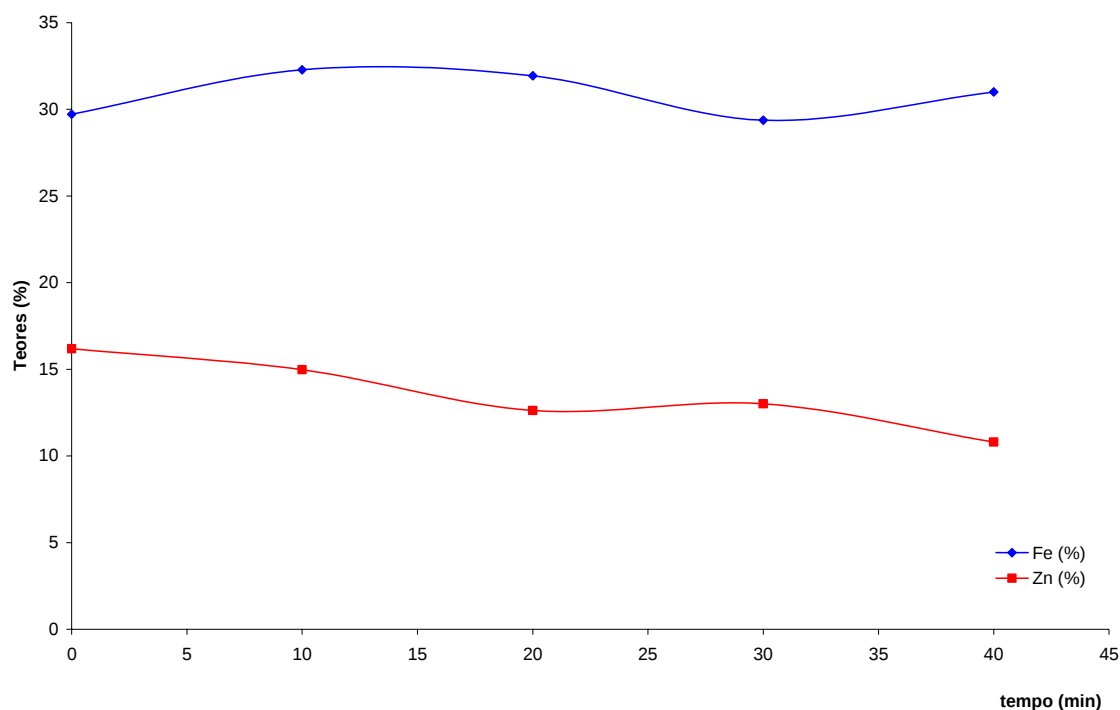


Figura 37 – Resíduo analisado após processamento em função do tempo na temperatura de 1000°C

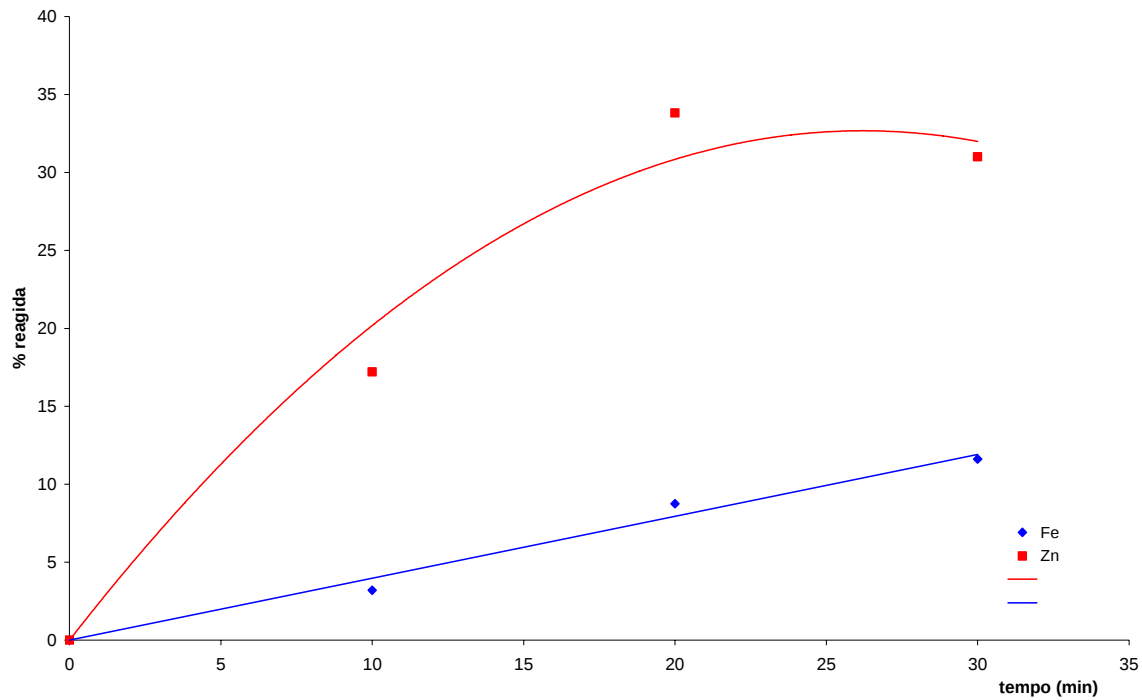


Figura 38 – Percentagem de perda de massa ao longo do tempo na temperatura de 1000°C

As Figuras 39 e 40 ilustram o comportamento destes elementos (Fe e Zn) quando o processamento é levado a efeito na temperatura de 1100°C.

Novamente, constata-se uma certa seletividade na remoção do zinco em relação ao ferro. O efeito da temperatura sobre a remoção específica do zinco por ser observada na Figura 41.

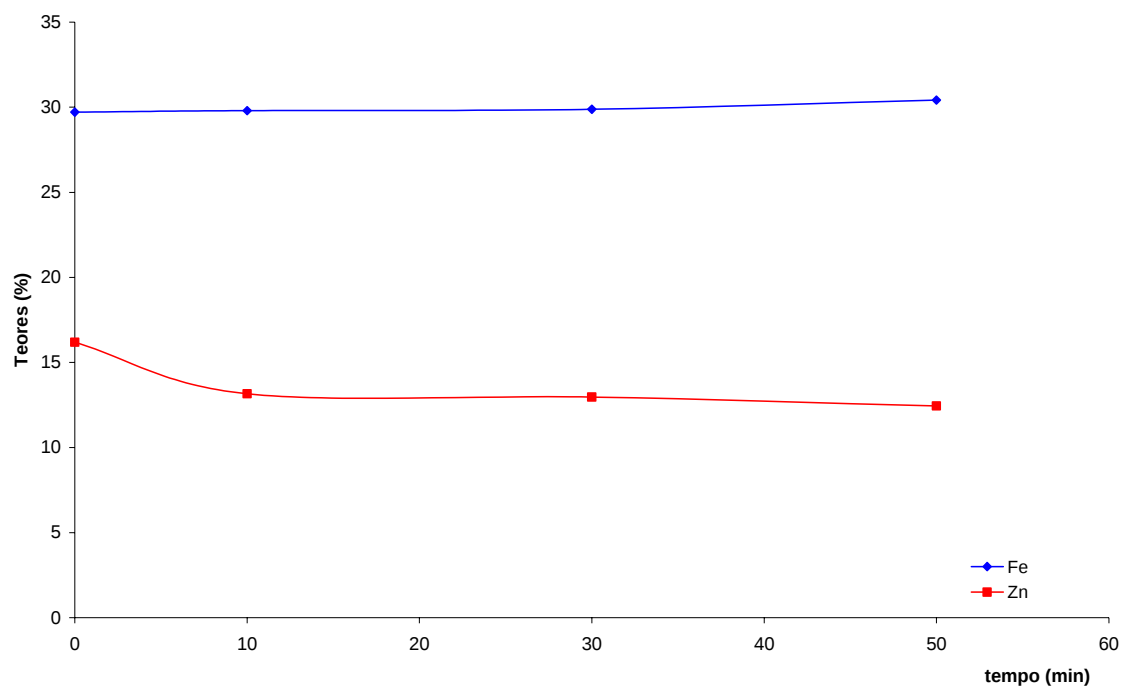


Figura 39 – Resíduo analisado após processamento em função do tempo na temperatura de 1100C

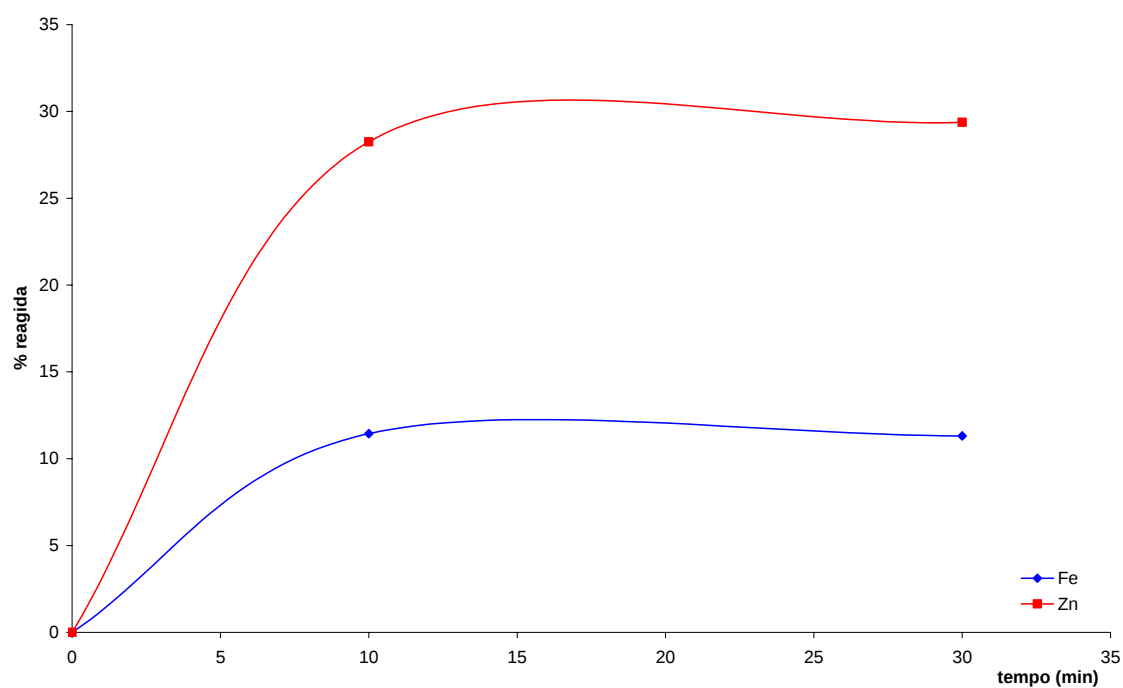


Figura 40 – Percentagem de perda de massa em função do tempo na temperatura de 1100°C

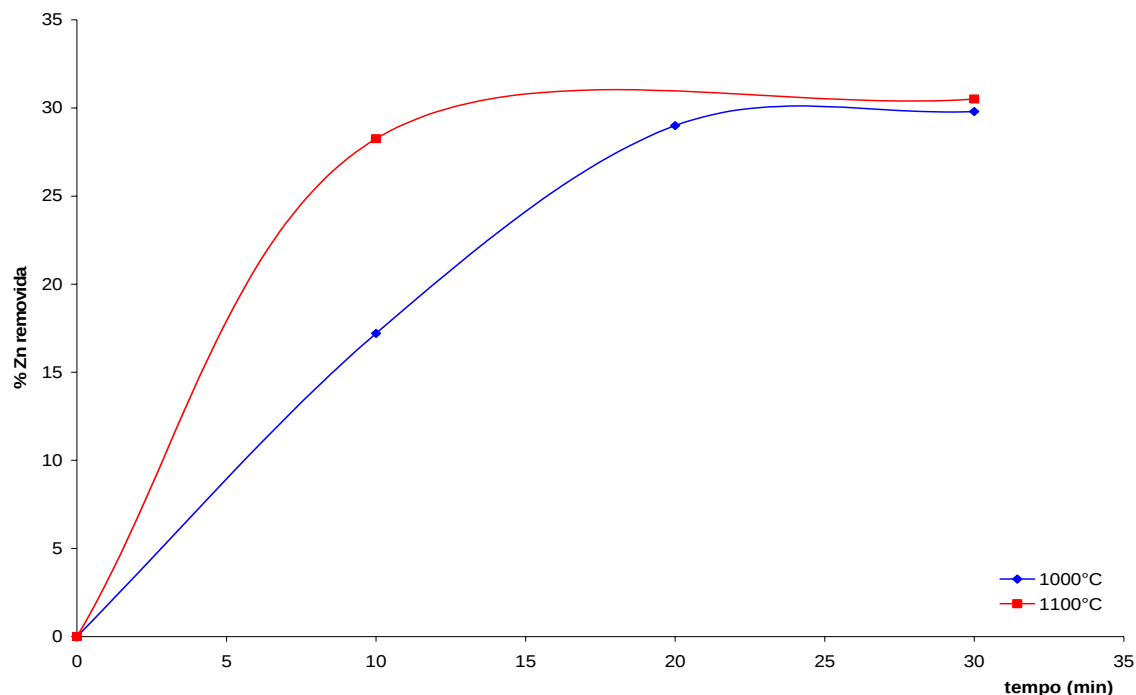


Figura 41 – Percentagem removida de zinco ao longo do tempo para as temperaturas de 1000 e 1100°C

Constata-se (Figura 41) que a taxa inicial da remoção aumenta com o incremento da temperatura. Por outro lado, os níveis máximos de conversão após 30 minutos de reação tendem para o mesmo valor (~30%).

6.4.2.2. Efeito do excesso de cloreto de cálcio e grafite

O efeito da relação mássica entre os reagentes foi apreciado através do acréscimo simultâneo das quantidades utilizadas dos agentes cloretantes (CaCl_2) e redutor (C). Para tal, ensaios foram efetivados com 20 e 40% de excesso destes reagentes, mantendo-se as demais condições inalteradas, nas temperaturas de 1000 e 1100°C.

O efeito do excesso de cloreto de cálcio nas remoções de zinco e do ferro, efetivadas a 1000°C ao longo do tempo, são apresentadas nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

Pode-se observar pela Figura 42 que a remoção do zinco é sensível ao acréscimo do excesso de reagentes, tornando-se bem significativa. Por exemplo, com excesso de 40% pode ser obtida uma conversão ao redor de 60%, para 20 minutos de remoção, tornando-se praticamente constante a partir deste tempo.

Por outro lado, conforme indicado na Figura 43 que, embora a remoção do ferro também aumente com o excesso de cloreto de cálcio, a mesma atinge níveis sensivelmente menores. Por exemplo, algo em torno de 22% para 20 minutos de reação e 40% de excesso (1000°C).

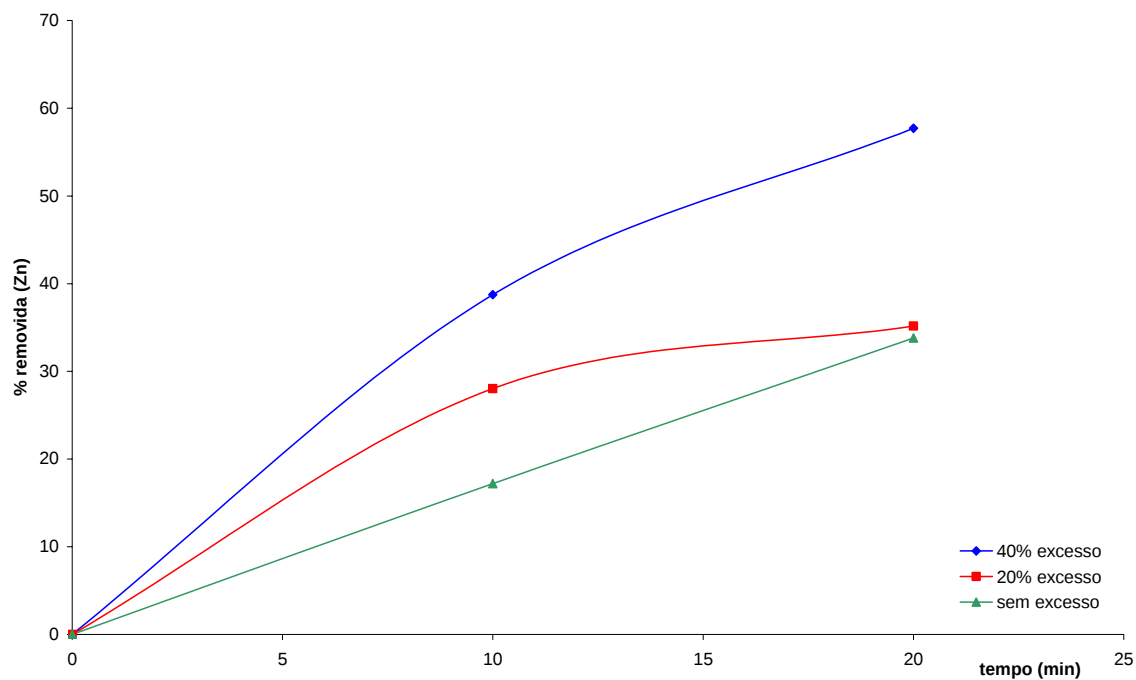


Figura 42 – Percentagem removida de zinco ao longo do tempo para diferentes concentrações de reagentes na temperatura de 1000°C

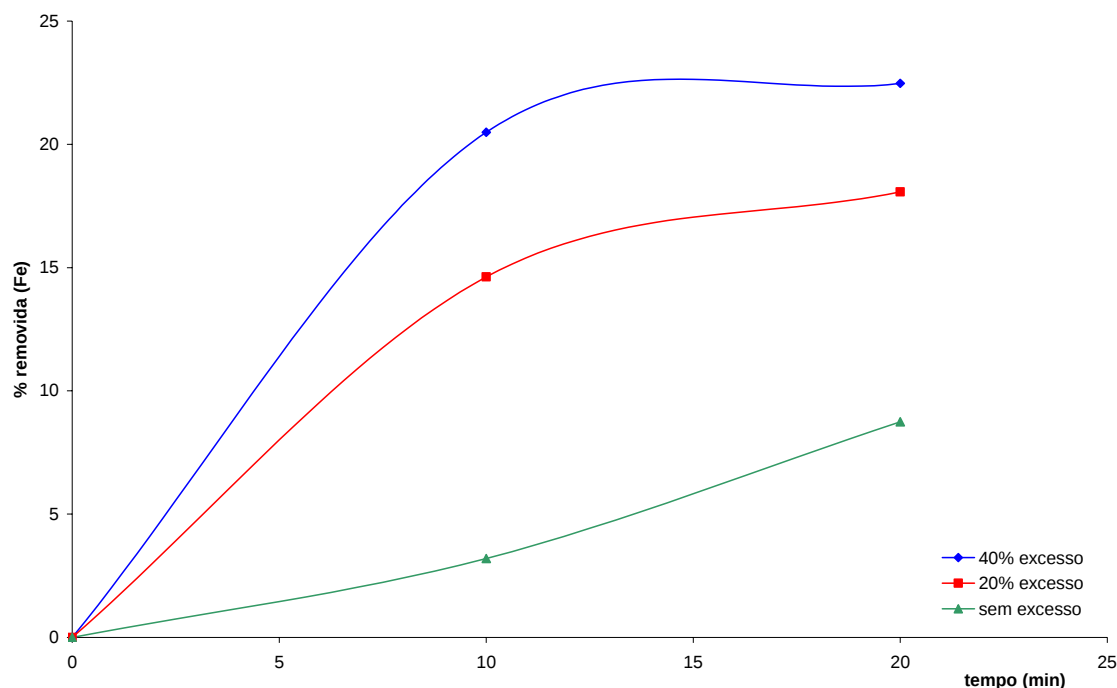


Figura 43 – Percentagem removida de ferro ao longo do tempo para diferentes concentrações de reagentes na temperatura de 1000°C

A amostra, cuja perda de massa (PR) foi de 37,1% utilizou 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos a 1000°C, foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura / EDS. Os resultados (Figuras 44 e 45) reiteram a presença de partículas homogêneas dos principais constituintes (Zn, Fe e O₂). Todavia, é interessante notar (Tabela 12) que há um aumento no teor de ferro, em comparação àquele contido originalmente na poeira da amostra mencionada. Tal fato aponta para a desejada seletividade entre o comportamento do ferro e do zinco e confirma a existência de uma tendência, apontada teoricamente, no sentido de que, dentro de certas condições operacionais (cinéticas), o zinco pode ser mais sensível ao ataque químico e, conseqüentemente, removido de forma seletiva.

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	29,71	57,62
Mg	2,11	2,69
Si	1,56	1,72
P	0,43	0,43
S	0,34	0,33
Cl	1,38	1,21
Ca	6,50	5,04
Cr	0,39	0,23
Mn	2,49	1,41
Fe	39,23	21,80
Zn	15,86	7,53
Total	100,00	100,00

Tabela 12 – Resultado quantitativo da dispersão de raios – X para amostra processada a 1000°C durante 20 minutos.

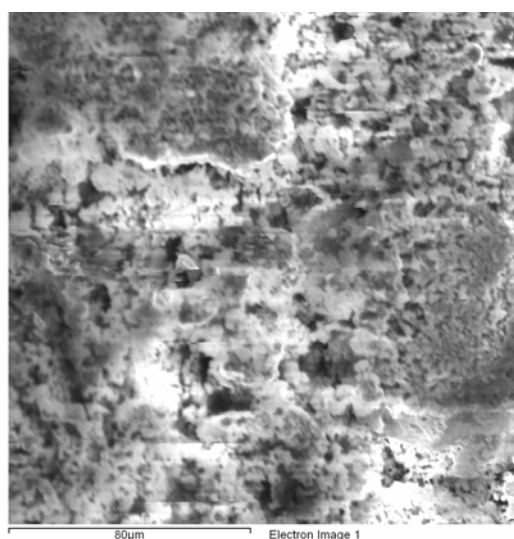


Figura 44 – Fotomicrografia da amostra processada durante 20 minutos a 1100°C com 40% de excesso de reagentes.

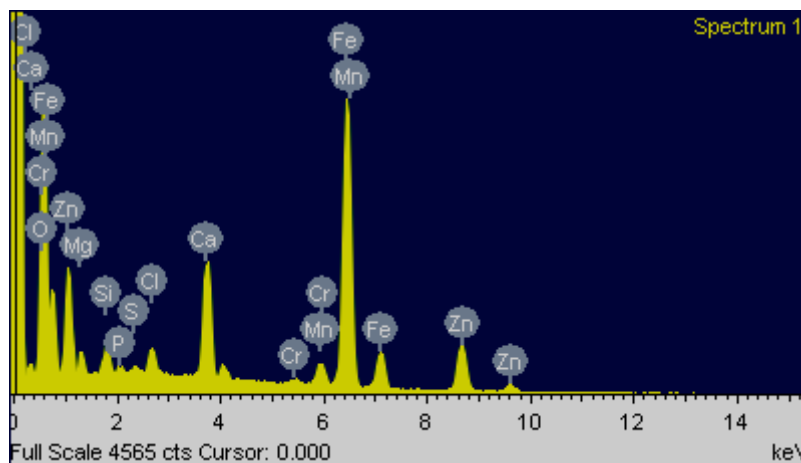


Figura 45 - Análise do EDS do resíduo processado com 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos a 1000°C.

O comportamento típico do sistema reacional (as reações ocorrem nos primeiros minutos), assim como o efeito do CaCl_2 e das variáveis temperatura e relação mássica entre os reagentes motivou a realização de um ensaio com 40% de excesso de cloreto de cálcio, vazão de ar comprimido de 0,2 L/min a 1100°C por 20 minutos.

O material obtido após os respectivos procedimentos foi analisado por ICP (Tabela 13), MEV/EDS (Figuras 46 e 47) e DRX (Figura 48). É interessante observar que os resultados obtidos por todas estas técnicas indicam que a remoção do zinco é preferencial em relação ao do ferro. Com uma perda de massa de 38,77%, o resíduo passou a ter teores de zinco e ferro em torno de 2,04 e 70,1%, respectivamente. A remoção do zinco foi de 94,6%, enquanto que a do ferro foi de 21,6%.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 46) mostrou a presença de um material com aspecto facetado e diferente dos demais analisados previamente, indicando uma possível mudança na estrutura cristalina. Tal fato é comprovado na análise por Difração de Raios-X (Figura 48), na qual pode se identificar a diferença entre o difratograma do material obtido (verde: picos de baixa intensidade e possivelmente dos compostos de ferro) com o difratograma do resíduo original (vermelho: picos típicos da ferrita de zinco).

Uma análise preliminar e semi-quantitativa do difratograma (verde) é observada na Figura 49, onde se constata a presença discreta do zinco (3,86%, equivalente aos 14,23% da ferrita de zinco).

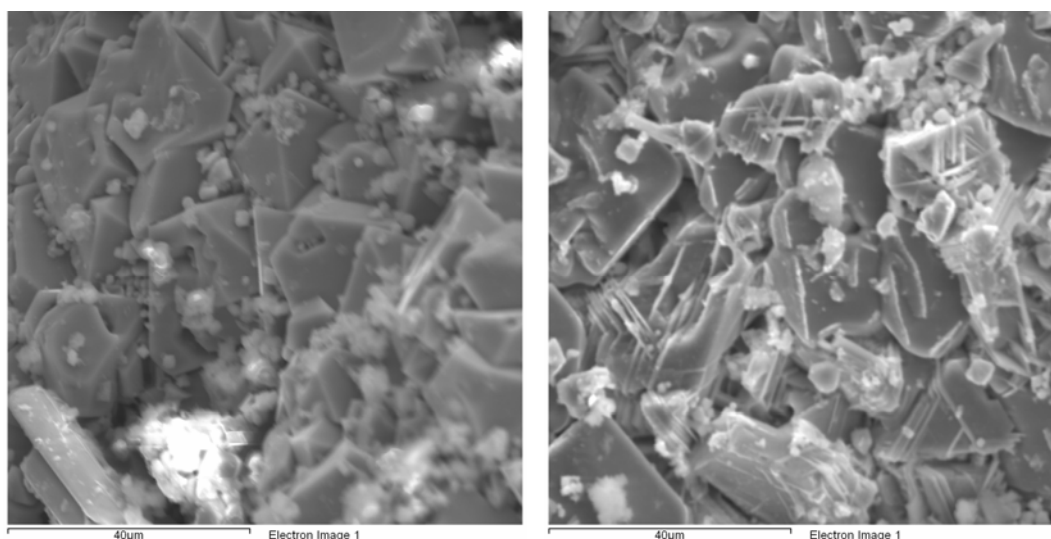


Figura 46 – Fotomicrografias da amostra processada a 1100°C com 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos.

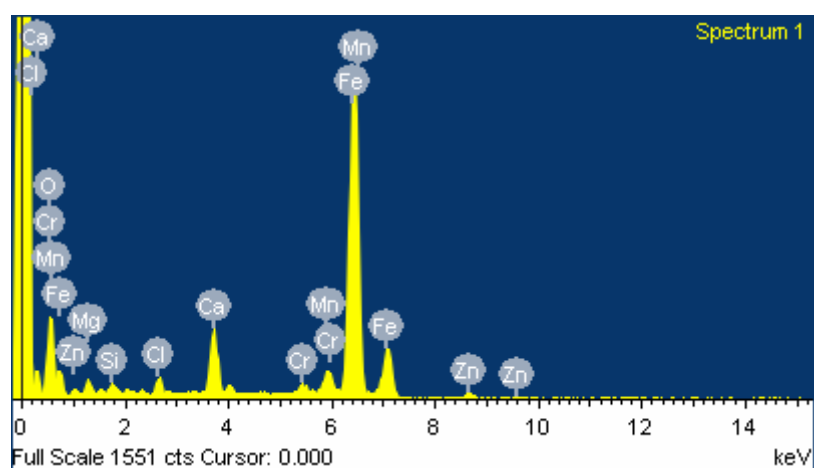


Figura 47 – Análise do EDS do resíduo processado durante 20 minutos com 40% de excesso de reagentes em uma temperatura de 1100°C.

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
O	13,45	33,70
Mg	1,86	3,07
Si	0,79	1,12
Cl	1,35	1,53
Ca	5,19	5,19
Cr	1,19	0,92
Mn	3,65	2,67
Fe	70,08	50,31
Zn	2,44	1,50
Total	100,00	100,00

Tabela 13 - Resultado quantitativo da dispersão de raios- X para amostra a processada a 1100°C durante 20 minutos com 40% de excesso de reagentes

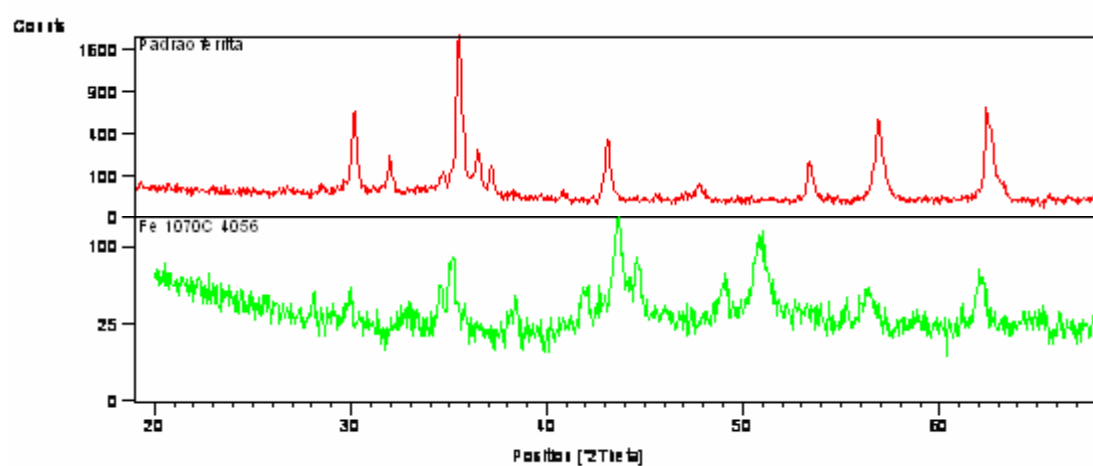


Figura 48 – Comparação entre os difratogramas

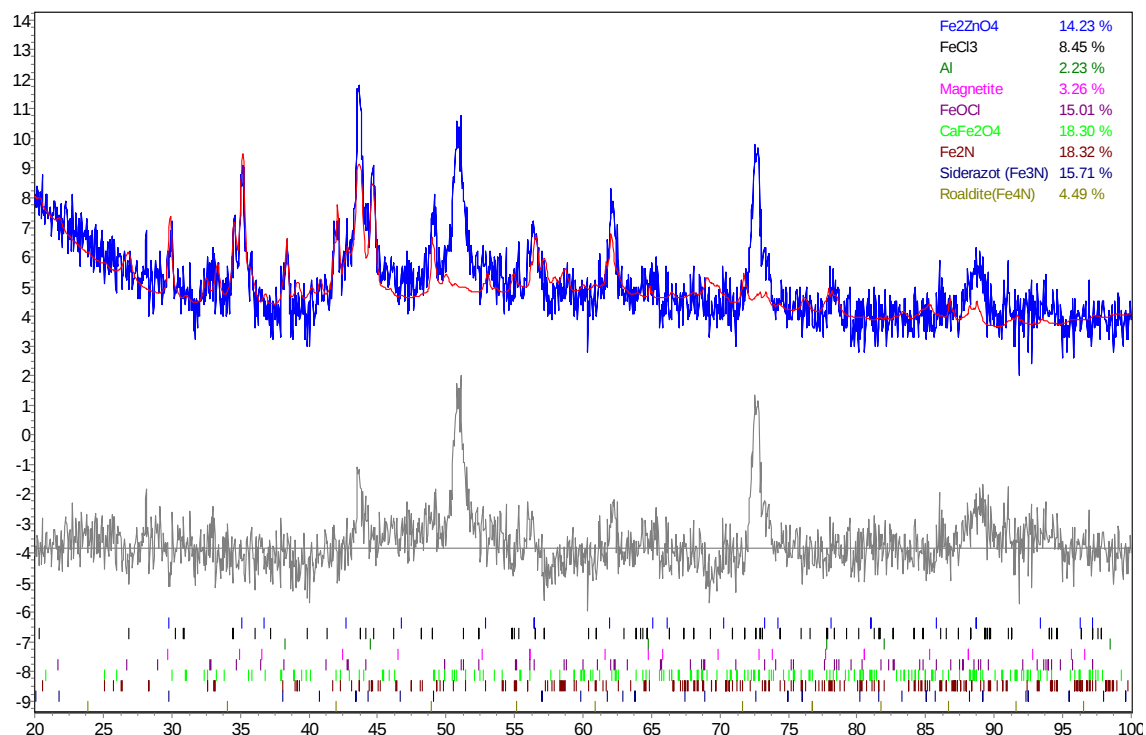


Figura 49 - Difratoograma da amostra processada a 1100°C com 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos.

Além dos aspectos cinéticos, na qual, aparentemente, a sensibilidade do zinco ao ataque do cloreto de cálcio se manifesta, de forma mais intensa na faixa de temperatura implementada (1100°C), a seletividade obtida pode ser relacionada com aspectos termodinâmicos porque a formação do ZnCl_2 é bem mais marcante do que a formação dos cloretos de ferro. Isso pode ser evidenciado quando se compara os diagramas de distribuição de espécies, em função da temperatura, para as reações do CaCl_2 com óxidos de ferro (Figura 7) e óxido de zinco (Figura 8).