

RECUPERAÇÃO DO ZINCO DA POEIRA DE FORNOS ELÉTRICOS A ARCO
POR LIXIVIAÇÃO ALCALINA

Paulo Renato Perdigão de Paiva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

Dr. Juliano Peres Barbosa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2002

PAIVA, PAULO RENATO PERDIGÃO

Recuperação do Zinco da Poeira de Fornos
Elétricos a Arco por Lixiviação Alcalina [Rio de
Janeiro] 2002

XI, 69 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Recuperação de Zinco

2. Lixiviação Alcalina

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Agradecimentos

Gostaria, primeiramente, agradecer aos orientadores, Luis Marcelo Marques Tavares e Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pelo profissionalismo e pela competência na orientação no decorrer da tese. Muito Obrigado.

Outros também merecem meus agradecimentos, João, Jacinto, Luis Camilo, Roosevelt e Arnaldo, pelo suporte técnico. E ao Dr. Juliano Peres Barbosa (CETEM) pelo empréstimo da autoclave.

Também gostaria de agradecer aos meus amigos que muito me ajudaram na realização desse trabalho, Eduardo, Marisa, Flávio, Emerson, Leonardo, Vítor, Patrícia, Tião e prof. Flávio.

Gostaria de destacar meus agradecimentos especiais ao prof. João Marcos, minha tia Maria das Graças e ao meu primo Vítor, pelo apoio, confiança e carinho. A vocês muito obrigado.

Agradeço ao CNPq, PEMM/UFRJ e ao CETEM, sem as quais essa tese não seria possível.

Por fim, meus agradecimentos infinitos a meus pais, meus irmãos, minha sogra e a minha noiva Renata.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

RECUPERAÇÃO DO ZINCO PROVENIENTE DA POEIRA DE FORNOS ELÉTRICOS A ARCO POR LIXIVIAÇÃO ALCALINA

Paulo Renato Perdigão de Paiva

Maio/2002

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Luís Marcelo Marques Tavares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram testados diferentes métodos de lixiviação alcalina de poeiras de fornos elétricos a arco, contendo majoritariamente 37,08% de ferro e 12,20% de zinco, com o objetivo de recuperar o zinco e, ao mesmo tempo, diminuir a toxicidade e o volume da fase sólida a ser descartada.

Análises dos diagramas de equilíbrio para o ferro e zinco com seus óxidos e hidróxidos indicaram que a lixiviação alcalina é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção do zinco e de outros metais pesados contidos nessa poeira.

Resultados da caracterização por MEV e difração de raios X indicaram a presença do zinco na forma de zincita e franklinita. Na lixiviação utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio variando a concentração, temperatura e tempo de lixiviação, obtendo-se uma remoção de até 74% de zinco quando utilizou concentração de 6M de NaOH, temperatura de 90°C e tempo de lixiviação de 240 minutos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

RECOVERY OF ZINC FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST BY ALKALINE LEACHING

Paulo Renato Perdigão de Paiva

May/2002

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Luís Marcelo Marques Tavares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, different techniques for the alkaline leaching of electric arc furnace (EAF) dusts containing about 37.08% of iron and 12.20% of zinc, with the goal of recovering the zinc and, at the same time, decreasing the toxicity and the volume of solid phase to be disposed.

Analysis of the equilibrium diagrams of iron and zinc with their respective oxides and hydroxides indicated that alkaline leaching can be an alternative for the removal of zinc and other heavy metals present in this dust.

SEM and X-ray diffraction indicated the presence of zinc as both zincite and franklinite. The EAF dusts leaching with a 6M sodium hydroxide solution at 90°C during 240 minutes led to a 74% zinc removal.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	5
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1- Zinco	5
2.2- Forno elétrico a arco	8
2.3- Processamento de poeiras ricas em zinco	13
2.3.1- Processos que utilizam métodos físicos para extração de zinco	13
2.3.2- Processos pirometalúrgicos para extração de zinco	14
2.3.3- Processos hidrometalúrgicos para extração de zinco	24
2.4- Lixiviação	36
2.5- Principais agentes lixiviantes	39
CAPÍTULO 3	41
3- METODOLOGIA	41
3.1- Coleta da amostra	41
3.2- Análise dos diagramas Eh vs. pH e de equilíbrio	41
3.3- Caracterização física e química da amostra	41
3.4- Ensaio de lixiviação	42
CAPÍTULO 4	44
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1- Diagrama Eh vs. pH e de equilíbrio	44
4.2- Caracterização física e química da poeira	47
4.3- Lixiviação	51

4.3.1- Lixiviação convencional	51
4.3.2- Lixiviação convencional com pré-tratamento em forno de microondas	55
4.3.3- Lixiviação com agitação por ponteira de ultra-som	57
4.3.4- Lixiviação em autoclave	58
CONCLUSÕES	64
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I- Reserva e produção mundial de zinco	6
Tabela II- Composição química típica de poeiras de fornos elétricos a arco	10
Tabela III- Principais resíduos gerados nas empresas de ferro e aço brasileiras e sua utilização	11
Tabela IV- Propriedades físicas da poeira gerada na fabricação de aço e problemas no manuseio, processamento e disposição	12
Tabela V- Resultados da recuperação de zinco utilizando hidrociclones	13
Tabela VI- Resultados da lixiviação alcalina de poeiras de aciaria elétrica	30
Tabela VII- Resultados da lixiviação ácida de poeiras de aciaria elétrica	31
Tabela VIII- Percentagem em peso dos principais elementos da poeira de aciaria elétrica	48
Tabela IX- Recuperação do zinco em função da concentração de NaOH	52
Tabela X- Recuperação de zinco em função da temperatura de lixiviação com 6M de NaOH ..	54
Tabela XI- Recuperação de zinco do material pré-tratado em forno de microondas	57
Tabela XII- Resultado da lixiviação utilizando agitação por ponteira de ultra-som	58
Tabela XIII- Resultados da lixiviação em autoclave	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Hierarquia da gestão ambiental	3
Figura 2- Aplicações do zinco primário	7
Figura 3- Principais fontes de zinco para reciclagem	8
Figura 4- Representação esquemática do forno elétrico a arco (FEA)	9
Figura 5- Representação do mecanismo de formação das poeiras dos FEA	11
Figura 6- Fluxograma de separação de lodos de alto-forno por hidrociclones	14
Figura 7- Fluxograma do processo Waelz	17
Figura 8- Fluxograma do processo Sirosmelt	18
Figura 9- Fluxograma do processo Plasma Tectronics	19
Figura 10- Fluxograma do processo Plasmazinc	20
Figura 11- Fluxograma do processo NDZ	21
Figura 12- Esquema do processo Chiba	22
Figura 13- Fluxograma do processo VHR	23
Figura 14- Fluxograma do processo Primus	24
Figura 15- Fluxograma do processo UBC-Chaparral	27
Figura 16- Efeito da concentração do reagente na recuperação do zinco a 80°C	28
Figura 17- Efeito da temperatura de lixiviação na recuperação de zinco com solução 6M de NaOH	28
Figura 18- Fluxograma do processo de lixiviação alcalina em forno microondas	30
Figura 19- Fluxograma proposto para o tratamento de poeiras da aciaria elétrica	32
Figura 20- Fluxograma do processo de lixiviação com ácido sulfúrico para produção de ZnO	33
Figura 21- Fluxograma do processo de lixiviação alcalina para produção de Zn metálico	34

Figura 22- Fluxograma das rotas hidrometalúrgicas ácida e alcalina de ataque químico à lama dos de um conversor LD para recuperação do zinco	35
Figura 23- Diagrama Eh vs. pH para o sistema zinco-água a 25°C, considerando a Concentração das espécies iônicas como 0,05M	44
Figura 24- Diagrama Eh vs. pH para o sistema ferro-água a 25°C, considerando a Concentração das espécies iônicas como 0,01M	45
Figura 25- Diagrama de equilíbrio do ZnO	45
Figura 26- Diagrama de equilíbrio do Zn(OH) ₂	46
Figura 27- Diagrama de equilíbrio do Fe(OH) ₂	46
Figura 28- Diagrama de equilíbrio do Fe(OH) ₃	47
Figura 29- Distribuição granulométrica da poeira gerada num processo de fabricação de aço em forno elétrico a arco	48
Figura 30- Difratoograma da poeira de aciaria elétrica a arco no estado "natural"	49
Figura 31- Micrografia e EDS para os grãos 1, 2 e 3 da poeira no estado "natural"	50
Figura 32- Recuperação do zinco em função da concentração de NaOH	53
Figura 33- Micrografia e EDS da poeira após a lixiviação convencional em solução 6M de NaOH a 90°C	55
Figura 34- Difratoograma da poeira de aciaria elétrica após a lixiviação convencional com solução 6M de NaOH e temperatura de 90°C	56
Figura 35- Comparação entre as curvas de recuperação do zinco para a lixiviação convencional, lixiviação com agitação por ponteira de ultra-som e lixiviação convencional com o material pré-tratado em forno microondas	59
Figura 36- Comparação entre as temperaturas de lixiviação utilizadas na autoclave	60
Figura 37- Difratoograma da poeira após a lixiviação em autoclave a 120°C	61

Figura 38- Difratoograma da poeira após a lixiviação em autoclave a 200°C	62
Figura 39- Micrografia e EDS dos pontos 1 e 2 da poeira após a lixiviação em autoclave	63

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO

O meio-ambiente é hoje considerado cada vez mais como um condicionante (ou restrição) global, cuja gestão envolve o conjunto de agentes que participam do ciclo constituído pela extração dos recursos naturais, processamento de materiais, produção de bens, e/ou consumo desses bens e de seu descarte. Isso significa que as empresas produtoras de materiais, as indústrias de transformação que os utilizam, os consumidores, assim como os poderes públicos, estão todos envolvidos no equacionamento e resolução dos problemas ambientais.

O desenvolvimento sustentável de um país visa por um lado reduzir o consumo de energia e de matérias primas minimizando os impactos ambientais de diferentes naturezas e, por outro lado, maximizar o bem estar da comunidade.

A reciclagem é um fator significativo no suprimento de muitos metais usados em nossa sociedade, produzindo benefícios ambientais em termos de economia de energia e redução no volume de resíduos. Assim, a reciclagem metalúrgica e o gerenciamento de resíduos tem dois objetivos [1]:

- A redução dos gastos de valiosos recursos naturais pela reciclagem de produtos, usando menos energia e menos insumos materiais;
- A maior limpeza ambiental (ar, água e solo), resultante da redução dos resíduos e das emissões.

Entende-se por reciclagem a utilização de matérias primas ou materiais, mais de uma vez. Os processos de reciclagem possibilitam recuperar materiais, tais como: rejeitos industriais, lixo doméstico e industriais, entre outros [2].

A produção de ferro e aço é obrigatoriamente associada à acumulação de grandes quantidades de produtos não desejados como escória, lamas, poeiras, gases, etc. Eles são constituídos de matérias recicláveis que são beneficiadas antes de uma outra utilização ou de matérias que precisam de ser descartadas adequadamente evitando-se impactos ao meio-ambiente.

No caso dos materiais recicláveis, o presente trabalho dá ênfase principalmente a recuperação do zinco a partir das poeiras do processo de fabricação de aço em fornos elétricos a arco. Este trabalho está voltado para as poeiras pelo fato dos outros resíduos já terem um maior aproveitamento como fonte de energia e matéria-prima e também porque estas poeiras contêm um elevado teor de zinco.

As poeiras captadas no topo dos fornos elétricos, que corresponde entre 10 a 20 kg por tonelada de aço produzida, são constituídas basicamente de uma mistura de óxidos, dentre os quais predomina o óxido de ferro. Dentre os demais elementos encontram-se presentes zinco, chumbo, cálcio e magnésio, além de outros em menores proporções. A reciclagem dessas poeiras na sinterização ou diretamente à carga do alto forno após uma etapa de briquetagem não é uma opção desejável, devido principalmente à presença do zinco que tenderá a reagir com o revestimento refratário, dando origem à formação de cascões. Além disso, em alguns casos as poeiras contêm elementos tóxicos, como o cádmio, arsênio, cromo e chumbo, que as tornam perigosas e inaceitáveis ao meio-ambiente. A presença desses elementos nas poeiras as tornam um resíduo tóxico, classificado pela EPA (Environmental Protection Agency dos EUA),

como também pela NBR 10004/1987, como um resíduo perigoso (classe I), de código K061 [1], havendo, portanto, a necessidade da extração desses metais.

Em ordem de preferência o manuseio desses resíduos perigosos deve atender à seguinte hierarquia da gestão ambiental mostrada na Figura1.

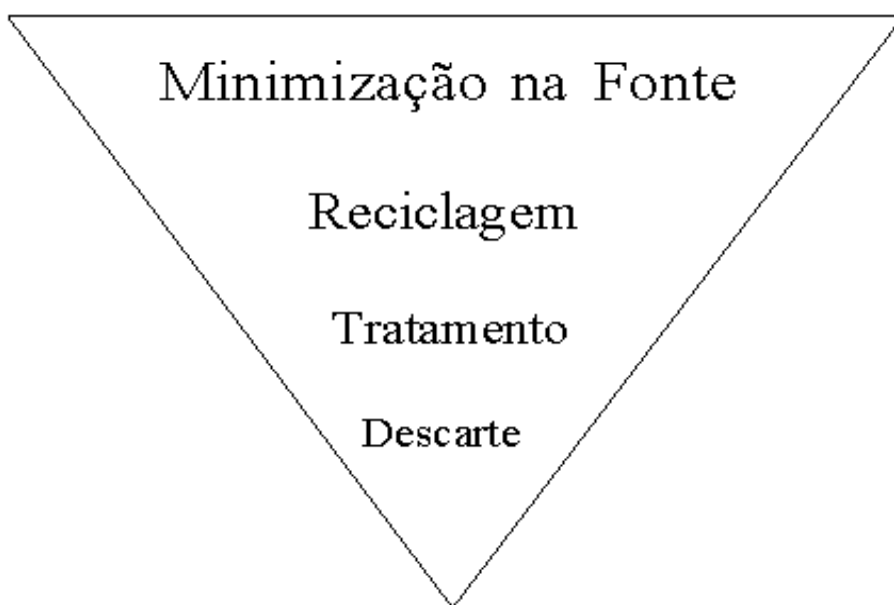


Figura 1- Hierarquia da gestão ambiental [1].

A composição química das poeiras associada à toxidez desses resíduos, a disponibilidade dos insumos necessários a sua remoção, tais como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e combustíveis/agentes redutores (carvão, coque, hidrogênio, etc.), determinarão o processo mais adequado a ser utilizado no tratamento/reciclagem desses resíduos.

Uma rota possível para o solução desse problema é a hidrometalúrgica, onde as poeiras sofrem um ataque químico (lixiviação), sendo os meios mais comuns as soluções de ácidos clorídrico e sulfúrico e de hidróxido de sódio. A lixiviação alcalina oferece uma solução interessante para esse problema, uma vez que permite a dissolução

seletiva do zinco, cádmio e outros metais não-ferrosos contidos na poeira do forno elétrico a arco, deixando o ferro no resíduo sólido.

O objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade técnica da aplicação do processo de lixiviação convencional e de lixiviação em autoclave com o propósito de recuperar o zinco contido em poeiras de um forno elétrico a arco. A remoção do zinco nesse material é responsável pela diminuição da toxicidade da fase sólida, bem como o seu volume, de maneira a reduzir o impacto ambiental decorrente desse processo.

CAPÍTULO 2

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Zinco

Séculos antes da produção do zinco na forma metálica, seus minérios eram utilizados para a fabricação de latão e de óxido de zinco para o tratamento de lesões na pele e irritação ocular. Em 1374, o zinco foi reconhecido na Índia como um novo metal e em Zawar, Índia, tanto o metal como o óxido de zinco eram produzidos nos séculos 12 a 16. Da Índia, a fabricação do zinco migrou para a China no século 17. O zinco foi reconhecido na Europa em 1546. Em 1743, a primeira fundição de zinco foi estabelecida em Bristol, no Reino Unido [3].

O zinco, é distribuído extensamente, em torno de 0,002%, na crosta terrestre. O zinco encontra-se sempre na forma combinada, principalmente na forma de ZnS (blenda), ZnCO_3 (smithsonita), silicato de zinco (calamina) e como um óxido misturado com manganês e ferro (franklinita). Algumas propriedades do zinco estão relacionadas abaixo [4,5]:

- símbolo: Zn
- número atômico (Z): 30
- massa atômica: 65,39
- densidade: $7,14 \text{ g/cm}^3$
- ponto de fusão: 419°C
- ponto de ebulição: 907°C

A produção mundial de zinco, das minas, no ano de 2000 atingiu 8,1 milhões de toneladas e os maiores produtores foram: China (com 17,3% da produção), Austrália (15,5%), Canadá e Peru (11,2% cada) e Estados Unidos (10,7%). A produção brasileira, toda ela proveniente do Estado de Minas Gerais, representou 1,2% da produção mundial [6]. A Tabela I mostra a reserva e a produção mundial de zinco.

Tabela I - Reserva e produção mundial de zinco [6].

Discriminação	Reservas em 2000		Produção (10 ³ t)		
			Ano		
Países	10 ³ t	%	1999	2000	%
Brasil	5.200	1,2	99	100	1,2
Austrália	85.000	19,7	1.160	1.250	15,5
Canadá	31.000	7,2	1.010	900	11,2
China	80.000	18,6	1.370	1.400	17,3
Estados Unidos	80.000	18,6	843	860	10,7
México	8.000	1,9	360	360	4,5
Peru	12.000	2,8	900	900	11,2
Outros Países	130.000	30,0	2.400	2.300	28,4
TOTAL	431.200	100,0	8.142	8.070	100,0

Os principais usos do zinco são [3]:

- revestimento anti-corrosão para aço (galvanização);
- componentes de precisão (fundição sob pressão);
- material de construção;
- latão;

- produtos farmacêuticos e cosméticos;
- micro-nutrientes para o homem, os animais e as plantas.

O zinco constitui o método mais eficiente em termos de custo como proteção do aço contra corrosão. Prolongando a vida do aço, o zinco presta um serviço inestimável, pois ajuda a poupar recursos naturais, tais como, minério de ferro e energia, além de prolongar a vida dos produtos e dos investimentos de capital em aço, tais como casas, pontes, instalações portuárias, linhas de distribuição de energia e água, telecomunicações e transporte [3].

O consumo de zinco para uso primário é representado na Figura 2.

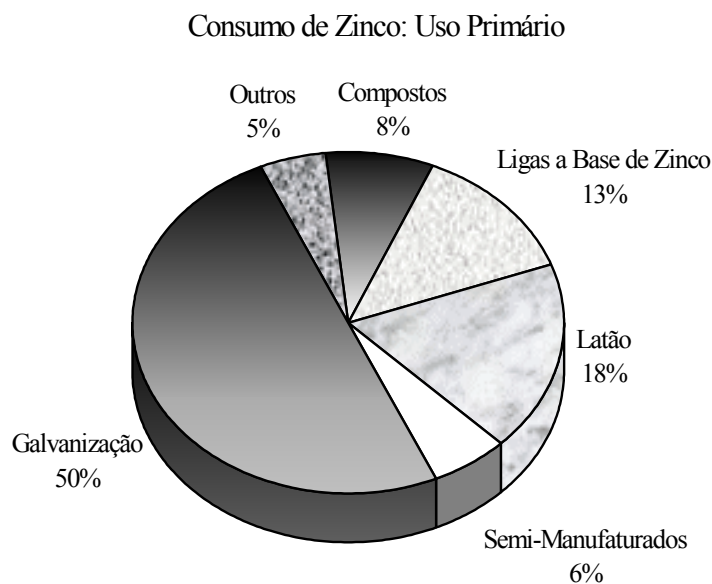


Figura 2- Aplicação do zinco primário [3].

O zinco é reciclável infinitamente sem perda de suas propriedades químicas e físicas. Atualmente, cerca de 30% do suprimento mundial de zinco vem do zinco reciclado e cerca de 80% do zinco disponível para reciclagem é reprocessado. A Figura 3 mostra as principais fontes de zinco para a reciclagem.

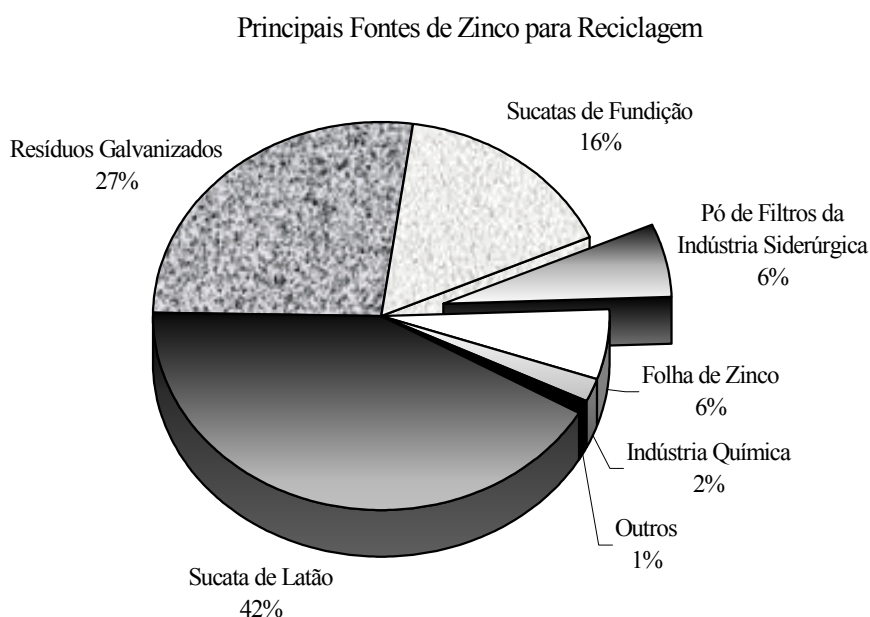


Figura 3- Principais fontes de zinco para reciclagem [3].

2.2- Forno elétrico a arco

Em 1878, Wilhelm Siemens fundiu aço num pequeno cadinho pela primeira vez, por meio de um arco voltaico. O forno já dispunha de um sistema de auto regulação do eletrodo. Suas experiências, na época, tiveram apenas caráter científico, devido ao custo elevado da energia elétrica [7].

Em 1888, Paul Louis Toussaint Héroult obteve uma patente para o forno elétrico a arco. Em 1898, Emílio Stassano experimentou a utilização do arco indireto para redução de minério de ferro [7].

Pela possibilidade de controlar a temperatura do banho e as condições de oxidação e de redução da escória, bem cedo se reconheceu as vantagens do forno elétrico na elaboração de aços de qualidade, sendo que hoje o seu campo de aplicação estendeu-se também aos aços comuns. Hoje em dia esta tecnologia de fabricação de aço corresponde a aproximadamente 34% da produção mundial de aço [7-9]. A Figura 4

representa um esquema do forno elétrico a arco, onde A representa o ponto imediatamente depois do carregamento (temperatura de 300 a 600°C); B representa a etapa intermediária a fusão do aço (temperatura de 500 a 900°C); C representa o final do processo, quando a maioria da sucata já foi fundida (temperatura de 1100 a 1500°C).

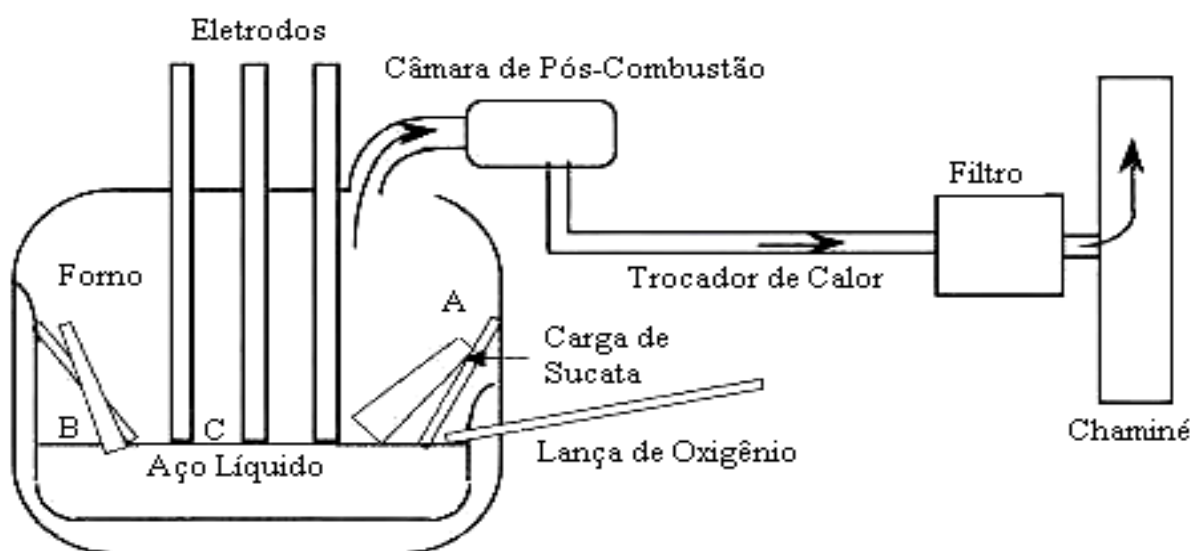


Figura 4- Representação esquemática do forno elétrico a arco (FEA) [9].

O material denominado pó/poeira de aciaria elétrica, ou pó de despoeiramento, é recolhido nas casas de filtro do sistema e transportado para os silos de estocagem.

Na literatura encontram-se alguns valores da composição destas poeiras para comparação, como mostra a Tabela II.

Tabela II- Composição química típica de poeiras de fornos a arco elétrico [10-13].

Elem.	EUA (%)	França (%)	Espanha (%)	Canadá (%)	China (%)
Zn	11,12 – 26,90	21,2	18,6	24,93	24,80
Fe	24,90 – 46,90	21,8	25,9	12,81	32,00
Pb	1,09 – 3,81	3,6	3,63	2,28	1,84
Cd	0,03 – 0,15	-	0,10	0,32	0,03
Cr	0,06 – 0,58	0,37	0,31	0,13	-
Al	-	-	0,44	-	1,03
Ca	1,85 – 10,00	12,8	3,5	-	4,08
Cu	0,06 – 2,32	0,25	0,54	-	0,02

Pelas composições mostradas na Tabela II, deve-se presumir que algumas das poeiras possam ser processadas pelas tecnologias disponíveis na indústria de zinco primário e isso só é possível em condições excepcionais devido ao elevado teor de ferro.

Devido às diferenças nas composições químicas das poeiras, qualquer processamento ou estratégia de reciclagem difere-se entre poeiras oriundas de produção de aço inoxidável e poeiras provenientes da produção de aço carbono.

A geração de poeiras em fornos elétricos a arco está associada a uma série de fatores [14,15], como mostra a Figura 5: vaporização, principalmente no contato do eletrodo com o banho (a) e na região de sopro do oxigênio (a'); ejeção de gotas na região de formação do arco elétrico (b) ou também na região do sopro (b'); ejeção de gotas finas pelo borbulhamento de CO (c); no contato das bolhas com a atmosfera oxidante (d); e pelo arraste ocasionado pela adição da carga no banho (e).

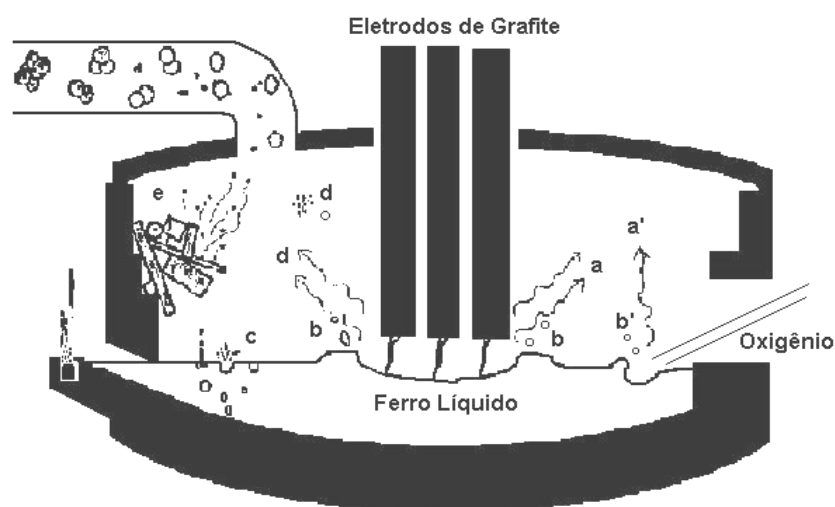


Figura 5- Representação do mecanismo de formação das poeiras dos FEA [15].

A Tabela III destaca os tipos de resíduos gerados nas siderúrgicas brasileiras, bem como os seus respectivos destinos. Conforme é mostrado, as lamas são os resíduos que tem o maior percentual de descarte. Isto ocorre porque os outros resíduos têm um maior aproveitamento como fonte de energia na própria siderurgia, ou podem ser reciclados como matéria-prima, ou serem aplicados na construção civil.

Tabela III - Principais resíduos gerados nas empresas de ferro e aço brasileiras e sua utilização [16].

Tipos de resíduo	Geração (t/ano)	Reciclagem (t/ano)	Comercialização (t/ano)	Armazenamento (t/ano)	Descarte	
					(t/ano)	(%)
Poeiras	804.647	671.301	80.975	8.086	44.285	5,5
Lamas	696.287	398.410	71.899	39.317	186.661	26,8
Escórias	5.362.246	291.205	4.219.378	396.365	455.298	8,4
Carepas	316.884	235.712	57.730	13.981	9.461	2,9
Outros	647.391	113.092	380.417	14.015	139.867	21,6

Um resumo de algumas propriedades físicas das poeiras geradas na produção de aço e um breve comentário das desvantagens no manuseio, processamento e descarte destas poeiras, é descrito na Tabela IV.

Tabela IV- Propriedades físicas de poeiras geradas na fabricação de aço e problemas no manuseio, processamento e disposição [10].

Propriedades	Faixa normal para as poeiras	Problemas mais comuns
Tamanho das partículas	Partículas individuais menores que $1\mu\text{m}$	- Baixa recuperação em métodos de separação física. - Dificuldade na separação sólido/líquido após a lixiviação.
Densidade aparente	De $1,2$ a $2,5 \text{ g/cm}^3$, os valores mais elevados são para as poeiras úmidas coletadas.	- Volume relativamente alto para estocagem e disposição. - Dificuldade para reintrodução no banho fundido.
Área superficial específica	De $2,5$ a $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$, medido pelo método BET. $0,7\text{m}^2/\text{g}$ usando a permeabilidade de Blaine.	- Requer uma alta taxa de adição de reagente para que o processo ocorra.
Umidade	- Poeira coletadas a úmido $>50\%$. - Poeira coletadas a seco $< 5\%$.	- Torta de poeiras úmidas são de difícil desaguentamento e filtragem. - Poeiras secas são de difícil coleta.

2.3- Processamento de poeiras ricas em zinco

Há três diferentes rotas para extração de zinco das poeiras de fornos elétricos: a pirometalúrgica, a hidrometalúrgica e a física.

2.3.1- Processo que utiliza método físico para recuperação do zinco

Esse processo, que utiliza a hidrociclonagem, foi testado com relativo sucesso em lamas de alto-forno de vários países [17]. Na Holanda, por exemplo, na Cia. Hoogovens em Ijmuiden e na Cia. AKW, na Alemanha. Estes estudos mostraram que a possibilidade de separação de fases e a distribuição dos elementos está associada a uma determinada faixa granulométrica. O diâmetro médio dos grãos das lamas de alto-fornos se encontram entre 15 e 50 μm , faixa essa compreendida na região operacional dos hidrociclones. A recuperação de zinco e do chumbo pode ser vista na Tabela V. A Figura 6 mostra o fluxograma do processo.

Tabela V- Recuperação de zinco utilizando hidrociclones [17].

Elementos	Alimentação (%)	Underflow (%)	Overflow(%)
Zn	0,8	0,4	2,7
Pb	0,3	0,1	0,7
Fe	35,0	-	-
C	31,0	-	-

O processo da separação usando hidrociclones requer que os compostos contendo zinco encontram-se liberados e que exista uma diferença suficiente de densidade e/ou tamanho de partícula entre eles e os compostos contendo ferro.

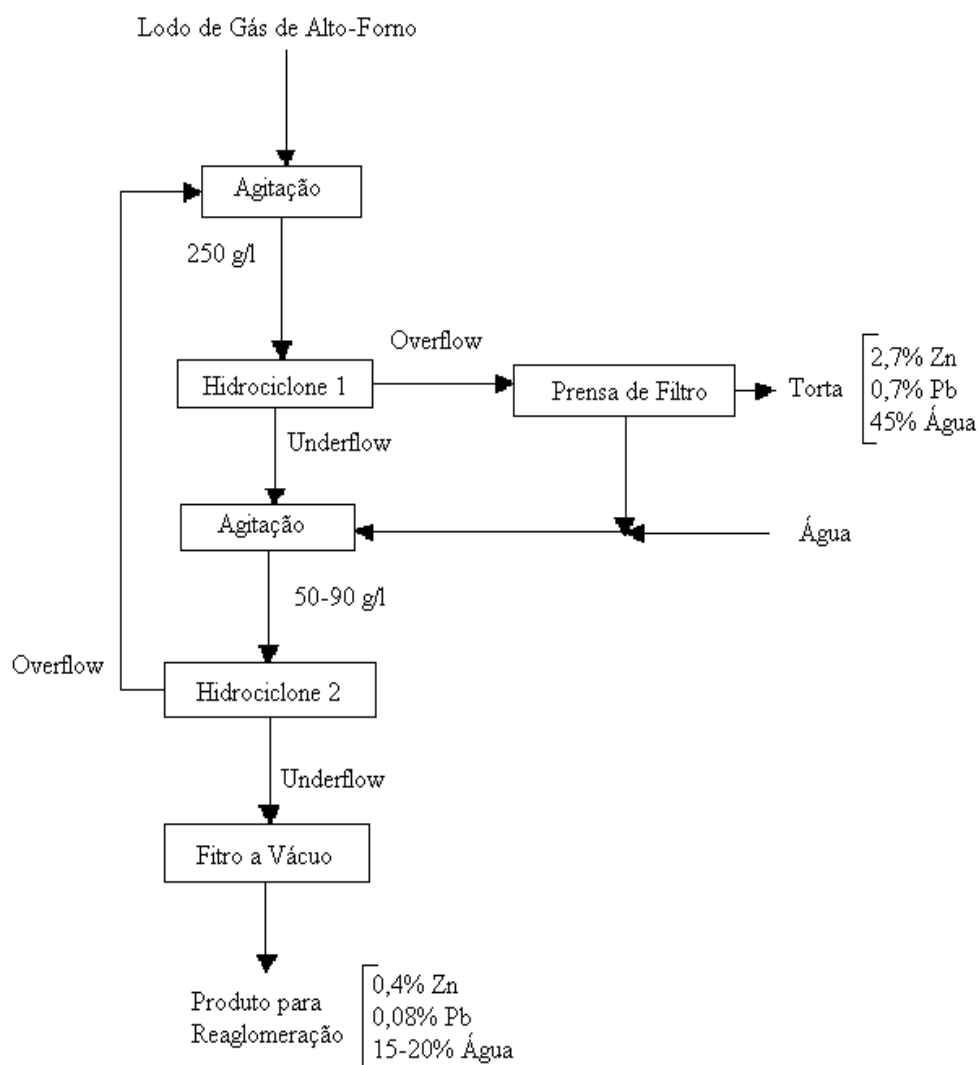
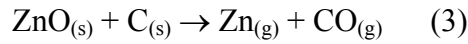
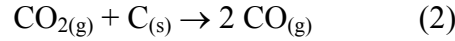
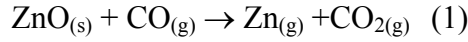


Figura 6 – Fluxograma de separação de lodos de alto-forno por hidrociclones [17].

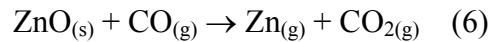
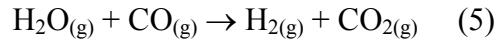
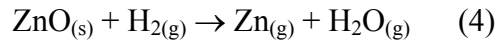
2.3.2- Processos pirometalúrgicos para extração de zinco

A remoção do zinco contido em poeiras, principalmente aquelas oriundas do processo de fabricação de aço em fornos elétricos à arco (FEA), deve levar em consideração as condições termodinâmicas e cinéticas da redução com volatilização do zinco contido no ZnO e no ZnFe_2O_4 dessas poeiras. O problema vital é gerar uma pressão de vapor no metal suficientemente elevada, para que haja uma boa extração na fase vapor seguida de sua condensação na forma de óxido ou metal líquido [18,19].

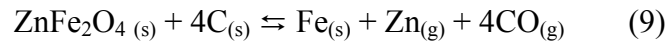
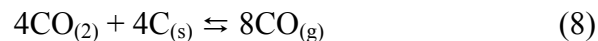
A reação de redução de ZnO empregando carbono como agente redutor ocorre de acordo com as seguintes estequiometrias [19]:



Ao contrário da reação de Boudouard, quando utiliza-se hidrogênio como agente redutor não há regeneração do poder redutor do gás, havendo portanto a necessidade de utilização de carbono sólido ou uma mistura H_2/CO , para dar prosseguimento a reação de redução. Desta forma, o emprego de hidrogênio só é viável se houver disponibilidade de uma mistura redutora gasosa excedente [19].



A ferrita de zinco reagirá em presença do monóxido de carbono como agente redutor de acordo com as seguintes reações [19]:



Em termos cinéticos, o mecanismo de redução do óxido de zinco pelo monóxido de carbono em presença de carbono sólido contido nas poeiras, pode ser considerado como uma competição entre as velocidades de redução do ZnO pelo CO e a velocidade de conversão do CO_2 a CO via reação de Boudouard. Como ambas as reações são endotérmicas e consequentemente favorecidas para altas temperaturas (temperaturas

superiores a 1000°C), a velocidade de redução tanto do ZnO, quanto do ZnFe_2O_4 , seriam favorecidas briquetando-se uma mistura dos pós com finos de carbono sólido e utilizando-se temperaturas compreendidas entre 1100 – 1200°C [19].

Todas as tecnologias pirometalúrgicas de redução e volatilização encontradas na literatura, conduzem à formação de uma escória inerte onde qualquer elemento tóxico residual dificilmente pode vir a ser lixiviado. Essas tecnologias diferem-se em quatro aspectos fundamentais [20]. São eles:

- O procedimento de geração do calor;
- O procedimento de alimentação dos sólidos;
- O procedimento de volatilização dos metais;
- O procedimento de recuperação desses metais.

As principais tecnologias pirometalúrgicas para processamento de poeiras ricas em metais não ferrosos são o processo Waelz, Sirosmelt, Plasma Tectronics, Plasmazinc, NDZ, Chiba, Redução à Vácuo e o Primus.

O processo Waelz [13] é o mais utilizado industrialmente, sendo que no Japão cerca de 70% das poeiras de FEA são tratadas por este processo. A alimentação é realizada na forma de pelotas (poeira + coque/carvão em pó + sílica/calcário), com a temperatura máxima do processo variando entre 1100 e 1250°C. Os produtos gerados são uma mistura de óxidos denominada “óxido Waelz” e uma escória de natureza vítrea.

As limitações desse processo são: a excessiva formação de crostas nas paredes refratárias do forno rotativo, a utilização de excesso de redutor e a necessidade de reprocessamento da mistura de óxidos produzida.

Na Figura 7 está ilustrado o fluxograma do processo Waelz de uma unidade industrial localizada em Duisburg, Alemanha. Os gases deixam o forno a uma

temperatura de 850-900°C, as perdas de calor por radiação e a dispersão de gases na chaminé e câmara de poeira reduzem a sua temperatura para cerca de 700-750°C. Na torre de resfriamento, a temperatura é ajustada para 380-400°C, visando à separação num precipitador eletrostático.

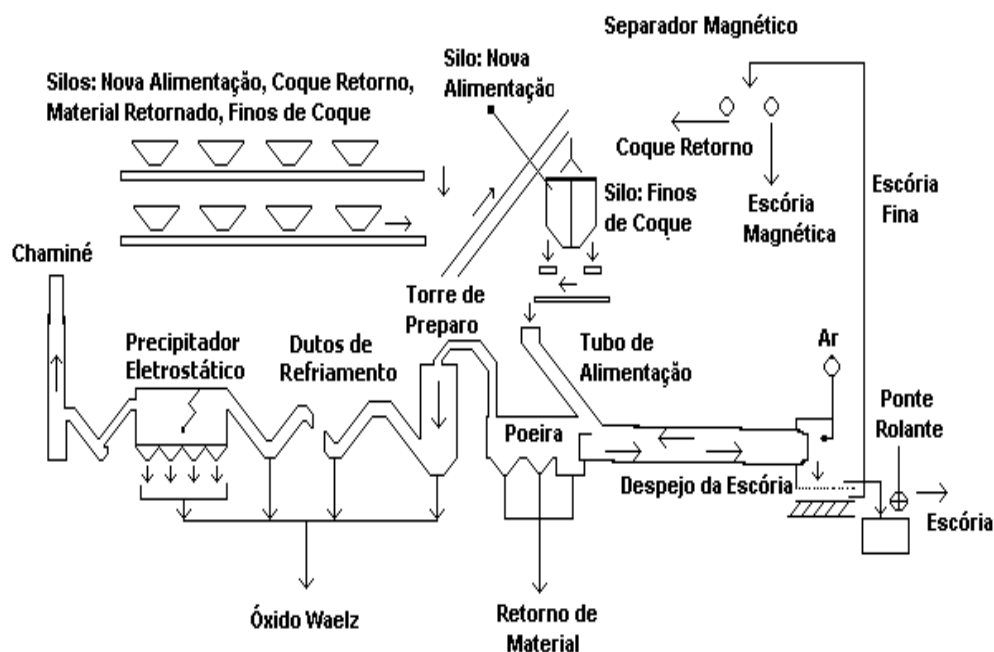


Figura 7- Fluxograma do processo Waelz [13].

Cerca de 22% dos óxidos são coletados nas torres de condicionamento, 37% nos dutos de resfriamento dos gases e 41% no precipitador eletrostático, onde o teor dos metais (Zn + Pb) são mais elevados, atingindo cerca de 67-68% em peso.

O processo Sirosmelt [10] representa uma modificação do processo Waelz de forma a evitar a necessidade de preparar a alimentação, otimizar a operação do forno, reduzindo assim a formação de cascões no interior deste e/ou reduzir o consumo de redutor. Uma das modificações é a utilização do forno rotativo inclinado. A diferença essencial é que neste processo existe maior facilidade na recuperação da mistura de óxido contida nos filtros.

As poeiras, mais uma certa proporção de combustível sólido e de agente aglomerante são pelletizados e, posteriormente, alimentados numa retorta aquecida pelos gases que são gerados após a etapa de separação sólido-gás. O material volatilizado que evolui dessas retortas é constituído de uma mistura de zinco, chumbo e cádmio, os quais podem ser condensados. As pelotas reduzidas podem retornar ao forno elétrico como carga metálica. O processo é relativamente simples e adequado para pequenas escalas de reciclagem de poeiras. O fluxograma deste processo é ilustrado na Figura 8.

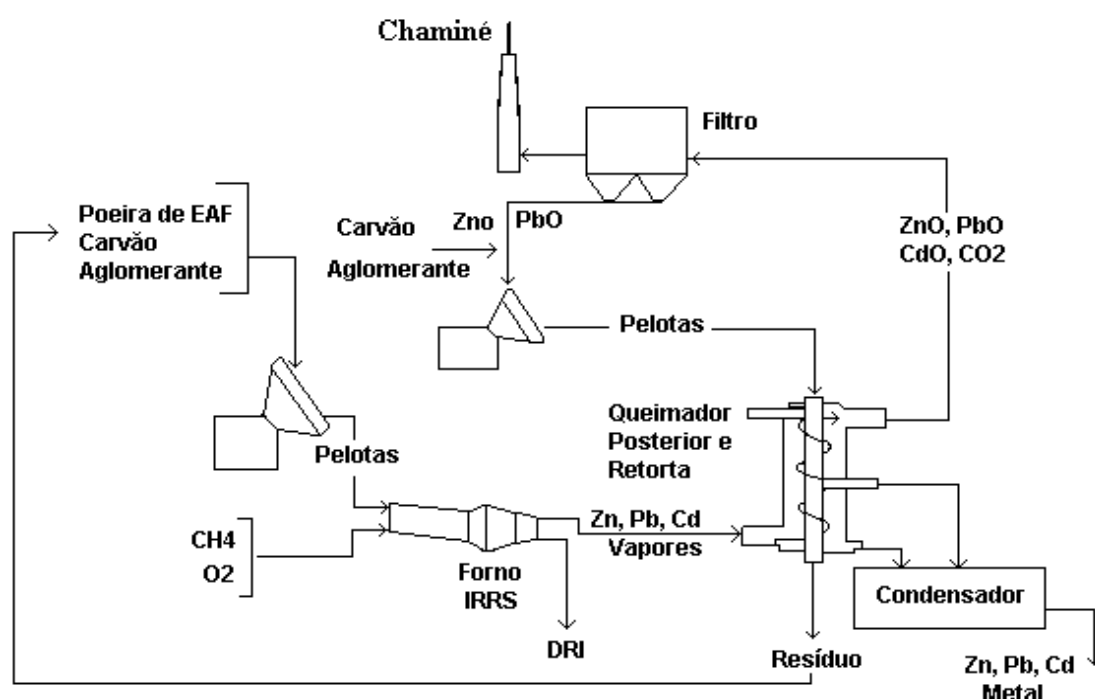


Figura 8- Fluxograma do processo Siros melt [10].

O processo Plasma Tectronics [10] foi inicialmente aplicada na África do Sul na década de 70, com a finalidade de processar diretamente materiais finos sem a necessidade de um processo de aglomeração.

As vantagens dos fornos a plasma são: viabilidade de alimentação de partículas finas, taxa de alimentação e energia podendo ser controladas independentemente, altas

temperaturas de operação, alta densidade de energia, controle da taxa de injeção de gás, baixo consumo de eletrodos e controle ambiental dos gases.

A alimentação dos sólidos é constituída de uma mistura de materiais finos secos (poeiras, fundentes, carvão/pó de coque). A geração de calor é via energia elétrica e a temperatura do forno situa-se em torno de 1500°C. Os produtos gerados são zinco líquido, uma liga chumbo-zinco com cerca de 2% de chumbo e uma liga de ferro. Apesar da recuperação direta do metal, nesse processo há um alto consumo de refratários, geração de uma elevada quantidade de CO₂ e uma baixa recuperação de Zn (em torno de 70%), inferior aos demais processos.

Até 1995 quatro fornos Tectronics foram comercializadas, porém, atualmente, todos se encontram desativados por razões econômicas. O fluxograma deste processo está apresentado na Figura 9.

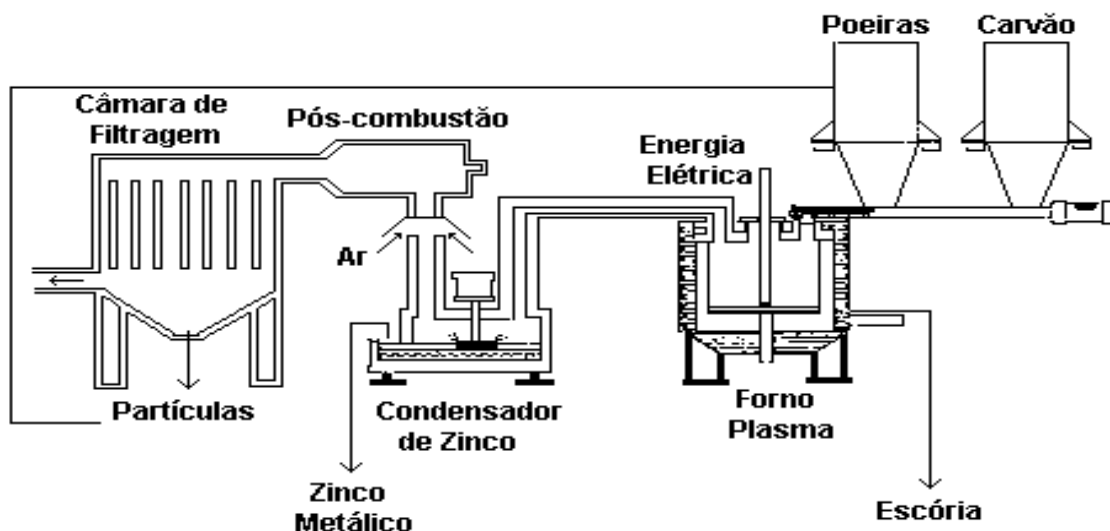


Figura 9- Fluxograma do processo Plasma Tectronics [10].

O processo Plasmazinc [21] é apropriado para todos os tipos de materiais contendo óxidos de zinco, incluindo os de baixo teor, assim como materiais complexos. Foi desenvolvido visando à recuperação do zinco na forma metálica. Sem a necessidade

de um processo de aglomeração, os finos são injetados juntos com carvão em pó em um forno a plasma, no qual metais líquidos e gasosos são formados. Não há injeção de ar no forno e, em consequência, o volume de gás gerado é muito pequeno o que facilita a condensação do zinco vapor. A alimentação deste forno deve conter uma concentração mínima de zinco de cerca de 10%. Testes em planta piloto com poeiras contendo 50% de Fe_2O_3 , 25% de ZnO e 2% de PbO , mostraram ter um rendimento na recuperação de zinco, chumbo e ferro de cerca de 99%. A Figura 10 mostra o fluxograma do processo.

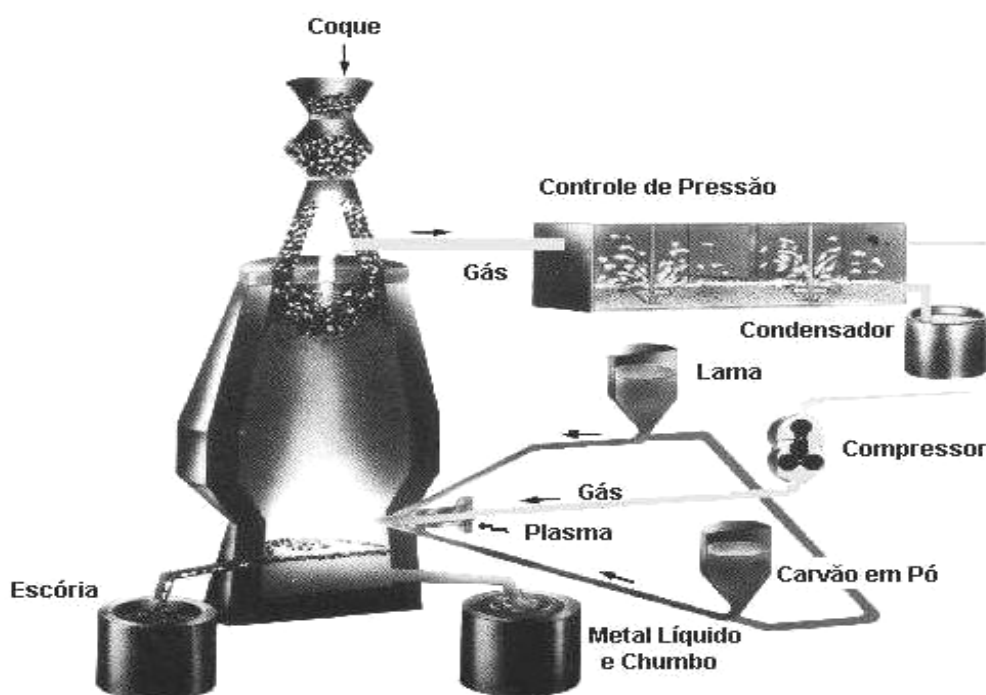


Figura 10- Fluxograma do processo Plasmazinc [21].

O processo NDZ [10] é utilizado para separação do zinco da poeira de fornos elétricos a arco e para reciclagem dos resíduos ferrosos das usinas produtoras de aço. As principais características do processo são:

- Utilização de um gás redutor rico em hidrogênio;

- O calor necessário para a reação é fornecido externamente ao forno;
- Atmosfera no forno é mantida altamente redutora e em relativamente baixas temperaturas;
- O equipamento é mais compacto que nos demais processos.

Resultados de experimentos em bancada, utilizando hidrogênio, mostraram que a redução do óxido de zinco ocorre em uma taxa de 4 a 5 vezes maior do que quando se utiliza $\text{CO}_{(g)}$ e que a temperatura de 950°C é suficiente para a redução. O fluxograma do processo NDZ é mostrado na Figura 11.

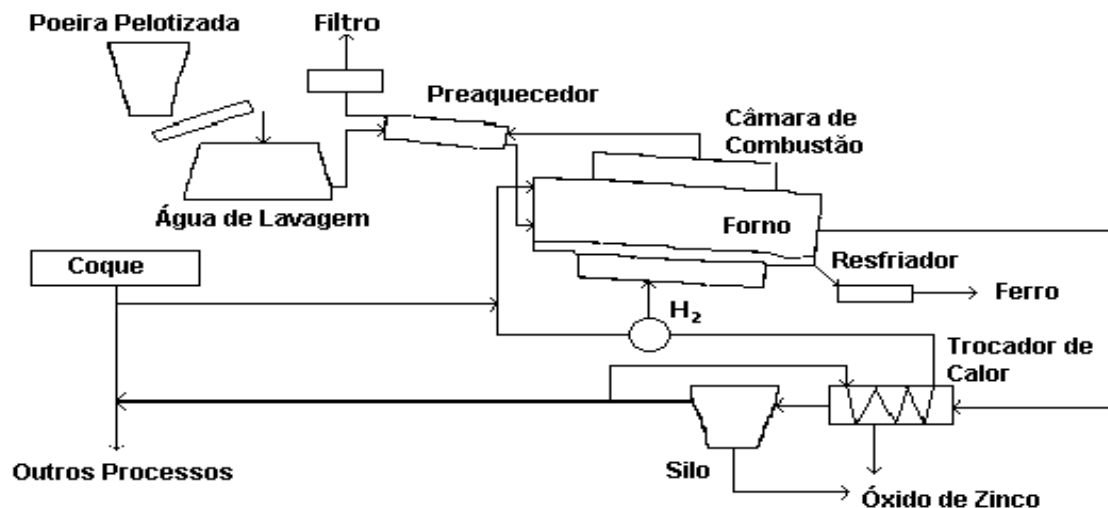


Figura 11- Fluxograma do processo NDZ [10].

O processo Chiba [22] foi colocado em operação, em 1997 pela Kawasaki Steel Corp., no Japão, para reciclagem de finos em escala comercial, onde os testes iniciais mostraram que houve a recuperação de aproximadamente todo o zinco e ferro contido nas poeiras de fornos de arco elétrico.

A escória produzida neste processo seria similar àquelas geradas em alto-fornos, a qual poderia ser utilizada como matéria prima para indústria de cimento ou pavimentação de rodovias.

No processo de reciclagem da Kawasaki, o coque é carregado no topo do forno, a poeira do forno de arco elétrico é injetada em contracorrente no forno, assim como o oxigênio. O zinco volatilizado é recuperado próximo ao topo do forno. A Figura 12 ilustra esquematicamente o processo.

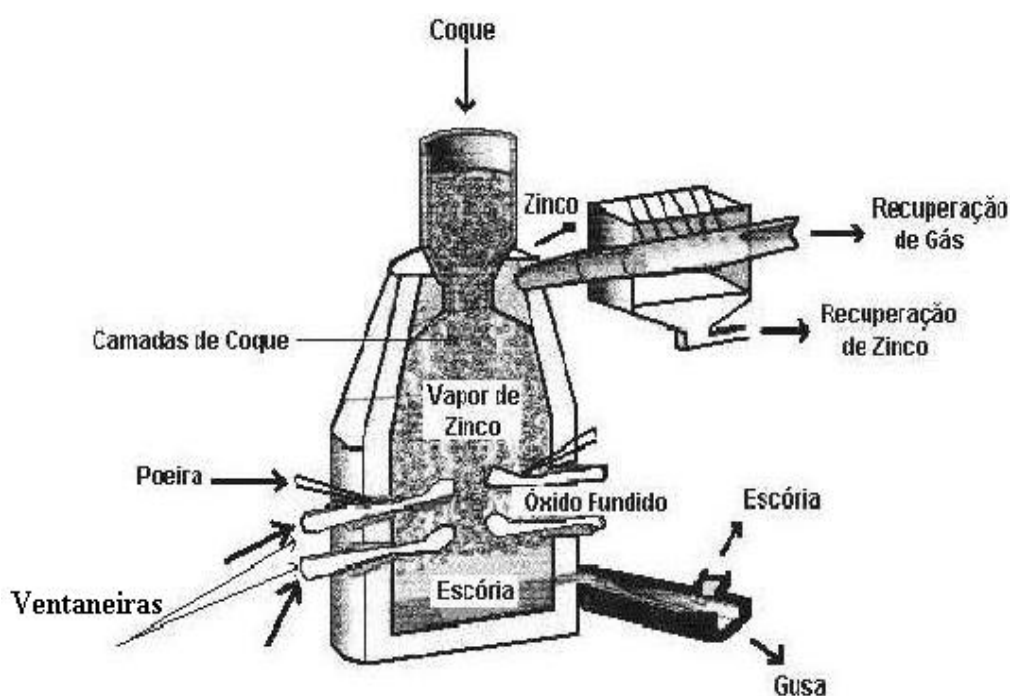


Figura 12- Esquema do processo Chiba [22].

O processo de Redução a Vácuo (VHR) [23] ainda se encontra em escala piloto e é constituído de três estágios. No primeiro estágio ocorre a remoção de algumas impurezas presentes nas poeiras de FEA a altas temperaturas, entre 900 e 1000°C, sob vácuo da ordem de 133 Pa ($1,3 \cdot 10^{-3}$ atm). No segundo estágio há a redução do óxido de zinco seguida da vaporização do zinco, utilizando como redutor ferro metálico, sob vácuo e coleta do zinco na forma metálica. A terceira etapa é o resfriamento do resíduo sob vácuo ou atmosfera de N_2 e posterior briquetagem do mesmo para que seja utilizado como uma matéria prima ferrosa. O processo VHR mostra ser capaz de reciclar

completamente as poeiras de FEA, gerando zinco e chumbo como produtos e reciclando o resíduo ferroso gerado. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 13.

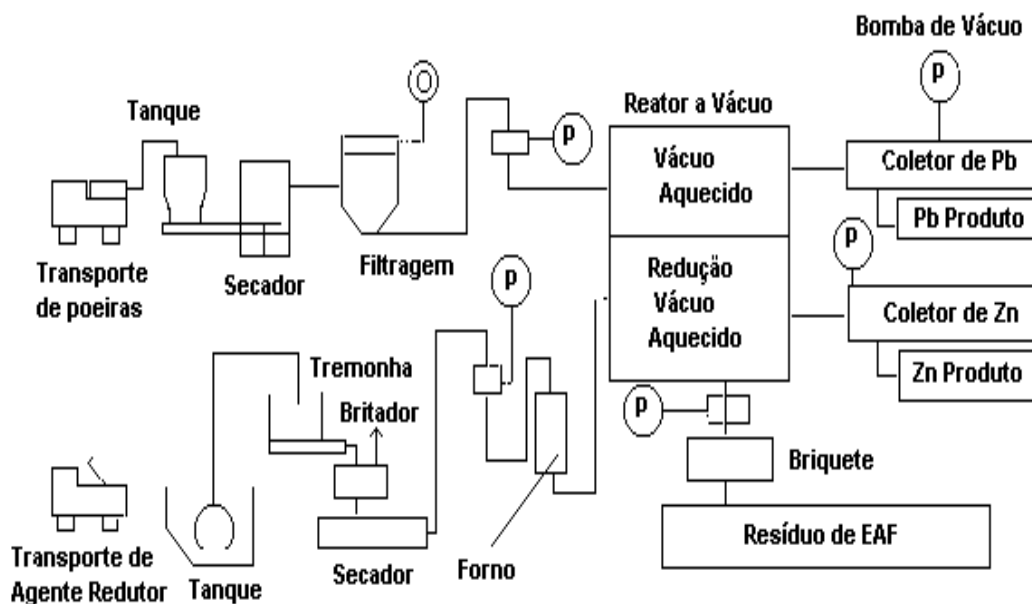


Figura 13- Fluxograma do processo VHR [23].

O processo Primus [10] foi desenvolvido para recuperação de zinco na forma de óxido das poeiras de fornos elétricos a arco. A principal característica é que o processo ocorre em um forno com injeção de ar em diversos estágios. Este forno não se adapta à utilização de sólidos de granulometria fina, necessitando de uma microaglomeração destas poeiras antes da alimentação. O fluxograma do processo é representado na Figura 14.

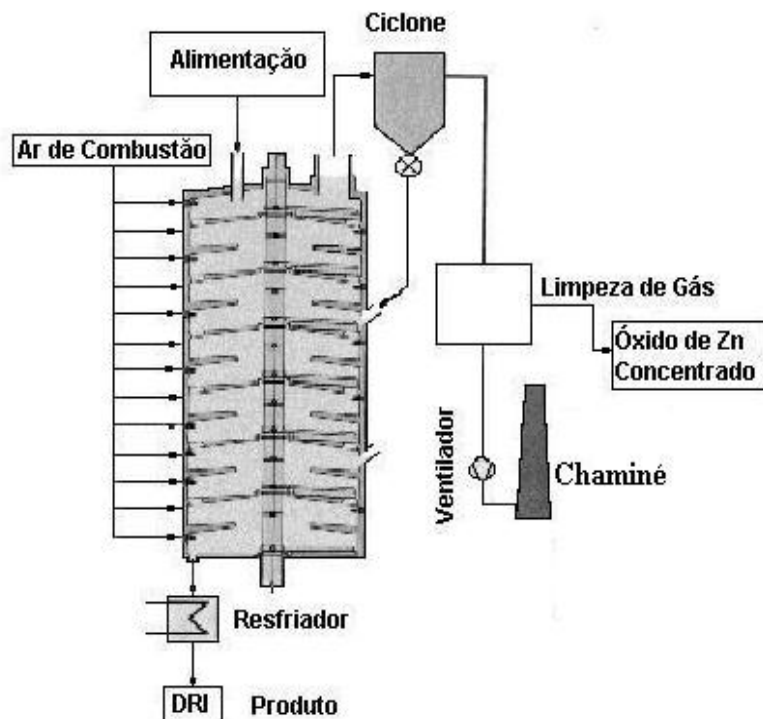


Figura 14- Fluxograma do processo Primus [10].

2.3.3- Processos hidrometalúrgicos para extração de zinco

Uma vasta quantidade de pesquisadores têm verificado a possibilidade de se processar poeiras geradas na produção de aço por métodos baseados em lixiviação. Isto se deve ao baixo consumo de energia se comparado com os processos de redução-volatilização. Como nos processos pirometalúrgicos, o resíduo gerado nesta operação deve ser reciclado como material ferroso.

Os dois maiores problemas nesta rota são a presença de ferrita de zinco, que na maioria dos casos causa redução na recuperação de zinco, além da presença de chumbo no resíduo, que dificulta a reciclagem do resíduo ferroso.

O processo Ezinex [10] foi desenvolvido pela Engitec Impianti SPA, na Itália, e opera uma planta em Ferriere Nord. O processo visa a recuperação do zinco. Um eletrólito fraco dissolve a poeira do alto forno ou outro material contendo zinco na

forma de um óxido. Os compostos insolúveis, que contêm basicamente 8 – 12% de Zn e 50 – 60% de Fe são separados por filtração e misturados com carvão. Depois esses são alimentados num forno elétrico a arco para reduzir a ferrita de zinco. O material não convertido no forno permanece como escória, que não é tóxica. A solução rica em zinco sofre cementação para remoção de chumbo. O zinco recuperado da solução purificada é depositado em um catodo de titânio, sendo o anodo de grafite. A eficiência da recuperação na deposição é de 99,0 a 99,5% de Zn.

O processo Zincex Modificado [24] é um processo utilizado na produção de zinco SHG -“special high grade”- a partir de fontes secundárias de zinco. O processo utiliza como lixiviante uma solução diluída de ácido sulfúrico à 40°C e pressão atmosférica. A mistura reacional é espessada e filtrada. Devido a fatores ambientais e econômicos o resíduo sólido deve ser novamente lixiviado para recuperar outros metais. Cádmio, cobre e outros metais pesados são extraídos como subprodutos por meio da cementação com pó de zinco. Se necessário, o licor é neutralizado com cal ou calcário para precipitar o ferro e o alumínio na forma de hidróxido. O licor após neutralização é enviado para um circuito de extração por solvente. A fase orgânica é lavada com água e um católito é extraído para formar um eletrólito puro, que alimentará as células eletrolíticas, onde será produzido zinco SHG.

O processo UBC – Chaparral apresenta as seguintes etapas [10]:

- 1- Remoção dos cloretos com água de lavagem a frio ou a quente. Zinco, chumbo e cálcio são precipitados como carbonato pela adição de ácido carbônico ou carbonato de sódio;
- 2- Lixiviação da cal livre da poeira com ácido acético para impedir o alto consumo de CO₂ durante a etapa de lixiviação com solução de carbonato de amônia. O acetato de cálcio se forma preferencialmente. Qualquer cádmio ou

chumbo presentes na solução são cementados com pó de zinco, sendo posteriormente filtrados;

- 3- Precipitação de sulfato de cálcio e acetato de cálcio pela adição de ácido sulfúrico. Se não houver mercado disponível para o gesso produzido, esse material poderá ser depositado diretamente em bacias de rejeito;
- 4- Carbonato de amônio é utilizado na lixiviação do resíduo para solubilizar o óxido de zinco. Uma pequena quantidade de cádmio e de chumbo também podem ser dissolvidos, sendo removidos posteriormente por cementação com pó de zinco. O zinco é recuperado da solução com uma mistura de carbonato básico de zinco que poderá ser posteriormente lixiviado com ácido sulfúrico;
- 5- Uma etapa de lixiviação é conduzida à temperatura de ebulição da solução durante a qual a maior quantidade de chumbo e de cádmio contidos no resíduo são removidos com ácido acético e subsequente purificação com pó de zinco. O resíduo gerado pode ser comercializado junto às indústrias produtoras de chumbo;
- 6- A última etapa é uma percolação da solução através de uma coluna de resinas trocadoras de ions para remover os cátions metálicos ainda presentes na solução ácida.

Para poeiras contendo cerca de 20% de Zn e 4% de Pb a eficiência de recuperação para ambos os metais foi de 60%. O fluxograma do processo está representado na Figura 15.

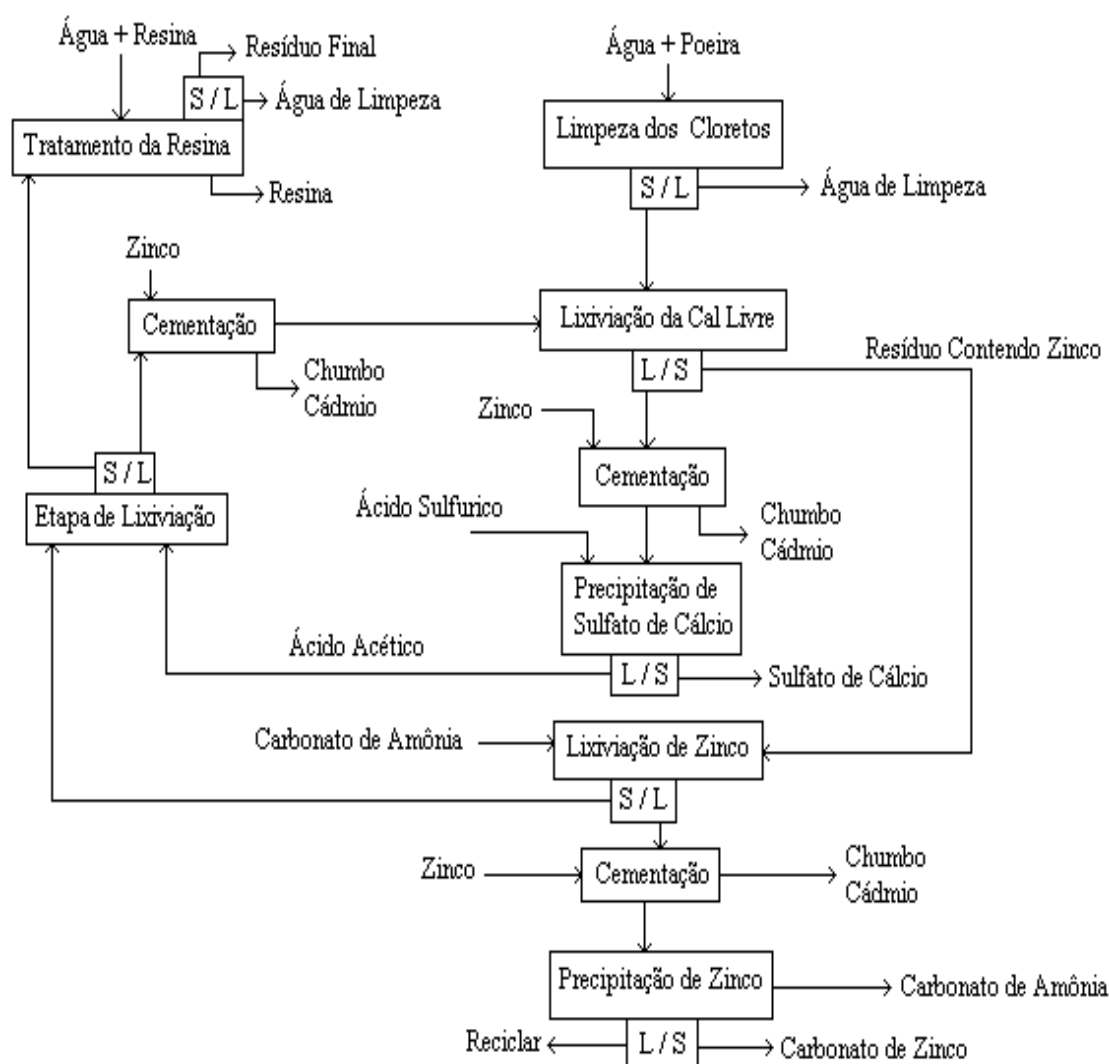


Figura 15- Fluxograma do processo UBC-Chaparral [10].

J. Antrekowitsch e H. Antrekowitsch [25] estudaram a extração de zinco de poeiras de aciaria elétrica a arco por lixiviação ácida e alcalina, sendo que na rota ácida obteve-se uma recuperação em torno de 80% de zinco, mas também obteve-se uma elevada concentração de ferro no licor final, tendo com consequência a necessidade de etapas de purificação. Na rota alcalina os autores estudaram o efeito da concentração do reagente e da temperatura de lixiviação, os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 16 e 17.

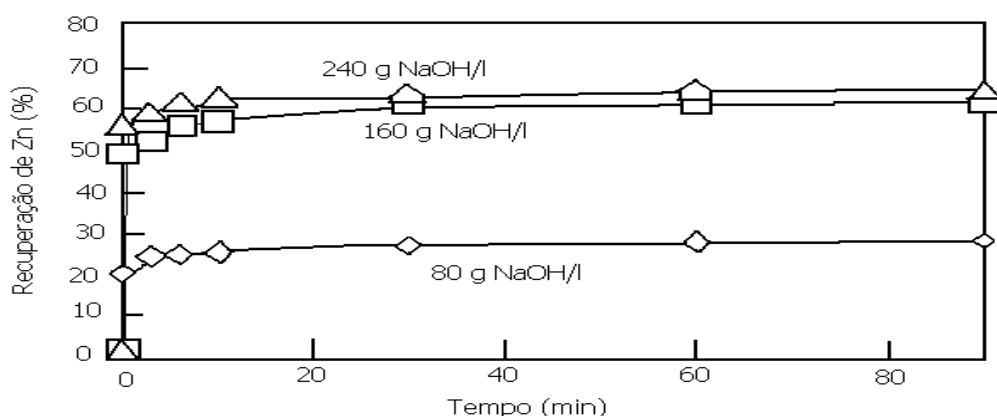


Figura 16- Efeito da concentração do reagente na recuperação do zinco a 80°C [25].

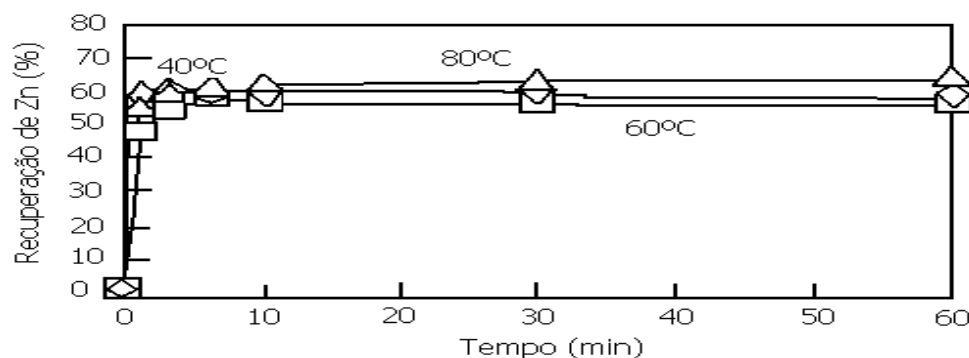


Figura 17- Efeito da temperatura de lixiviação na recuperação de zinco com solução 6M de NaOH [25].

Youcai e Stanforth [26] estudaram um processo de extração de zinco da ferrita de zinco por soda cáustica. Estas ferritas podem ser muito difíceis de se decomporem quimicamente, dificultando a extração de zinco. Essa decomposição é a chave para a recuperação de zinco das poeiras de aciaria elétrica, que apresentava a seguinte composição: 21,2% de Zn, 21,8% de Fe, 3,6% de Pb e 2,5% de Mn. Nesse trabalho foi verificado que 75 a 80% de zinco na ferrita de zinco pode ser extraído após a fusão com pelotas de NaOH e ser dissolvido em uma solução lixiviante alcalina. A recuperação

aumentou para 90% quando a ferrita foi hidrolisada em uma solução diluída de NaOH antes da etapa de fusão.

Os mesmos autores [12] estudaram um outro processo, que é a produção de zinco a partir da poeira de aciaria elétrica em uma solução alcalina. A poeira utilizada neste estudo apresentava a seguinte composição: 25% de Zn, 1,8% de Pb e 33% de Fe. Ela foi primeiramente hidrolisada em água, fundida em soda cáustica a 350°C por uma hora e, depois, era lixiviada em uma solução alcalina 5 M. Com isto foi possível uma extração eficaz de zinco e chumbo. O pó de zinco era produzido por eletrólise da solução lixiviada e o chumbo era removido por precipitação utilizando sulfeto de sódio como precipitante. Quando a poeira foi lixiviada diretamente pela solução alcalina obteve-se uma recuperação de 38%, mas quando a poeira era primeiramente fundida em soda cáustica e depois lixiviada, a recuperação aumentou para 80%. Entretanto, a remoção aumentou para mais de 95% quando a poeira era hidrolisada, fundida e lixiviada.

Xia e Pickles [11] estudaram um processo que utiliza a radiação microondas como fonte de energia para a lixiviação. Foi empregada uma radiação com frequência em torno de 2,45 GHz no processo de lixiviação cáustica de poeiras de aciaria elétrica, com a seguinte composição: 24,93% de Zn, 12,81% de Fe, 2,28% de Pb, 0,32 %de Cd e 0,13% de Cr. As variáveis estudadas foram o tempo de lixiviação, a potência do microondas, a concentração cáustica e a relação sólido/líquido. Os resultados experimentais mostraram que a recuperação do zinco aumentou com a diminuição da relação sólido/líquido e com o aumento da potência do microondas. A concentração cáustica que apresentou melhor resultado foi de 8 M. A recuperação do zinco (83%) foi melhor do que as encontradas em processos convencionais de lixiviação (72%). A Figura 18 representa o esquema do processo.

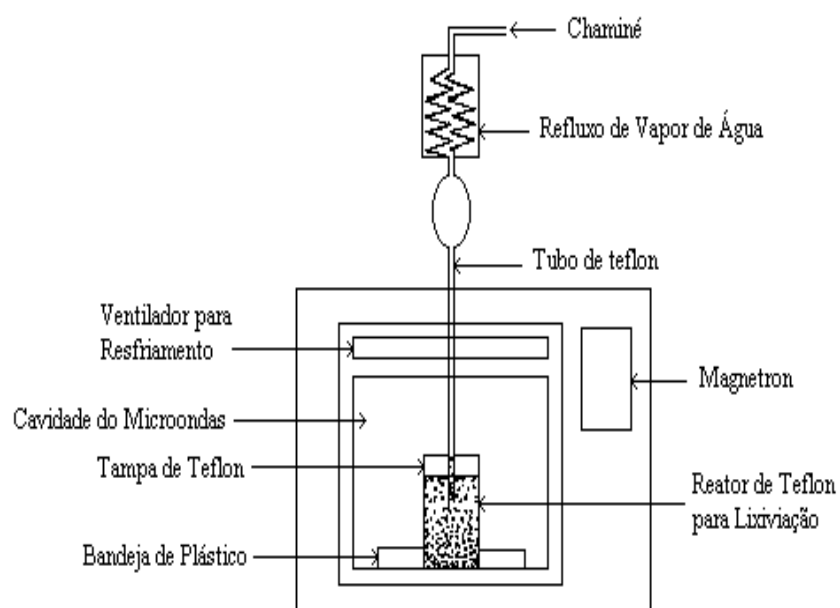


Figura 18- Fluxograma do processo de lixiviação alcalina em forno microondas [11].

Caravaca et al. [27] estudaram a lixiviação de poeiras de aciaria elétrica utilizando diferentes agentes lixiviantes (ácidos e alcalinos) e obtiveram os seguintes resultados, mostrados nas Tabelas VI e VII:

Tabela VI- Resultados da lixiviação alcalina de poeira de aciaria elétrica [27].

Lixiviação alcalina	Razão L/S*	Temp K/°C	Tempo (min)	% Lixiviada				
				Zn	Cu	Fe	Pb	Cd
NaOH 5M	20	298/25	120	47,7	1,0	0,05	29,3	8,9
	10	298/25	120	32,2	0,5	0,02	23,6	3,3
			240	41,6	1,0	0,02	49,1	5,6
		323/50	120	52,5	1,9	0,04	39,6	8,9
			240	50,0	7,1	0,08	6,40	13,3
		373/100	120	58,8	1,4	-	51,1	6,7
			240	54,6	3,3	-	65,0	8,9

Tabela VII- Resultados da lixiviação ácida de poeira de aciaria elétrica [27].

<i>Lixiviação ácida</i>	Razão L/S*	Temp K/°C	Tempo (min)	% Lixiviada				
				Zn	Cu	Fe	Pb	Cd
H ₂ SO ₄ 5M	10	298/25	120	71,7	66,7	14,9	-	88,9
			240	71,7	66,7	25,0	-	91,1
	20	298/25	120	79,47	71,4	15,7	-	95,6
			240	80,4	71,4	15,7	-	97,8
HCl 5 M	10	298/25	120	74,4	80,9	41,5	42,2	95,6
			240	76,3	83,3	41,5	42,2	95,6
	20	298/25	120	94,8	95,2	31,5	100	100
			240	97,6	95,4	27,0	100	100
HNO ₃ 5M	10	298/25	120	70,6	69,1	14,5	100	94,4
			240	71,6	71,4	30,0	100	94,4
	20	298/25	120	71,6	76,2	11,3	100	96,6
			240	71,6	76,2	11,3	100	95,6

L/S* = razão entre líquido e sólido

Xia e Pickles [28] também estudaram um outro processo que utiliza a ustulação cáustica, a temperatura de 350°C, seguido de uma lixiviação para tratamento de poeira de aciaria elétrica, com a seguinte composição: 24,93% de Zn, 2,28% de Pb, 12,81% de Fe, 0,32% de Cd e 0,13% de Cr. As experiências confirmaram que a maior parte das ferritas de zinco se decompôs formando zincato de sódio solúvel e hematita relativamente insolúvel. A recuperação de zinco neste processo é da ordem de 95%, enquanto que para o cádmio, o chumbo e o cromo são de aproximadamente, 89, 65 e

80% respectivamente. A dissolução do ferro é menor que 1%. A operação de ustulação é realizada a temperaturas abaixo de 400⁰C. Os metais não ferrosos podem ser recuperados por processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos. A Figura 19 mostra o circuito utilizado neste processo.

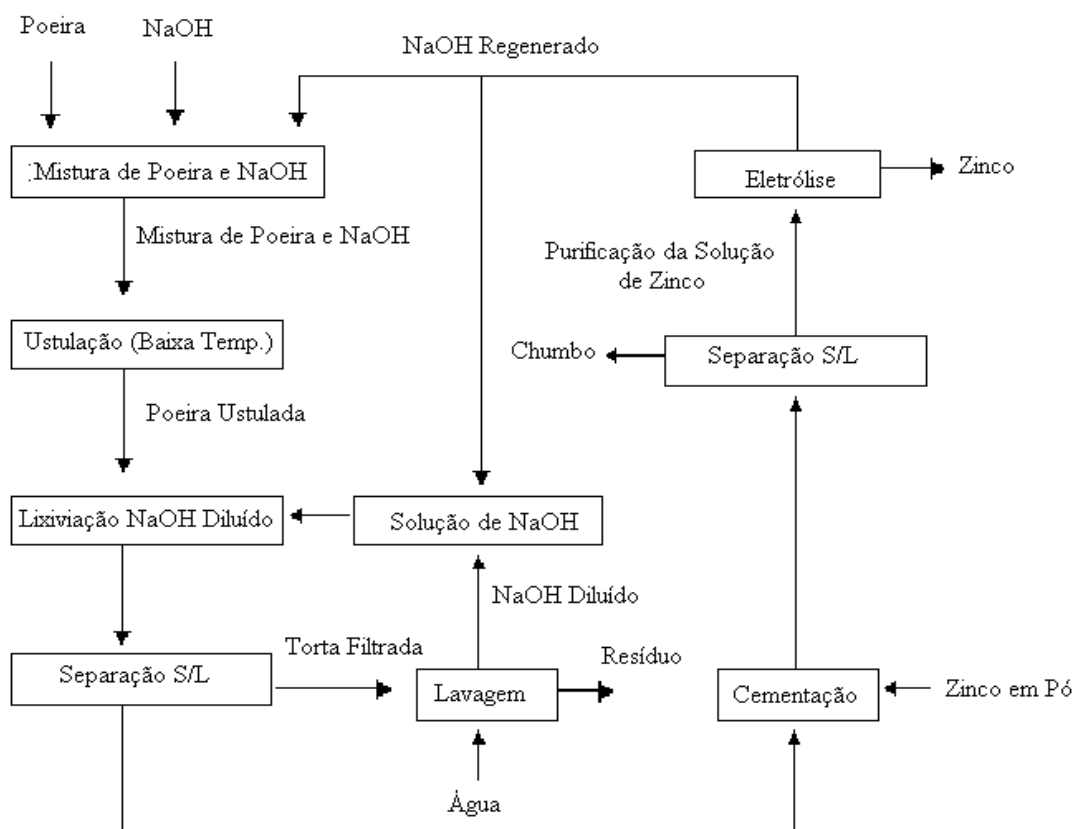


Figura 19- Fluxograma proposto para o tratamento de poeiras da aciaria elétrica [28].

Palencia et al. [29] estudaram dois métodos alternativos para tratamento hidrometalúrgico de poeiras de forno elétrico a arco contendo 27,51% Fe, 24,53% Zn, 5,07% Pb, 3,6% Cl, 2,00% Al, 1,91% SO²⁻₄, 1,76% Na, 1,70% Ca, 1,69% K, 0,92% Mg, 0,33% Cu, 0,25% Cr e 0,067% Cd. Os métodos são os seguintes:

- Lixiviação com ácido sulfúrico diluído seguido da cementação do cobre e do cádmio com pó de zinco. Nesse método é produzido ZnO com aproximadamente 50% de Zn (Figura 20);
- Lixiviação com hidróxido de sódio seguido da cementação de cobre e cádmio com pó de chumbo e posterior cementação do chumbo com pó de zinco. Após a cementação realiza-se uma eletrorrecuperação do zinco recirculando-se a solução alcalina na etapa de lixiviação (Figura 21).

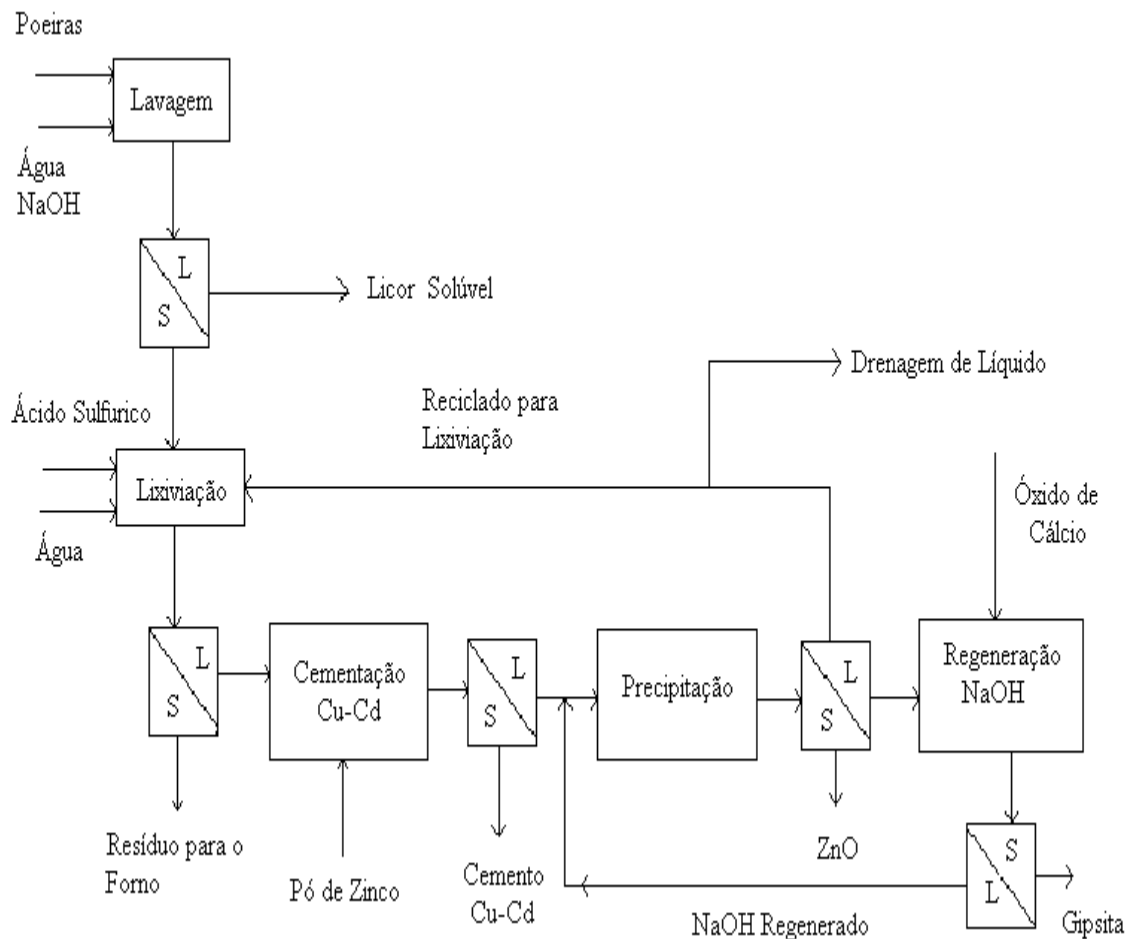


Figura 20- Fluxograma do processo de lixiviação com ácido sulfúrico para produção de ZnO [29].

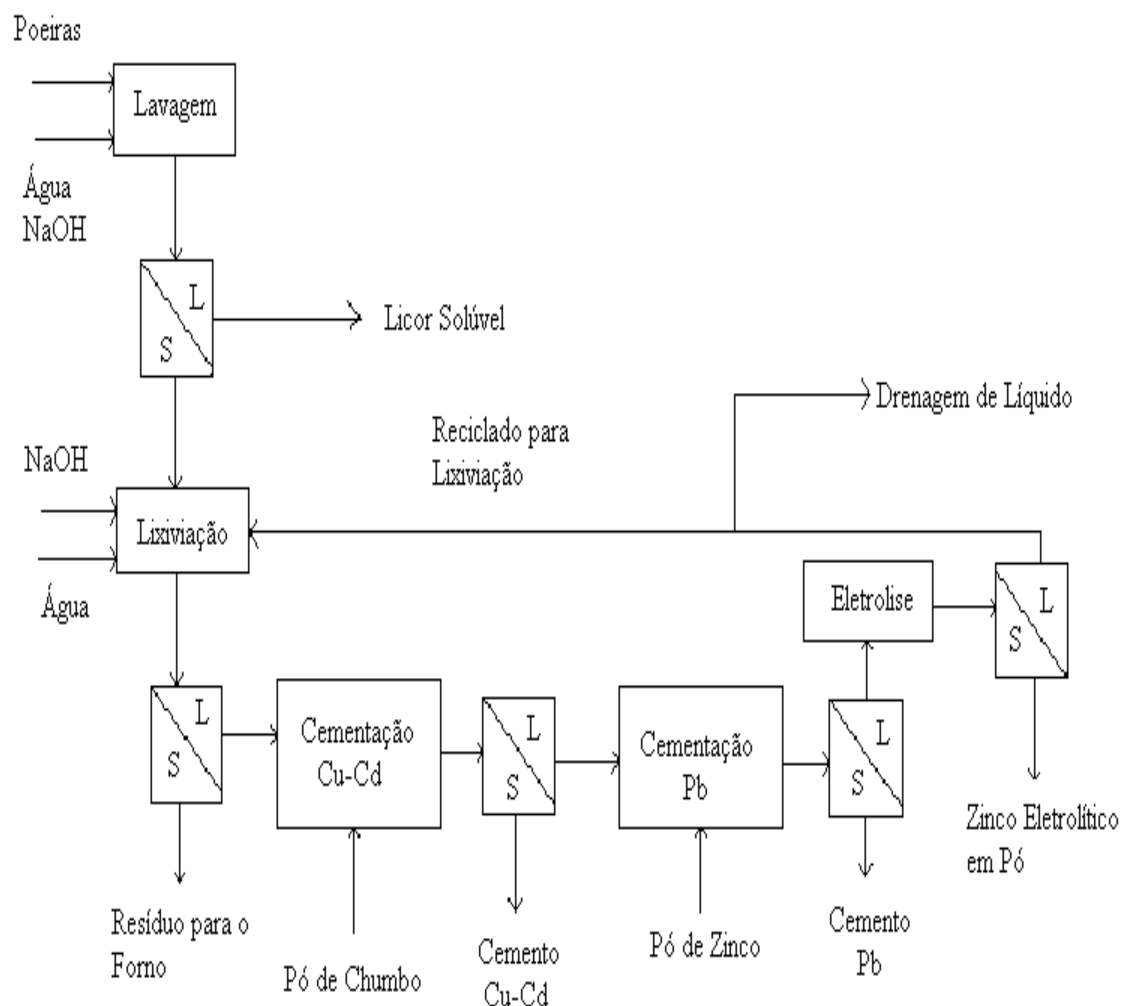


Figura 21- Fluxograma do processo de lixiviação alcalina para produção de Zn metálico

[29].

Lima et al. [30] estudaram a lixiviação da poeira de conversor LD (composição da poeira: 2,629% de Zn, 0,735% de K_2O , 0,744 Na_2O , 54,45% de Fe e 12,58% de CaO), com o objetivo de averiguar a possibilidade da remoção do zinco e recuperá-lo, deixando um resíduo apropriado para reciclagem na unidade de sinterização sem causar problemas operacionais no alto-forno. Dois agentes lixiviantes foram utilizados: o ácido clorídrico 50%v/v (neste caso obteve-se uma recuperação de 73% de zinco) e o hidróxido de sódio 2 M (quando obteve-se uma recuperação de 38% de zinco).

Constatou-se que ambas as rotas (lixiviação ácida ou alcalina) são viáveis sob o ponto de vista técnico, o que implica na obtenção de um licor impregnado de zinco para ser recuperado via eletrólise usual, e de um resíduo sólido contendo óxidos de ferro (e outros compostos), apropriado para reciclagem na unidade de sinterização. Na rota ácida obteve-se uma elevada dissolução de ferro, além de um elevado consumo de ácido devido à presença de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos que rapidamente neutralizavam o ácido. A Figura 22 mostra as duas rotas que foram utilizadas.

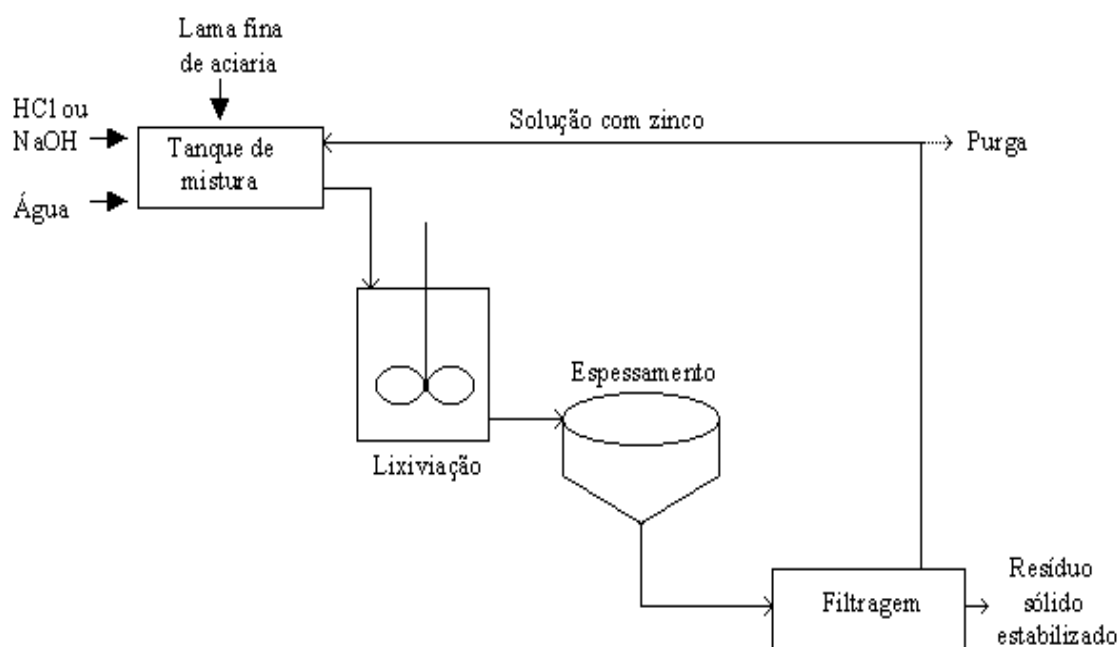


Figura 22 - Fluxograma das rotas hidrometalúrgicas ácida e alcalina de ataque químico à lama de um conversor LD para recuperação do zinco [30].

As vantagens dos processos hidrometalúrgicos, em oposição aos processos pirometalúrgicos, podem ser resumidas nos seguintes pontos [31]:

- Os metais podem ser obtidos diretamente da solução lixiviante numa forma pura;

- Metais de alta pureza podem ser recuperados a partir de soluções impuras;
- A ganga silicatada do minério não é afetada pela maioria dos agentes lixiviantes;
- Os problemas de corrosão são moderados, se comparados com a deteriorização dos revestimentos refratários de fornos;
- O processamento hidrometalúrgico, por ser mais seletivo, é mais adequado para o tratamento de minérios de baixo teor;
- A poluição atmosférica é consideravelmente menor que nos processos pirometalúrgicos.

Entre as desvantagens podemos citar as seguintes [31]:

- Dificuldade de separação da ganga insolúvel da solução lixiviada;
- Requer muitas vezes uma etapa de purificação;
- Por ser um processo de baixas temperaturas, a sua velocidade é menor que a dos processos pirometalúrgicos.

Para determinar a rota mais adequada para a recuperação dos metais contidos nas poeiras de fornos elétricos devem ser levados em consideração os seguintes fatores: composição química e caracterização mineralógica do material, disponibilidade e custo da energia necessária ao processo, facilidade de obtenção e consumo de matérias primas (agentes lixiviantes, redutores) e a possibilidade de reciclagem ou deposição do resíduo e/ou efluentes gerados durante o tratamento dessas poeiras.

2.4- Lixiviação

Lixiviação é o processo de extração de um constituinte solúvel de um sólido por meio de um solvente. É o processo de dissolução de um certo mineral (ou minerais) de

um minério, concentrado ou, ainda, de certos produtos metalúrgicos, tais como: escórias, mates, lamas anódicas, sucatas, calcinados, ustulados, etc. Esta operação deve, sempre que possível, ser seletiva e pode ter dois objetivos [31]:

- Abertura (dissolução) de minérios e concentrados, entre outros materiais, para a posterior recuperação dos metais valiosos;
- Lixiviação dos constituintes da ganga (quando facilmente solúvel) do minério para se obter um material que contenha o metal de interesse numa forma mais concentrada.

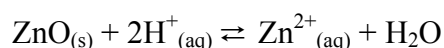
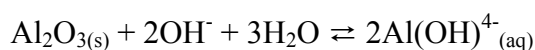
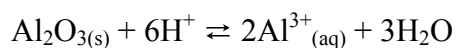
Normalmente é necessário que o minério seja moído (quando necessário) para liberar os minerais que serão lixiviados. Deve ser mencionado que a moagem é uma operação cara, mas por outro lado, o mineral de interesse deve ser liberado antes do seu processamento químico (lixiviação).

A lixiviação tem como meios mais comuns de ataque os ácidos clorídrico e sulfúrico, bem como o cloreto de amônia, o hidróxido de sódio e muitos meios menos usuais.

A escolha de um agente lixiviante depende de vários fatores [31]:

- Caráter físico e químico do material a ser lixiviado;
- Custo do reagente;
- Ação corrosiva dos reagentes sobre os materiais de construção;
- Seletividade em relação à substância a ser lixiviada;
- Facilidade com que o agente lixiviante possa ser regenerado e reciclado. Por exemplo, na lixiviação do ZnO com H_2SO_4 , o ácido é regenerado durante a eletrólise para a obtenção de zinco metálico.

Quanto ao caráter químico do material a ser lixiviado, os óxidos merecem menção especial, uma vez que, além de serem um dos grupos de compostos mais importantes sob o aspecto de matéria prima para a obtenção de metais, podem ser classificados facilmente segundo suas propriedades ácido-básicas. Os óxidos que possuem tanto propriedades ácidas quanto básicas são chamados de anfóteros. Por exemplo, o Al_2O_3 e o ZnO , são quase insolúveis em água, mas se dissolvem tanto em soluções de ácidos fortes quanto em soluções de bases fortes, como mostra as reações abaixo:



A seletividade do agente lixiviante para um certo mineral contido num minério, além do caráter químico e físico de ambos, depende de [31]:

- Concentração de agente lixiviante: em alguns casos, o benefício obtido na lixiviação de um determinado mineral pelo acréscimo da concentração do agente lixiviante é pequeno. Por outro lado, a dissolução dos outros minerais pode ser favorecida. Por exemplo, na lixiviação ácida de minérios de cobre oxidados, o controle da acidez tem um grande efeito na dissolução de minérios indesejáveis;
- Temperatura: algumas vezes o acréscimo da temperatura tem apenas um pequeno efeito no aumento da eficiência de lixiviação do mineral de interesse, mas possui efeito marcante no aumento do nível de impurezas do licor. Muitas

vezes pode até ser necessário resfriar o agente lixiviante para mantê-lo na temperatura ótima do processo, como no caso da lixiviação de minérios de cobre oxidados, onde a temperatura ótima, 29,5°C no verão, é mantida com o auxílio de torres de refrigeração;

- Tempo de contato: períodos de contato prolongados do solvente com o minério podem resultar no aumento da concentração de impurezas no licor, a despeito de uma maior recuperação do metal de interesse.

2.5- Principais agentes lixiviantes [31]

A água pura pode ser usada na lixiviação de pequenos produtos provenientes da ustulação sulfatante ou ustulação salina, como na lixiviação do sulfato de zinco.

Entre as soluções aquosas de sais podemos destacar o cianeto de sódio e o cloreto de sódio. Sendo que o cianeto de sódio é usado na lixiviação de ouro e prata de seus minérios e o cloreto de sódio na lixiviação de sulfeto de chumbo.

O cloro dissolvido em água é usado na lixiviação de minérios auríferos. Pode também ser usado na lixiviação de minérios sulfetados e na lixiviação de mercúrio elementar.

O ácido sulfúrico é o mais importante agente lixiviante, causa apenas problemas de corrosão moderados e, além disso, é eficiente na abertura da maioria dos minérios. Pode ser usado na forma concentrada ou diluída e ainda misturado com outros ácidos, como o fluorídrico. Minérios oxidados, em geral, são prontamente solúveis em ácido sulfúrico diluído, como por exemplo: óxido de zinco e óxidos de ferro.

Outros ácidos, como o clorídrico, o nítrico e o fluorídrico, também podem ser usados com agente lixiviante.

O hidróxido de sódio é usado principalmente para dissolver o alumínio da bauxita, óxido de zinco, ferrita de zinco, na abertura de areias monazíticas e para a lixiviação de wolframita e scheelita.

O hidróxido de amônio é usado na extração de metais (cobre e níquel) que formam aminas solúveis a partir de seus minérios.

A lixiviação alcalina apresenta as seguintes vantagens sobre a lixiviação ácida:

- Problemas de corrosão desprezíveis;
- Mais adequada para minérios com muita ganga carbonatada;
- Mais seletiva, uma vez que os óxidos de ferro não são dissolvidos.

CAPÍTULO 3

3- METODOLOGIA

3.1- Coleta da amostra

A amostra da poeira foi recolhida diretamente do silo de estocagem de uma siderúrgica que utiliza forno elétrico a arco para produção de aço localizada na região sudeste.

3.2- Análise dos diagramas Eh vs. pH e de equilíbrio

A análise do diagrama Eh vs. pH do sistema Zn-Fe-H₂O a 25°C foi realizada com o intuito de verificar se o zinco pode ser dissolvido em meio alcalino, enquanto os diagramas de equilíbrio para o Fe e Zn foram preparados a fim de estimar a solubilidade do zinco e do ferro em meio alcalino.

3.3- Caracterização física e química da amostra

Estudos de caracterização física e química foram realizados para verificar a distribuição de tamanhos de partículas, a composição química e a identidade das fases presentes na poeira. A distribuição granulométrica foi determinada por difração laser, usando o Malvern Mastersizer[®] [32]. A análise química foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto os principais compostos e fases presentes foram identificados através de difratometria de raios-X. A microscopia

eletrônica de varredura (MEV) e a análise por dispersão de energia (EDS) foram ainda empregadas para avaliar as fases presentes, permitindo também determinar associações entre as fases e a morfologia das partículas de poeira.

3.4- Ensaios de lixiviação

A lixiviação foi realizada por quatro métodos diferentes:

- 1- Lixiviação convencional: realizada num frasco de pyrex com 1L de volume, inserido numa manta termostática e provido de agitação mecânica. A lixiviação foi realizada com concentrações de NaOH 2M, 4M e 6M, temperaturas de 90°C e 25°C e tempo de 240 minutos;
- 2- Lixiviação convencional com pré-tratamento em forno de microondas: neste método o material recebe um pré-tratamento de 2 minutos em forno de microondas com 1000W de potência máxima e depois é lixiviada. A lixiviação foi realizada com concentração de NaOH 6M, temperatura de 90°C e tempo de 240 minutos;
- 3- Lixiviação com agitação por ponteira de ultra-som: neste processo foi utilizado um desruptor de célula da THORNTON – INPEC ELETRÔNICA S/A, para gerar energia ultra-sônica de alta intensidade, e um bequer de 500mL. A lixiviação foi realizada com solução 6M de NaOH, temperatura de 55°C (temperatura gerada pela ponteira de ultra-som) e tempo de 60 minutos;
- 4- Lixiviação em uma autoclave: foi utilizada uma autoclave da PARR INSTRUMENT COMPANY, modelo 4842 [33], com volume nominal de 600 mL, constituída de um reator de pressão, uma manta aquecedora e um sistema programável de controle de temperatura. Neste caso foi utilizada solução 6M de NaOH, temperaturas de 120°C, 150°C e 200°C e tempo de 240 minutos. A lixiviação em autoclave é uma lixiviação

sob pressão, permitindo a operação em temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente, o que favorece a velocidade do processo.

Alíquotas do licor, coletadas após intervalos pré-estabelecidos de tempo, foram analisados para zinco pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica. O resíduo final após a lixiviação foi analisado para ferro e zinco também pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e difração de raios-X.

Em todos os métodos de lixiviação foi utilizada uma razão líquido/sólido de 10.

CAPÍTULO 4

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Diagramas Eh vs. pH e de equilíbrio

Diagrama Eh vs. pH para o sistema Zn-Fe-H₂O a 25°C

Diagramas mostrados nas Figuras 23 e 24, indicam que o zinco pode ser dissolvido tanto em meio ácido (pH<6) quando em meio alcalino (pH>14), em toda a região de estabilidade da água (indicada pelas linhas pontilhadas). Por outro lado, o ferro dificilmente será dissolvido em meio alcalino, uma vez que as espécies mais estáveis termodinamicamente são o Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

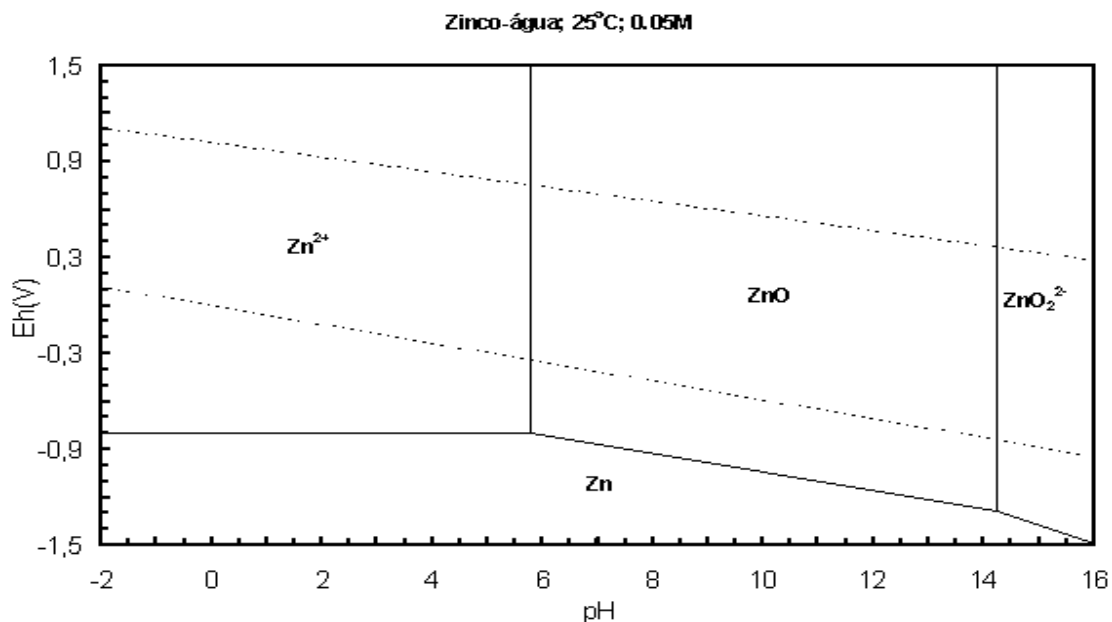


Figura 23- Diagrama Eh vs. pH para o sistema zinco-água a 25°C, considerando a concentração das espécies iônicas como 0,05M.

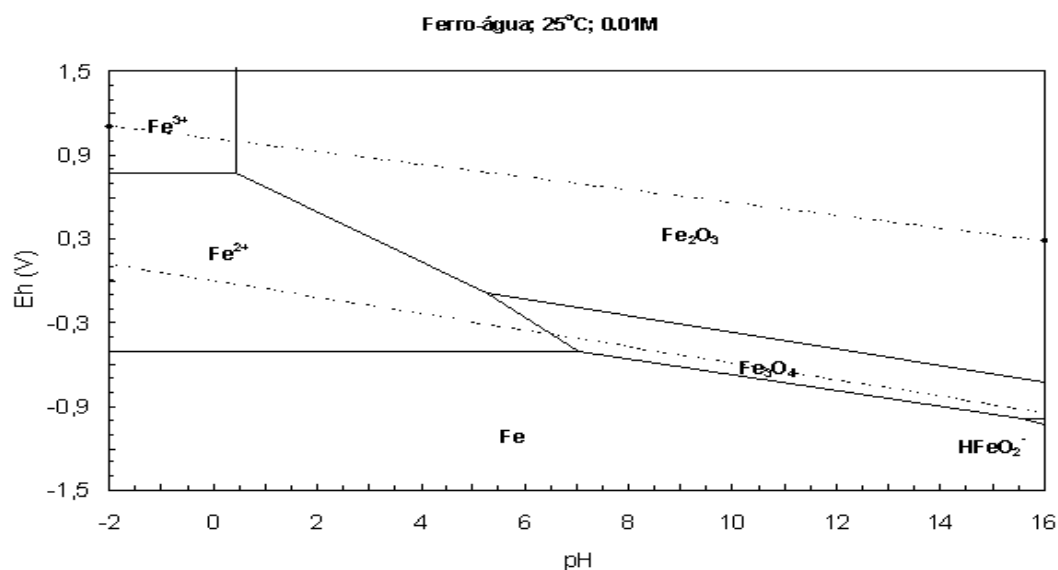


Figura 24- Diagrama Eh vs. pH para o sistema ferro-água a 25°C, considerando a concentração das espécies iônicas como 0,01M.

Diagramas de equilíbrio para Fe e Zn

Os diagramas de equilíbrio das Figuras 25, 26, 27, 28 construídos a partir de dados de solubilidade existentes na literatura [34], mostram a solubilidade do hidróxido e do óxido de zinco, bem como dos hidróxidos de ferro, a 25°C em função do pH.

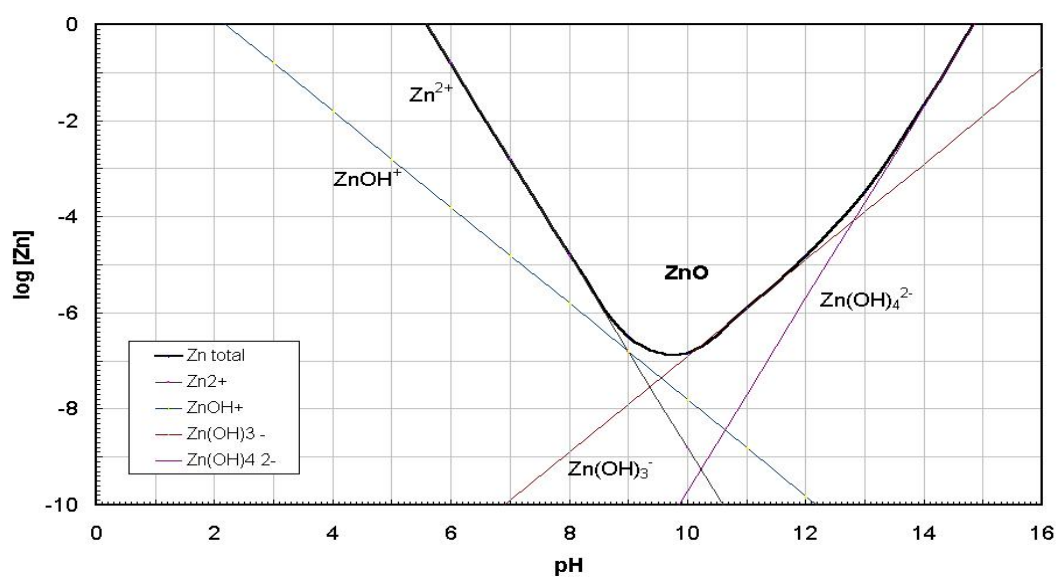


Figura 25 – Diagrama de equilíbrio do ZnO.

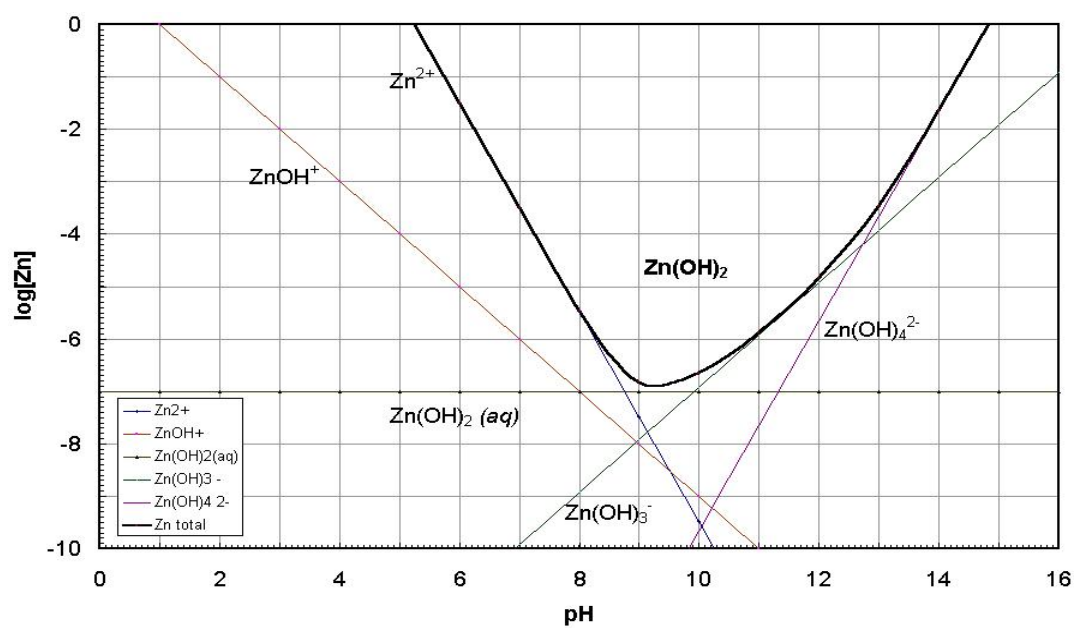


Figura 26 – Diagrama de equilíbrio do Zn(OH)₂.

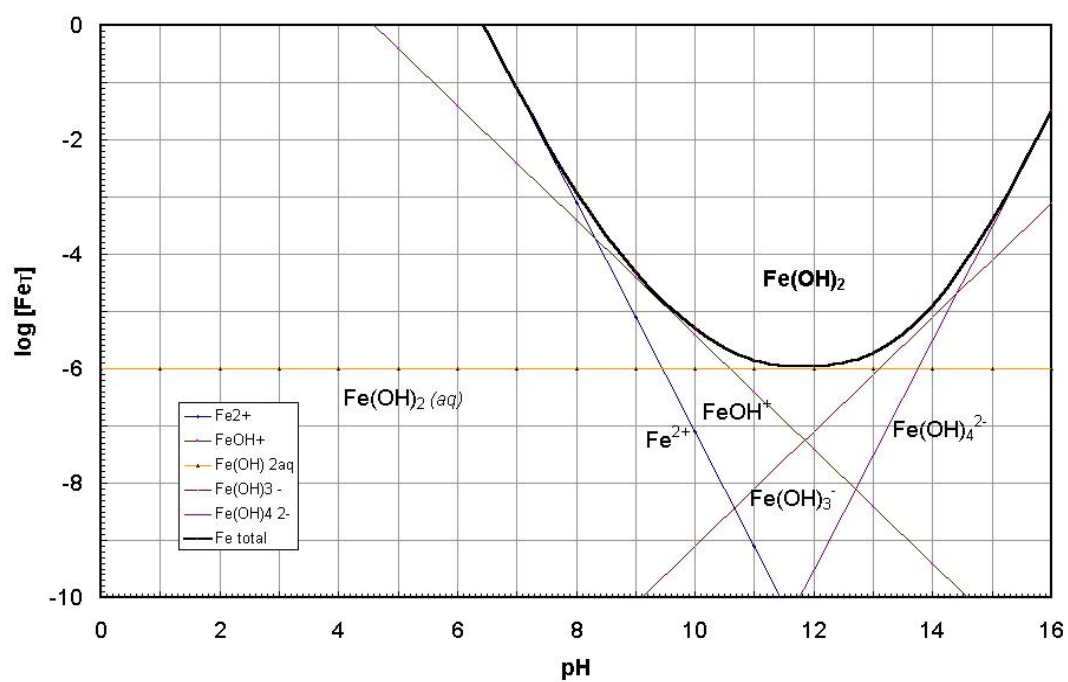


Figura 27 –Diagrama de equilíbrio do Fe(OH)₂.

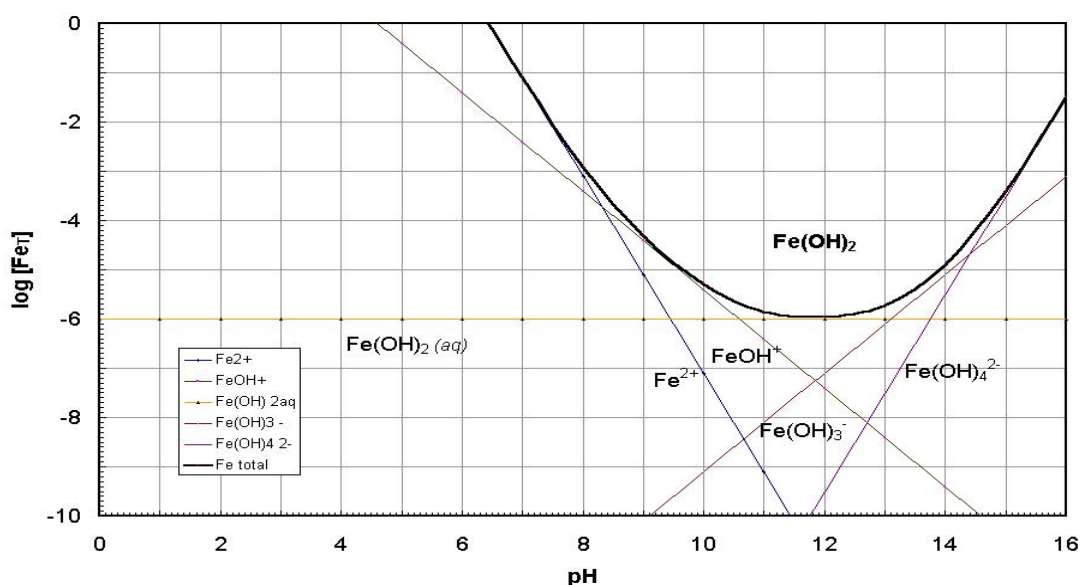


Figura 28 – Diagrama de equilíbrio do Fe(OH)_3 .

Pela análise dos diagramas verifica-se que na faixa de pH de 14 a 15 a solubilidade do zinco é significativamente superior à do ferro, isso significa que teoricamente o zinco pode ser lixiviado seletivamente das poeiras de aciaria, com pouca solubilização de ferro, o que tornaria o processo viável.

4.2- Caracterização física e química da poeira

Resultados da análise granulométrica, realizada com o auxílio do Malvern Mastersizer, demonstraram que aproximadamente 15% das partículas são maiores que $10\mu\text{m}$, e o tamanho médio (d_{50}) é da ordem de $0,5\mu\text{m}$. Essa granulometria fina sugere que a aplicação de processos físicos (separação magnética ou gravimétrica, por exemplo) na separação dessas poeiras é muito difícil, sugerindo portanto a sua lixiviação direta como alternativa mais viável.

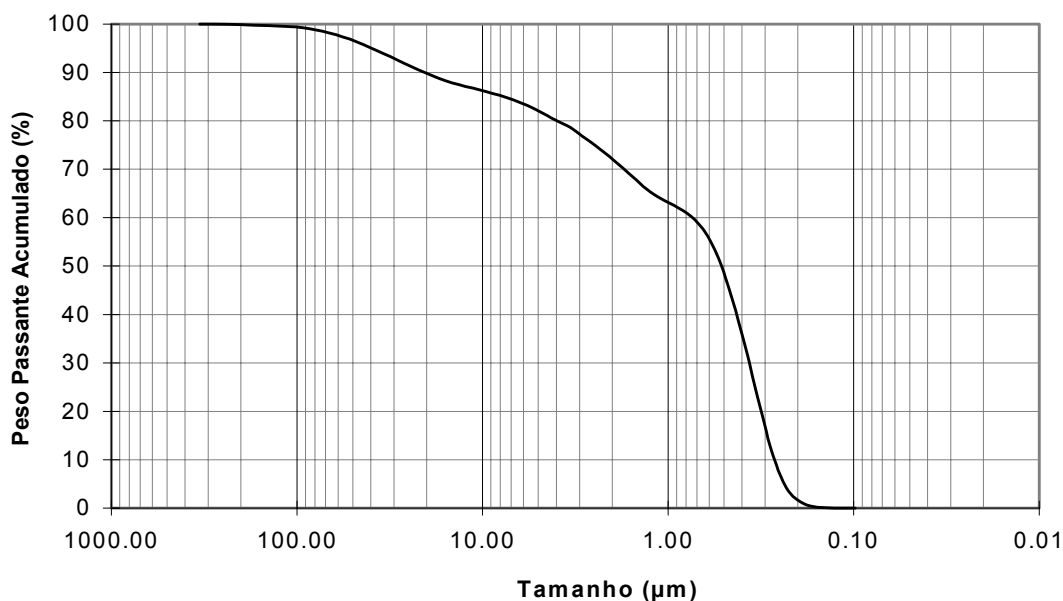


Figura 29 - Distribuição granulométrica, da poeira gerada num processo de fabricação de aço em forno elétrico a arco.

Além da análise granulométrica foi determinada também a densidade específica da poeira pelo método da picnometria, obtendo-se um valor de 3,85g/cm³.

Análises químicas da poeira (Tabela VIII), realizadas por espectrofotometria de absorção atômica, demonstraram que a sua composição é comparável à outras encontradas na literatura [10-13].

Tabela VIII - Percentagem em peso dos principais elementos da poeira de aciaria elétrica.

Fe (%)	Zn (%)	Cr (%)	Cd (%)	Pb (%)	Cu (%)	Ca (%)	Al (%)
37,08	12,20	0,22	0,01	1,72	0,17	2,19	0,41

A Figura 30 mostra o difratograma de raios-X da poeira. As fases predominantes são a magnetita (Fe₃O₄), zínica (ZnO), ferrita de zinco (ZnFeO₄) e quartzo (SiO₂).

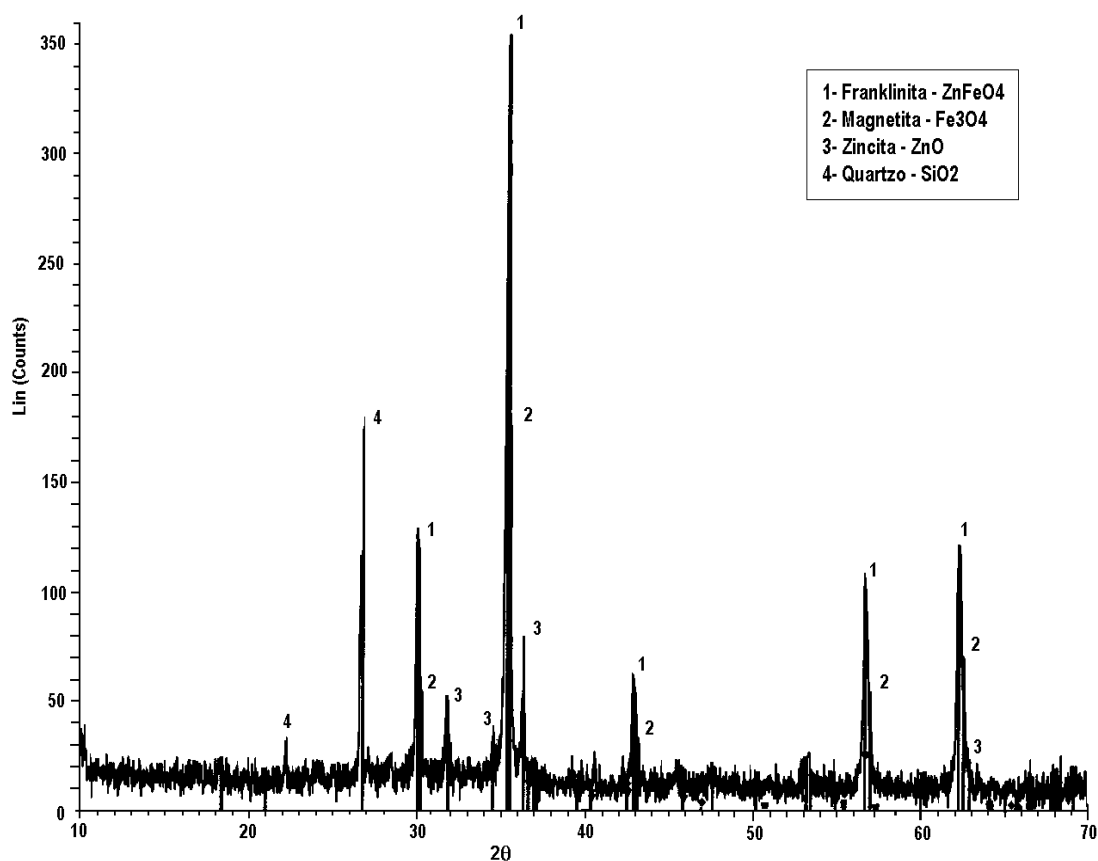


Figura 30 - Difratoograma da poeira de aciaria elétrica no estado “natural”.

A Figura 31 ilustra a morfologia e as diferentes fases presentes na poeira, analisada por meio de MEV/EDS (MEV, Modelo LEO S440 e EDS, modelo LINK ISIS L300). A análise por dispersão de energia (EDS) das principais fases presentes são também mostradas nessa Figura (grãos 1, 2 e 3, respectivamente, no detalhe). As amostras foram recobertas com ouro.

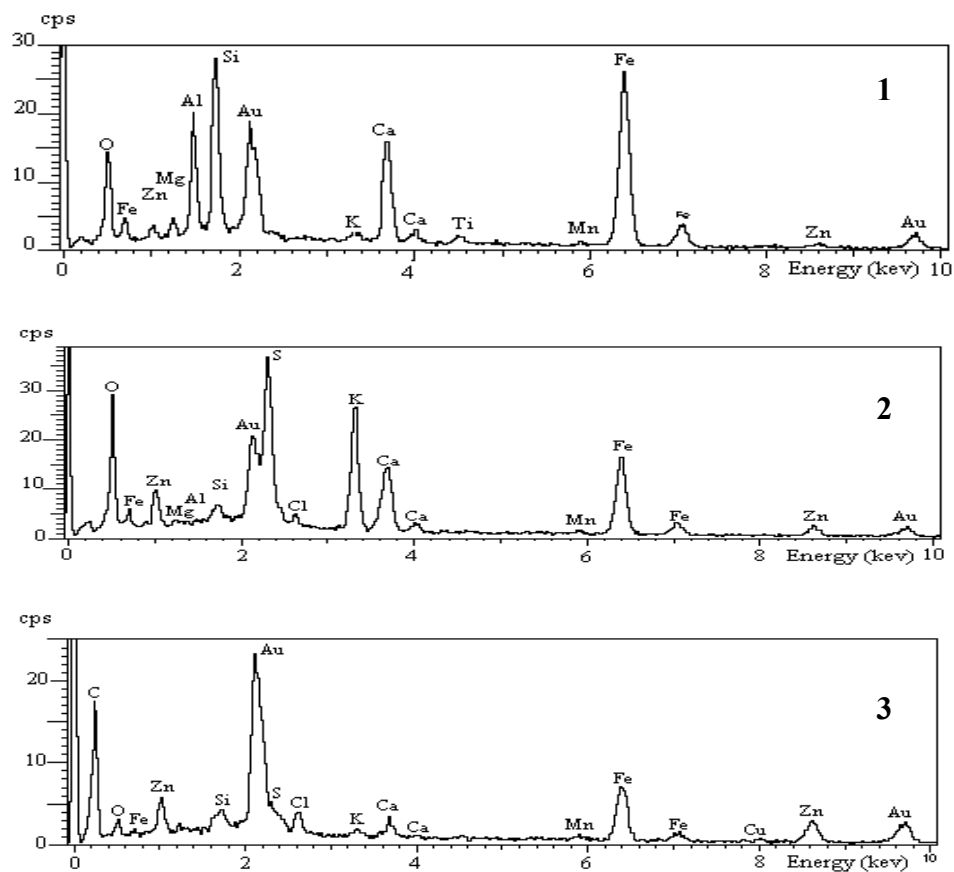
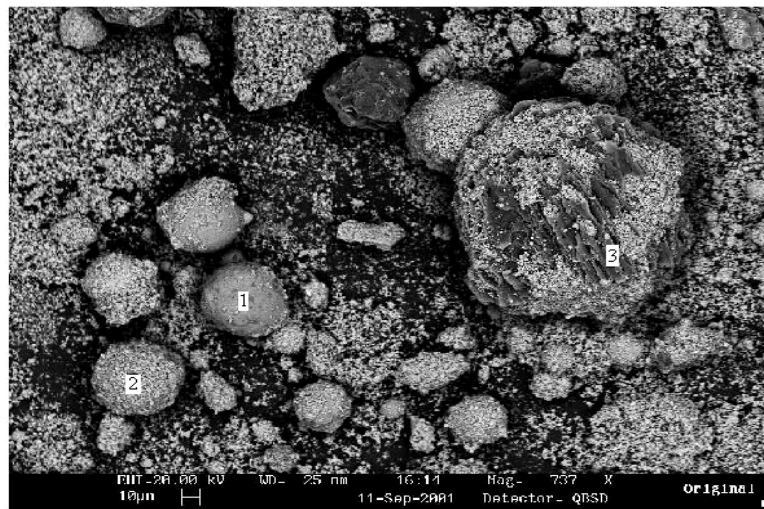


Figura 31- Micrografia e EDS para os grãos 1,2 e 3 da poeira no estado “natural”.

O EDS do grão 1 mostra que os constituintes predominantes são o ferro, silício, cálcio, magnésio e o zinco. A alta intensidade dos picos do silício e do alumínio pode ter sido causada pelo desgaste do refratário do forno ou da sucata. O EDS do grão 2

mostra que as fases predominantes são o ferro, enxofre, cálcio, potássio e o zinco. Por fim, o espectro EDS do grão 3 mostra que as fases predominantes são o ferro e o zinco.

A morfologia esférica das partículas mais grosseiras, como mostra a Figura 31 está provavelmente associada ao mecanismo de geração e extração das poeiras e pela fase gasosa que envolve a atmosfera do forno.

4.3- Lixiviação

4.3.1- Lixiviação convencional:

Os resultados de dissolução de zinco em função da concentração de NaOH para diversos tempos de lixiviação são apresentados na Tabela IX. Pode ser observado que tanto o aumento da concentração de NaOH como do tempo de lixiviação favorecem a dissolução do zinco, sendo que a temperatura de lixiviação foi de 90°C, concentração do agente lixiviante de 2, 4 e 6M e tempo de lixiviação de 240 minutos.

Tabela IX: Recuperação de zinco em função da concentração de NaOH.

Tempo (min)	Recuperação de Zn (%) [NaOH] = 2M	Recuperação de Zn (%) [NaOH] = 4M	Recuperação de Zn (%) [NaOH] = 6M
1	28,13	43,56	47,78
5	31,21	46,64	51,70
30	31,21	52,82	54,58
60	32,25	55,90	57,20
120	35,02	59,00	60,00
180	39,20	59,00	64,20
240	48,92	59,00	74,80

A influência da concentração de NaOH na lixiviação do zinco contido nas poeiras é apresentada na Figura 32. Pode ser observado que boa parte do zinco é dissolvido nos 10 primeiros minutos de lixiviação e que na concentração de 6M a recuperação do zinco foi a mais elevada. Em ambos os casos, pode ser observado que após os 10 primeiros minutos de lixiviação a taxa de lixiviação, torna-se muito baixa, principalmente nas soluções 2 M e 4 M de NaOH.

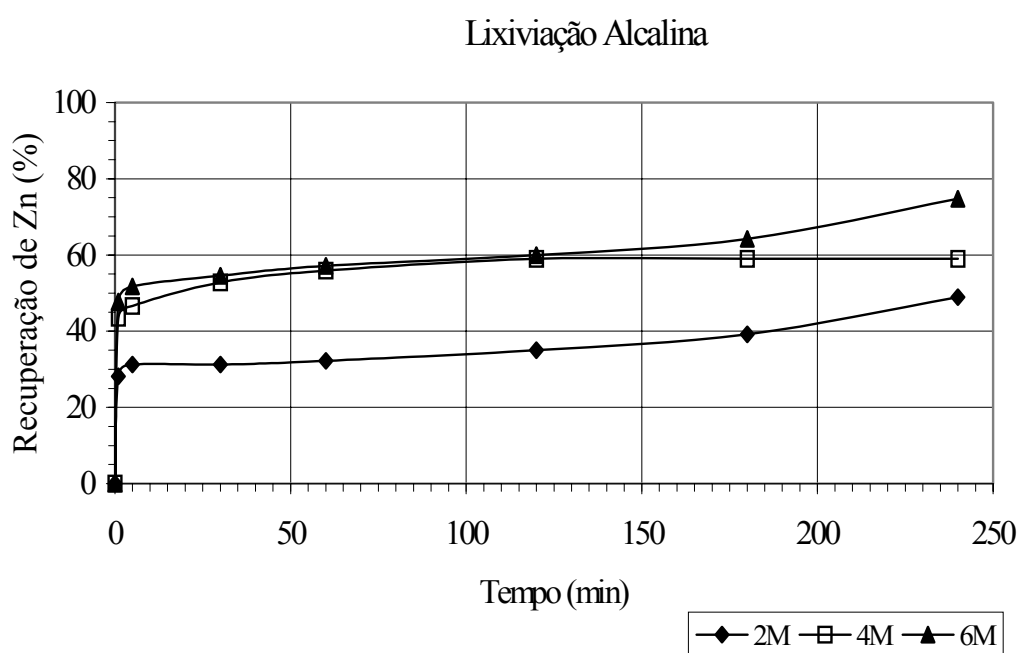


Figura 32- Recuperação do zinco em função da concentração de NaOH

Também foi realizado um ensaio convencional à temperatura ambiente, concentração 6M de NaOH, para verificar a influência da temperatura de lixiviação na recuperação do zinco. Comparando este com o resultado da lixiviação a 90°C, pode ser verificado que o aumento da temperatura favorece a dissolução do zinco.

Tabela X- Recuperação do zinco em função da temperatura de lixiviação com em solução 6M de NaOH.

Tempo (min)	Recuperação de Zn (%) 25°C	Recuperação de Zn (%) 90°C
1	40,62	47,78
5	46,46	51,70
30	53,75	54,58
60	56,67	57,20
120	56,67	60,00
180	56,67	64,20
240	56,85	74,80

Entre os resultados apresentados acima verificamos que a melhor recuperação foi obtida com concentração de 6M e temperatura de 90°C.

Os resultados sugerem, ainda, que o zinco presente na poeira como zincita, deve ser dissolvido mais rapidamente que aquele na forma de fraklinita, uma vez que esta última, não foi detectada no resíduo da lixiviação, como será visto posteriormente.

A Figura 33 mostra em detalhe a morfologia e as diferentes fases predominantes presentes na amostra após a lixiviação. A microanálise por dispersão de energia do grão 1, mostrada em detalhe, indicou uma redução substancial no pico que indica a presença de zinco comparativamente aos espectros apresentados na Figura 31. Os picos relativos ao ferro, por outro lado, permaneceram praticamente inalterados.

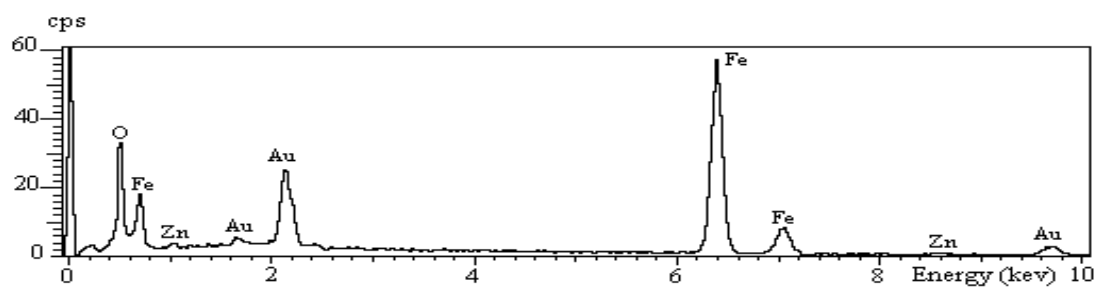
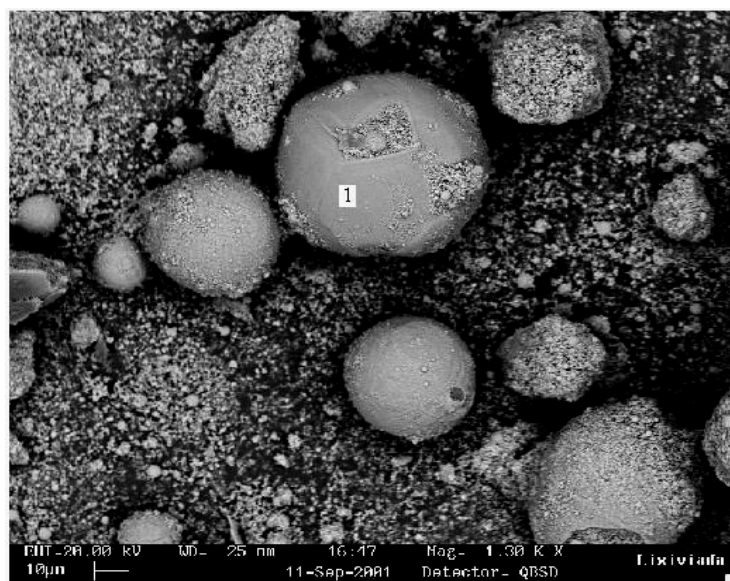


Figura 33- Micrografia e EDS da poeira após a lixiviação em solução 6M de NaOH a 90°C.

O difratograma de raios X do resíduo final após um dos ensaios de lixiviação convencional é apresentado na Figura 34. Nesse difratograma as fases predominantes são magnetita, ferrita de zinco, quartzo e óxido de chumbo (PbO). A ausência da zincita, comparativamente ao difratograma do pó no estado “natural” (Figura 30), indica que a zincita teria sido efetivamente removida durante a lixiviação alcalina sem modificações significativas das demais fases. A presença da franklinita (ferrita de zinco) no resíduo após a lixiviação, indica que a dissolução da mesma requer condições lixiviantes mais agressivas.

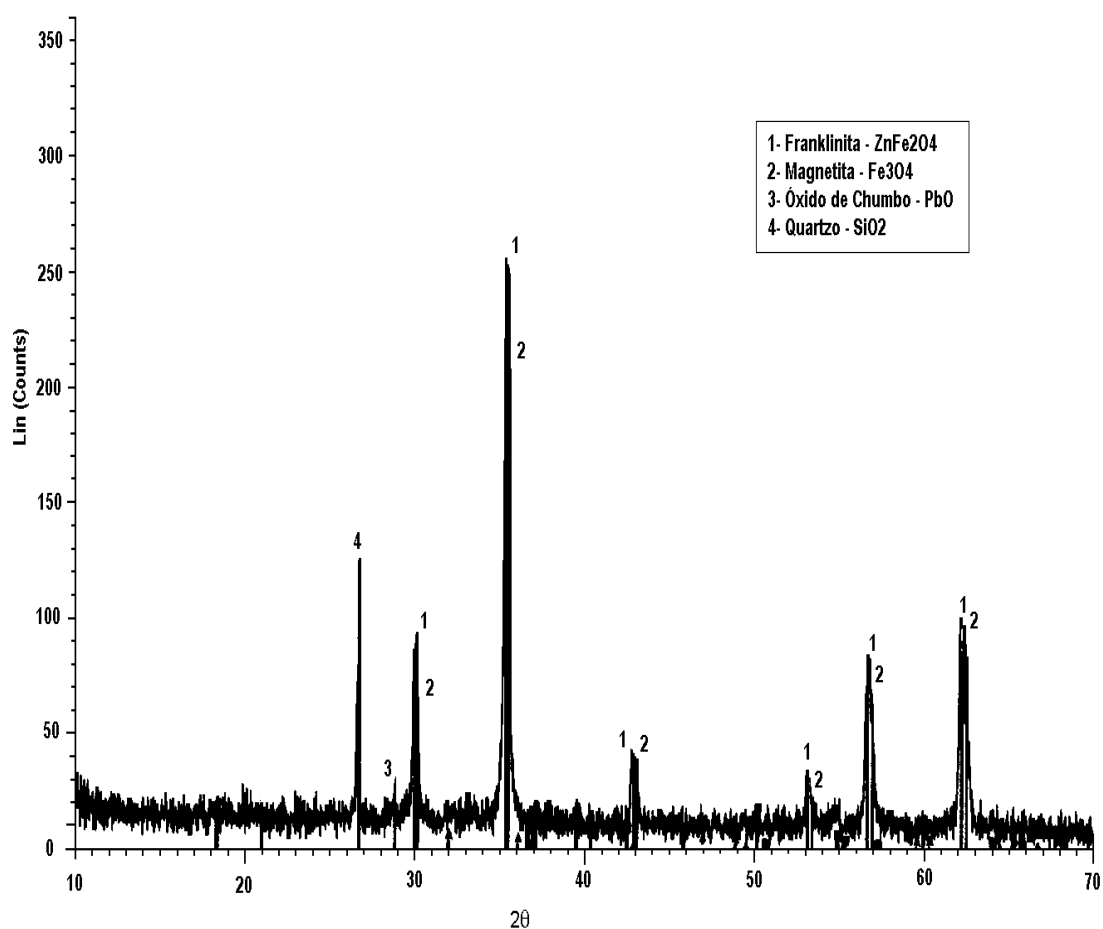


Figura 34 - Difratoograma da poeira de aciaria elétrica após a lixiviação com solução 6M de NaOH e temperatura de 90 °C.

4.3.2- Lixiviação convencional com pré-tratamento em forno de microondas

Materiais como ferritas e outros óxidos metálicos se caracterizam por uma significativa absorção de radiação na faixa de microondas. Isso faz com que materiais como a poeira estudada apresentem intenso aquecimento sob essa radiação, resultando em rápida dilação e indução de trincas no material.

Logo, este método foi utilizado na tentativa de provocar trincas nos grãos da poeira para favorecer a penetração do agente lixiviante no seu interior na tentativa de melhorar a recuperação do zinco. Foi utilizado um cadinho confeccionado a partir de

tijolo refratário e durante o aquecimento foi possível observar o aparecimento da cor rubra característica do aquecimento a temperaturas de 600-700°C.

O tempo de aquecimento da amostra foi determinado experimentalmente, para tempos de aquecimento superiores a 2 minutos pôde ser observado, uma sinterização incipiente da amostra e para tempos de aquecimentos inferiores a dois minutos pôde-se observar que a amostra não atingiu a cor rubra, o que indica que o tempo de aquecimento foi insuficiente, pois a cor rubra indica o aquecimento máximo do material antes dele sinterizar.

A Tabela XI mostra os resultados obtidos com a lixiviação alcalina segundo o pré-tratamento com microondas . A temperatura de lixiviação foi de 90°C, concentração do agente lixiviante de 6M e tempo de lixiviação de 240 minutos. O pré-tratamento no microondas foi de 2 minutos com o forno na potência máxima (1000W).

Tabela XI- Recuperação de zinco do material pré-tratado em forno de microondas.

Tempo (min)	Recuperação de Zn (%) [NaOH]= 6M
5	49,66
30	53,65
60	55,00
120	56,34
180	60,35
240	60,35

Uma das possibilidades desse método não ter alcançado um resultado satisfatório é devido ao fato do tempo de pré-tratamento não ter sido suficiente para

provocar o aparecimento de trincas nas partículas. A utilização de tempos mais prolongados para o pré-tratamento é inviável, uma vez que resultam na sinterização da amostra.

4.3.3- Lixiviação com agitação por ponteira de ultra-som

Neste método foi utilizado uma ponteira de ultra-som para melhorar a dispersão das partículas finas (menores que $10\mu\text{m}$), também na tentativa de melhorar a recuperação do zinco. A Tabela XII mostra os resultados alcançados neste processo, no qual a temperatura de lixiviação foi de 55°C , a concentração do reagente de 6M e o tempo de lixiviação de 60 minutos.

Tabela XII: Resultado da lixiviação utilizando agitação por ponteira de ultra-som.

Tempo (min)	Recuperação de Zn (%) [NaOH] = 6M
5	50,31
30	53,10
60	55,86

A possibilidade desse método não ter alcançado um resultado satisfatório é devido ao fato de não se poder trabalhar com temperaturas mais elevadas durante o ensaio de lixiviação, por limitações físicas do equipamento usado.

A Figura 35 faz uma comparação entre a lixiviação usando agitador mecânico (convencional), lixiviação com agitação por ultra-som e uma lixiviação convencional com o material sofrendo um pré-tratamento em forno de microondas. Pode ser

observado que a lixiviação convencional obteve a melhor recuperação em relação aos outros processos de lixiviação. Sendo que todos os métodos de lixiviação foram realizados com a mesma concentração de NaOH 6M e o mesmo tempo de lixiviação de 60 minutos.

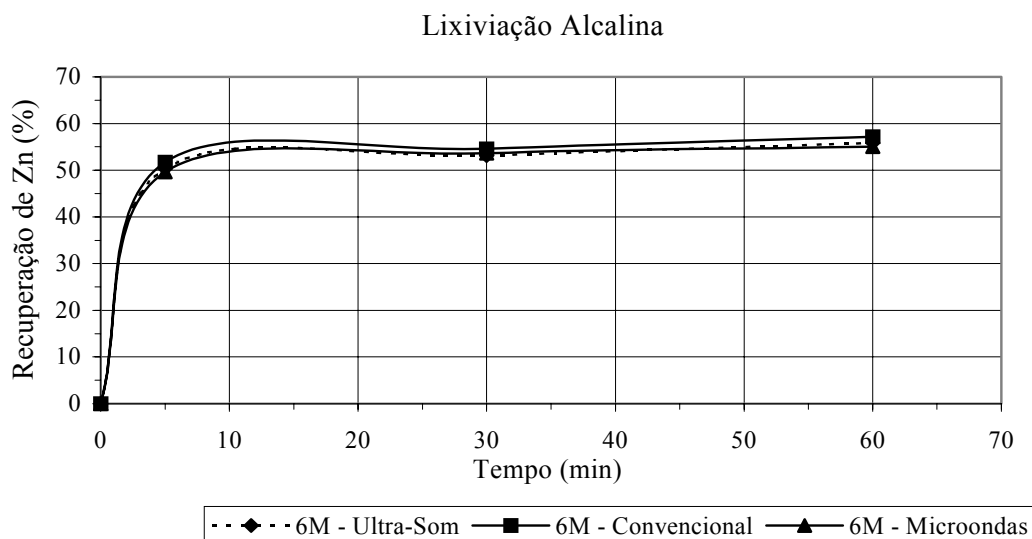


Figura 35- Comparação entre as curvas de recuperação do zinco para a lixiviação convencional, lixiviação utilizando ponteira de ultra-som e lixiviação convencional com o material pré-tratado em forno de microondas.

4.3.4- Lixiviação em autoclave

A lixiviação em autoclave foi utilizada para trabalhar em condições lixiviantes mais agressivas, ou seja, com temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente, com intuito de lixiviar a ferrita de zinco e aumentar a solubilidade do zinco.

A Tabela XIII mostra os resultados obtidos na lixiviação em autoclave, onde a concentração do agente lixiviante foi de 6M, tempo de lixiviação de 240 minutos e as temperaturas de lixiviação de 120, 150, 200°C. Nesse método a recuperação de zinco foi inferior a da lixiviação convencional.

Tabela XIII- Resultados da lixiviação em autoclave.

Tempo (min)	Recuperação de Zn (%)		
	[NaOH]= 6M		
	120°C	150°C	200°C
5	51,60	44,70	50,80
30	53,20	50,00	52,40
60	53,20	50,00	52,40
120	50,00	51,60	52,40
180	48,40	50,80	53,20
240	42,30	50,00	51,60

A influência do tempo de lixiviação na recuperação do zinco é mostrada na Figura 36.

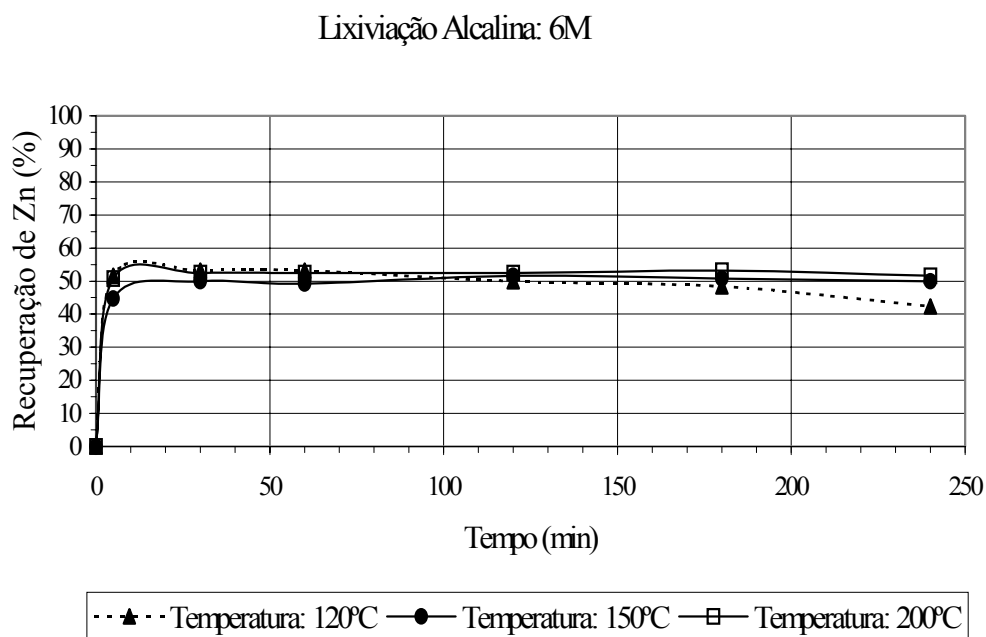


Figura 36- Comparação entre as temperaturas de lixiviação utilizadas na autoclave.

Analisando a Figura 36 e a Tabela XIII pode verificar que a recuperação do zinco diminui a partir de um certo tempo, ou seja, o zinco é lixiviado e depois precipitado, provavelmente, na forma de ferrita de zinco, reportando ao resíduo, como mostram os difratogramas de raios-X (Figura 37 e 38). Nesses difratogramas as fases predominantes são a ferrita de zinco (franklinita), magnetita e quartzo. A precipitação ocorre provavelmente devido à pressão (atingida durante o processo) e temperatura de lixiviação. Para temperaturas de 120°C, 150°C e 200°C as pressões para solução de NaOH 6M eram, respectivamente, 1,49 atm, 4,70 atm e 11,76 atm [35].

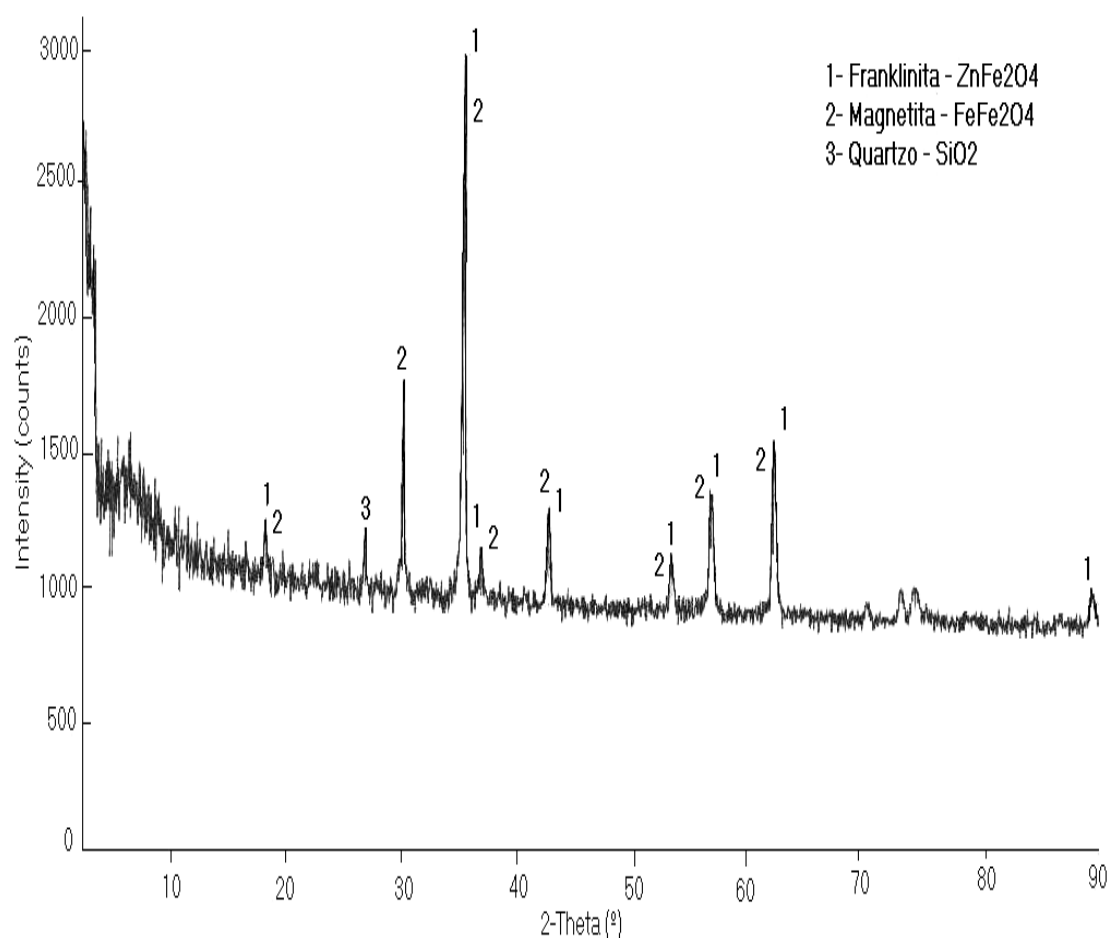


Figura 37– Difratograma da poeira após a lixiviação em autoclave a 120°C.

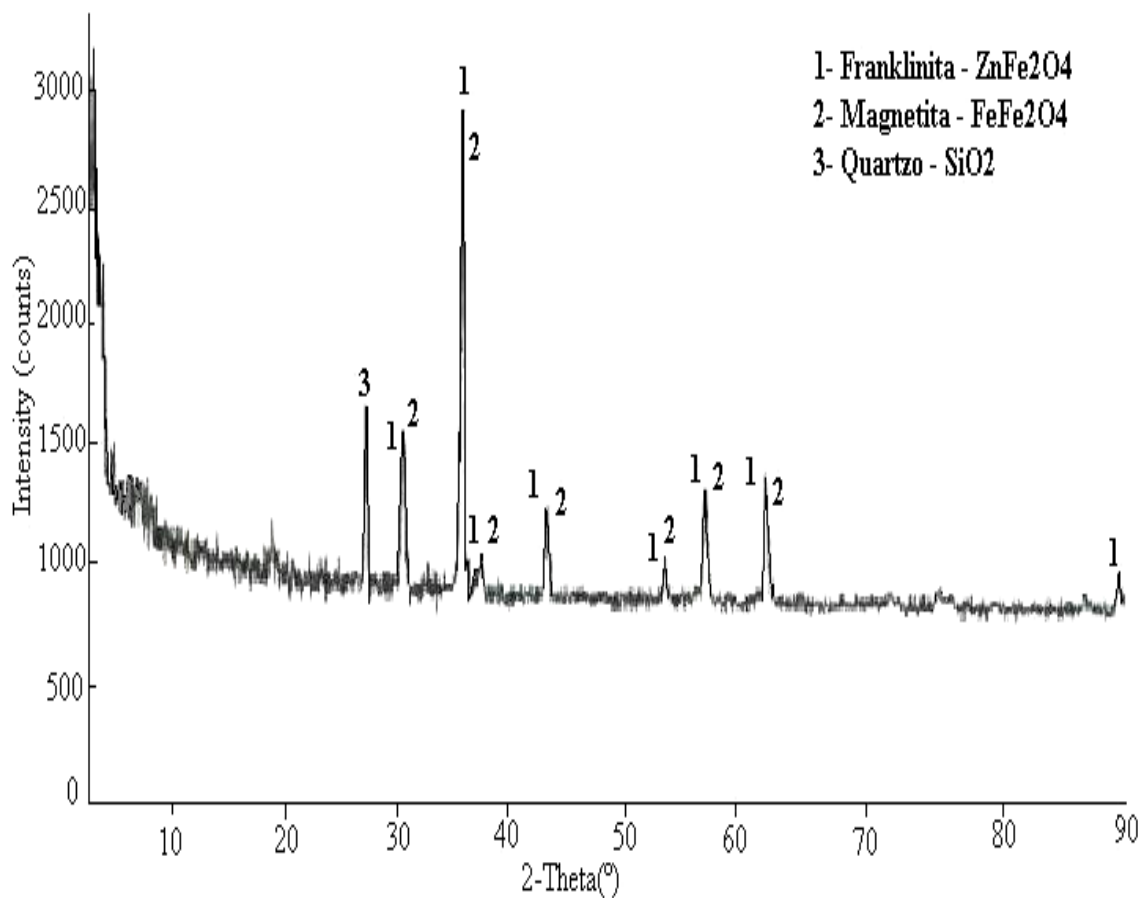


Figura 38– Difratoograma da poeira após a lixiviação em autoclave a 200°C.

Comparando o difratograma de raios-X do resíduo final após a lixiviação em autoclave (Figura 37 e 38) com o difratograma de raios-X do resíduo final após a lixiviação convencional (Figura 34), pode ser observado que os picos da franklinita no resíduo da lixiviação em autoclave são ligeiramente mais elevados, indicando que a franklinita está presente em maior quantidade no resíduo final, o que corrobora a hipótese de precipitação do zinco durante o ensaio de lixiviação.

A Figura 39 mostra em detalhe a morfologia e as diferentes fases predominantes na amostra após a lixiviação em autoclave. A microanálise por dispersão de energia mostrou que praticamente todas as partículas grossas têm como constituinte apenas o ferro e algum oxigênio, como mostra o EDS no ponto 1. Por outro lado as partículas

finas apresentam como principais constituintes o ferro, zinco, cálcio, magnésio e o oxigênio, como mostra o EDS no ponto 2.

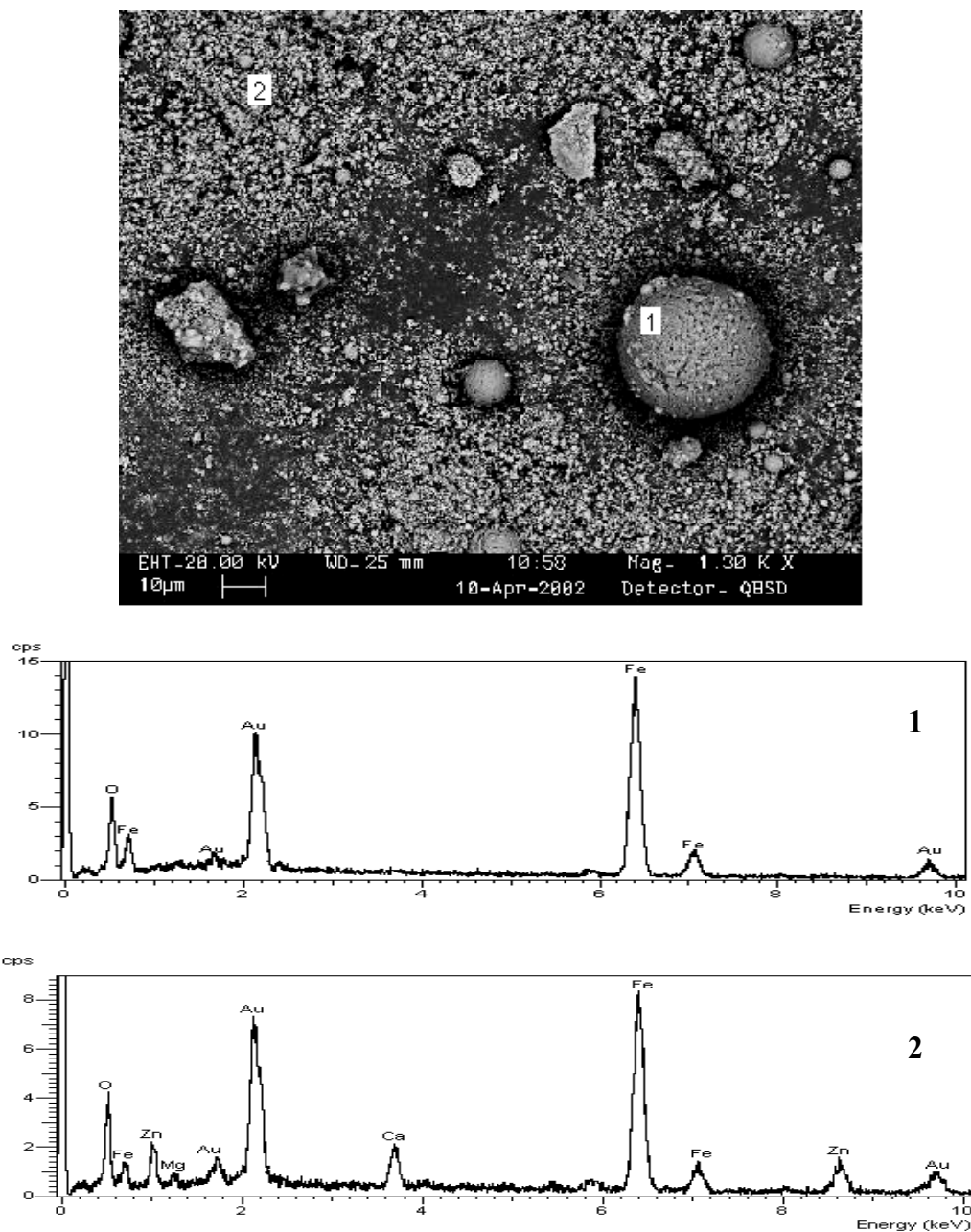


Figura 39- Micrografia e EDS pontos 1 e 2 dos da poeira após a lixiviação em autoclave.

Observando a micrografia do grão 1 da Figura 39, pode ser verificado que provavelmente ocorreu uma pequena oxidação, o que não aconteceu com a micrografia

do grão 1 da Figura 33 (lixiviação a 90°C). O fato de ter ocorrido a oxidação pode ajudar a explicar a queda na recuperação do zinco durante a lixiviação em autoclave, pois isso indica que houve uma dissolução do ferro e que, provavelmente, ele foi reprecipitado na forma de ferrita de zinco, às custas do zinco dissolvido no início da lixiviação.

Um outro fato que pode comprovar a precipitação do zinco na lixiviação em autoclave é o teor do zinco contido no resíduo final que ficou em torno de 15,16%, enquanto que o teor inicial de zinco no resíduo antes da lixiviação era de 12,20%. Enquanto que no processo de lixiviação convencional o teor de zinco após a lixiviação diminuiu para aproximadamente 5,77%.

O teor de ferro no resíduo após a lixiviação para todos os processos de lixiviação teve um aumento de aproximadamente 10%, o que já era esperado. Enquanto que a dissolução do ferro no licor não ultrapassou 0,3%.

CONCLUSÕES

1- Os diagramas Eh vs. pH para o sistema Zn-Fe-H₂O e diagramas de equilíbrio dos hidróxidos e óxidos de ferro e zinco indicam que o zinco pode ser removido seletivamente das poeiras de aciaria elétrica e o ferro permanece na fase sólida.

2- Pela análise por MEV e difração de raios-X foi possível verificar que o zinco encontra-se na poeira tanto na forma de óxido quanto de ferrita. Além disso, também observou-se que todo o zinco presente na forma de óxido foi rapidamente removido durante os processos de lixiviação.

3- A baixa dissolução do ferro no licor, em torno de 0,3%, comprova que em meio alcalino o ferro é pouco solúvel, o que torna o processo viável.

4- A ferrita de zinco é de difícil lixiviação em meio alcalino, mesmo em condições mais severas.

5- Durante o processo de lixiviação em autoclave pode ter ocorrido a precipitação de zinco na forma de ferrita de zinco, o que dificulta o processo.

6- A maior recuperação de zinco na lixiviação, em torno de 74%, foi obtida, nas seguintes condições: lixiviação convencional com solução 6M de NaOH, temperatura de 90°C e tempo de 240 minutos.

7- Os resultados obtidos indicaram a possibilidade de se remover o zinco e posteriormente outros elementos tóxicos da poeira, produzindo um resíduo menos tóxico, que poderia, inclusive, ser reciclado em função de seu elevado teor de ferro.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1- Estudo da redutibilidade da ferrita de zinco;
- 2- Investigar as causas da diminuição da recuperação na lixiviação em autoclave;
- 3- Estudo da remoção de outras impurezas, tais como Cl, F, Cd, Pb, tornando este resíduo menos tóxico e com possibilidades de sua utilização em outros processos como matéria-prima;
- 4- Estudo da lixiviação ácida destes resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Heck, N. C., Weber, J. V. V. 2000. *Comportamento da poeira da aciaria elétrica em meio aquoso com diferentes pH in: 55º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro. 24 a 28 de julho. 2685-2694.*
- [2] Luz, A. B., Possa, V. M., Almeida, L. S. 1988. *Tratamento de minério, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 571-597.*
- [3] <http://www.zincworld.org> < Acesso em: 25 de março de 2002
- [4] <http://newton.hanyang.ac.kr/~jhkim/jhdocu8.html> < Acesso em: 06 de março de 2002.
- [5] <http://www.scipione.com.br/sceduca/tabelap/030.htm> < Acesso em: 06 de março de 2002.
- [6] <http://www.dnpm.gov.br> < Acesso em: 13 de março de 2002.
- [7] Araujo, L. A. 1997. *Manual de siderurgia, Arte & Ciência, vol.1, São Paulo, 329-366.*
- [8] <http://www.steel.org/mt/roadmap/roadmap.htm> < Acesso em: 13 de março de 2002.
- [9] Ariona, A., Baronnet, F., Lartiges, S., Birata, J. P. 2001. *Characterization of emissions during the heating of tyre contaminated scrap. 42, 5-7, 853- 859.*
- [10] Nyrenda, R. L. 1991. *The processing of steelmaking flue-dust: A review, Minerals Engineering. 4, 7-11 , 1003-1025.*
- [11] Xia, D. K., Pickles, C. A. 2000. *Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust, Minerals Engineering. 13, 1 , 79-94.*

- [12] Youcai, Z., Stanforth, R. 2000. *Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium* In: Journal of Metals. 30 de december . 223-240.
- [13] Maczek, H., Kola, R. 1980. *Recovery of zinc and head from electric-furnace steelmaking dust a berzelius*, in: JOM. January, 32-53. .
- [14] Sobrinho, P. J. N., Espinosa, D. C. R., Tenório, J. A. S. 2000. *Caracterização da poeira gerada na fabricação de aço inoxidável visando à sua reciclagem*. Revista da Escola de Minas. 53,4 Ouro Preto, 257-263.
- [15] Patisson, F., Huber, J., Rocabois, P., Birat, J., Ablitzer, D.. 1999. *Some Means to Reduce and Improve the Recovery of Electric Arc Furnace Dust by Controlling the Formation Mechanisms* in: Rewas'99 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 1483-1491.
- [16] Sobrinho, P. J. N., Tenório, J. A. S. 2000. *Geração de resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço* in: 55º Congresso anual da ABM. Rio de Janeiro. 24 a 28 julho. 2607-2616.
- [17] Wellenkamp, F. J. 1996. *Beneficiamento de poeiras e lodos da industria de ferro e aço com hidrociclones*, in: 1º Congresso de minério de ferro. São Paulo. outubro. 501-513.
- [18] Manahan, S. E. 1993. *Fundamentals of environmental chemistry*, Lewis, Michigan, 687-728.
- [19] Rosenqvist, T. 1974. *Principles of extractive metallurgy*, McGraw-Hill,Tokyo, 264-323.
- [20] Eba, A., Mondera, H., Takeuchi, M., Shigezumi, T., Miyahara, S. 1996. *Study on the zinc recovery process from steel plant dust using hydrogen containings gas* in: ATS International Steelmaking Conference. Paris. 11 a 12 december. Session 4.

- [21] Street, S. 1998. *Environment and other bath smelting process for treating organic and ferrous wastes*, in: JOM. April . 43-47.
- [22] Furukawa, T. 1997. *Recovering zinc and iron from EAF dust at Chiba Works* in: www.newsteel.com/features/ns9706f4.htm. . <> Acesso em: 10 de abril de 2001.
- [23] Sasamoto, H. 1997. New technology for treating EAF dust by vacuum heating reduction process, ATS International Steelmaking Conference, Paris, december, 9-10.
- [24] Diaz, G., Sanlorenzo, D. M., Gallego, C. L. 1995. *Zinc recycling through the modified zincex process*, JOM. 47, 10 , 22-23.
- [25] Antrekowisch, J., Antrekowitsch, H. 2001. *Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dusts*. In: Journal of Metal. December, 53, 12, 26-28.
- [26] Youca, Z., Stanforth, R. 2000. *Technical note extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda*, Minerals Engineering. 13, 1417-1421.
- [27] Caravaca, C., Cobo A., Alguacil, F.J. 1994. *Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical process* Resources, Conservation and Recycling. 10, Número 1-2 , 35-41.
- [28] Xia, D. K., Pickles, C. A. 1999. *Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust* Canadian Metallurgical Quartely. 38, 3 , 175-186.
- [29] Palencia, I., Romero, R., Iglesias N., Carranza, F. 1999. *Leaching residue to the furnace: A simulation study*, JOM. August . 28-32.
- [30] Lima, I. A., Dutra, A. J. B., Tavares, L. M. M. 2000. *Caracterização das lamas finas da aciaria para avaliação de processo de lixiviação para remoção seletiva do zinco contido*. Projeto FUJB – CSN. Rio de Janeiro, 1-24.
- [31] Habashi, F. 1969. Principles of extractive metallurgy, vol II – Hydrometallurgy. Gordon and Breach, 247-277.

- [32] www.malvern.co.uk <> Acesso em: 10 de junho de 2001.
- [33] Araújo, R. V. V. 1993. *Manual de operação da autoclave parr modelo 4842*, 1- 15.
- [34] Stumm, W., Morgan, J. J. 1981. *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 230-322.
- [35] Perry, H. R., Chilton, H. C. 1973. *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw –Hill, section 3, 69.