



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

TICIANE VIEIRA DE PAULA SOUZA

CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE CONVERSOR A OXIGÊNIO OBTIDA NO
PROCESSO BSSF ANTES E APÓS TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO

FORTALEZA

2016

TICIANE VIEIRA DE PAULA SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE CONVERSOR A OXIGÊNIO OBTIDA NO
PROCESSO BSSF ANTES E APÓS TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug

Co-orientador: Prof. Dr.-Ing. Nestor Cezar Heck

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S236c Souza, Ticiane Vieira de Paula.
Caracterização de escória de conversor a oxigênio obtida no processo BSSF antes e após tratamento hidrometalúrgico / Ticiane Vieira de Paula Souza. – 2016.
70 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug .
Coorientação: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck.

1. Escória. 2. Separação de óxidos . 3. Processo BSSF . I. Título.

CDD 620.11

TICIANE VIEIRA DE PAULA SOUZA

Caracterização de escória de conversor a oxigênio obtida no processo BSSF antes e após tratamento hidrometalúrgico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais

Aprovado em: 16 / 12 / 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Jeferson Leandro Klug (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. José Marcos Sasaki
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Antônio Cezar Faria Vilela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Dedico este trabalho aos meus pais Wilca Vieira e Afrânio Fernandes, à minha irmã Érica Vieira, ao meu parceiro Thiago Nepomuceno e aos meus amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e do Departamento de Física da UFC.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus pela força que me proporcionou e que me moveu para o término do curso de Engenharia e Ciências de Materiais da UFC e para finalização deste trabalho.

Aos meus pais Wilca Vieira e Afrânio Fernandes, à minha irmã Érica Vieira e ao meu parceiro Thiago Nepomuceno, por todo amor, por toda a paciência, por todos os conselhos, por toda ajuda sem medidas, por todos os sentimentos vividos juntos.

Ao Felipe Barros pela, atenção, dedicação, pelo acompanhamento, pelo tempo, dentre tantos outros motivos e momentos compartilhados.

Ao Edilan Lima e ao Matheus Falcão, pelos conselhos e conversas, pela calma que me passa, pelos conhecimentos transmitidos e pelo apoio imensurável.

Ao Anderson Lima, por todos os conhecimentos passados, pela paciência e irmandade

Ao Erandir Brasil pelas ideias, sugestões, conselhos dados, que proporcionaram de maneira grandiosa o desenvolvimento desta pesquisa

Ao Flávio Luiz e a Kelvya Moreira pela amizade, pela confiança, pelos estudos juntos, por serem companheiros de guerra.

Quero agradecer a Deus também por todos os amigos que ganhei ao longo deste etapa.

Aos meus amigos do Laboratório de Raios-X e da UFC: Adanny Martins, Ana Abreu, Antônio Nelcione, Diego Felix, Edipo Silva e Laylla Kessya.

Ao professor Marcos Sasaki, pelo espaço concedido e pelas análises feitas para realização desta pesquisa, além de todo conhecimento passado.

Ao meu orientador professor Dr.-Ing. Jeferson Klug e ao meu coorientador professor Dr. Nestor Heck pela confiança e credibilidade dada.

Ao professor Dr.-Ing. Antônio Vilela pelo aceite ao convite à banca examinadora e pelas contribuições dada à este trabalho.

“A coisa mais valiosa para se
possuir é a amizade”

RESUMO

As escórias siderúrgicas vêm sendo estudadas e caracterizadas por ser um coproduto que contém óxidos metálicos de valor econômico. Escórias de conversor a oxigênio contêm alto teor de óxido de ferro porque são produzidas em condições oxidantes, o que torna difícil a sua aplicação para a produção de cimento, como exemplo o cimento Portland. No presente trabalho uma amostra de escória de conversor a oxigênio, tratada pelo processo BSSF (*Baosteel's Slag Short Flow*), foi caracterizada e a partir dela foi criado um novo processo hidrometalúrgico para separação dos óxidos de ferro dos óxidos brancos presentes na mesma. Com este processo foi possível obter duas frações sólidas: uma fração com alto teor de óxido de ferro, que pode vir a servir como agente refrigerante para conversor a oxigênio, e outra fração com alto teor de óxidos brancos, que podem vir a servir como insumo para a indústria cimenteira. A amostra de escória foi cedida por uma indústria siderúrgica coreana, e desta descobriu-se algumas propriedades do seu comportamento magnético. Constatou-se também que o material não possui ferro metálico em sua composição e, foi possível quantificar os elementos e fases presentes na amostra, utilizando as técnicas: espectrometria Mössbauer, magnetometria de amostra vibrante, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, difração de raios-X. Foi calculado o rendimento de recuperação de ferro de 95,8% (na fração rica em ferro após o processo hidrometalúrgico de separação que é proposto pelo autor). Conclui-se através deste estudo que a metodologia proposta de separação dos óxidos de ferro dos óxidos brancos é promissora para o tratamento de escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF.

Palavras-chave: Escória; Separação de óxidos; Processo BSSF

ABSTRACT

Metallurgical slags have been studied and should be considered as subproducts of the steel industry with economic value. LD BOS slags contain high content of iron oxide because they are produced in oxidant conditions, and due to this fact these particular slags are not suitable for Portland cement production. In the present work a BSSF slag (a converter slag) which was treated by the BSSF process was characterized and then a new hydrometallurgical process for separating iron oxides from white oxides is proposed was created. With this new process it was possible to obtain two solid parts: (i) a material with high iron oxide content, which can be used as chilling agent in the BOF, and (ii) a material with high content of white oxides, which can be useful for the cement industry. In The sample was got from a Korean steelworks, and from it was possible to determine for the BSSF slag behavior: (i) its paramagnetic behaviour, (ii) the presence of Fe^{2+} , (iii) the elements and phases. Also it was possible to verify that the material doesn't have metal iron in its composition and was possible quantify the elements and phases presents in the sample. The following techniques were used: Mössbauer spectroscopy, magnetic analysis (VSM), scanning electron microscopy, x-ray fluorescence, x-ray diffraction. The calculated Fe recovery from the BSSF slag is 95,8 wt% (in the Fe-rich part after the hydrometallurgical treatment). It is concluded from this study that the separating iron oxides methodology proposed is promising for treatment of LD slags the present study can be used as a reference for separating iron oxides from white oxides of BOS slag which was treated by the BSSF process.

Keyword: Slag; Separation of oxides; BSSF process

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Detalhe de um conversor a oxigênio.....	16
Figura 2	– Esquema do processo de produção do aço em conversor a oxigênio: – (1) carregamento da sucata; (2) carregamento do gusa; (3) sopro de oxigênio; (4) vazamento do aço, e; (5) vazamento da escória.....	17
Figura 3	– Estrutura cristalina formadas pela polimerização do silício com oxigênio.....	18
Figura 4	– Representação da estrutura cristalina da sílica após despolimerização.....	19
Figura 5	– Erupções e rachaduras em pista com a utilização de escória não curada.....	23
Figura 6	– Tratamento da escória de conversor a oxigênio pelo processo BSSF.....	24
Figura 7	– Amostra de escória de conversor a oxigênio tratada pelo processo BSSF.....	25
Figura 8	– Moinho de bolas.....	25
Figura 9	– a) Porção que ficou retida em 250 mesh b) Porção que passou na peneira de 250 mesh.....	26
Figura 10	– Tratamento com peróxido de hidrogênio da amostra de partida para remoção da camada de carbono.....	27
Figura 11	– Esquema de obtenção dos óxidos de ferro.....	28
Figura 12	– Esquema de obtenção dos óxidos brancos.....	29
Figura 13	– Identificação de elementos, pós moagem, dos grão não moídos, da escória siderúrgica, por MEV-EDS, a) com um aumento de 185 e b) com aumento de 5000 vezes.....	35
Figura 14	– Difratoograma com o refinamento da amostra de partida.....	37
Figura 15	– Gráfico de WH para a fase de magnetita (Fe_3O_4).....	39
Figura 16	– Gráfico de WH para a fase wustita (FeO).....	40
Figura 17	– Gráfico de WH para a fase da kirschsteinita ($CaFeSiO_4$).....	41
Figura 18	– Espectro Mössbauer da amostra de partida.....	43

Figura 19 – Curva de magnetização em função da temperatura.....	45
Figura 20 – a) representação dos domínios orientados aleatoriamente; (b) orientação dos domínios em uma dada direção devido à aplicação de um campo elétrico externo; e (c) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico.....	46
Figura 21 – Curva de histerese magnética para a amostra de partida.....	46
Figura 22 – Difractograma com o refinamento da amostra remanescente (precipitado) obtida para reação de 1M.....	51
Figura 23 – Gráfico de Williamson Hall para a fase de FeO do concentrado de óxido ferro (precipitado de ferro).....	53
Figura 24 – Gráfico de Williamson Hall para a fase de Fe ₃ O ₄ do concentrado de óxido de ferro (precipitado de ferro).....	54
Figura 25 – Gráfico de Williamson Hall para a fase de Fe ₂ O ₃ do concentrado de óxido de ferro (precipitado).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição química elementar da amostra de partida por fluorescência de raios X.....	33
Tabela 2	– Fatores de confiabilidade do refinamento.....	38
Tabela 3	– Tamanhos de cristalito e microdeformação para as fases de magnetita e wusita.....	40
Tabela 4	– Parâmetros calculados pelo refinamento Rietveld para a amostra de partida, após o tratamento com peróxido de hidrogênio.....	42
Tabela 5	– Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer.....	44
Tabela 6	– Composição química elementar por fluorescência de raios X dos óxidos de ferro e óxidos brancos obtidos nas rota de separação dos óxidos com as concentrações 0,5M, 1M e de 2M de HCl.....	49
Tabela 7	– Balanço de massa para o elemento ferro nas porções obtidas.....	50
Tabela 8	– Fatores de Confiabilidade do refinamento do concentrado de óxido de ferro (precipitado).....	52
Tabela 9	– Tamanhos de cristalitos por Scherrer e Williamson Hall da amostra de concentrado de óxidos (precipitado) de ferro.....	53
Tabela 10	– Parâmetros calculados pelo refinamento Rietveld para a amostra do concentrado de óxidos de ferro (precipitado), após o tratamento com peróxido de hidrogênio.....	55

LISTA DE SIGLAS

BSSF Baosteel's Slag Short Flow

DRX Difração de Raios X

FRX Fluorescência de Raios X

LD Processo de Linz-Donawitz

Rwp Resíduo Ponderado

$R(F^2)$ Ajuste de Refinamento

LISTA DE SÍMBOLOS

Å Ångström

χ^2 Qui-quadrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	<i>Objetivo geral</i>	14
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	<i>Produção de aço e de escória</i>	15
3.2	<i>Estrutura e propriedades das escórias</i>	18
3.3	<i>A Expansibilidade das Escórias de Aciaria</i>	21
3.4	<i>O processo BSSF</i>	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	<i>Processamento da amostra de partida</i>	25
4.1.1	<i>Moagem e peneiramento da amostra de partida</i>	25
4.1.2	<i>Tratamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)</i>	26
4.2	<i>Metodologia para separação dos óxidos</i>	27
4.2.1	<i>Separação dos óxidos de ferro</i>	28
4.2.2	<i>Separação dos óxidos brancos</i>	29
4.2.3	<i>Caracterização dos óxidos obtidos</i>	29
4.3	<i>Caracterização das amostras</i>	30
4.3.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX)</i>	30
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)</i>	30
4.3.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	30
4.3.4	<i>Magnetometria de amostra vibrante</i>	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	<i>Caracterização da amostra de partida</i>	33
5.1.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	33
5.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	34
5.1.3	<i>Difração de raios X (DRX) da amostra de partida</i>	43
5.1.4	<i>Espectroscopia Mössbauer da amostra de partida</i>	36
5.1.5	<i>Magnetometria de amostra vibrante (VSM) da amostra de partida</i>	44
5.2	<i>Caracterização após rota de separação de óxidos</i>	48
5.2.1	<i>Fluorescência de raios X</i>	48

5.2.2	<i>Difração de raios X (DRX) das porções de ferro obtidas</i>	50
6	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57
	ANEXO A – TESTES EXPERIMENTAIS	63

1 INTRODUÇÃO

A descoberta de que os resíduos provindos do processo de fabricação de aço têm valor econômico e que trazem ganhos ambientais mudou o conceito de resíduo para o setor industrial. Escória, carepa, pó de aciaria, lama de alto-forno, pó de balão, dentre outros resíduos, estão sendo reutilizados como insumo em diversas aplicações no setor industrial. . No mundo todo, estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de recuperar materiais de valor presentes nestes resíduos (ENERGY, 2015).

As escórias siderúrgicas são coprodutos que eram descartados em aterros sem um tratamento, e agora estão sendo aproveitados em processos internos das empresas. O que se espera é que tudo na indústria do aço se reaproveite, ou pelo menos, quase tudo. No Brasil, cerca de 19 milhões de toneladas de resíduos são gerados por ano na produção de aço nas indústrias, no entanto, 85% desses materiais são hoje reaproveitados como coprodutos (IABR, 2012). Muitas pesquisas vêm buscando o aperfeiçoamento das rotas de reciclagem ou recuperação dos materiais componentes das escórias, visando eliminação ou redução dos resíduos gerados, contribuindo de maneira decisiva para o conceito de “rejeito zero” (OLIVEIRA, 2004).

Atualmente as escórias são reutilizadas tendo um importante papel como matéria-prima para as mais diversas aplicações, tais como: fabricação de cimento, lastro ferroviário, base e sub-base rodoviária, fertilizantes e corretivos de solo (ABM, 2008).

Uma tecnologia que vem sendo aplicada para o tratamento da escória de conversor a oxigênio (aciaria LD) é o processo conhecido como BSSF (*Baosteel's Slag Short Flow*), desenvolvido pela Baosteel Metal Company (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2010). A Baosteel é uma usina siderúrgica integrada, aonde o aço líquido é produzido em conversor LD. O processo BSSF criado pela Baosteel é diferente de processos tradicionais de tratamento de escória, pois reduz o potencial do impacto ambiental, ocorre em local fechado, sofre uma dinâmica refrigeração e, por fim, produz uma escória granulada (ENERGY, 2015).

A BSSF é um avanço metalúrgico no tratamento de escória de aciaria LD, que vem sendo aplicada em várias usinas siderúrgicas, tais como: Masteel, POSCO, JSW, dentre outras indústrias de grande e médio porte de produção de aço no mundo (MCNALLY, 2012).

O desafio proposto, que resultou no presente trabalho, foi desenvolver uma rota de separação dos óxidos de ferro dos demais óxidos presentes (óxidos brancos), em uma escória de conversor LD que foi tratada pelo processo BSSF. Esta rota foi idealizada visando sua aplicação na indústria siderúrgica do Estado do Ceará, bem como em outras indústrias

siderúrgicas, usando a fração com alto teor de ferro como agente refrigerante em altos fornos e na indústria de cimento a fração com baixo teor de ferro, os óxidos brancos. Para isto foram utilizadas técnicas de espectroscopia Mössbauer; difração (DRX) e fluorescência (FRX) de raios-X, com o auxílio do método de refinamento Rietveld; análises magnéticas; e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização da amostra cedida e das porções obtidas após a rota de separação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Partindo de uma amostra de escória de conversor LD tratada pelo processo BSSF, que foi cedida por uma empresa siderúrgica, o objetivo geral deste trabalho foi o desenvolver um processo hidrometalúrgico de separação dos óxidos de ferro dos óxidos brancos desta amostra.

2.2 Objetivos específicos

(i) Caracterizar uma amostra de escória de aciaria LD tratada pelo processo BSSF através de fluorescência (FRX) e difração (DRX) de raios X, com refino Rietveld; por microscopia eletrônica de varredura (MEV); por espectroscopia Mössbauer; e por magnetometria de amostra vibrante;

(ii) Avaliar e quantificar os componentes e fases cristalinas, avaliar as propriedades morfológicas, estruturais, químicas e magnéticas, dentre outras propriedades presentes na amostra de partida;

(iii) Desenvolver um processo hidrometalúrgico de baixo custo e aplicável em escala industrial, para a separação dos óxidos de ferro dos óxidos brancos presente na amostra de escória de aciaria LD-BSSF, para possíveis trabalhos futuros com o objetivo de estudar sua reutilização;

(iv) Caracterizar as frações obtidas após o processo de separação dos óxidos por fluorescência (FRX) e difração (DRX) de raios X, a fim de acompanhar e avaliar a eficiência e viabilidade do processo de separação dos óxidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO DE AÇO E DE ESCÓRIA

O aço basicamente é tido como uma liga de ferro-carbono, podendo também apresentar na sua constituição outros elementos para atender características específicas desejadas. Conforme a aplicação, para a produção de aço há basicamente dois tipos de equipamentos: o conversor a oxigênio (na aciaria LD) e o forno elétrico a arco (na aciaria elétrica). As operações siderúrgicas para a obtenção do aço incluem etapas de carregamento do conversor ou do forno elétrico a arco, seguido por sopragem de oxigênio ou inserção dos eletrodos e posterior injeção de oxigênio, respectivamente, daí é feito o controle da temperatura e da composição química do sistema, com posterior ressopragem e formação do aço líquido e da escória, encerrando assim o que se denomina refino primário. Após o refino primário, ocorre o refino secundário e depois o lingotamento contínuo, onde o aço líquido sofre solidificação, sendo assim transformado em tarugos, blocos, placas, dentre outras formas diferentes dependendo da sua aplicação (PEDROSA, 2010).

O processo de produção do aço em forno elétrico (EAF) consiste em uma fusão de sucata ferrosa, por ação de arcos elétricos, formado com eletrodos de grafita (ZETTERMANN, 2001). Os fornos elétricos a arco (EAF) são utilizados no Brasil para fabricação de produtos longos. Como por exemplo, vergalhões para a construção civil, barras e perfis para a indústria mecânica e automotiva.

Os conversores (ou convertedores) a oxigênio, de aciaria LD, vêm sendo tipicamente empregados para produção de elevadas quantidades de aço, destacando-se a produção de produtos planos, como por exemplo, chapas para a indústria automobilística. Este é o processo mais utilizado para a produção de aço, tanto no Brasil como no mundo (FERNANDES, 2010).

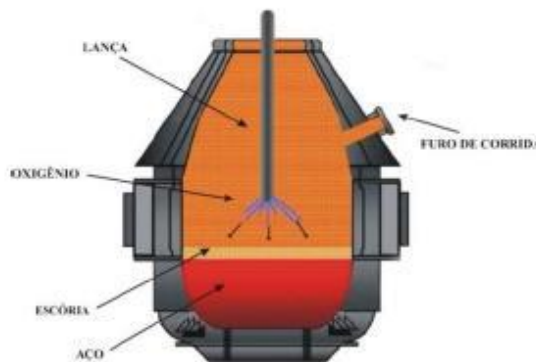
O processo de conversor a oxigênio foi projetado em 1856 por Henry Bessemer, contudo, somente por volta do ano 1938 as primeiras experiências de sopro de oxigênio em conversores na superfície de metais fundidos foram realizadas, e a aplicação dos primeiros sopros de oxigênio por meio de lanças refrigeradas só veio a ocorrer na década de 40, na Suíça. Em 1947 o primeiro conversor piloto foi então desenvolvido, começando a funcionar com êxito em 1948 (FERNANDES, 2010). A partir desta então passaram a ser desenvolvidos conversores em escala limitada de produção. Na Áustria, cidade de Linz, em novembro de 1952 entrou em funcionamento uma usina com suporte para produzir 250 mil toneladas/ano,

determinando oficialmente o nascimento do processo LD. Dessa maneira várias usinas passaram a ser implantadas em países das Américas, Ásia e Europa (FERNANDES, 2010).

O processo de fabricação de aço a oxigênio LD teve essa denominação oriunda das iniciais de duas cidades austríacas Linz e Donawitz, onde surgiram as primeiras experiências sobre esse processo, em 1949 (GONÇALVES, 2005).

Conforme Gonçalves 2005, no processo LD, o gusa líquido corresponde em torno de 80% da carga e o restante é composto por sucata, a energia usada nesse sistema vem do calor de aquecimento do ferro-gusa líquido e das reações exotérmicas. Segundo Machado (2000), o processo de fabricação do aço em convertedores LD visa à diminuição dos teores de carbono do ferro gusa de 4% para 1% e também de outros elementos como o silício, o enxofre ou o fósforo. A Figura 1 apresenta detalhes do conversor LD.

Figura 1 - Detalhe de um conversor a oxigênio

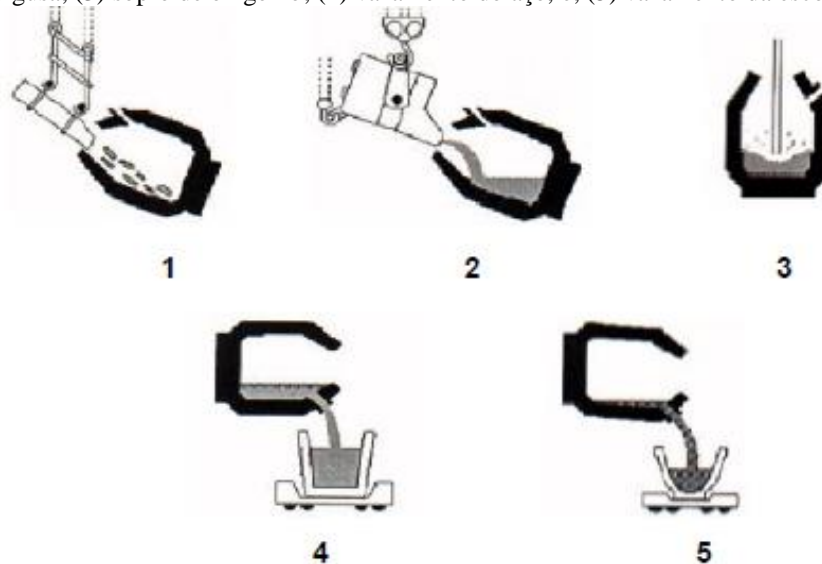


Fonte: FERNANDES, 2010

No conversor a oxigênio a carga metálica é carregada juntamente com os fundentes (cal calcítica, cal dolomítica, minério de ferro, fluorita, sínter, etc.), para isso o forno é rotacionado duas vezes uma para adição da sucata, com retorno a posição inicial para adição dos fundentes e novamente inclinado para entrada do ferro-gusa líquido. Após o carregamento, o conversor volta para a posição vertical e uma lança é introduzida até uma determinada altura, onde é injetado o oxigênio a velocidade supersônica por meio de uma lança refrigerada a água durante 20 minutos em média (ARAUJO, 1997). Várias reações químicas entre o oxigênio e os elementos químicos contidos na carga metálica ocorrem, com grande parte dessas reações tendo caráter exotérmico, liberando parte da energia necessária para o sistema, onde também ocorre o carregamento do cal, por meio de um silo. Os fundentes têm como objetivos principais, o fechamento do balanço térmico e a formação da escória.

Com o término do processo, a escória se mantém sobrenadante ao aço, devido às diferenças de densidade entre estes dois materiais. Assim, o aço é vazado em uma panela, por meio do bico do conversor, e após esta operação, a escória é vazada em um pote ou carro torpedão, e levada até o pátio de deposição, onde será lentamente umectada em um processo de resfriamento (FERNANDES, 2010). A Figura 2 apresenta a sequência de operação do conversor a oxigênio.

Figura 2 - Esquema do processo de produção do aço em conversor a oxigênio: (1) carregamento da sucata; (2) carregamento do gusa; (3) sopro de oxigênio; (4) vazamento do aço, e; (5) vazamento da escória.



Fonte:(ARAUJO, 1997).

Conforme Gonçalves 2005, para se atingir os objetivos esperados para o refino no conversor a oxigênio, é necessário que a formação da escória comece logo no início da injeção de oxigênio. A escória é uma variável importante para o processo LD como um todo e da sua formação em um grau maior ou menor, irá depender o sucesso ou não do processo de refino de gusa. A escória tem várias funções para o processo, dentre elas: a desfosforação do gusa líquido; a neutralização da sílica formada e conseqüentemente proteção do revestimento refratário contra desgaste prematuro; e a formação de uma espécie de emulsão para minimizar as projeções de metal para fora do forno e também a aderência desse metal na parte superior do forno e/ou na própria lança de oxigênio.

Além dessas funções acrescentam-se escorificantes na fabricação do aço no processo LD para a adequação do índice de basicidade (CaO/SiO_2), essencial para que haja uma eficiente dessulfuração e desfosforação do gusa líquido.

A cal dolomítica também é aplicada para a substituição de parte da cal calcítica (ou cálcica), buscando a minimização do desgaste dos refratários, possuindo ação benéfica sobre a dissolução da cal. Frequentemente, utiliza-se de uma adição deste tipo de cal para obtenção de um teor de MgO na escória de fim de sopro na faixa de 6 a 10% (FERNANDES, 2010).

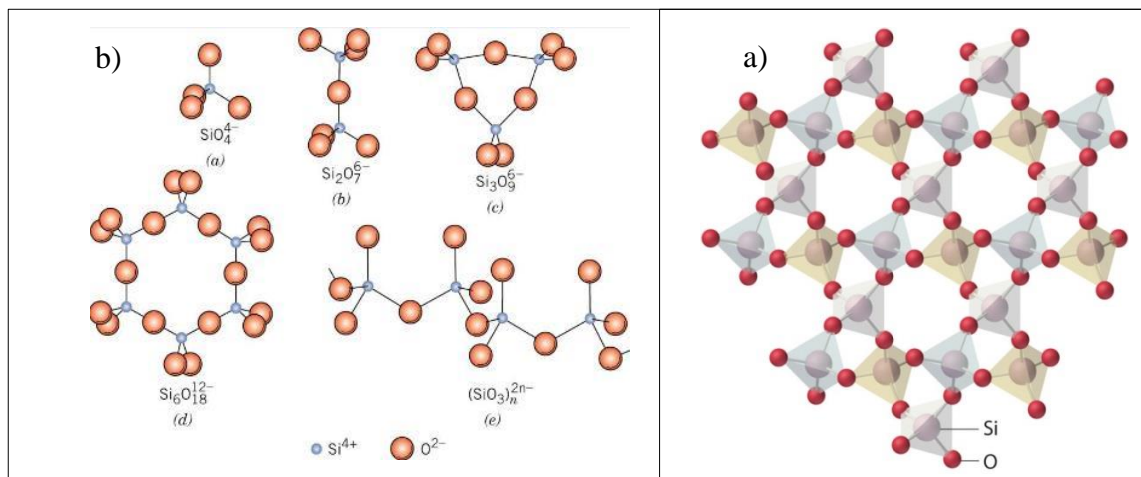
As escórias geradas em conversores a oxigênio LD são geradas em grande quantidade, aproximadamente 100 kg para cada tonelada de aço produzida. As escórias proveniente da produção de aço em conversores LD e fornos de arco elétrico são, compostas tipicamente pelos óxidos: FeO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, podendo ser utilizados como materiais constituintes de estradas ou na construção de lastro ferroviário. (RIZZO, 2005).

3.2 Estrutura e propriedades das escórias

As escórias siderúrgicas são formadas por compostos sólidos cristalinos de estruturas tridimensionais de óxidos, silicatos, dentre outros compostos como mostrados mais adiante. As estruturas cristalinas geralmente são formadas de maneira que um átomo de oxigênio seja compartilhado entre duas moleculares formadoras da estrutura cristalina

O silício é um típico formador de redes de estruturas cristalinas, ele forma tetraedros SiO₄⁻, grupos Si₂O₇⁻, cadeias e outros produtos de polimerização (SILVA, 2008). Como ilustrado na Figura 3.

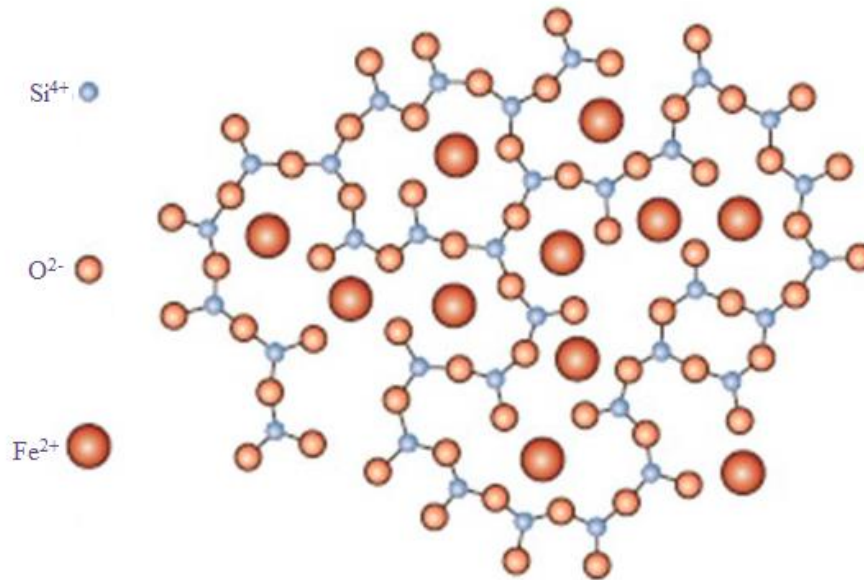
Figura 3 - Estrutura cristalina formadas pela polimerização do silício com oxigênio



Fonte: a) CELESTE, 2014 e b) SCHMITZ, 2005

A adição de óxidos metálicos, como CaO, FeO e MgO, às sílicas líquidas provocam a quebra da rede de silicatos (SILVA, 2008). A despolimerização parcial da rede de silicato com a adição de um óxido metálico está ilustrada na Figura 4.

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina da sílica após despolimerização.



Fonte: Adaptada de CELESTE, 2014

Os dois principais métodos de identificação da estrutura e dos constituintes das escórias são: a microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios-x. A maioria das fases primárias podem ser distinguidas sob análise microscópica, mas frequentemente no caso das soluções sólidas, a sua composição não pode ser imediatamente verificada e para esses casos a difração de raios-x pode ajudar a confirmar a identificação por microscopia eletrônica de varredura.

Normalmente uma amostra de escória é constituída por três fases principais: silicato dicálcico ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), ferrita dicálcica ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$), wustita (FeO) ou magnésio-wustita [(Fe,Mg,Mn)O]. O silicato dicálcico forma a matriz para as escórias (SILVA, 2008), onde os tamanhos de grãos destas fases são variáveis. Em algumas regiões os cristais são grandes e bem definidos, no entanto, na maior parte são finos e os contornos de grão são frequentemente indistintos. Isto também afirma que a composição mineral da escória do forno elétrico a arco é particularmente caracterizada por precipitados de silicato dicálcico (SILVA, 2008). Com basicidades mais baixas, precipitados de melilita (solução sólida de $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$) e merwinita ($3\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$) ocorrem. A wustita, que é termodinamicamente instável a altas temperaturas em um ambiente oxidante, existe

devido ao equilíbrio entre Fe, FeO e Fe₂O₃ durante o processo de fabricação do aço (RENZI, 2013). Uma vez que a escória é separada do aço, o FeO se torna instável e se oxida formando Fe₂O₃. O ferro trivalente é capaz de se combinar com os elementos cálcio e alumínio para produzir uma fase ferrita no resfriamento desde a fusão, formando ferritas cálcicas e ferrita-alumino-cálcicas (MURPHY, 1997).

De acordo com Kudrin, 1985, as análises minerais de escórias de aço provenientes de vários processos têm mostrado que os seguintes compostos são os mais frequentemente encontrados nas amostras, verificando-se que podem apresentar estruturas cristalinas e planos de cisalhamento bastante distintos entre si:

- Silicatos: FeO.SiO₂; (FeO).2SiO₂; MnO.SiO₂; (MnO)₂.SiO₂; (CaO)₂.SiO₂; (CaO)₃.SiO₂; MgO.SiO₂; (MgO)₂.SiO₂ e Al₂O₃.SiO₂.
- Fosfatos: (FeO)₃.P₂O₅; (MnO)₃.P₂O₅; (CaO)₃.P₂O₅; (CaO)₄.P₂O₅ e (MgO)₃.P₂O₅.
- Aluminatos: FeO.Al₂O₃; CaO. Al₂O₃ e MgO. Al₂O₃
- Ferritas: FeO.Fe₂O₃; m(CaO).n(Fe₂O₃), onde m e n são inteiros.

Entre os compostos mais complexos que podem ser encontrados nas escórias, os mais comuns são:

- Monticelita – CaO.RO.SiO₂ (onde R é Fe, Mn, Mg).
- Merwinita – 3CaO.RO.2SiO₂.
- Silicocarnotita – 5CaO.P₂O₅. SiO₂
- Espinélios de composição mista, do tipo da alumino ferrita cálcica – 4CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃.

De acordo com Zettermann (2001) uma fase importante e de difícil identificação por difração de raios-x é o óxido de cálcio livre (CaO), devido à pequena quantidade presente, uma vez que a difração de raios-x dificilmente detecta substâncias cujo teor seja muito reduzido (menor que 1% em peso).

A composição química parece não ser o fator preponderante no processo de cristalização das escórias siderúrgicas. O resfriamento é considerado o principal responsável pela estrutura morfológica do material, influenciando mais nas suas características do que a maior ou menor concentração de seus elementos químicos principais.

A escória de aciaria apresenta em sua composição diversos óxidos de Ca, Mg, Si, Fe e Mn, cujas quantidades e concentrações são decorrentes da constituição química da matéria-prima (minério de ferro, sucata, carvão, calcário ou cal) utilizada no processo de

fabricação do aço, além do tipo de refratário usado na parede do conversor a oxigênio (PRADO *et al.*, 2001).

A produção e a composição dessa escória dependem de alguns fatores, dentre eles, o processo ou tipo de forno utilizado no beneficiamento do aço, o tipo de matéria-prima utilizada, a especificação do aço produzido, o resfriamento do rejeito (CASTELO, 2004).

3.3 A Expansibilidade das Escórias de Aciaria

Os níveis de utilização e o valor comercial da escória de aciaria ainda são baixos no Brasil, onde 56% a 65% da produção ainda é destinada a depósitos (ROHDE, 2002). De um modo geral em quaisquer situações de reaproveitamento da escória, o período de cura é necessário, variando de um a dezoito meses de estocagem (CHESNER *et al.*, 1998). Isto é feito com o objetivo de minimizar o potencial de expansão da escória em níveis não prejudiciais à qualidade do agregado. Este período de cura pode diminuir a competitividade desse material em certas regiões em comparação aos materiais tradicionais (ROHDE, 2002).

Segundo Fernandes (2010), diversos estudos para determinação do potencial de expansão das escórias de aciaria produzidas no Brasil têm sido realizados. Tais estudos visam ainda à identificação dos mecanismos de expansão predominantes e ao estabelecimento de métodos de estabilização, a fim de se obter um agregado com expansibilidade controlada, fundamental para a utilização eficaz da escória de aciaria nos seus principais campos de aplicação, como agregado siderúrgico.

Em GEYER (2001) comentam que a instabilidade das escórias de aciaria é um fenômeno de hidratação da cal livre presente principalmente nas escórias novas. A quantidade de cal livre pode variar de 1 a 15% para diferentes escórias. A expansibilidade é maior em escórias com maior conteúdo de cal e aumenta com o aumento da temperatura. Alguns países consideram seguro o uso de escórias com proporções de cal livre entre 4 e 7%, quando utilizadas em revestimentos granulares. Para aplicações em revestimentos betuminosos onde as partículas são envolvidas por uma camada de betume, alguns países permitem o emprego da escória seja qual for o seu conteúdo de cal.

O procedimento mais utilizado para reduzir ao mínimo o fenômeno é o envelhecimento da escória no pátio. Após a solidificação, resfriamento e britagem, a escória de aciaria é submetida ao spray de água quente, à injeção de vapor ou passagem através de

zona de vapor. As pilhas de escória devem ter uma altura máxima de 1,5 a 2 metros. O tempo de estocagem depende do conteúdo de cal livre e pode oscilar entre 3 meses a um ano ainda que alguns países, para algumas aplicações, utilizem escória fresca. Dessa forma é possível acelerar a estabilização da escória, diminuindo o tempo de cura (GEYER, 2001).

No processo de cura convencional, a escória de aciaria é solidificada por resfriamento, britada, empilhada e exposta ao ar livre, permanecendo nessa condição até a sua estabilização. Para esse tipo de processo o tempo de cura é de pelo menos um ano e necessita de um pátio muito grande.

A estabilização da escória de aciaria LD está diretamente associada à formação de elementos estáveis, seja por hidratação do CaO e MgO ou carbonatação dos produtos hidratados gerados por estes óxidos. Segundo Machado (2000), o tempo de estocagem da escória em pilhas, ou tempo de envelhecimento da escória em ambiente com umidade, é o principal fator que influencia na estabilização dos óxidos reativos (CaO e MgO). O tempo necessário para a estabilização depende fundamentalmente da composição química e granulométrica da escória, temperatura e umidade do ambiente, tamanho e aeração das pilhas (DINIZ, 2009).

Segundo Gumiere (2002), o C_2S existe sob quatro fases polimorfas. Há também a necessidade de se garantir a estabilidade do C_2S que é afetada pela taxa de resfriamento e pela presença de outras substâncias em estado de soluções sólidas.

Mediante alguns estudos físicos de expansão em pavimentação observou-se a relação entre a deterioração e a expansão com o conteúdo de cal livre da escória. A conclusão em que se chegou, em todos os casos, é de que existe um conteúdo crítico em torno de 4 a 5% onde a deterioração dos materiais secos (agregados) se acelera. Por outro lado, os limites impostos aos estragos nos pavimentos oscilaram entre 2 e 3% tanto em deterioração como em expansões (GEYER, 2001). Conforme GEYER (2001), o óxido de cálcio hidrata-se rapidamente com uma grande expansão volumétrica, sendo responsável pela maior parte da expansão que ocorre em curto prazo. A taxa de hidratação é acelerada pela moagem da escória. Por outro lado, o óxido de magnésio hidrata-se lentamente, expandindo por um longo período de tempo, podendo ocorrer por muitos anos. Podem ser observados na Figura 5 os efeitos da expansibilidade nos pavimentos.

Figura 5 - Erupções e rachaduras em pista com a utilização de escória não curada



Fonte: SILVA, 2002 *apud* CASTELO, 2004

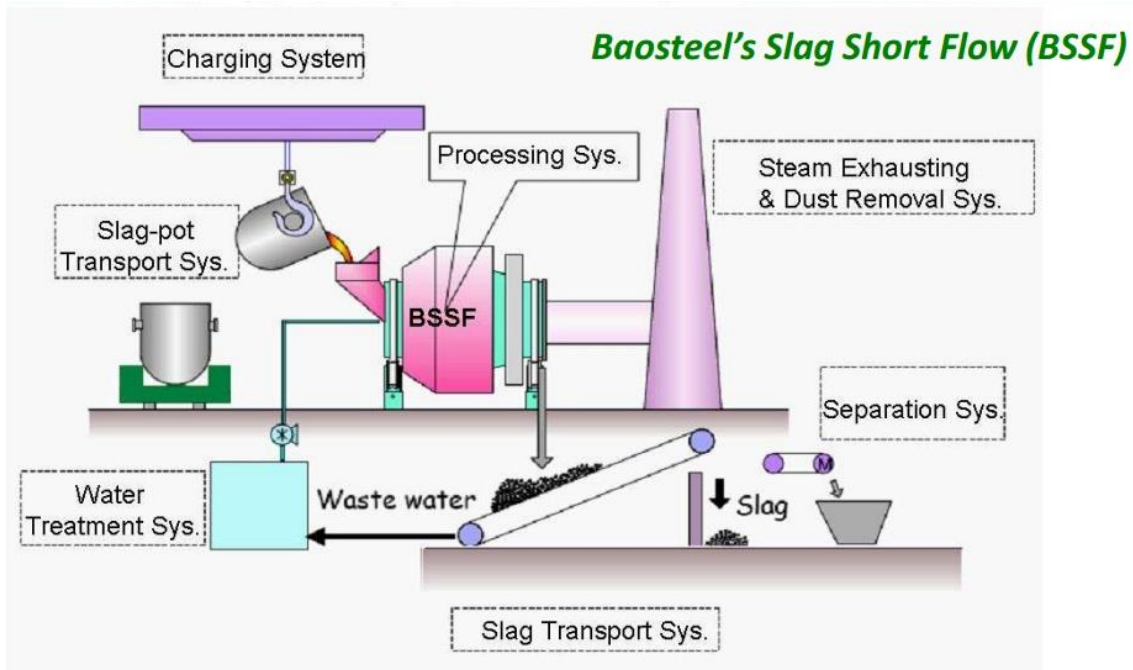
Outros componentes também participam efetivamente da expansão, sendo os óxidos de ferro e o ferro metálico contribuintes da expansibilidade do material. Desse fato vem a importância de plantas de beneficiamento de escória de aciaria com qualidade.

O tempo de exposição ao ar livre desses resíduos deve ser de no mínimo de seis meses (GEYER, 2001). Após este período, os lotes devem ser amostrados e as escórias devem ser analisadas com relação às características expansivas, levando-se em consideração os respectivos campos de aplicação destes materiais.

3.4 O processo BSSF

Em 1995 a Baosteel começou a desenvolver um novo tratamento para escórias de aciaria para resfriar rapidamente e reciclar escória de aço, minimizando o desperdício da fábrica e eliminando a necessidade de aterramento dos resíduos (MCNALLY, 2012). O processo conhecido como BSSF – *Baosteel's Slag Short Flow* levantou novas barreiras técnicas, incluindo a necessidade de reduzir o risco de explosão causada pela expansão súbita devido à presença de água durante o resfriamento rápido de escória escaldante. No processo BSSF, a escória é fundida a altas temperaturas em um recipiente rotativo. Através da ação combinada da força mecânica e resfriamento, a escória é solidificada e em seguida, é triturada em pequenas partículas. Devido a diferentes pontos de solidificação, a escória fica separada do metal residual, impedindo que o metal seja misturado com a escória quando são descarregados.

Figura 6 - Tratamento da escória de conversor a oxigênio pelo processo BSSF



Fonte: GUANGQIANG LI, 2011

No processo de granulação BSSF a escória líquida produzida é transferida para um tambor de granulação, onde ele é tratado com água injetada com um tempo de permanência entre três e cinco minutos, o que reduz significativamente a quantidade de cal livre que não reagiu.

As operações BSSF comerciais foram instaladas em empresas metalúrgicas de grande e médio porte na China, tais como as indústrias Masteel (Maanshan Iron & Steel Company) e Jiuquan Iron & Steel Company. Caracterizações realizadas em outras literaturas mostram que a escória BSSF possuem um percentual em massa 8,76 de SiO_2 , 29,52 de Fe_2O_3 , 41,67 de CaO e 5,67 de MgO (WANG, 2015)

Não é possível utilizar a escória de conversor LD como matéria-prima para a produção de cimento. Escórias LD não possuem pré-tratamento para estabilização da cal, e assim podem, por consequência, sofrer expansão causando grandes problemas para indústria cimenteira. Um dado importante verificado é que cimento Portland não admite mais do que 3% Fe_2O_3 , e a escória de aciaria do conversor LD pode ter até 30% de Fe_2O_3 .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento da amostra de partida

Para esta pesquisa foi fornecida por uma usina siderúrgica 1 kg de amostra de escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF (ENERGY, 2015), com o desafio de desenvolver uma rota de separação dos óxidos de ferro dos óxidos brancos. A Figura 7 é uma foto da amostra de partida.

Figura 7 - Amostra de escória de conversor a oxigênio tratada pelo processo BSSF



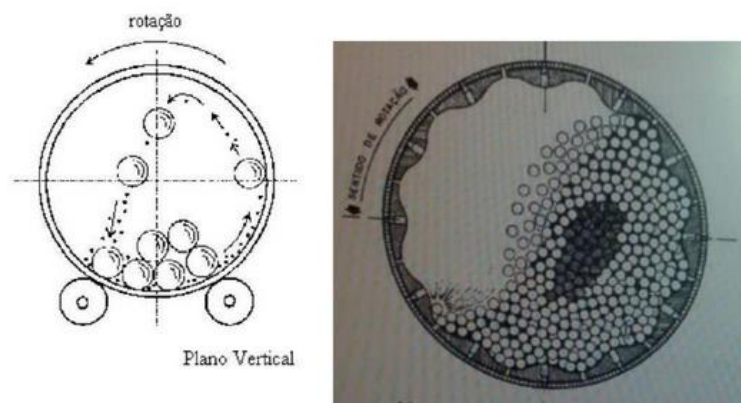
Fonte: Elaborada pelo autor

A amostra foi desumidificada em uma estufa, por 2 horas, a 150 °C.

4.1.1 Moagem e peneiramento da amostra de partida

Posteriormente a amostra foi moída em um moinho de bolas (ver Figura 8), com bolas de aço, por aproximadamente 40 horas.

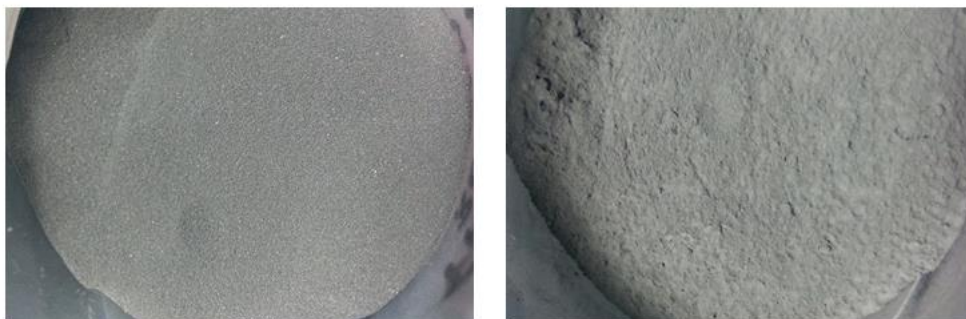
Figura 8 - Moinho de bolas



Fonte: (desconhecida)

Em seguida a amostra foi peneirada em peneiras de 150 mesh, 200 mesh, e 250 mesh. Parte desta ficou retida na peneira de 250 mesh e a porção que ficou retida foi devido à presença de uma fina camada de carbono que recobria a amostra, mostrada na Figura 9.

Figura 9 - a) Porção que ficou retida em 250 mesh b) Porção que passou na peneira de 250 mesh.



a)

b)

Fonte Elaborada pelo autor

Pode-se observar a diferença de textura entre as porções obtidas após o peneiramento. A porção a), que ficou retida na peneira de 250 mesh, apresentou ser mais densa e sem tendências a aglomeração. A porção b), que passou na peneira de 250 mesh, apresentou ser um pó fino com alta tendência a aglomeração. Isto pode ter ocorrido pela formação de uma leve camada de carbono que recobria a amostra, contudo o motivo da formação desta é desconhecido, uma vez que a amostra foi fornecida sem grandes detalhes de sua fabricação, por questões de segredos industriais.

4.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Foi feito também um tratamento com peróxido de hidrogênio nas duas porções da amostra, onde para cada 10g de amostra usou-se 20mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35%, deixou-se sob leve agitação por 30 minutos.

Este tratamento foi feito com a porção que ficou retida e a com a que passou na peneira de 250 μ m mesh, a fim de garantir a remoção da possível camada de carbono presente nas porções e promover o tratamento do material como um todo, para ser feito suas caracterizações e estudar as mudanças posteriores que poderiam ocorrer entre as duas porções. A Figura 10 a seguir mostra a realização do tratamento.

Figura 10 - Tratamento com peróxido de hidrogênio da amostra de partida para remoção da camada de carbono



Fonte: Fornecida pelo autor.

A atividade do peróxido de hidrogênio com a amostra mostrou ser uma reação exotérmica extremamente vigorosa não necessitando de aquecimento adicional.

Após o tratamento com peróxido de hidrogênio foi feita a difração e fluorescência de raios X das duas porções e notou-se que as duas não distinguiam em composição química, portanto adotou apenas a porção de menor granulometria para as reações.

A amostra foi caracterizada por fluorescência (FRX) e difração (DRX) de raios X, com refino Rietveld; por microscopia eletrônica de varredura (MEV); por espectroscopia Mössbauer; e por magnetometria de amostra vibrante

4.2 Metodologia para separação dos óxidos

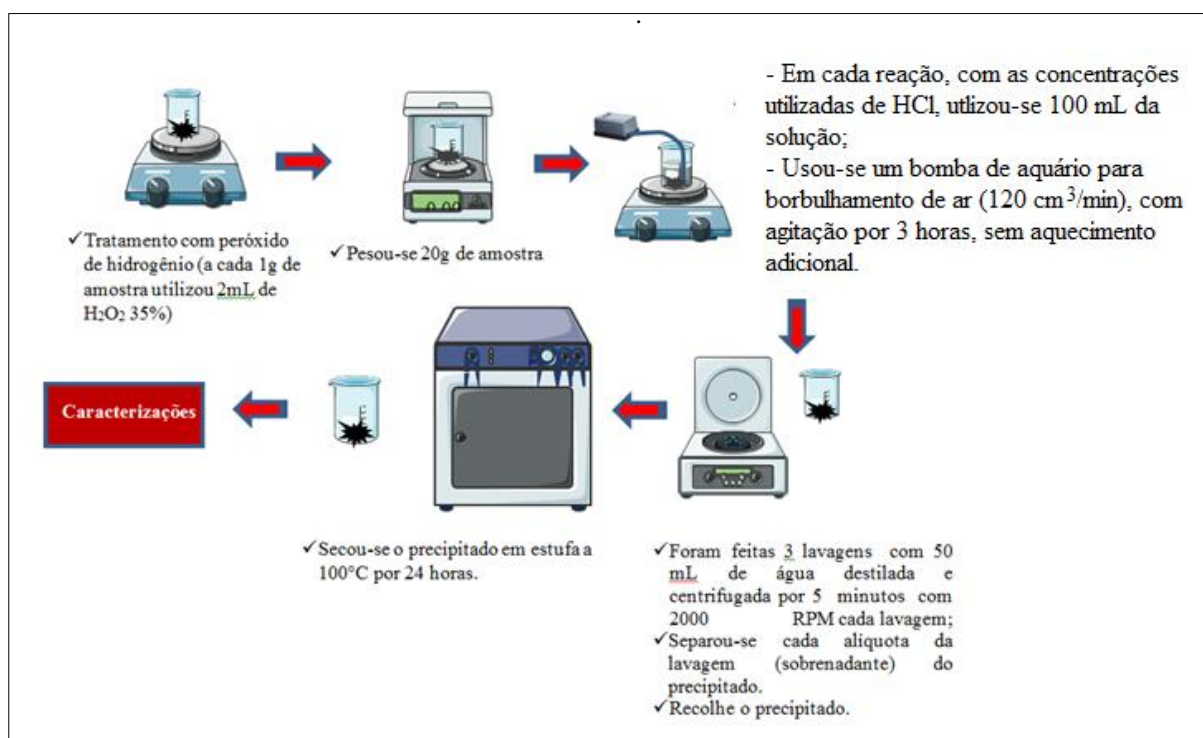
Com o objetivo de se obter e separar os óxidos de ferro dos óxidos brancos, foi possível ser estabelecida uma rota reacional, onde o intuito desta foi de promover um ataque ácido a estrutura da fase majoritária CaFeSiO_4 da amostra, viabilizando a dissociação dos íons presentes, deixando na amostra os óxidos de ferro, em maior quantidade. Para isto um sistema de borbulhamento com ar foi usado para auxiliar na quebra da estrutura da CaFeSiO_4 que foi identificada na amostra de partida.

4.2.1 Separação dos óxidos de ferro

Inicialmente foram feitos teste com ácido sulfúrico H_2SO_4 e posteriormente com hidróxido de sódio $NaOH$ 1M em solução diluída de ácido acético 30%, contudo a rota de separação usando estes reagentes não se mostraram promissoras, uma vez que o enxofre do H_2SO_4 impregnou nos óxidos de ferro exigindo uma taxa de aquecimento muito elevada para retirada do mesmo no processo de calcinação, e também para mesma rota usando o $NaOH$ não se mostrou promissora devido a contaminação com o sódio e a reação não se mostrar eficiente no processo da quebra da fase $CaFeSiO_4$. Para isto foi feito um acompanhamento destas reações por FRX, e estes resultados serão mostrados no Anexo A.

Em um segundo momento foi utilizado ácido clorídrico, HCl em diferentes concentrações com a mesma rota de separação, a fim de se avaliar o efeito da concentração na eficiência na quebra da estrutura da $CaFeSiO_4$. A cada reação foi utilizada 20 g da amostra para ser feito o estudo do processo de separação dos óxidos. Foram feitas as reações de lixiviação com concentrações de 0,5M, 1M e 2M de HCl com um sistema de borbulhamento com ar (com uma bomba pequena de aquário), como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema de obtenção dos óxidos de ferro



Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.2 Separação dos óxidos brancos

Para a separação dos óxidos brancos foi utilizado o sobrenadante da amostra restante do processo de lavagem. Fazendo assim a precipitação dos sais presentes no sobrenadante com hidróxido de amônio, NH_4OH 85%. Por fim os sais foram calcinados a 800°C por 3 horas para obtenção dos óxidos brancos. Como esquematizado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema de obtenção dos óxidos brancos



Fonte: Elaborado pelo autor

Foram utilizadas 3 horas de calcinação a 800°C para garantir uma melhor calcinação e remoção de todo hidróxido de amônio para formação dos óxidos brancos.

4.2.3 Caracterização dos óxidos obtidos

As reações de obtenção dos óxidos de ferro e os óxidos brancos obtidos, nas três reações em concentrações de HCl diferente, foram acompanhadas por FRX para avaliar a eficiência de cada reação.

Apenas para a reação com o HCl, com a concentração que se mostrou mais eficiente no processo de separação, foram feitos a difração de raios X, a quantificação e o refinamento pelo método de Rietveld, como mostrado mais adiante.

4.3 Caracterização das amostras

4.3.1 Fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. O equipamento utilizado foi o difratômetro para amostras policristalinas modelo X'Pert Pro MPD - raios-X PANalytical gerador 2kW, com radiação do tubo de cobre (Cu), operando a 40 kV e 45 mA. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo de $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ e 0.013° passo. Para a identificação das fases cristalinas presentes foi usado o programa X'Pert, onde a identificação das fases cristalinas presentes ocorreram mediante o uso do catálogo International Centre for Diffraction Data (ICDD) e pelo uso do programa X'Pert high Score Plus. O refinamento das amostras pelo método de Rietveld foram realizados usando a interface do Sistema de Análise de Estrutura Geral (GSAS). As análises de fluorescência de raios-X foram feitas no espectrômetro Rigaku Simultix 14. Foram realizadas 10 análises sucessivas de cada amostra no equipamento.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As análises de MEV foram realizadas na Central Analítica da UFC do Departamento da Física. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o INSPECT 50, equipado possui litografia de feixe de elétrons, que opera em condições de vácuo e realiza mapeamento e análise elementar utilizando espectroscopia de raios-x com dispersão de energia (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

4.3.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e $+12\text{ mm/s}$ (e depois com 4 mm/s) com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . As amostras foram montadas em um suporte de acrílico com um orifício circular de $0,5\text{ cm}$ de diâmetro. Uma máscara de chumbo foi colocada na frente do suporte para colimar o feixe de radiação. Os fótons transmitidos foram detectados por uma câmara de

ionização (detector) operando no modo proporcional enquanto um analisador de multi-canal foi usado para contar e definir o espectro. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa Normos-90. Os deslocamentos isoméricos são medidos com relação a valência do ferro presente.

4.3.4 Magnetometria de amostra vibrante

A fim de determinar as propriedades magnéticas das fases obtidas, foram feitas medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM), de temperatura ambiente e a baixa temperatura (10 K). Aplicando um campo externo de 10 kOe (1T), as medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas do Departamento de Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, campus de Mossoró.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF apresentou complicações na etapa de identificação das suas fases, como também tornou desafiador o processo de seu refinamento pelo método de Rietveld. Isto era esperado devido ao fato de ser um resíduo siderúrgico, ou como considerado, um coproduto siderúrgico, e por não ter uniformidade, ser um material com muitas elementos e impurezas em sua estrutura cristalina não está nas mesmas condições apresentadas dos padrões das microfichas cristalográficas do banco de dados, do programa do X'Pert high Score, utilizados para identificação das fases.

Em sua estrutura não uniformizada, com numerosa quantidade de elementos em sua composição química, os átomos acabam por ficar deslocados ou posicionados de forma aleatória em sua rede cristalina, tornando difícil a identificação e a certificação de que a fase identificada é realmente comparável às apresentadas nas microfichas cristalográficas. Contudo foi possível fazê-lo de maneira a considerar uma aproximação relativamente precisa dos resultados obtidos com a identificação de fases.

Com a identificação das fases pelo DRX, pode-se justificar o magnetismo considerável que a amostra apresenta, por ter sido possível a identificação de uma fase com comportamento magnético, a Fe_3O_4 (magnetita). Com isto foi feita análises de magnetometria de amostra vibrante, para melhor avaliar seu comportamento magnético e estudar a possibilidade de realizar uma separação magnética.

Outras análises e estudos foram realizados para ter uma melhor identificação de seus componentes e caracterização da amostra. Foi realizado então um mapeamento químico por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com sistema EDS, para obter mais informações e avaliar os dados obtidos por raios X. Foi feito também espectroscopia Mössbauer para identificação de valência do ferro das fase magnética e da fase majoritária, para confirmação das fases identificadas por difração de raios X.

5.1 Caracterização da amostra de partida

5.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química elementar do resíduo foi investigada usando a técnica de FRX. Os elementos componentes da amostra possuem dependência do tipo de aço fabricado no processo, podendo ainda apresentar a incorporação de elementos integrantes do refratário que compõe o convertedor.

A Tabela 1 apresenta a composição da amostra da escória utilizada feita por fluorescência de raios X, exibindo o resultado em percentual em massa relativo entre os elementos identificado.

Tabela 1 - Composição química elementar da amostra de partida por fluorescência de raios X

AMOSTRA DE PARTIDA	PERCENTUAL EM MASSA WT (%)
T.Fe (%)	26,85
SiO₂ (%)	16,40
CaO (%)	30,72
Al₂O₃ (%)	1,48
MgO (%)	6,49
P₂O₅ (%)	2,87
MnO (%)	4,77
TiO₂ (%)	1,09
K₂O (%)	0,003
Na₂O (%)	0,156

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os valores obtidos da análise elementar de fluorescência realizada na amostra estão de acordo com o esperado com base na literatura mostrada na revisão bibliográfica deste trabalho. O ferro é o um dos elementos majoritários, pois no processo de fabricação do aço a carga principal utilizada é ferro-gusa no conversor LD e esta sofre parcialmente uma oxidação, ficando na escória.

É importante ressaltar que antes do tratamento com o peróxido de hidrogênio, uma camada de carbono recobria a amostra. O carbono não pôde ser detectado na análise de fluorescência devido a limitação do equipamento utilizado, portanto não pôde ser quantificado. Contudo, o intuito do tratamento com peróxido foi de remover esta camada de carbono para promover maior reação com ácido nas rotas de separação dos óxidos. A reação da escória com

o peróxido de hidrogênio promove uma eficiente remoção desta camada de carbono (VERDADE, 1954).

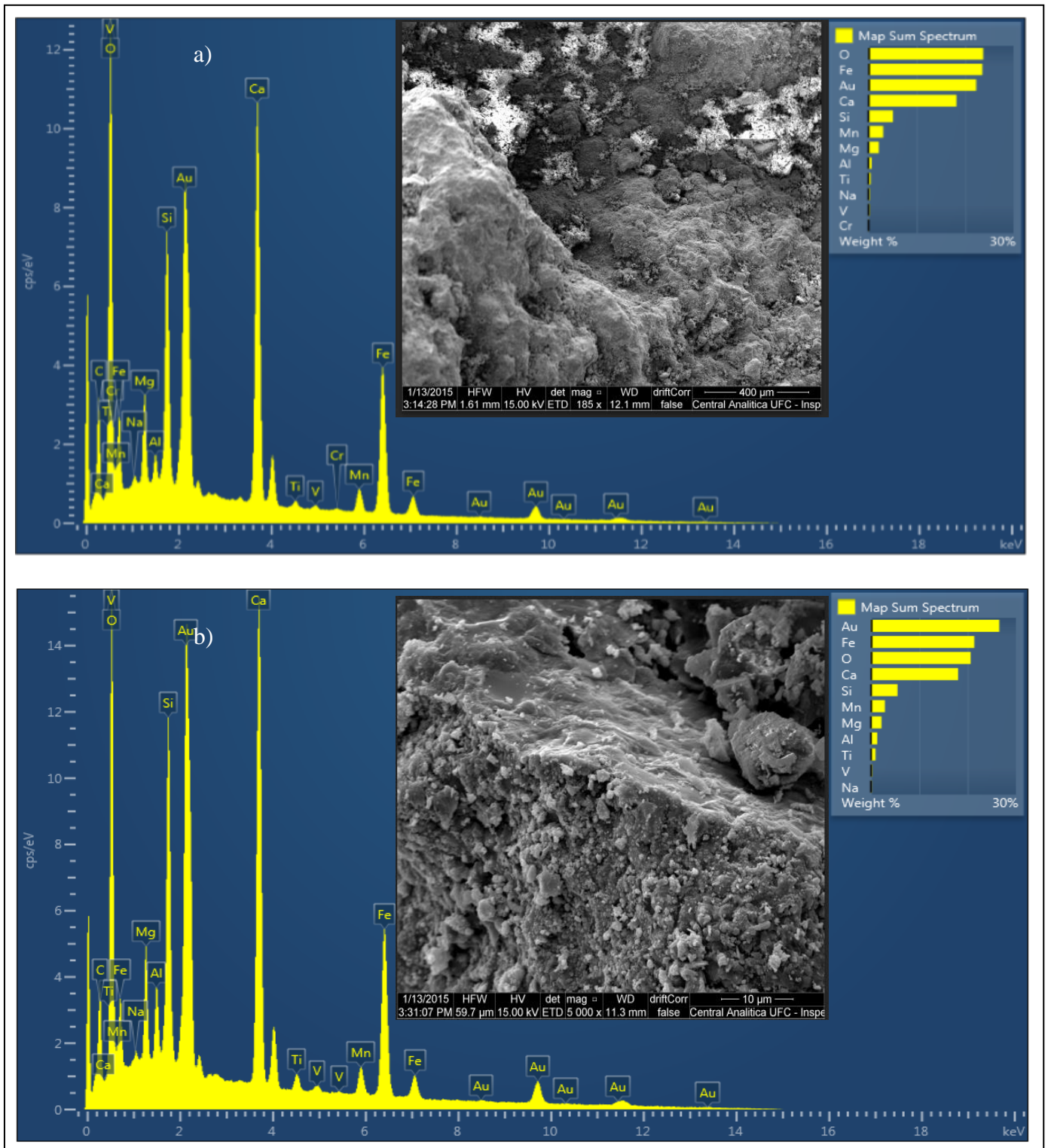
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Foi feita a análise por microscopia eletrônica de varredura da amostra de partida. Do ponto de vista microestrutural observado nas imagens a seguir, a matriz de amostra é formada principalmente de um material rugoso e pode-se evidenciar traços de que o material foi formado a partir de um material fundido e que não foi capaz de formar estruturas cristalinas bem definidas.

O fator observado nas imagens quanto à morfologia da amostra, é que a amostra está bastante aglomerada, não sendo possível identificar estruturas cristalinas. Essa aglomeração é causada principalmente por dois fatores, o primeiro é o fator da amostra ser um coproduto obtido de reações químicas pela fusão de materiais de composição química bastante diferentes. O segundo fator, é de uma das fases ser magnéticas, a magnetita, o que também causa o aglomeração e dificulta as análises por MEV.

Nas imagens apresentadas a seguir temos os resultados obtido do MEV acoplado ao EDS e o mapa obtido em cada região. Foi feito medidas em duas regiões diferentes da amostra, a primeira com uma aumento de 185 vezes e a segunda com aumento de 5000 vezes, a fim de se obter informações morfológicas da amostra com relação a sua composição química por área analisada.

Figura 13 - Identificação de elementos, pós moagem, dos grão não moídos, da escória siderúrgica, por MEV-EDS, a) com um aumento de 185 e b) com aumento de 5000 vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os mapeamentos das regiões com o aumento 185 e de 5000 vezes, pode-se obter informações da presença dos elementos nos dois aumentos para as duas regiões analisadas, onde com esta identificação, pode-se confirmar a identificação feita por fluorescência

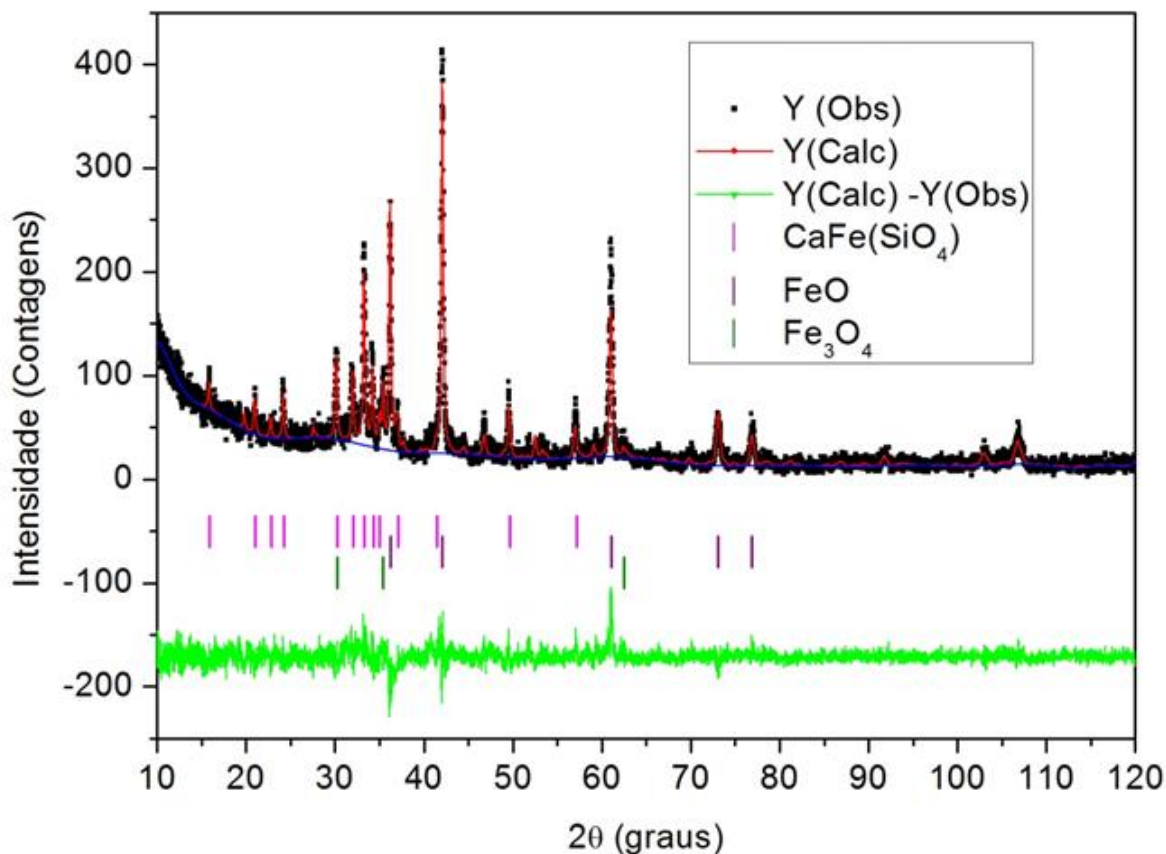
Pode-se observar nas análises que a identificação dos elementos estão de acordo, e que estes correspondem aos elementos que constituem as fases cristalinas identificadas por difração de raios X, como será mostrado mais a frente.

5.1.3 Difração de raios X (DRX) da amostra de partida

A caracterização da amostra de partida e dos produtos obtidos após as etapas de separação de óxidos, foram acompanhadas e caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Foi utilizada a amostra com granulometria de 250 mesh para difração de raios X. A Figura 14 mostra o difratograma da amostra de partida com a identificação e refinamento pelo método de Rietveld, após a moagem e tratamento com peróxido de hidrogênio.

Figura 14 - Difratoograma com o refinamento da amostra de partida.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os padrões de referência utilizados durante o refinamento foram obtidos a partir da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). O resultado do refinamento indicou a presença das fases cristalinas de kirschsteinita (CaFeSiO_4) (ICSD 83824), wustita (FeO) (ICSD 82235) e a fase magnetita (Fe_3O_4) (ICSD 82234).

Os pontos em preto representam a intensidade obtida experimentalmente (Y_{obs}), a linha em vermelho representa a intensidade calculada a partir do refinamento de Rietveld (Y_{calc}) e a linha em verde representa o grau de confiabilidade entre os valores medidos para os calculados ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$).

É conhecido da técnica de difração de raios X, pela identificação de fases feita pelo programa High Score, que a intensidade dos picos exibidos em um difratograma está diretamente relacionado ao percentual das fases presentes. Sendo assim foi verificado que a fase majoritária para a amostra de partida é a kirschsteinita (CaFeSiO_4), a segunda fase em maior quantidade é a wustita (FeO) e a terceira é a magnetita (Fe_3O_4), o que pôde ser confirmado pela quantificação obtida pelo refinamento de Rietveld.

Com relação ao resultado de difração de raios X a fase majoritária consiste de uma fase cristalina cuja composição é corresponde a de um silicato de ferro e cálcio, da série das monticelita, caracterizada como uma kirschsteinita (CaFeSiO_4). Como descrito em MONTERO 2013, esta fase é formada pela substituição parcial do FeO por CaO, devido a abundância de cálcio no sistema. Estes cristais não têm uma estrutura bem definida e é um material cristalino a pouco tempo descoberto em escórias, contendo um alto teor de óxido de ferro (aproximadamente 23% FeO) (MONTERO 2013). A segunda fase em maior quantidade foi a wustita, a sua presença geminar na escória fornece informações que nos mostra que no processo de fabricação do aço houveram condições termodinâmicas favoráveis no conversor

A amostra de partida foi considerada muito heterogênea, com numerosas estruturas cristalinas, apresentando dificuldade no processo de identificação de fases. Quase que inteiramente, a fase que melhor caracterizava os picos era a wustita. Devido a dificuldade de não encontrar no banco de dados uma microficha cristalográfica que classificasse melhor a fase majoritária, foi feito um estudo mais aprofundado e pôde-se refinar os picos da mesma utilizando a microficha cristalográfica da estrutura cristalina da série das Monticelitas (CaMgSiO_4). Com isto foi feita uma adaptação na estrutura molecular desta fase cristalina, alterando o magnésio (Mg) pelo elemento ferro (Fe), para ser feito o refinamento, garantindo que a estrutura cristalina permanecesse a mesma após a modificação, e somente com isto foi possível fazer um bom refinamento da fase majoritária. A consideração desta fase como sendo a majoritária nessa amostra é confirmada também pelo alto teor de ferro indicado pela análise de fluorescência.

Apesar da falta de uniformidade da amostra, ser constituído por uma quantidade numerosa de elementos e não se tratar de uma amostra pura, tornando difícil fazer o ajuste dos parâmetros de refinamento com maior precisão, mesmo assim, as fases cristalinas puderam ser bem identificadas e refinadas em seus limites de confiabilidade.

Tabela 2 - Fatores de confiabilidade do refinamento.

Rwp (%)	R(F ²) (%)	χ^2
24.76	25.41	0.9912

Fonte: Elaborado pelo autor

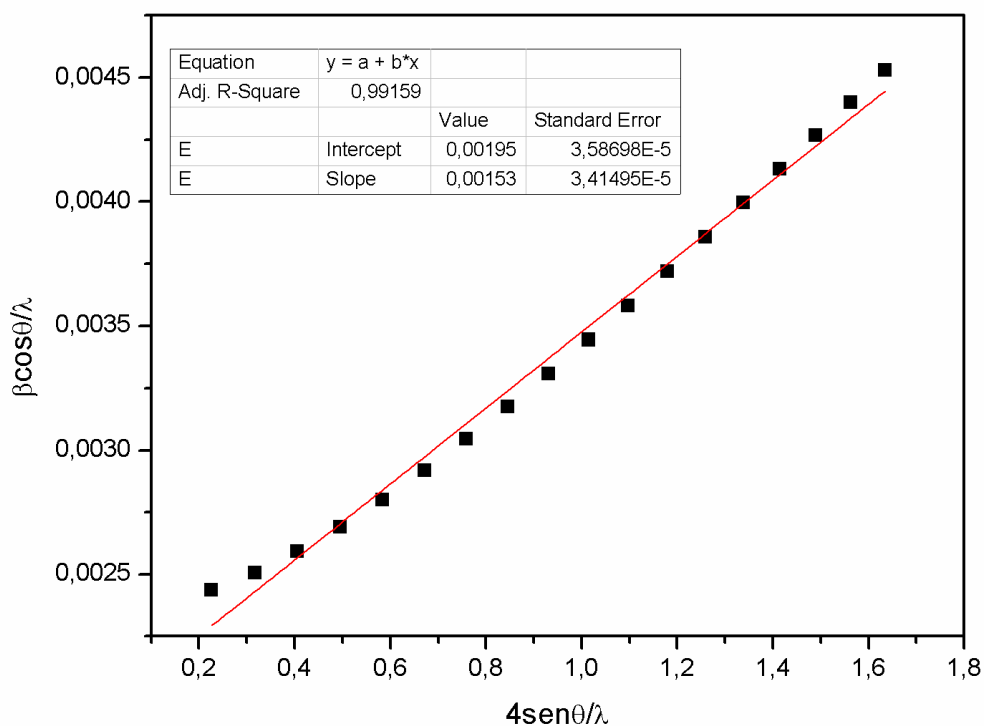
O valor de Rwp (resíduo ponderado) calculado para o refinamento da amostra de 24,76 % reflete a confiabilidade do processo, considerando que esse valor está abaixo do

valor de $R(F^2)$, 25.41%, o qual representa o percentual de ajuste esperado no refinamento. MEDEIROS, 2007 destaca que estatisticamente o valor de R_{wp} é avaliado como o mais significativo entre os fatores de confiabilidade do refinamento de Rietveld, por envolver a função minimizada χ^2 dentro do método dos mínimos quadrados em sua expressão analítica.

Sabendo que a amostra tem uma grande quantidade de elementos presentes a realização do refinamento Rietveld não é algo usual de ser feito neste tipo de amostra para confirmação das fases presentes, contudo foi feito o refinamento para esta amostra e confirmada a presença das fases por outras análises, como por exemplo Mössbauer e pelas análises magnéticas.

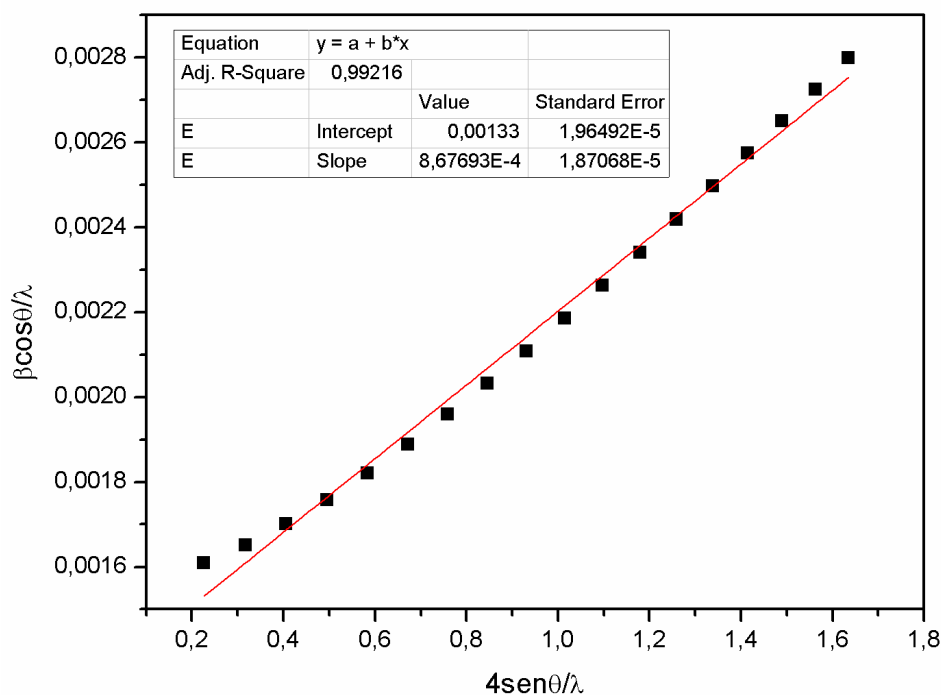
Em situações como a da amostra deste trabalho os fatores de confiabilidade do refinamento, os quais determinam o seu progresso, geralmente não convergem para valores aceitáveis, mas para duas fases presentes nesta amostra foi possível fazer um bom refinamento, confirmado pelos gráficos de Williamson Hall.

Figura 15 - Gráfico de WH para a fase de magnetita, Fe₃O₄:



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 - Gráfico de WH para a fase wustita (FeO)



Fonte: Elaborado pelo autor

Com o comportamento linear e crescente da curva de Williamson Hall, pôde-se tirar informações com relação ao tamanho de cristalito e a microdeformação uma vez que a equação de Williamson Hall considera que o perfil dos picos é influenciado tanto pelo tamanho do cristalito como também pela microdeformação, discriminando a influência de cada uma. A microdeformação representa a variação dos parâmetros de rede de cada fase e na equação é considerada como coeficiente angular da reta (slope). O tamanho de cristalito pode ser calculado pelo inverso do coeficiente linear da reta obtida por regressão linear dos pontos (1/intercept). Pode-se também calcular o tamanho de cristalito por Scherrer, onde este não considera a microdeformação.

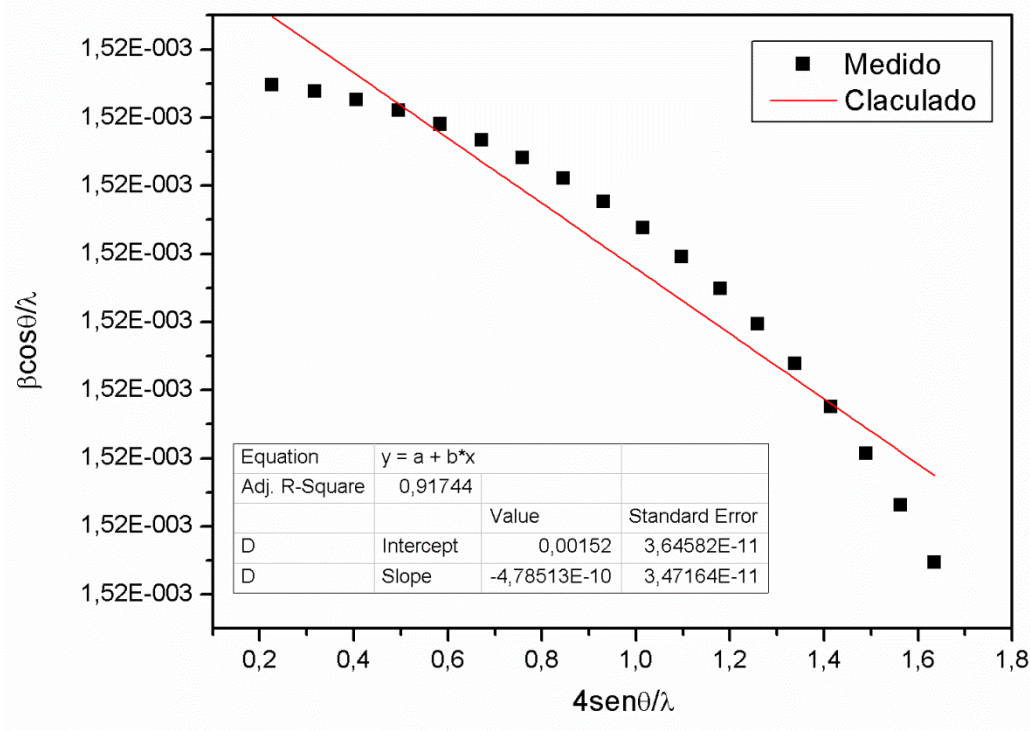
Tabela 3 - Tamanhos de cristalito e microdeformação para as fases de magnetita e wustita

FASE	TAMANHO DE CRISTALITO POR SCHERRER (nm)	TAMANHO DE CRISTALITO POR WILLIAMSON HALL (nm)	MICRODEFORMAÇÃO POR WILLIAMSON HALL (%)
Fe ₃ O ₄	30	51	1,53
FeO	47	75	0,08

Fonte: Elaborado pelo autor

Como se trata do refinamento de uma amostra sem uniformidade e o refinamento é baseado em padrões, as impurezas presentes na amostra e os defeitos que elas geram atuam de forma a provocar alterações no perfil de difração das fases presentes. Devido a mudanças no modo que a amostra interagem com os raios X, por não ter uniformidade, faz com que as informações prévias inseridas para se fazer o ajuste dos parâmetros refináveis, referente a amostras puras, sejam em algum aspecto diferentes das presentes na amostra. Devido a isto não seria correto retirar informação sobre a fase da kirschsteinita CaFeSiO_4 , pelo gráfico obtido por Williamson Hall, nem sobre sua microdeformação e nem sobre seu tamanho de partícula, pois a fase não apresentou comportamento corintiano e sim, em sua maior parte, apresentou comportamento gaussiano com os resultados do refinamento.

Figura 17 - Gráfico de WH para a fase da kirschsteinita (CaFeSiO_4):



Fonte: Elaborado pelo autor

Contudo, foi possível obter informações de estrutura cristalina, quantificação das fases cristalinas presentes e os parâmetros de rede.

Tabela 4 - Parâmetros calculados pelo refinamento Rietveld para a amostra de partida, após o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Fases cristalinas	Sistema Cristalino	Grupo espacial	Massa (%)	Parâmetros de Rede (Å)	
				a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma$
CaFeSiO₄	Cubica	'P b n m'	85,77	4.328000	90
FeO	Trigonal	'R -3 R'	12,29	6.073000	59,92
Fe₃O₄	Cúbica	'F d -3 m Z'	1,931	8.404500	90

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar que o refinamento da amostra de escória foi alcançado, o que poderia ser melhorado pela adição das fases ligadas aos picos que não foram identificados, os quais contribuiriam para o melhoramento do perfil calculado e para a intensidade dos picos já identificados, no caso das fases que apresentarem picos sobrepostos a estas.

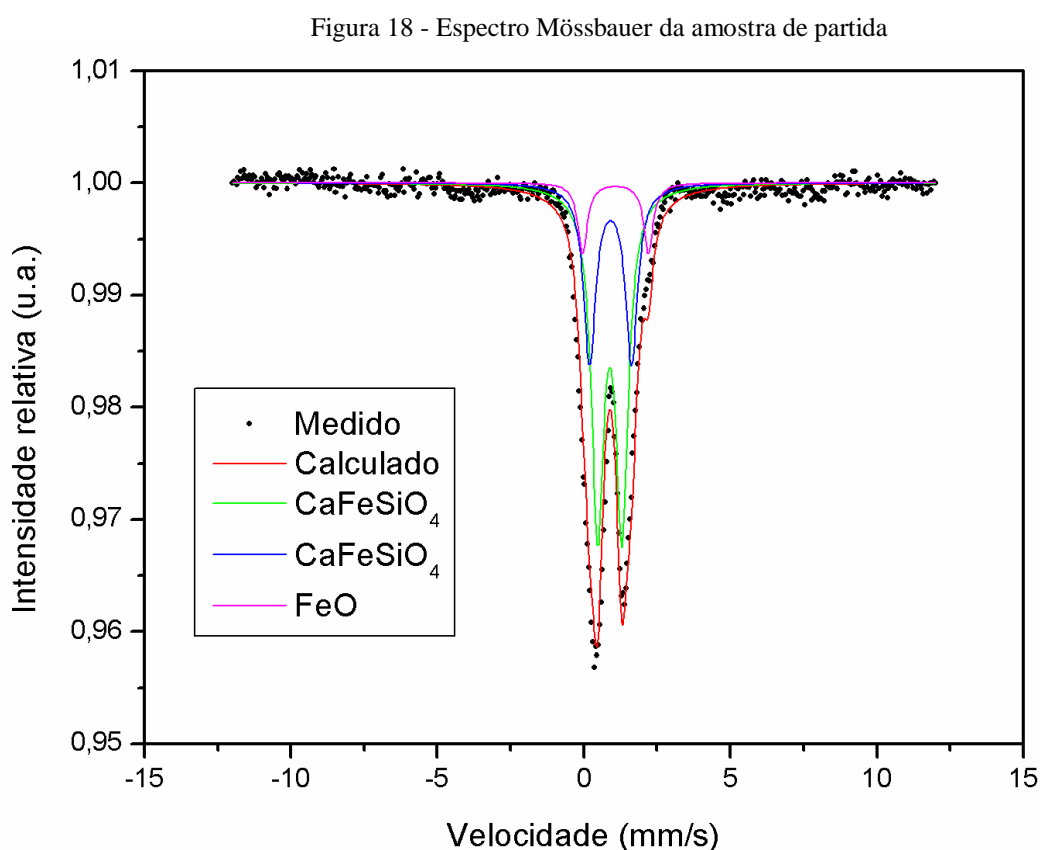
Verificou-se também pela comparação dos resultados de fluorescência e de difração que os elementos de maior percentual em massa identificados pela fluorescência são os que constituem as fases cristalinas da amostra, contudo outros elementos que foram identificados em proporções menores pela fluorescência não são componentes das fases cristalinas. Isto pode ser justificado pelo método de tratamento no qual esta escória foi processada.

No processo de resfriamento lento das escórias as fases cristalinas são mais facilmente formadas, obtendo picos mais definidos, com maior intensidade e permitindo sua melhor identificação por difração de raios X. No processo de resfriamento rápido não há o tempo e as condições necessárias para a formação das fases cristalinas, tornando assim o material amorfo, obtendo assim um perfil do difratograma com picos mais largos, com baixas intensidades e dificultando assim a identificação e caracterização por difração de raios X. Como dito anteriormente, o processo conhecido como BSSF é um processo de resfriamento rápido de escórias siderúrgicas e isto traz modificações nas estruturas cristalinas da amostra, correlacionando assim o fato que os outros elementos identificados pela fluorescência, que

não estão nas fases cristalinas, estejam presentes nas fases amorfas que não puderam ser identificadas por difração de raios X.

5.1.4 Espectroscopia Mössbauer da amostra de partida

Foi realizada uma medida com velocidade de 12 mm/s para possível identificação de átomos de ferro em compostos (óxidos ou ligas) que permitam um ambiente magnético para os átomos de ferro. Como o esperado, pelo resultado obtido por Mössbauer, pode observar a presença de fases que geraram dubletos caracterizando a presença de ferro II na composição da amostra, cujos parâmetros hiperfinos são equivalentes aos encontrados na da fases CaFeSiO_4 e FeO (GREENWOOD, 1971), como mostrado na Figura 18 a seguir:



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir do espectro não foi identificado nenhum ambiente magnético para os átomos de ferro, pois apenas subspectros representados por dubletos foram identificados, com isso não foi possível identificar a presença da magnetita, pelo suposto motivo da

magnetita estar em baixas concentrações. O espectro total foi ajustado usando três subspectros (linhas azul, verde e lilás). As linhas azul e verde apresentam valores de parâmetros compatíveis com os átomos de Fe na estrutura do composto CaFeSiO_4 , enquanto que a linha lilás apresenta valores de parâmetros hiperfinos compatíveis com o ferro na estrutura de FeO.

Os valores encontrados para os parâmetros hiperfinos de cada subspectro são apresentados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5- Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer

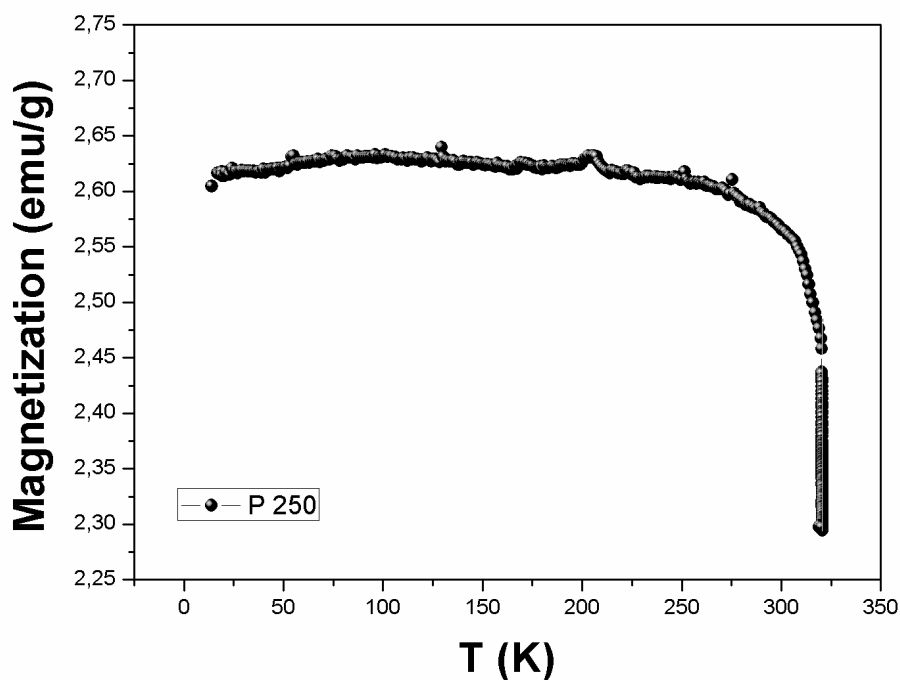
Linha verde – Dubleto	
Largura de linha (Γ)	0,51(1) mm/s
Deslocamento Isomérico (δ)	0,99(2) mm/s
Quadrupolo Elétrico (Δ)	0,84(1) mm/s
Área	60(3) %
Linha lilás – Dubleto	
Largura de linha (Γ)	0,50(2) mm/s
Deslocamento Isomérico (δ)	1,02(1) mm/s
Quadrupolo Elétrico (Δ)	1,44(2) mm/s
Área	31(3) %
Linha azul – Dubleto	
Largura de linha (Γ)	0,38(2) mm/s
Deslocamento Isomérico (δ)	1,18(2) mm/s
Quadrupolo Elétrico (Δ)	2,26(2) mm/s
Área	9(1) %

Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.5 Magnetometria de amostra vibrante (VSM) da amostra de partida

Foram feitas análises magnéticas para avaliar o comportamento magnético da amostra de partida e estudar a possibilidade de se realizar uma separação magnética da mesma para remoção do ferro presente na amostra. Foram feitas análises de *field cooled* (FC), onde a amostra foi resfriada a 10K sob a presença de um campo magnético externo de 10kOe. Posteriormente foram feitas análises de curvas de histerese para verificar a magnetização remanescente.

Figura 19- Curva de magnetização em função da temperatura

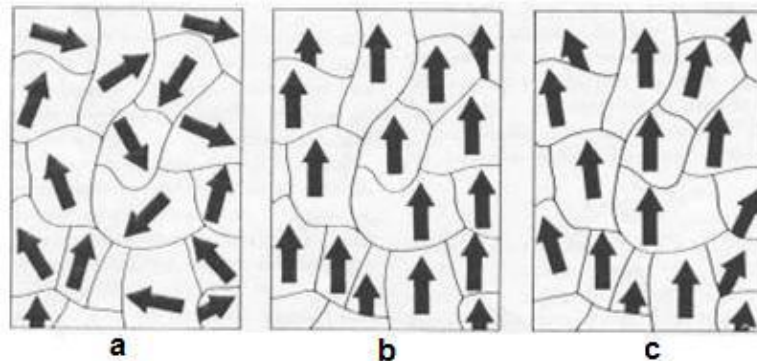


Fonte: Elaborado pelo autor

Pôde-se observar que a magnetização apresentou um valor abaixo de 3 emu/g. Pode-se notar que a partir de aproximadamente 255K o material começou a desmagnetizar.

Materiais magnéticos que tem ferro em sua composição, só apresentam polarização resultante diferente de zero quando submetidos a um campo elétrico externo, como mostrado na Figura 20, o qual acarreta um efeito de reorientação para todos os domínios estabelecendo uma tendência de orientação na mesma direção do campo aplicado (NAHIME, 2007). Mesmo com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios nesses materiais tendem a permanecer na mesma direção, como um efeito memória (NAHIME, 2007). A reversibilidade no direcionamento desses domínios só é possível com a aplicação de um campo elétrico externo invertido.

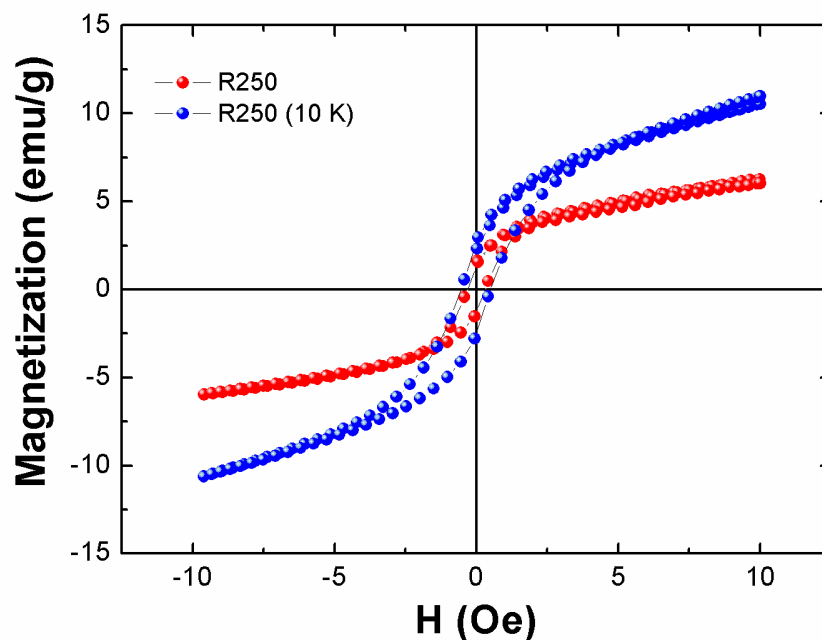
Figura 20 - (a) representação dos domínios orientados aleatoriamente; (b) orientação dos domínios em uma dada direção devido à aplicação de um campo elétrico externo; e (c) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico



Fonte: (NAHIME, 2007).

A mudança no direcionamento dos dipolos polarizados macroscopicamente é explicada por um fenômeno chamado de histerese, que significa “voltar atrás” (DIAS, 2015). A aplicação de um campo magnético no material causa a reorientação de seus dipolos, porém, existe uma relação de atraso entre a retirada desse campo e a despolarização do material. A explicação do fenômeno de histerese e polarização macroscópica pode ser explicado com a utilização de um gráfico representativo denominado de ciclo de histerese. A seguir serão apresentadas as curvas de histerese magnética da amostra de partida, onde a amostra foi submetida a temperatura de 10K e a 25°C:

Figura 21 - Curva de histerese magnética para a amostra de partida



Fonte: Elaborado pelo autor

Na origem do sistema há a ausência de campo e de polarização macroscópica para o material. A partir do segmento de 0 até aproximadamente 7,5emu/g o gráfico indica que a relação de linearidade entre campo e polarização deixa de existir e o material passa a apresentar uma rápida reorientação de seus domínios entre os seguimentos de 7,5 a 10emu/g, com os dipolos se alinhando na direção do campo elétrico atingindo uma saturação com todos os dipolos já alinhados na direção do campo. Nesse seguimento pode-se dizer que o material atingiu uma polarização de saturação.

Com a diminuição do campo elétrico o material apresenta uma alteração no valor da polarização medida em comparação com a polarização espontânea, fato que se deve à tendência de alguns dipolos de retornarem as suas posições iniciais. Quando a aplicação do campo elétrico sobre o material é anulada, este ainda continua exibindo um valor de polarização chamado de polarização remanescente, este fato é o que caracteriza a histerese como um atraso entre o campo elétrico aplicado e a polarização do material.

Quando se anulou a polarização remanescente, empregou-se um campo magnético externo com orientação contrária a anterior. Isto provocou uma nova reorientação no direcionamento de alguns dipolos, inicialmente levando a uma anulação completa da polarização do gráfico, onde este campo elétrico inverso recebe o nome de campo coercitivo ou coercivo.

Quando a aplicação do campo coercitivo prosseguiu e atingiu valores suficientes para que a relação entre campo e polarização chegue a aproximadamente -10emu/g, notou-se uma reorientação completa dos dipolos restantes atingindo novamente uma polarização de saturação, só que agora no sentido negativo. O processo que nos conduziu a até esse ponto se repetiu para o segmento contrário voltando à situação de polarização positiva, fechando o ciclo.

Com isto foi possível observar que em baixa temperatura, ocorre um acréscimo na coercividade, havendo um aumento na intensidade do campo magnético inicialmente para se atingir a saturação, quando comparadas com as medidas a temperatura ambiente. Observa-se também, um decréscimo na magnetização da amostra, quando compara-se a medida em temperatura ambiente e a baixa temperatura. Este resultado é explicado pela presença da fase magnética presente ser a magnetita. Com a presença da magnetita, que é um óxido magneticamente duro (DIAS, 2015), a magnetização de saturação decresce e a coercividade aumenta.

Devido a amostra possuir uma fase magnética em baixa concentração, magnetita, constato pela difração e refinamento de raios X, a histerese apresentou o comportamento magnético representativo desta fase.

5.2 Caracterização após rota de separação de óxidos

O objetivo principal deste trabalho foi de realizar a separação dos óxidos de ferro e óxidos brancos de uma escória de conversor LD-BSSF. Então neste contexto foi elaborado uma rota para a separação dos óxidos, usando três concentrações diferentes de ácido clorídrico, 0,5M, 1M e 2M, para cada teste desta rota.

A reação com ácido clorídrico com a escória se dá por um processo de lixiviação, onde a fase que sofre primeiro o ataque ácido é a fase principal do material de partida, a fase kirschsteinita (CaFeSiO_4) da escória, uma vez sabendo que a wustita (FeO) e a magnetita (Fe_3O_4) são óxidos mais resistentes ao ataque ácido (RENZI, 2013). Inicialmente houve a dissociação dos íons da fase de kirschsteinita (CaFeSiO_4) e posteriormente foram separados os óxidos de ferro remanescentes para a caracterização com FRX e DRX. Em seguida foi feita a precipitação dos íons dissociados com o hidróxido de amônio e posteriormente calcinados e caracterizados por FRX e DRX.

5.2.1 Fluorescência de raios X

A Tabela 6 a seguir apresentam a composição química elementar com o percentual em massa relativo aos produtos obtidos após as reações de obtenção dos óxidos de ferro e óxidos brancos em diferentes concentrações de HCl.

Tabela 6 - Composição química elementar por fluorescência de raios X dos óxidos de ferro e óxidos brancos obtidos nas rota de separação dos óxidos com as concentrações 0,5M, 1M e de 2M de HCl.

	Amostra	T. Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
	Concentração de HCl	26.85	16.40	30.72	1.48	6.49	2.87	4.77	1.09	0.003	0.156
Porção com alto teor de ferro	0.5	33.98	13.62	14.73	1.82	6.24	3.50	5.47	1.67	<LD	0.085
	1.0	35.71	13.41	15.99	1.71	7.06	2.67	5.85	1.74	<LD	0.099
	2.0	37.59	13.43	8.93	1.67	6.82	1.55	5.98	1.95	<LD	0.069
Porção com baixo teor de ferro	0.5	14.21	10.96	28.08	0.92	4.27	2.65	3.19	0.37	<LD	0.123
	1.0	6.50	17.62	32.73	0.58	3.52	2.46	2.07	<LD	0.050	0.155
	2.0	16.13	11.72	31.35	1.06	4.90	2.90	3.66	0.42	0.135	0.155

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode observar, pela análise elementar de fluorescência de raios X dos óxidos de ferro e óxidos brancos obtidos, que a rota de separação foi eficiente. Quando comparamos os valores dos percentuais em massa dos elementos que constituíam as amostras, verifica-se que os produtos das reações, após a rota de separação, a porção dos óxidos de ferro ficou com uma maior porcentagem de ferro e menor porcentagem de cálcio, silício e em contrapartida, a porção dos óxidos brancos ficou com maior concentração de cálcio, silício e menor concentração de ferro, e isto sendo válido até para as diferentes concentrações de ácido clorídrico utilizadas.

Pode-se evidenciar também que com o aumento da concentração de HCl o percentual em massa do ferro sofre um decaimento, e dos demais elementos ocorre um aumento em relação à concentração total. Isto comprova que a medida que se aumenta a concentração de ácido clorídrico, as fases contendo ferro da amostra remanescente (precipitado), sofre um maior ataque com o aumento da concentração.

Verificou-se que a concentração de 1M foi o melhor resultado para a separação dos óxidos, pois nesta obteve-se uma taxa alta de ferro e baixa para o cálcio e silício, para o concentrado de ferro. Sabendo que as fases principais da amostra de partida são CaFeSiO₄, FeO e Fe₃O₄ pode-se verificar que nesta concentração (HCl 1M) a fase que sofreu maior ataque foi a majoritária, CaFeSiO₄, uma vez que compostos de silicatos têm maior facilidade de sofrer ataque ácido e sabendo também que o FeO e Fe₃O₄ têm maior estabilidade ao ataque ácido (RENZI, 2013).

Com resultados de fluorescência pôde-se fazer o balanço de massa aproximado entre o percentual de elemento ferro presente nas amostras de práticas e nas porções obtidas:

Amostra de partida: 10g

Tabela 7 - Balanço de massa para o elemento ferro nas porções obtidas

Porção ferro HCl 0,5M= 6,7g

Porção ferro HCl 1M= 7,2g

Porção ferro HCl 2M= 6,7g

Porção Branco 0,5M = 2,4g

Porção Branco 1M = 1,6g

Porção Branco 2M = 3,2g

ATAQUE ÁCIDO	Percentual de Ferro (%)
Porção Ferro HCl 0,5M	84,79
Porção Ferro HCl 1M	95,75
Porção Ferro HCl 2M	72,80
Porção Branco HCl 0,5M	12,51
Porção Branco HCl 1M	2,54
Porção Branco HCl 2M	19,22

Fonte: Elaborado pelo autor

Este balanço foi feito para avaliar o rendimento de ferro nas porções obtidas, pôde-se obter um rendimento de 95,75% ferro para a reação com 1M de ácido clorídrico e notou-se que com o aumento da acidez diminuiu este rendimento. Para a porções dos brancos foi verificado uma perda relativamente considerável de amostra no processo durante a manejo experimental das amostras. Isto ocorreu devido a amostra antes de ser calcinada estar em uma forma pastosa/líquida, com relação aos sais precipitados, e quando colocados para calcinar houveram perdas na transferência das amostras para o cadinho. A logística deste processo deve ser estudada para ser melhorada.

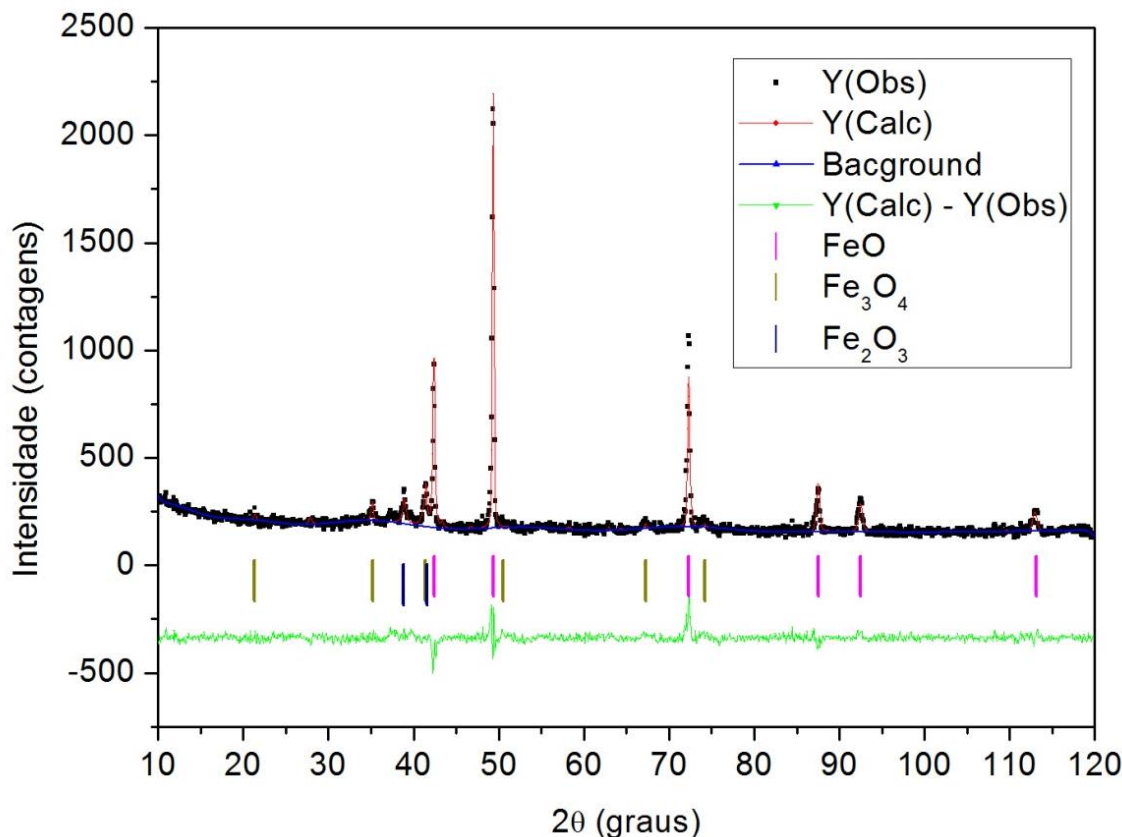
De maneira geral foi possível verificar que a rota de separação para os óxidos mostrou-se eficiente para o objeto proposto para este trabalho.

5.2.2 Difração de raios X (DRX) das porções de ferro obtidas

Mediante a dificuldade de se identificar e refinar as fases presentes nos produtos obtidos após a rota de separação dos óxidos, com as três concentrações diferentes de ácido clorídrico. Destes foram feitos a difração de raios X para identificação de fases e também o refinamento pelo método de Rietveld do produto que melhor atendeu a proposta da rota de separação, que no caso foi a rota de separação que ocorreu com HCl 1M. A seguir, na Figura

22, serão mostrados os resultados de DRX para as porções de óxidos de ferro e para o óxidos brancos obtidos desta reação.

Figura 22 - Difratoograma com o refinamento da amostra remanescente (precipitado) obtida para reação de 1M.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os padrões de referência utilizados durante o refinamento foram obtidos a partir da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). O resultado do refinamento indicou a presença das fases cristalinas de wustita (FeO) (ICSD 82235), magnetita (Fe_3O_4) (ICSD 82234) e a fase hematita (Fe_2O_3) (ICSD 60684).

Os pontos em preto representam a intensidade obtida experimentalmente (Y_{obs}), a linha em vermelho representa a intensidade calculada a partir do refinamento de Rietveld (Y_{calc}) e a linha em verde representa a diferença entre essas duas intensidades ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$). Entre os ângulos de 40° e 50° percebe-se uma elevação na linha do *background* da medida, o que está relacionado à presença de fase amorfa.

A identificação de fases da amostra, da porção do concentrado de óxidos de ferro, demonstra que as fases identificadas não apresentam outros elementos além de oxigênio e ferro, mostrando que a rota de separação, para a concentração de HCl 1M, foi uma reação eficiente para separação dos óxidos. Os resultados de DRX mostra que os elementos em maior

percentual em massa quantificado por FRX são os mesmos observados na fases identificadas por DRX, da porção de óxido de ferro.

Tomando agora os resultados obtidos da análise de difração de raios X, foi verificado que a fase majoritária para amostra do concentrado de óxido de ferro é a wustita (FeO), a segunda fase é a hematita (Fe₂O₃) e a terceira é a magnetita (Fe₃O₄), o que pôde ser confirmado pela quantificação obtida pelo refinamento de Rietveld.

A amostra do concentrado de ferro foi considerada mais uniforme do que a amostra de partida. As fases cristalinas puderam ser melhor identificadas e refinadas em seus limites de confiabilidade.

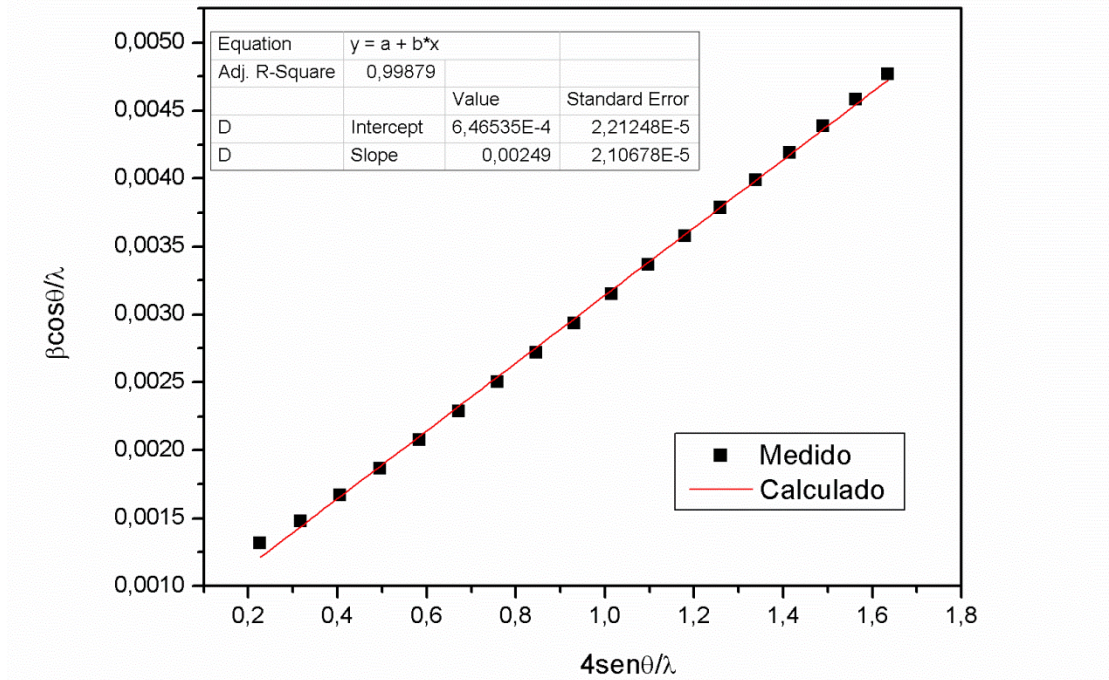
Tabela 8 - Fatores de Confiabilidade do refinamento do concentrado de óxido de ferro (precipitado)

Rwp (%)	R(F ²) (%)	χ^2
7,87	24,14	1,246

Fonte: Elaborado pelo autor

O valor de Rwp (resíduo ponderado) calculado para o refinamento da amostra foi de 7,87 %, o que mostra a confiabilidade do processo, considerando que esse valor é esperado que dê próximo de 10% e esteja abaixo do valor de R(F²). Também esperava-se que o valor de χ^2 seja próximo de 1, representa o percentual de ajuste esperado no refinamento. Na Figura 23 é mostrado o gráfico de Williamson Hall para a fase da wustita (FeO).

Figura 23 - Gráfico de Williamson Hall para a fase de FeO do concentrado de óxido ferro (precipitado de ferro)



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o FeO pôde-se obter um resultado satisfatório por Williamson Hall, tendo uma curva com o comportamento linear crescente, verificando um comportamento lorentziano para esta fase. Com isto pôde-se tirar informações com relação ao tamanho de cristalito e a microdeformação. Pode-se também calcular o tamanho de cristalito por Scherrer.

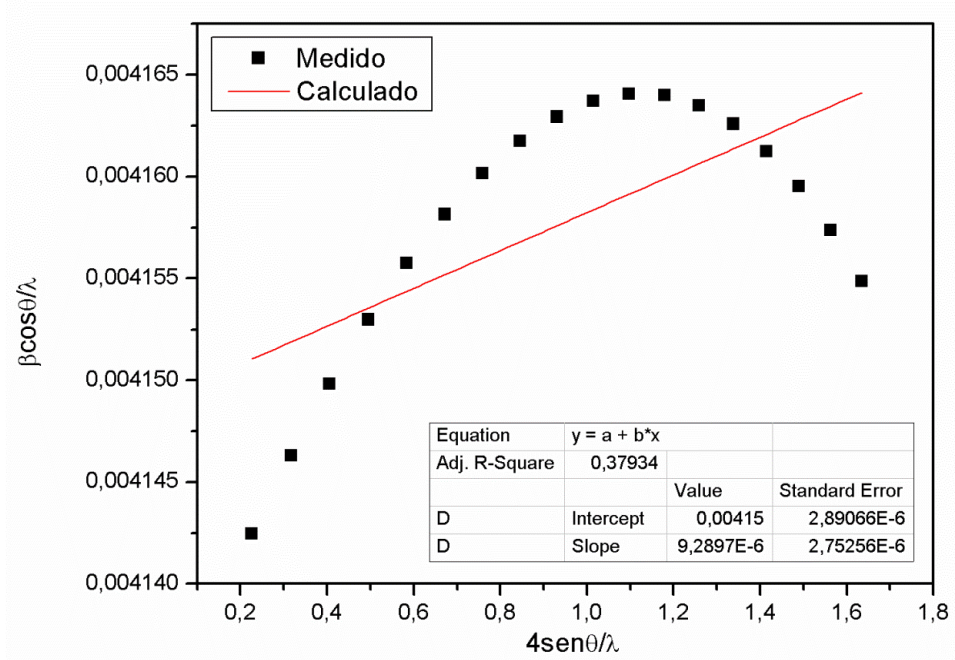
Tabela 9 - Tamanhos de cristalitos por Scherrer e Williamson Hall da amostra de concentrado de óxidos (precipitado) de ferro.

FASE	TAMANHO DE CRISTALITO POR SCHERRER (nm)	TAMANHO DE CRISTALITO POR WILLIAMSON HALL (nm)	MICRODEFORMAÇÃO POR WILLIAMSON HALL (%)
FeO	38	15	0,00249

Fonte: Elaborada pela autor

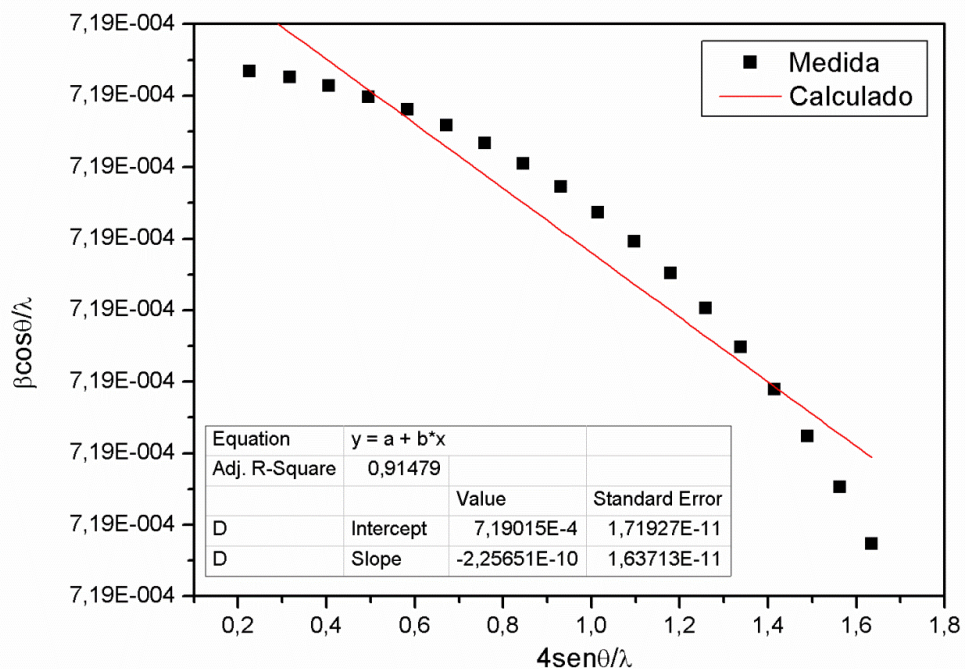
Contudo, para as outras fases não pôde-se obter muitas informações do tamanho de cristalito e microdeformação por Williamson Hall, justificado pelos gráficos obtidos a seguir.

Figura 24 - Gráfico de Williamson Hall para a fase de Fe_3O_4 do concentrado de óxido de ferro (precipitado de ferro)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 - Gráfico de Williamson Hall para a fase de Fe_2O_3 do concentrado de óxido de ferro (precipitado)



Fonte: Elaborado pelo autor

No caso dos gráficos obtidos por Williamson Hall para as fases Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , não se pôde ter informações válidas sobre sua microdeformação e nem sobre seu tamanho de partícula, pois a fase não apresentou comportamento lorentziano e sim, em sua maior parte, apresentou comportamento gaussiano com os resultados do refinamento. Contudo, foi

possível obter informações de estrutura cristalina, quantificação das fases cristalinas presentes e obter informações dos parâmetros de rede, tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros calculados pelo refinamento Rietveld para a amostra do concentrado de óxidos de ferro (precipitado), após o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Fases cristalinas	Sistema Cristalino	Grupo espacial	Massa (%)	Parâmetros de Rede (Å)			
				a = b = c		$\alpha = \beta = \gamma$	
FeO	Cúbica	'P b n m'	73,0	4,2937		90	
Fe ₃ O ₄	Cúbica	'R -3 R'	2,84	8,4143		90	
Fases cristalinas	Sistema Cristalino	Grupo espacial	Massa (%)	Parâmetros de Rede (Å)			
				a = b	c	$\alpha = \beta$	γ
Fe ₂ O ₃	Hexagonal	'F d -3 m Z'	24,15	5,0264	13,4224	90	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

O estudo realizado neste trabalho foi de grande valia, pois foi criada uma rota simples de separação/obtenção de óxidos a partir de uma escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF. Nesta rota foi possível obter óxidos de ferro que podem vir a servir como agente refrigerante para altos fornos e foi possível também obter óxidos brancos que podem vir a servir como insumo para indústria cimenteira.

As caracterizações realizadas, desde o material de partida até os produtos obtidos, foram um grande desafio para esta pesquisa. Diante do trabalho de se caracterizar um resíduo siderúrgico, sem muitas informações prévias de sua produção devido aos sigilos industriais, foi possível ter muitas caracterizações válidas diante aos outros trabalhos já publicados sobre resíduos siderúrgicos.

De maneira geral pode-se dizer que para as análises de FRX e DRX houve uma preocupação maior nas discussões e caracterização das amostras, pois foi possível fazer um acompanhamento mais rápido e mais próximo de cada etapa de reação por essas técnicas. Contudo, tudo que foi identificado por FRX e DRX foram confirmadas pelas outras caracterizações.

Foi possível descobrir o comportamento paramagnético, a presença do Fe^{2+} , confirmar e quantificar os elementos e fases presentes na amostra de partida, por espectrometria Mössbauer, pelas análises magnéticas, por MEV, por FRX e por DRX, dando maior confiabilidade aos resultados obtidos. Foi mostrado que teve um rendimento de recuperação de ferro de 95,75% calculado pelo precipitado remanescente. Foi possível fazer um refinamento muito bom dos principais picos característicos das fases cristalinas das amostras, uma vez que as amostras tem alto grau desordem, anisotropia e não apresentam uniformidade.

Por fim pode-se dizer que este estudo pode vir a servir como instrumento para pesquisas em escala industrial e laboratorial, promovendo avanços tecnológicos e maior sustentabilidade às indústrias para o reaproveitamento dos resíduos gerados na produção do aço.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS - ABM, L.C.P. **Panorama da Gestão de resíduos – Evolução e tendências.** Workshop de gerenciamento de resíduos sólidos no setor minero-metalúrgico, 2004. Disponível em: http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama_da_Gestão_Resíduos.pps. Acesso em: 07 de setembro de 2015.

ARAÚJO, Luiz Antonio. **Manual de siderurgia – produção.** São Paulo, Editora Arte & Ciência, v.1, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS - ABM. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico.** Brasília, 2008.

BARBOSA, Marina Renó. Dissertação de mestrado. **Caracterização geoambiental da escória de aciaria de cinco estados brasileiros.** Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da UFOP. Ouro Preto. Julho de 2013

BRANCO, Verônica Teixeira Franco Castelo, *et al.* **O Efeito da Heterogeneidade do Agregado de Escória de Aciaria nas Propriedades de Misturas Asfálticas.** XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes realizado pela Associação Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes – ANPET. Florianópolis, 2004.

CELESTE, Amanda. **Cerâmicos cristalinos a base de silicatos.** 2014. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/48127/> Acesso em: 02/02/2017

CHESNER, Warren; STEIN, C.W.; COLLINS, R.J.; VAN HELDEN, L. **Waste and recycled materials in the transportation industry. NCHRP 4-21 – Information Database, version 1.0.8.** American Association of State Highway and Transportation Officials. Em CD-ROM, 1998.

DIAS, Diego Felix. **Síntese e caracterizações de nanopartículas de FeCo/(Fe,Co)₃O₄ com acoplamentos magnéticos sintetizadas pelo método sol-gel proteico.** Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015

DINIZ, Dayse Horta. **A influência dos finos de escória de aciaria como estabilizante de solos para uso em pavimentos.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, 2009.

ENERGY, 2015. **Energy-conserving & environmental protection.** Baosteel Engineering & Technology Company Limited. Disponível em: http://bsee.baosteel.com/english/tech5_6.htm. Acesso em: 04/09/2015

FERNANDES, Daniel Pinto. **Estudo de estabilização química, geomecânica e ambiental das escórias de aciaria LD para fins de aplicação como material de lastro ferroviário em vias sinalizadas.** NUGEO, Área de concentração: Geotecnia de pavimentos – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010. (Dissertação de Mestrado).

GIESELER, Jan. **Use of Steel Works Slag in Europe**. Waste Management, Volume 16, nos 1-3, páginas 59-63. Publicado por Elsevier Science Ltd. Grã Bretanha, 1996.

GEYER, Rejane Maria Turbino. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001. (Tese de Doutorado).

GONÇALVES, Wanderlei Miguel. **Adequação do Processo de Fabricação de Aço LD, Utilizando Ferro-Gusa Líquido Com Baixo Teor De Silício**. UFMG. 87p. Belo Horizonte. 2005. (Dissertação de Mestrado).

GREENWOOD, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**. Chapman and Hall. London (1971).

GUANGQIANG, Li; HONGWEI, Ni. **Recent progress of hot stage processing for steelmaking slags in china considering stability and heat recovery**. Secondary International Slag Valorisation Symposium – The transition to sustainable Materials Management, 2011.

GUMIERE, Adriana Guerra. **Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escórias de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos**. UFRGS. Porto Alegre, 2002. (Tese de Doutorado).

INSTITUTO AÇO BRASIL. **IABR Estatísticas**. Disponível em: <www.acobrasil.org.br/estatisticas.asp>. Acesso em: 28 de agosto 2016.

KUDRIN, Alexei. **Steelmaking**. Páginas 359, Moscow, 1985.

MCNALLY, Ronald Jonash; PATEL, Hitendra. **BAOSTEEL - Steel Waste into Revenue Streams**. Innovation Excellence. Disponível em:<http://www.innovationexcellence.com/blog/2012/11/08/baosteel-steel-waste-into-revenue-streams>. Acesso em: 04/09/2015: November 8, 2012.

MEDEIROS, Angela Maria de Lemos.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel proteico**. 2007, 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 2007.

MOTZ, Hans. **Production and Use of Air-Cooled Blast Furnace Slag and Steel Slags – Germany**.

MURPHY, Joseph. **Enhancement of the Cementitious Properties of Steelmaking Slags**. Canadian Metallurgical Quarterly, Volume 36: n° 5, páginas 315-331. Publicado por Elsevier Science Ltd. Grã Bretanha, 1997.

NAHIME, Bacus. **Síntese e Caracterização Estrutural de Filmes Finos Bi₄Ti₃O₁₂**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química. Universidade Estadual de São Paulo, p. 53, 2007. Disponível em: <<http://www.dfq.fies.unesp.br/pos/teses/disser-51.pdf> > Acesso em: 27 de agosto de 2016.

NASCIMENTO, Luis Felipe Machado. **Estratégias ambientais em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul**. Tecno-Lógica, Santa Cruz do Sul, v. 8, n. 2, p. 29-42, 2004.

OLIVEIRA, Luiz Claudio Pinto. **Panorama da Gestão de resíduos – Evolução e tendências**, em: workshop de gerenciamento de resíduos sólidos no setor minero-metalúrgico, 2004. Disponível em: http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama_da_Gestão_Resíduos.pps. Acesso em: 27 de agosto de 2016

PEDROSA, Rogério Antônio Alves. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do uso de agregados de escória de aciaria em concreto betuminoso usinado a quente**. NUGEO, Área de concentração: Geotecnia - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010. (Dissertação de Mestrado).

PRADO, Renato de Mello; FERNANDES, Francisco Manoel. **Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil: estudo na cultura da cana-de-açúcar**. Jaboticabal, Funep, 2001.

RENZI, Martina; MONTERO, Ignacio. **Estudio analítico de las escorias de hierroprocedentes de la catedral de Santa María**. Capítulo 6.5. Escórias Catedral Santa Maria. 2013

RIZZO, Marcos da Silveira. **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos convertedores a oxigênio**. Associação Brasileira de Metalurgia e materiais. 118p. São Paulo, 2006.

ROHDE, Luciana. **Escória de aciaria elétrica em camadas granulares de pavimentos – estudo laboratorial**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2002.

ROSSINO, Luciana Sgarbi. **Fabricação de aços**. Apostila materiais 2. 2009 Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAkwwgAH/apostila-materiais-2?part=3>. Acesso em: 20 de agosto de 2016 .

SCHMITZ, Andy. **Principles of General Chemistry**. Solids, v. 1, capítulo 12. 2005. Disponível em: <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s16-solids.html>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2016

SILVA, Fabrício Gehrke. **Estudo da recuperação de metais presentes na escória de aço inox fina por beneficiamento magnético**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.- PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SILVEIRA, Nocy Oliveira. **Acerita® - Escória de Aciaria LD com Redução de Expansão**. Revista ABM, vol. I, nº1, p 1-5. São Paulo, 2004.

THOMAZ, Eduardo Christo Silveira. **Escória de alto forno**. Parte 1 – Fabricação. 2010. Disponível em: http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/escoria_fabricacao.pdf. Acesso em: 26 de agosto de 2016.

VERDADE, Francisco da Costa. **Ação da água oxigenada sobre matéria orgânica no solo.** Boletim técnico de divisão e experimentação e pesquisa. Campinas, outubro de 1954. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/brag/v13nunico/24.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2016.

VILELA, Antônio Cezar Faria. **Stainless and Carbon Steel Slag Recycling: Characterization and Forms of Reuse.** Second Japan-Brazil Symposium On Dust Processing – Energy Environment in Metallurgical Industries, Outubro. Universidade de Tohoku e Senoai - Japan e Universidade de São Paulo – Brasil, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392006000100009. Acesso em: 20 de agosto de 2016.

WANG, Hoi Ying; CHEN, Kuang Yu. **A study of the engineering properties of CLSM with a new type of slag.** Construction and Building Materials. Contents lists available at ScienceDirect 2015.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Baosteel: Steelmaking slag treatment saves space, dust emissions and energy.** Publicado em: Maio de 2010. Disponível em: <http://www.worldsteel.org/steel-by-topic/sustainable-steel/company-case-studies/slag-treatment-baosteel.html>. Acesso em: 20 de agosto de 2016.

ZETTERMANN, Leila Ferreira. **Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço.** Porto Alegre, 2001. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

ANEXO A – TESTES EXPERIMENTAIS

Como descrito no procedimento experimental foram realizados outros testes com a mesma rota de separação de óxidos descrita na seção 3 utilizando outros solventes para a separação dos óxidos:

1° - Foi realizada a rota de separação dos óxidos com o ácido sulfúrico 85% como solvente, e obteve-se os seguintes resultados de fluorescência

Óxidos de Ferro (ROTA POR H₂SO₄ 85%)

Fe mass% 70.177
 Ca mass% 9.8896
 Si mass% 8.2164
 Mn mass% 7.5884
 P mass% 1.2055
 Ti mass% 1.2021
 Al mass% 0.6443
 V mass% 0.5767
 Cr mass% 0.3505
 Sr mass% 0.0795
 Nb mass% 0.0713

OBS: A rota utilizando H₂SO₄ 85% não se mostrou viável pela utilização de um ácido muito forte e de alto custo, como também pela dificuldade da remoção do enxofre no processo de calcinação dos óxidos brancos.

Óxidos brancos (ROTA POR H₂SO₄ 85%)

Ca mass% 70.154
 S mass% 26.926
 Fe mass% 1.3626
 Si mass% 0.8388
 P mass% 0.2453
 Cd mass% 0.1984
 Al mass% 0.1663
 Sr mass% 0.0646
 Tc mass% 0.0441

2° - Foi feito também com a mesma rota de separação descrito na seção 3 um teste utilizando como solvente uma solução de hidróxido de sódio 1M com ácido acético 1M (50/50).

Óxidos de Ferro (ROTA POR NaOH 1M)

Fe mass% 52.825
Ca mass% 23.913
Mn mass% 9.3032
Si mass% 8.0979
P mass% 1.6405
Ti mass% 1.3069
Al mass% 1.0454
V mass% 0.8726
Rh mass% 0.3848
Cr mass% 0.3136
Ag mass% 0.1918
Nb mass% 0.0530
K mass% 0.0525

OBS: A rota utilizando NaOH 1M com ácido acético 1M não se mostrou viável pois a mesma não se mostrou eficiente no processo de separação, não alterando significativamente os valores de Ca e Fe.

Óxidos brancos (ROTA POR NaOH 1M)

Ca mass% 47.270
Fe mass% 20.171
Si mass% 17.440
Mn mass% 8.9302
Mg mass% 4.8281
P mass% 1.0775
Cl mass% 0.1605
K mass% 0.1230