



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

EDILAN SILVA LIMA

TRATAMENTO QUÍMICO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA E UTILIZAÇÃO
NA SÍNTESE DE FERRITA DE ZINCO ($ZnFe_2O_4$)

FORTALEZA

2014

EDILAN SILVA LIMA

**TRATAMENTO QUÍMICO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA E UTILIZAÇÃO
NA SÍNTESE DE FERRITA DE ZINCO ($ZnFe_2O_4$)**

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: Propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

L697t Lima, Edilan Silva.

Tratamento químico da poeira de aciaria elétrica e utilização na síntese de Ferrita de Zinco (Zn Fe₂O₄) / Edilan Silva Lima. – 2014.

95 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

1. Ciência dos materiais. 2. Resíduos industriais - Reaproveitamento. I. Título.



Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EDILAN SILVA LIMA

Tratamento químico da poeira de aciaria elétrica e utilização na síntese de Ferrita de Zinco

A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores José Marcos Sasaki, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Jeferson Leandro Klug, da Universidade Federal do Ceará e Antônio Cezar Faria Vilela, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, considera o candidato:

APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 24 de janeiro de 2014.



Prof. José Marcos Sasaki
Presidente e Orientador



Prof. Jeferson Leandro Klug
Membro



Prof. Antônio Cezar Faria Vilela
Membro

A Deus.

*Meus pais, Francisco Edvaldo C. Lima e
Regina Vitória L. da Silva*

*Meus irmãos Bruno S. Lima, Williams S. Lima
e Emillim da S. Lima*

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de força, sabedoria e inspiração... os dados ainda estão rolando!

A meus pais, Francisco Edvaldo C. Lima e Regina Vitória L. da Silva, pelo amor, orientação e, principalmente, pelo exemplo, o saber é um bem imaterial que sempre deve ser cultivado e compartilhado.

A meu Orientador, Professor Dr. José Marcos Sasaki, por acreditar que esse trabalho seria possível e ter me dado o apoio logístico para a sua realização. Por sempre estar aberto ao diálogo e me proporcionar a liberdade para aprender com a experiência que somente os erros e acertos da experimentação podem trazer, pela sua visão crítica e pelas lições pra vida.

Ao meu também orientador Erandir Brasil da Silva, que apesar de formalmente não poder apresentá-lo dessa maneira, deixo registrado aqui a sua participação na orientação desse trabalho, o qual jamais teria sido possível sem a sua visão e persistência. Agradeço pela sua presença sempre constante, por todos os ensinamentos, por me ajudar a ampliar minha visão a cerca da ciência de materiais, por acreditar mesmo quando eu cheguei a duvidar que houvesse uma saída, pela sua amizade e, principalmente, por resumir na sua pessoa tudo o que acredito que um profissional da ciência deva ser... que tua curiosidade seja teu guia e tua vontade de aprender teu bastião.

A família LRX (Laboratório de Raios X), essa jornada não teria sido a mesma sem vocês. A alegria, amizade e consideração de todos tornaram essa experiência única e, posso dizer que não me vi estando em outro lugar que não fosse à companhia de vocês.

A todos os membros do Laboratório Langmuir, que me receberam de braços abertos. Agradeço a disposição em me ajudar, as risadas e os bons momentos.

Aos meus irmãos Bruno S. Lima, Williams S. Lima e Emillim da S. Lima pelo apoio e compreensão.

A Teraza Raquel pela amizade, consideração, respeito e apoio ao longo dessa caminhada, o qual jamais teria sido a mesma sem sua presença. Os risos, dicas e conselhos fizeram toda a diferença.

A Joelane Carvalho por compartilhar comigo essa jornada.

A Mateus Segundo pela sua disposição em ajudar.

A empresa produtora de aços longos brasileira por ter cedido o resíduo utilizado no desenvolvimento da pesquisa

Ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de materiais (LMCT), Laboratório de adsorção e Catálise (LANGMUIR) da Universidade Federal do Ceará, ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMO_p) da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte pelas medidas de caracterização do material produzido.

A todos os membros do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Material, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

A todos que estiveram envolvidos de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

“Você nunca pode ensinar nada ao homem; você apenas pode ajuda-lo a encontrar a resposta dentro dele mesmo”.

(Galileu Galilei)

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre o aproveitamento do resíduo inorgânico sólido da indústria siderúrgica, poeira de aciaria elétrica (PAE), empregado como composto base para a produção de uma cerâmica avançada, a Ferrita de Zinco ($ZnFe_2O_4$), mediante a realização de um tratamento químico. O resíduo PAE é proveniente da fabricação do aço gerado em aciarias que operam a fornos elétricos a arco (FEA), sendo classificado como um resíduo sólido perigoso Classe I (NBR/ABNT 10004, 2004) devido à existência de metais pesados em sua composição. Apesar de ser um resíduo com potencial econômico agregado, por conter elementos de interesse para a indústria em quantidade significativa, e da existência de mecanismos capazes de explorar esse potencial, esse material ainda é considerado problemático na espera de uma solução, dado o seu volume anualmente gerado. O tratamento químico e redirecionamento desse material para a síntese de uma cerâmica avançada representa uma proposta a ser somada aos esforços para solucionar essa questão. Os resultados obtidos nesse trabalho no tratamento químico do resíduo mostraram-se promissores. O processo desenvolvido foi capaz de extrair da composição do resíduo os finos de Carbono, as fases de Chumbo e fases salinas presentes. O direcionamento do material recuperado para síntese da cerâmica avançada possibilitou a obtenção da fase de Ferrita de Zinco e, a caracterização das amostras produzidas indicou que é possível a produção desse material em caráter cristalino puro, com tamanhos de cristalitos em dimensões nanométricas (16nm). A pesquisa realizada foi capaz de desenvolver um processo para tratamento e aplicação do material recuperado em escala de laboratório, vislumbrando a possibilidade de uma aplicação de nível nobre ao resíduo.

Palavras-chave: Poeira de aciaria elétrica (PAE), Ferrita de Zinco, Tratamento químico, Resíduos siderúrgicos.

ABSTRACT

This work presents a study on the use of solid inorganic residue from steel industry, electric arc furnace dust (EAFD), using as a basic compound for the production of advanced ceramics, zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) through a chemical treatment. The EAFD is a waste by product of steelmaking generated in steel mills that operate electric arc furnaces (EAF), which is classified as a solid hazardous waste Class I (NBR / ABNT 10004, 2004) due to the existence of some heavy metals in their composition. Despite being a material with aggregate economic potential, it contains elements of interest to the industry in significant amount, and the existence of mechanisms able to exploit this potential, this material is still considered a big problem in search of a solution, given its great volume generated annually. Chemical treatment and production of such material for the synthesis of advanced ceramics represent a proposal to be added to efforts to resolve this issue. The obtained results in the chemical waste treatment have shown promise. The process developed was able to extract the material composition such as of the thin carbon, crystalline phases of lead and salt. The recovered material for the synthesis of advanced ceramics allowed obtaining of the zinc ferrite phase and x-ray diffraction the characterization of the samples showed that it is possible to produce single phase with crystallite size in nano dimensions (16nm). The research was able to develop a method for the treatment and application of the material recovered on laboratory scale, envisioning the possibility of an application of noble level to the residue.

Keywords Electric arc furnace dust (EAFD), zinc ferrite, chemical treatment, waste steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – MODELO SIMPLIFICADO DO SISTEMA DE COLETA DA PAE.....	17
FIGURA 2 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇO POR FEA. (10^3 TONELADAS).....	18
FIGURA 3 - ESTRUTURA DO ESPINÉLIO.....	32
FIGURA 4 – ESQUEMA DE DIFRAÇÃO DA RAIOS X POR PLANOS CRISTALINOS.....	38
FIGURA 5: ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO RESÍDUO.....	45
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
FIGURA 7 – FOTOGRAFIA DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE).....	52
FIGURA 8 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS CONSTITUINTES DA PAE.....	55
FIGURA 9 – FOTOGRAFIA DO MATERIAL PRECIPITADO.....	58
FIGURA 10 – GRÁFICO DO REFINAMENTO DA AMOSTRA PRECIPITADA NA PRIMEIRA ETAPA DO TRATAMENTO.....	58
FIGURA 11 – GRÁFICO DA TGA PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS.....	62
FIGURA 12: GRÁFICO DE <i>DTA</i> PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS.....	64
FIGURA 13 – GRÁFICO DE TPO PARA A AMOSTRA PREPARADA.....	66
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS APÓS SÍNTESE.....	71
FIGURA 15 – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA CALCINADA A 600°C.	73
FIGURA 16 – GRÁFICO DE WILLIAMSON-HALL PARA A AMOSTRA CALCINADA A 600°C.....	76
FIGURA 17 – GRÁFICO DE WILLIAMSON-HALL RESTRITO A APENAS ALGUMAS FAMÍLIAS DE PLANOS.....	77
FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	77
FIGURA 18: PERFIL DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA A AMOSTRA PAE0087	79
FIGURA 19 – OS TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.....	80
FIGURA 20 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME MÉDIO DE POROS EM RELAÇÃO AO DIÂMETRO MÉDIO DE POROS PARA A AMOSTRA PAE0087.....	81
FIGURA 21 – MEDIDA DE MEV PARA A AMOSTRA PAE0087.....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PAE.....	23
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS FASES DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS PRESENTES NA PAE.	24
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA PAE.	25
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA PAE (CONTINUAÇÃO).....	26
TABELA 4 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DA PAE NO MUNDO.	27
TABELA 5 – PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO PIROMETALÚRGICA E SUAS CARACTERÍSTICAS.	29
TABELA 6 - MATERIAIS USADOS NA ROTA QUÍMICA E NO PROCESSO DE SÍNTESE.	43
FONTE: ELABORADO PELO AUTOR	52
TABELA 7 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DA PAE.....	53
TABELA 8 – FRX DO MATERIAL PRECIPITADO	57
TABELA 9 – PARÂMETROS CALCULADOS PELO REFINAMENTO RIETVELD PARA A AMOSTRA PRECIPITADA NA PRIMEIRA ETAPA DO TRATAMENTO.	59
TABELA 10 – FRX DO MATERIAL RECUPERADO.....	60
TABELA 11 – PARÂMETROS CALCULADOS PELO REFINAMENTO RIETVELD PARA A SERIE DE AMOSTRAS.	69
TABELA 12: FATORES DE CONFIABILIDADE DO REFINAMENTO.	73
TABELA 13 – TAMANHOS DE CRISTALITOS CALCULADAS PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER PARA AS FAMÍLIAS DE PLANOS NA AMOSTRA CALCINADA À 600°C.....	74
TABELA 14 – FAMÍLIAS DE PLANOS USADOS NA CONSTRUÇÃO DO GRÁFICO DE WILLIAMSON- HALL PARA CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO.	76
TABELA 15 - TAMANHOS DE PARTÍCULAS PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER CORRIGIDA.....	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Poeira de Aciaria Elétrica (PAE).....	16
3.1.1 Mecanismos de formação da PAE.....	20
3.1.2 Composição química da PAE.....	22
3.1.3 Características físicas.....	24
3.1.4 Processos de recuperação da PAE.....	26
3.2 Ferritas.....	30
3.2.2 Método de preparação das ferritas.....	34
3.2.3 Ferrita de Zinco.....	35
3.3 Difração de raios X (DRX).....	37
3.3.1 Princípio da Difração de raios X.....	37
3.3.2 Método Rietveld para refinamento de estrutura.....	38
3.3.3 Cálculo do tamanho de cristalito por Scherrer e o Gráfico de Williamson-Hall.....	40
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	43
4.1 Material.....	43
4.2 Métodos.....	44
4.2.1 Processamento da amostra da PAE.....	44
4.2.2 Procedimento de tratamento química da PAE.....	44
4.2.3 Procedimento para a síntese da ZnFe ₂ O ₄	45
4.2.4 Procedimento de caracterização.....	47
4.2.4.1 Difração de raios X.....	47

4.2.4.2	Fluorescência de raios X.....	47
4.2.4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	48
4.2.4.3.2	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	49
4.2.4.3.3	Oxidação à Temperatura Programada (TPO)	49
4.2.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.2.4.7	Isoterma de Adsorção de Nitrogênio	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1	Caracterização química e estrutural do resíduo PAE.	52
5.1.1	Fluorescência de raios X da PAE	52
5.1.2	Difração de raios X da PAE	54
5.2	Procedimento para o tratamento químico da PAE	57
5.2.2	Material recuperado na segunda etapa.	60
5.3	Análises térmicas.....	61
5.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	61
5.3.2	Análise térmica Diferencial.....	64
5.3.3	Oxidação a temperatura programada (TPO)	66
5.4	Caracterização da série de amostras produzidas após síntese da ZnFe ₂ O ₄	68
5.4.1	DRX – Refinamento pelo método de Rietveld.....	69
5.4.2	Isoterma de adsorção de Nitrogênio.....	79
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	82
6	CONCLUSÕES	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
	APÊNDICE A – TABELA APRESENTANDO OS CÓDIGOS DE IDENTIFICAÇÃO <i>ICDD</i> USADOS NA DETERMINAÇÃO DE CADA UMA DAS FASES ENCONTRADAS NA AMOSTRA DA PAE.	90
	APÊNDICE B – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0092 CALCINADO A 400°C.....	91

APÊNDICE C – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0091 CALCINADO A 500°C.....	92
APÊNDICE D – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0088 CALCINADO A 700°C.....	93
APÊNDICE E – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0097 CALCINADO A 800°C.....	94
APÊNDICE F – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0099 CALCINADO A 900°C.....	95

1 INTRODUÇÃO

Dentro da metalurgia do aço, inevitavelmente, tem-se associado à produção de resíduos. O volume residual produzido por essa atividade chega a atingir percentuais elevadíssimos frente à quantidade de aço gerado. Especificamente na indústria siderúrgica brasileira, estima-se que para cada tonelada de aço bruto produzido, mais de 600 kg de resíduos são gerados, o que representa uma produção anual em torno de 20 milhões de toneladas desse material (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2012).

Entre os resíduos sólidos gerados durante a produção do aço está a poeira de aciaria elétrica (PAE). Este resíduo é um material particulado capturado pelos sistemas de despoeiramento atmosférico das usinas siderúrgicas, o qual possui sua composição influenciada principalmente pelo tipo de carga, essencialmente sucata, usada no processo de obtenção de aços em aciarias elétricas, sendo um subproduto específico deste.

A geração da PAE aumenta anualmente acompanhando a tendência de crescimento mundial do setor siderúrgico, porém, a implantação de mecanismos capazes de realizar a inserção desse material no mercado não segue o mesmo ritmo, o que torna esse resíduo um passivo acumulativo.

A PAE é classificada junto aos órgãos de proteção ambiental como um resíduo sólido perigoso, por possuir concentrações relativamente altas de metais pesados, necessitando de cuidados específicos, tratados na forma da lei pela implementação de rigorosas medidas referentes ao acondicionamento, transporte e disposição final.

Portador de uma grande quantidade de Ferro e apresentando também um elevado percentual de Zinco, esse resíduo configura como um material com potencial econômico agregado. A presença de elementos de interesse para o próprio setor siderúrgico, bem como para outros ramos da indústria, tem estimulado a procura por soluções que contemplem esse potencial, despertando o interesse para realização de estudos orientados no sentido de propor novas possibilidades de uso para esse material.

Em nível acadêmico hoje existem pesquisas, como as desenvolvidas por Vargas (2002) e Machado (2004), centradas, principalmente, na viabilidade de introdução da PAE como material agregado na produção de elementos para construção civil e, no melhoramento e/ou desenvolvimento de processos que permitam a inserção desse resíduo na própria siderurgia.

Apesar da realização desses estudos e da existência de mecanismos para recuperação de elementos de interesse na PAE, dependentes da composição química da poeira

e do teor de Zinco presente, esses ainda não encontraram ampla aplicação no tratamento desse material. Ocorrendo que um grande percentual desse montante, normalmente é descartado em aterros de resíduos industriais perigosos, conhecidos como ARIPs, o que claramente é marcado como um desperdício de recursos, considerando o seu conteúdo químico, e perpetuação de um problema ambiental gerado pelo passivo acumulativo desse material.

A permanência da PAE como uma problemática em busca de uma solução reforça a necessidade de perpetuação de estudos na procura por alternativas ambientalmente seguras e economicamente viáveis para seu uso, estimulando a celebração de parcerias entre universidades, instituições de pesquisa e, até mesmo, o próprio segmento industrial num esforço coletivo para se chegar uma solução apropriada para questão.

Buscando contribuir para que se possa dar mais um passo na direção de uma produção com o mínimo de resíduos e, colaborar na procura do solucionário de umas das principais questões relacionadas à produção de aços via fornos elétricos, esse estudo procurou propor a realizar um tratamento químico da PAE, direcionando o material recuperado para produção de uma cerâmica avançada, a Ferrita de Zinco, fazendo uso da maciça presença de ferro e zinco na sua composição como fonte de elementos para a obtenção da cerâmica em questão. Todo o processo desenvolvido foi realizado em escala de laboratório, procurando valorizar esse resíduo e conferir-lhe a possibilidade de uma aplicação de nível nobre.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho pretende empregar o resíduo chamado de poeira de aciaria elétrica (PAE), como fonte de elementos metálicos, mediante desenvolvimento de um processo de recuperação, para síntese da cerâmica avançada de Ferrita de Zinco, procurando, dessa maneira, propor novas possibilidades de uso para o resíduo em questão.

2.2 Objetivos específicos

Caracterizar química e estruturalmente o resíduo PAE e as amostras decorrentes utilizando para isso as técnicas de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX).

Realizar um processo químico de tratamento do resíduo em questão, buscando eliminar elementos de caráter perigoso.

Verificar os eventos térmicos presentes na síntese das amostras através de análise termogravimétrica (*TGA*), análise térmica diferencial (*DTA*) e oxidação à temperatura programada (*TPO*).

Observar o efeito da variação da temperatura de síntese na obtenção da cerâmica Ferrita de Zinco.

Identificar e quantificar as fases cristalinas obtidas nas amostras produzidas utilizando o método de refinamento de estruturas Rietveld e determinar as melhores condições de síntese para obter uma fase cristalina pura.

Realizar análise morfológica do material cristalino de Ferrita de Zinco obtido utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Avaliar as propriedades texturais do material cristalino de Ferrita de Zinco obtido empregando isotermas de adsorção de nitrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poeira de Aciaria Elétrica (PAE)

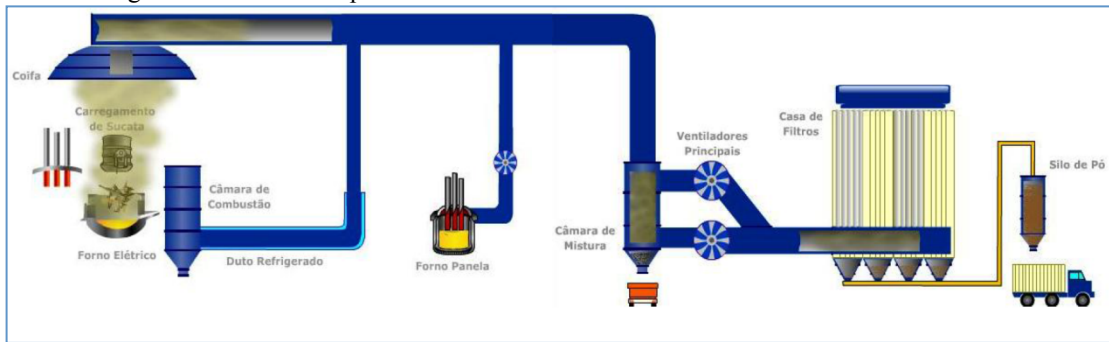
Os resíduos em forma de pó produzidos pelas empresas siderúrgicas brasileiras no ano de 2012 representaram cerca de 13% do total de coprodutos e resíduos siderúrgicos produzido em todo o país, estando entre estes a poeira de aciaria elétrica (PAE) (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2013).

A PAE é um subproduto da fabricação do aço gerado em aciarias elétricas, as quais operam a FEA e forno panela. A utilização de sucata como matéria-prima possibilita a obtenção de aços com especificações desejadas, porém geram PAEs com diferentes composições. Normalmente esse resíduo é composto por diversos óxidos metálicos como óxido de Zinco (ZnO), Ferrita de Zinco ($ZnFe_2O_4$), Hematita (Fe_2O_3), óxido de Cromo (Cr_2O_3), óxido de Chumbo (PbO_2), entre outros. Apresentando em sua composição altas porcentagens de ferro (Fe) e Zinco (Zn), além de possuir certas concentrações de metais pesados, como: Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Cromo (Cr). A presença desses últimos elementos classifica a PAE como um resíduo sólido perigoso; impondo às indústrias siderúrgicas a manutenção de uma política de gerenciamento e disposição final dessa poeira (GRILLO, 2011).

A coleta desse subproduto é realizada mediante o uso de sistemas de limpeza de efluentes atmosféricos acoplados aos fornos elétricos e fornos panelas, normalmente precipitadores eletrostáticos e filtros de manga. As poeiras emitidas durante as operações de produção do aço são capturadas por coifas instaladas sobre os fornos, sendo transportadas através de tubulações por meio do uso de ventiladores, passando por um processo de triagem ao longo do caminho. Os pós mais finos são dirigidos para casa de filtros onde são retidos e recolhidos, sendo armazenadas em silos e posteriormente conduzidas a depósitos adequados (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2012; TELLES, 2010; dos SANTOS, 2008).

A Figura 1 apresenta um modelo simplificado do sistema de coleta do resíduo em questão.

Figura 1 – Modelo simplificado do sistema de coleta da PAE.



Fonte: dos Santos (2008).

No Brasil a produção da PAE gira em torno de 1,48% por tonelada de aço bruto produzido, o que se assemelha aos valores encontrados em países como os EUA (1,7%), Canadá (1,5%), Japão (1,8%) e Itália (1 a 1,4%). Existindo estimativas que em média consideram uma produção da PAE de 15kg a 23kg por tonelada de aço bruto produzido por meio de FEA (TELLES, 2010; BREHM, 2004, INSTITUTO AÇO BRASIL, 2012).

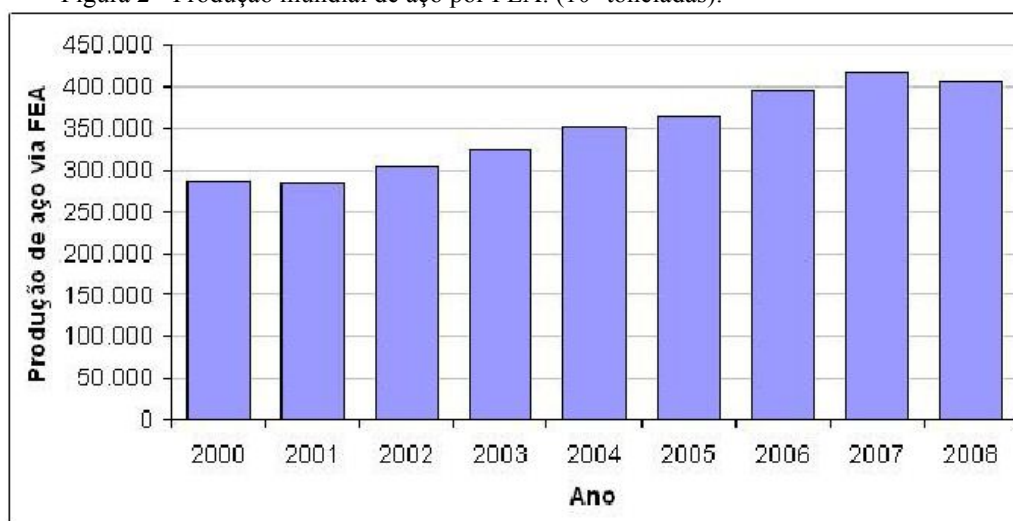
A produção de aços via aciarias elétricas tem se tornado cada vez mais expressiva, puxada principalmente por países que em épocas anteriores tiveram uma intensa produção mediante o uso de sistemas siderúrgicos integrados, acumulando um grande potencial secundário de ferro, capaz de fomentar a produção de aço pelo processo em FEA, garantindo estabilidade e expansão deste e, conseqüentemente aumentado a geração da PAE.

Em 1970, 17% da produção mundial de aço bruto foi gerada em aciarias elétricas; em 1980, esse número chegou a 25%. E atualmente esse percentual encontra-se estabilizado em cerca de 30% do total de aço bruto produzido, com previsões de manutenção desse índice acompanhando as tendências de crescimento mundial do setor siderúrgico.

Em 2012, a China, o maior produtor de aço do mundo, alcançou a marca de 716,5 milhões de toneladas de aço bruto, sendo 10,1% obtidas por FEA, o Japão ficou em segundo lugar com 107,2 milhões de toneladas, com 23,2% via FEA e os Estados Unidos está logo em seguida com 88,7 milhões de toneladas, cuja produção via FEA correspondeu a 59,1%. (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013).

A Figura 2 mostra o crescimento da produção mundial de aço via FEA entre os anos de 2000 a 2008.

Figura 2 - Produção mundial de aço por FEA. (10³ toneladas).



Fonte: TELLES (2010).

Os dados apresentados anteriormente trazem a noção de como a geração do resíduo PAE tem evoluído ao longo do tempo, acompanhando a evolução do processo em aciarias elétricas e, reafirmando significativamente a participação, presente e futura, desse mecanismo na obtenção de aço, atuando como um indicativo do considerável nível de produção da PAE esperada para o Brasil e o mundo.

A produção desse resíduo é liderada por China, Estados Unidos, Índia e Coréia do Sul, todos com um produção de aço via aciarias elétricas acima de 26 milhões de toneladas. O crescimento desse resíduo tem atingido níveis altíssimos, chegando-se ao ponto de na atualidade, o volume da PAE gerado em um único país ter a capacidade de superar o montante de aço bruto produzido por países com pequena projeção no setor. Como a Grécia, que em 2012 teve uma produção de 1,2 milhões de toneladas de aço bruto, contra uma produção de aproximadamente 1,4 milhões de toneladas da PAE pela china, no mesmo período (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013).

Países como a Noruega, Croácia, Uruguai, Venezuela, Eslovênia, Equador, Indonésia entre outros, tem a sua produção siderúrgica baseada unicamente na rota via FEA, o que torna a questão envolvendo esse resíduo um ponto de fundamental importância na manutenção do desenvolvimento siderúrgico desses países (TELLES, 2010).

O Brasil possui um plano de desenvolvimento siderúrgico que tem por objetivo chegar a uma produção anual de 80 milhões de toneladas de aço em 2030, superando progressivamente sua marca atual de 23,5% da produção via aciarias elétricas para 30%. Apesar de, aparentemente, o aumento de 6,5% na produção de aço por esta rota, distribuído ao longo dos próximos 17 anos, ser pequeno, é preciso lembrar que esse valor será calculado em cima do total de aço bruto que será produzido, o que corresponderá a mais que o dobro da

produção atual, marcando um aumento expressivo na produção da PAE pelo país (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009b).

Estima-se que em 2012 houve uma produção mundial mínima de aproximadamente 9,2 milhões de toneladas da PAE, considerando-se a média mundial da produção de aço via aciarias elétricas e a geração média do resíduo por tonelada de aço bruto. Essa poeira é considerada na maior parte dos países industrializados como um resíduo perigoso. Nos Estados Unidos desde 1980 a Agência de Proteção Ambiental (EPA) avalia a PAE como um resíduo perigoso devido às suas características físicas e químicas (principalmente pelo seu conteúdo em metais pesados) (RUIZ *et al*, 2007, tradução nossa).

No Brasil a NBR/ABNT 10004 (2004) classifica a PAE como um resíduo sólido classe I – perigoso, por apresentar riscos a saúde pública e ao meio ambiente, quando gerenciado de modo inadequado. Testes de lixiviação realizados em amostras da PAE demonstraram que os níveis dos elementos Pb e Cd lixiviados durante o processo apresentaram percentagens acima dos valores permitidos pela NBR/ABNT 10005 (2004), o que confirma a periculosidade desse resíduo, ratificando sua classificação (Brehm *et al*, 2001 *apud* MACHADO, 2004).

Devido ao teor das legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, quanto à geração e destinação desse material, somada à escassez de áreas apropriadas para o descarte e os elevados custos associados à logística para correta disposição final do resíduo, as unidades siderúrgicas produtoras de aço tem buscado alternativas para minimizar, tratar de forma correta e reaproveitar esse resíduo. Alguns desses esforços são marcados pela realização de estudos que buscam propor a utilização desse resíduo em diferentes áreas.

O uso da PAE como fertilizantes para solos já foi investigada por autores como Accioly *et al*. (2000 *apud* MARTINS 2006) que estudou a adição da PAE como fonte de micronutrientes e contaminantes para plantas de milho. Porém, os resultados dessas pesquisas indicam que essa destinação é limitada pelo conteúdo dos metais tóxicos contidos na poeira.

Processos alternativos envolvem a técnica de solidificação de resíduos, que utiliza materiais como o cimento Portland, cinzas volantes, calcário e outros para modificar características físicas e químicas dos resíduos perigosos, buscando destiná-los em aterros de forma ambientalmente correta ou utilizá-los como matéria-prima em novos produtos (Cocke *et. al*, 1992 *apud* VARGAS, 2002).

Vargas (2002) conduziu estudos com a finalidade de avaliar a atuação da PAE em pastas de cimento Portland, como também a sua caracterização microestrutural, buscando verificar a possibilidade de uso na construção civil. Silva (2006) também investigou o uso de

processos de solidificação para a PAE, procurando averiguar seu uso como matéria-prima no processamento de massas cerâmicas a base de argilas vermelhas.

A vitrificação é um processo alternativo para o tratamento da PAE. É um método considerado ambientalmente correto devido à resistência química dos produtos vítreos frente aos agentes ambientais, uma vez que nesse processo se favorece a ligação dos metais pesados à estrutura do vidro, formando uma matriz vítrea estável, com significativa redução de volume, convertendo as composições químicas complexas em materiais usuais, principalmente como materiais de construção ou como refratários (SILVA, 2006).

Cheng (2003 *apud* Silva, 2006) avaliou a formação de vidros-cerâmicos pela combinação da PAE, proveniente da produção de aços inoxidável, juntamente com cinzas de incinerador e, chegou à conclusão que esse produto pode ser aplicado como material de construção ou material refratário.

O maior obstáculo aos processos de estabilização e vitrificação está na impossibilidade de se recuperar os elementos de alto valor para indústria.

3.1.1 Mecanismos de formação da PAE

As emissões de poeiras no FEA estão presentes durante todas as etapas de operação do forno. De acordo com Huber *et al* (1991 *apud* MACHADO, 2004) a geração da PAE está ligada à volatilização de metais presentes no banho, à vaporização do ferro e à formação de bolhas de monóxido de carbono (CO) no metal líquido, causando a ejeção de pequenas quantidade de fases presentes no banho metálico, as quais são arrastadas pelos gases produzidos no FEA.

Inicialmente, quando o FEA está sendo carregado, a quantidade de gases gerada é alta, originada pela ignição de materiais combustíveis agregados à sucata, que ao entrarem em contato com o aço fundido na base do forno, referente a corridas anteriores, formam uma densa nuvem de fumos, capaz de carrear substâncias com alta pressão de vapor e materiais finamente particulados (SILVA, 2006).

A volatilização de elementos, como o Zn, Cd, Pb está ligada a temperatura de operação do FEA (em torno de 1600°C). Nessas condições esses elementos atingem seus respectivos pontos de vapor, com certas quantidades de ferro, cromo, níquel, manganês e outros, também sendo volatilizados e capturados pelos sistemas de despoeiramento das unidades produtoras. Uma vez no estado gasoso, esse conjunto elementar sofre oxidação

durante seu percurso através dos dutos, tendo sua temperatura reduzida pelo sistema de ventilação e, posteriormente passando pelo sistema de filtros, onde são coletados, tornando-se parte das poeiras (SILVA, 2006).

O principal mecanismo de formação da PAE se deve à ejeção de partículas do metal líquido, provocadas pela reação entre o oxigênio e o monóxido de carbono na superfície do banho metálico, sendo mais acentuada no estágio inicial da injeção de oxigênio, justamente quando o nível de escória dentro do forno é baixo e a interface do banho encontra-se mais exposta. Já a volatilização de elementos do banho metálico, devido à formação de óxidos ou subóxidos com alta pressão de vapor, aparece com importância secundária sendo mais acentuada no estágio final do sopro de oxigênio injetado (TELLES, 2010).

A injeção de finos de Carbono e a entrada de Oxigênio tem um importante papel na formação do banho, proporcionando um bom rendimento na obtenção de aço através da geração de um percentual de escória espumante, mediada pela atuação dos gases resultantes das reações entre esses elementos, permitindo uma boa transferência de calor dos eletrodos para a carga. O controle do percentual injetado de Carbono e do Oxigênio determina também uma maior ou menor presença de componentes do banho na constituição da PAE. A reação entre o Carbono sólido e o Oxigênio atua formando os gases Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono (CO₂), descritas nas Equações 1 e 2, a seguir:



A maior ou menor participação desses gases na atmosfera do forno fortalece, ou não, a geração da PAE, devido as possíveis interações entre esses e o carbono no estado sólido. Em presença de uma atmosfera rica em CO₂ as reações convergem para uma maior formação de CO e na situação inversa tem-se a formação de CO₂ e fuligem. (HECK, 2012).

Para situações em que existe uma acentuada predominância de CO no banho metálico, a formação de bolhas é intensa e a explosão dessas bolhas é a causa para a ejeção de gotas do banho, as quais por sua vez manifestam a oxidação da superfície, sendo uma parte dessa camada superficial sugada para o interior das mesmas, propiciando a formação de CO (protagonista das explosões) resultando na formação de gotas ainda menores. Esse processo se estende de modo que o material em suspensão acaba por ser carregado pelos gases gerados em direção ao topo do forno, sendo absorvido pelo sistema de despoeiramento.

A reação estabelecendo o CO como produto dominante é conhecida como reação de Boudouard, sendo apresentada na Equação 3.



Um variado número de autores na literatura reforça a atuação desse mecanismo como principal causa da formação da poeira. Ellis e Glover (1971 *apud* TELLES, 2010) em sua pesquisa concluíram que 96% da PAE é produzida pela atuação de bolhas de CO. Nedar, 1996; See e Warner, 1973; Roddis, 1973 citados por Silva (2006) também chegaram à conclusão de que o principal mecanismo de formação de pós em FEA é devido à ejeção de gotas tanto do metal líquido quanto da escória. No entanto, é preciso lembrar que a composição elementar da sucata tem evoluído com o passar dos anos, principalmente pelo aumento do processo de galvanização de aços e a formação de sucatas eletrônicas, podendo estabelecer a volatilização de metais não ferrosos com alta pressão de vapor como um mecanismo de importância a ser considerada.

De modo geral, os fatores que influenciam a geração da PAE em FEA são:

- A vaporização de metais não ferrosos ($\pm 25\%$),
- Ejeção de gotas do banho metálico e de partículas da escória ($\pm 60\%$),
- Arraste de materiais durante a adição no forno ($\pm 15\%$).

Ainda existe um quarto mecanismo considerado por alguns autores, a atomização, referente à adição de materiais de fina granulometria no topo do forno, normalmente fundentes, que por ação dos gases aquecidos podem chegar a ser capturados pelas coifas.

3.1.2 Composição química da PAE

A PAE é um resíduo sólido que não possui uma composição química definida. Os elementos presentes em sua constituição podem ter origem na sucata utilizada para alimentar o forno, normalmente a grande maioria; na injeção de finos de Carbono; nos próprios materiais fundentes adicionados; no ferro-gusa carregado juntamente com as sucatas; nas ligas de ferro usadas para ajuste da composição, na produção de aços especiais, ou mesmo através da incorporação de elementos constituintes dos refratários usados (BREHM, 2004).

Os principais elementos presentes na PAE são Fe e Zn, formando compostos como Zincita (ZnO), Ferrita de Zinco ($ZnFe_2O_4$) e óxidos de ferro: Magnetita (Fe_3O_4), Hematita (Fe_2O_3), Wustita (FeO). Estando também presentes elementos perigosos com uma alta concentração relativa, frente aos limites máximos permitidos em lei, como Chumbo e Cádmio. Apresentando também conteúdos significativos de cloretos e de elementos alcalinos (MARROQUÍN, 2008).

A Tabela 1 a seguir mostra a variação da composição química elementar média da PAE para dois tipos de aço produzidos.

Tabela 1 - Variação da composição química da PAE.

Elementos	PAE de aços carbono (%)	PAE de aços inoxidáveis (%)
Fe _{total}	24,9 - 46,9	22,2 - 35,90
Zn	11,1 - 26,9	1,77 - 6,22
Pb	1,09 - 3,81	0,23 - 0,78
Cd	0,03 - 0,15	0,006 - 1,79
Cr	0,06 - 0,58	2,01 - 10,1
Ni	0,01 - 0,12	0,15 - 3,34
Mo	0,02 - 0,88	0,37 - 1,46
Cu	0,06 - 2,32	0,09 - 1,26
F	0,01 - 0,88	1,36 - 4,83
Cl	0,51 - 2,36	0,47 - 1,17
Si	1,35 - 2,49	1,36 - 4,83
Mn	2,46 - 4,60	2,36 - 4,59
Mg	0,77 - 2,93	1,70 - 6,93
Ca	1,85 - 10,0	1,76 - 6,93
K	0,06 - 1,12	0,80 - 5,07
Na	0,29 - 2,31	0,47 - 4,60

Fonte: TELLES (2010).

O óxido de Zinco (ZnO), a magnetita (Fe_3O_4) e a Ferrita de Zinco ($ZnFe_2O_3$) são as fases, normalmente, de maior presença na PAE. Estudos têm mostrado que para poeiras com baixo teor de Zinco, valores inferiores a 15%, espera-se encontrar uma maior distribuição do Zinco associado à Ferrita de Zinco, enquanto para poeiras com alto teor de Zinco essa situação se inverte, com o Óxido de Zinco apresentando uma proporção maior na composição da PAE. Existindo também a possibilidade de pequenas quantidades de zinco estar presentes na forma metálica e em sulfatos, silicatos e aluminatos (Montovani, 1998 *apud* TELLES, 2010).

O Ferro, principalmente presente como magnetita (Fe_3O_4), considerando as condições oxidantes de operação dos fornos, pode também ser encontrado estabelecendo soluções sólidas com os óxidos dos elementos Zn, Mg, Ca, Cr, Mn, pela substituição de um de seus cátions. Sua presença também é detectada na forma metálica e como Fe_2O_3 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

O Chumbo, um dos componentes de maior preocupação socioambiental, encontra-se primariamente na forma de óxidos, ainda que, certas quantidades possam estar formando algum composto cloretado e sulfatado. O Cromo, outro elemento de igual preocupação, pode aparecer como Cr_2O_3 e o cálcio pode ser encontrado como CaO e CaCO_3 na maioria das vezes (MACHADO, 2004; MARROQUÍN, 2008).

A Tabela 2 apresenta uma descrição das fases comumente presentes na PAE segundo os elementos de maior teor.

Tabela 2 - Composição das fases dos principais elementos presentes na PAE.

ELEMENTOS	FASES QUE CONTEM OS ELEMENTOS
Fe	Fe_3O_4 , no qual os cátions de Fe^{+2} , podem estar substituídos por Zn, Mg, Cu, Mn, etc. Também se encontra na forma metálica e como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Zn	15-30% constituem os Pós de Aciaria Elétrica (PAE), dos quais 30% estão na forma de zincita (4,5 -9% Zn) e 70% na forma de ferrita de zinco (10,5 – 21% Zn). Muitas pequenas quantidades de zinco estão na forma de silicatos, sulfatos ou aluminatos.
Cd	Distribuição não muito bem estabelecida, mas possivelmente como o zinco, considerando algumas semelhanças entre estes elementos.
Pb	Principalmente como óxido. O PbSO_4 e PbCl_2 estão também presentes.
Cr, Ni	Substituindo ao Fe na Fe_3O_4 , estrutura do tipo espinélio, algum Cr pode estar na forma Cr_2O_3 .
Ca	Como CaO e CaCO_3 , principalmente, pode ocorrer como fluoreto, ferrita ou silicato.

Fonte: MARROQUÍN (2008).

3.1.3 Características físicas

Entre as características físicas mais conhecidas da PAE tem-se o tamanho de partícula, área superficial específica, densidade e umidade.

As partículas que compõem a PAE normalmente exibem granulometria menor que $11\mu\text{m}$, com partículas na faixa de $1,0\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ facilmente sofrendo aglomeração ou

revestindo partículas maiores. Apresentando um formato esférico, o que está de acordo com o seu principal mecanismo de formação (Montavani, 1998 *apud* TELLES, 2010).

Xia *et al* (2000 *apud* MACHADO, 2004) utilizando MEV para avaliar a morfologia da PAE, também obtiveram valores em torno de 10 μm , com a grande maioria das partículas apresentando tamanhos menores que 1,0 μm . Telles (2010) em sua dissertação de mestrado apresentou valores para a granulometria da PAE entre 1,0 μm a 4,0 μm ; os quais são condizentes com o valor médio para tamanho de partículas calculadas por Marroquín (2008), estabelecido em 1,58 μm .

A pesquisa realizada por Silva (2006) encontrou um diâmetro médio de partículas de 3,32 μm , sendo que 10% das partículas encontram-se abaixo de 0,20 μm e 90% abaixo de 8,63 μm .

A área superficial específica da PAE tem sido avaliada com valores entre 2,5m²/g a 4,72 m²/g utilizando-se o método de BET e 0,7 m²/g com o aparelho de permeabilidade de ar Blaine (Donald, Pickles 1996 *apud* MARROQUÍN, 2008; Pureza, 2004 *apud* SILVA, 2006).

A poeira de aciaria elétrica é caracterizada por apresentar uma densidade aparente baixa, com valores que chegam até 4,74 g/cm³. Normalmente a densidade aparente da PAE apresenta valores que variam de 1,1g/cm³ a 2,5g/cm³, tendo uma dependência do teor da umidade presente. Umidade que conforme o sistema de coleta do material pode apresentar um teor igual 0% no caso de sistemas de coleta filtro manga até 50% para pós procedentes de scrubbers (MARROQUÍN, 2008; Nyrenda, 1991 *apud* TELLES, 2010)

A Tabela 3 traz os valores usualmente encontrados para as características físicas da PAE e uma indicação das desvantagens dessas características com relação ao manuseio, descarte e possível tratamento da PAE.

Tabela 3 – Características físicas da PAE.

Características	Intervalos normalmente relatados	Desvantagens
Granulometria	A maioria das partículas é menor que 10 μm , onde a aglomeração ocorre em grande extensão.	Após a lixiviação, apresenta dificuldade na separação sólido/líquido.
Densidade aparente	3,50 g/cm ³ – 4,74 g/cm ³	Volume considerável quando se visa o descarte ou armazenamento. Difícil de ser reintroduzido no processo de produção do aço sem aglomeração ou técnicas de injeção.

Tabela 3 – Características físicas da PAE (Continuação).

Área Superficial Específica	0,40 m ² /g – 5,60 m ² /g, medida pelo método BET.	Devido à área superficial relativamente alta, há necessidade de grande quantidade de reagente, no caso de processo hidrometalúrgico.
Umidade	0,1% - 0,3% de umidade para sistemas de captação a seco. Em sistemas de captação a úmido, o pó pode apresentar até 50% de umidade.	Pós úmidos apresentam aglomeração e pós secos ficam em suspensão, sendo difícil sua retirada dos depósitos.

Fonte: SILVA (2006).

3.1.4 Processos de recuperação da PAE

As pressões governamentais sobre a indústria produtora de aço, por intermédio das agências de proteção ao meio ambiente, tem estimulado a realização de estudos a nível mundial com a finalidade de desenvolver ou melhorar processos de recuperação para esse resíduo, buscando encontrar uma solução capaz de aproveitar todo (ou parcialmente) o potencial econômico/elementar dessas poeiras.

As tecnologias disponíveis para a recuperação de elementos de interesse na PAE dizem respeito a processos de tratamento piro e hidrometalúrgicos. Esses processos buscam a recuperação de elementos de alto valor para a indústria na forma mais pura e concentrada possível. Normalmente, a aplicabilidade dessas tecnologias, está condicionada ao atendimento de alguns parâmetros definidores da comercialidade do procedimento, como:

- Baixo custo de instalação e operação das unidades de tratamento;
- Geração mínima de resíduos e efluentes, devendo estar em acordo com as leis ambientais;
- Capacidade de tratar uma gama de composições da PAE com mínima preparação de carga;
- Tratar quantidades reduzidas da PAE e ser capaz de realizar a recuperação da maior parte dos elementos de interesse;
- Para os resíduos gerados deve existir uma proposta de aplicação.

A Tabela 4 apresenta um conjunto de informações reunidas por Brehm (2004) sobre os princípios e produtos obtidos em algumas tecnologias usadas no mundo para realizar o tratamento das poeiras.

Tabela 4 – tecnologias de tratamento da PAE no mundo.

Processos	País	Princípio	Produto
St JOE (Hanewald, 1992)	EUA (Comercia)	Redução seletiva de óxidos dentro de um ciclone de fusão	Fe, Zn e Pb
Lixiviação com soda caústica para PAE (Strohmeier, 1992)	Turquia	PAE + NaOH	Zn e Pb
Enviroplas (Olper, 1995)	África do Sul (Comercial)	Redução seletiva de óxidos a alta temperatura em presença de carbono	ZnO e Pb
Waelz (Al-Zaid, Al-Sugair, Al-Neigheimish, 1997)	Desenvolvido na Alemanha (Comercial)	Pó + agente redutor+ fundentes	ZnO contaminado por Pb + halogênios + produto rico em Fe
Processo hidrometalúrgico para produção de Zinco (Mantovani, Takano, Cavallante, 1998)	Singapura	PAE + água + NaOH + solução alcalino	Zn e Pb
ZIA (Youcai, Stanforth, 1999)	EUA	Forno vertical + retorta	Zn metálico
INMETCO (Mordogam <i>et al.</i> , 1999)	USA (Comercial)	PAE (aço inoxidável) + material carbonáceo	Pb, Zn, Fe e Fe-Cr-Ni
HTR (Pisciella <i>et al.</i> 1999)	Japão (Comercial)	Redução seletiva	Zn e Pb
IMS (Pisciella <i>et al.</i> 1999)	Japão (Comercial)	Redução em fornos elétricos dos óxidos dos pós	Fe e Zn
RHYOHO (Pisciella <i>et al.</i> 1999)	Japão (Comercial)	Processo eletroquímico	Concentrado de Zn
Redução da PAE por plasma (southwick, 1999)	Canadá	PAE + redutor (CO ₂) + Plasma (24KWA)	Zn, Pb, Cd e escória
EZINEXX, (Nolasco, Tenório, 2000)	Itália (Comercial)	PAE + eletrólito fraco + agente redutor (carvão mineral) + carepa de laminação	Zn, Pb, Fe e metais alcalinos
Processo fusão redução (Best, Picles, 2000)	Japão	PAE + agente redutor (coque)	Zn e Fe

Tabela 4 – tecnologias de tratamento da PAE no mundo (continuação).

PRIMUS (Roth <i>et al.</i> 2001)	Luxemburgo (Planta piloto)	Minério de ferro + carepa de laminação + PAE + lama BF/BOF + lama oleosa + carvão	Zn, Pb, Cl, Na, K e Fe
-------------------------------------	-------------------------------	---	------------------------

Fonte: Brehm(2004).

Nesses processos a etapa de maior importância diz respeito à separação do Ferro de elementos não ferrosos como Zinco, Chumbo e Cádmio.

Observando a Tabela 4 tem-se que entre os produtos de interesse, o Zinco é o elemento sempre recuperado em todos os processos. Na verdade, o objetivo central desses métodos está firmado na recuperação desse elemento, uma vez que possui um alto valor para a indústria (VARGAS, 2002).

Apenas para ter-se uma ideia da importância impulsionadora do Zinco na realização dos processos de recuperação da PAE estima-se que, em 2007, das 7,3 milhões de toneladas produzidas aproximadamente 1,5 milhões de toneladas foram de Zinco. O montante desse elemento presente na poeira tem influência direta sobre o tipo de processo empregado no tratamento da PAE (DORONIN, SVYAZHIN, 2011, tradução nossa).

Segundo Gandiaga e Vergara (1999 *apud* MACHADO, 2004) desde 1988 a PAE foi organizada em duas categorias pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA):

- PAE com baixo teor de Zinco (inferior a 15%),
- PAE com alto teor de Zinco (igual ou superior a 15%)

A poeira de aciaria elétrica com baixo teor de zinco está relacionada com a obtenção de aço inoxidável, sendo a PAE com alto teor de zinco ligada à fabricação de aço carbono galvanizado.

Na operação de tratamento da PAE, preferencialmente procura-se tratar poeiras com uma concentração de zinco acima de 15%, uma vez que as condições técnicas existentes tem melhor aproveitamento nessa situação e só existe compensação financeira para materiais com esse teor. O tratamento de poeiras com baixo teor de Zinco via processos piro e hidrometalúrgicos é realizado para atender questões legais.

O método de tratamento pirometalúrgico é amplamente aplicado na recuperação da PAE. Trabalhando em temperaturas acima do ponto de volatilização do Zinco metálico,

essa tecnologia busca realizar a volatilização de elementos de alta pressão de vapor, nas condições de operação, realizando a oxidação desses vapores.

A tecnologia Waelz é uma das técnicas usadas na rota pirometalúrgica, aproximadamente 80% de toda a poeira recuperada tem origem nesse processo. O procedimento desenvolvido é estruturado na evaporação reductiva dos elementos Zinco, Chumbo e Cádmio em um forno tubular rotativo, apresentando como produtos Óxido de Zinco bruto, com elevado teor de impurezas contendo Chumbo e Cádmio, e uma escória de baixo custo. Os aspectos negativos do processo dizem respeito ao alto consumo de combustível, dificuldades de regulação da temperatura e composição da carga e perdas irre recuperáveis de Ferro (DORONIN, SVYAZHIN, 2011, tradução nossa).

A maioria das outras tecnologias existentes para recuperação pirometalúrgica apresenta os mesmos inconvenientes no produto de interesse obtido, possuindo deficiências parecidas com as enfrentadas no processo Waelz.

A Tabela 5 apresenta algumas características importantes referentes ao processo Waelz e outros usados em escala comercial.

Tabela 5 – Processos de recuperação pirometalúrgica e suas características.

Parâmetros	Processo Waelz	Forno de soleira rotativa	PRIMUS	OXYCUP
Percentual de Zinco contido no produto (%)	55 – 60	50 – 65	52 – 60	30 – 45
Produtividade, 10 ³ toneladas de material reciclado por ano	25 – 200	20 – 300	60 – 100	250 – 500
Carga, Kg/tonelada de material recuperado				
Finos de coque	200 – 300	180 – 250	-	-
Coque	-	-	-	170
Adições	20 – 200	50	50	200
Carvão	-	-	300	160
Produtos, Kg/tonelada de material recuperado				
Ferro reduzido diretamente	-	600 – 750	-	-
Ferro gusa	-	-	250 – 300	300 – 100
Óxido de zinco bruto	300 – 350	50 – 100	450	50 – 80
Escória	600 – 750	-	250	300 - 400

Fonte: DORONIN, SVYAZHIN (2011, tradução nossa).

O processo hidrometalúrgico aplicado ao tratamento da PAE tem a conveniência de realizar uma seleção dos elementos não ferrosos de forma mais eficiente e com maior pureza, podendo usar para tanto soluções ácidas quanto básicas (SILVA, 2006).

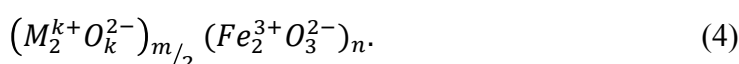
Atualmente a única tecnologia hidrometalúrgica operando em escala comercial é o processo EZINEX, que utiliza o mecanismo de lixiviação com Cloreto de Amônio (NH_4Cl), para extração de maior parte dos elementos de interesse, realizando uma etapa da recuperação através do uso de um forno elétrico a arco. Os produtos do processo são compostos por Zinco de alta qualidade, precipitados de Cobre, Chumbo e Cádmio, Ferro-gusa e uma escória inerte. Apesar de obter um produto de qualidade, o processo EZINEX ainda apresenta dificuldades quanto a sua utilização na recuperação da PAE, associadas com o custo, a complexidade do processo, as condições de trabalho entre outras (DORONIN, SVYAZHIN, 2011, tradução nossa).

3.2 Ferritas

As ferritas são compostos cerâmicos com características magnéticas que apresentam condutibilidade elétrica, possuindo constituição química e organização cristalina variada. Os estudos a respeito desses materiais correspondem ao início do século XX, tornando-se mais intensos a partir de 1950 devido à descoberta da sua aplicabilidade em componentes eletrônicos e a necessidade de novas formas de utilização nesse campo (GARCIA JUNIOR, 2009).

As ferritas destacam-se pela sua possibilidade de aplicação em campos de altas frequências (acima de 200kHz), atribuída à sua alta resistividade elétrica, e por características como baixo custo, resistência térmica e resistência a corrosão. Apresentam-se divididas em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granada e perovskita (Camilo, 2006 *apud* GONÇALVES, 2011; GARCIA JUNIOR, 2009).

Genericamente as ferritas são representadas pela fórmula química geral, conforme a Equação 4:



em que M representa um cátion metálico de valência k e, m e n representam números inteiros (MACHADO, 2008).

As ferritas são em maior ou menor grau ferrimagnéticas apresentando um amplo campo de aplicação em materiais elétricos e eletrônicos, proporcionado pelas suas propriedades elétricas e magnéticas, sendo utilizadas em cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, circuladores e transmissores de micro-ondas, sensores, núcleos de transformadores, isolantes, e outros (MELLO, 2008).

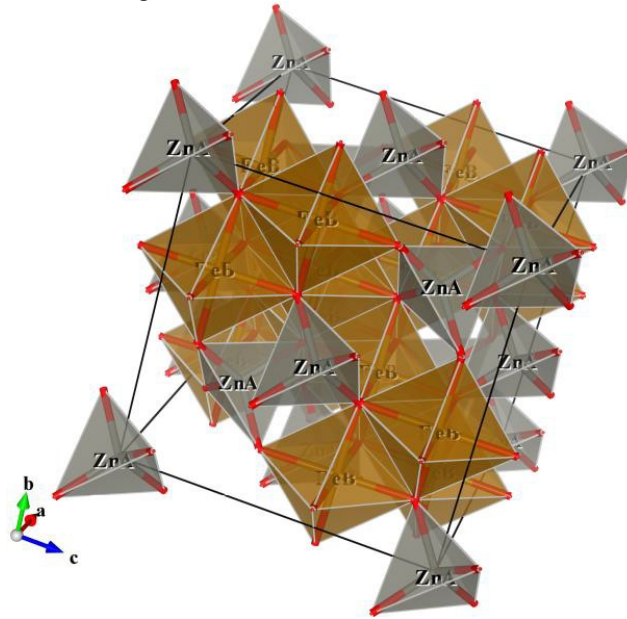
Do ponto de vista cristalino a Ferrita de Zinco, a cerâmica de interesse desse estudo, possui a estrutura do tipo espinélio, a qual é formada pelo empilhamento de camadas de átomos de oxigênio em um empacotamento cúbico de faces centradas. Quimicamente as ferritas do tipo espinélio são representadas pela fórmula MFe_2O_4 ou $MO \cdot Fe_2O_3$, nas quais M representa um metal de transição divalente, normalmente pertencente a um grupo de elementos associados ao Ferro (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Simplificadamente as ferritas podem ser vistas como o resultado da reação entre a hematita (Fe_2O_3) com outros óxidos metálicos (MACHADO, 2008).

O nome espinélio se deve ao mineral Aluminato de Magnésio ($MgAl_2O_4$) conhecido também como espinélio, o qual dá nome a família de compostos isomorfos do tipo MFe_2O_4 , sendo essa estrutura determinada em 1915 por Bragg e Nishikawa (Valenzuela, 2004 *apud* GONÇALVES, 2011).

A estrutura espinélio pertence ao grupo espacial $Fd-3m$, constituída por 8 fórmulas $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. A disposição dos ânions oxigênios na cela unitária do espinélio cria uma configuração de 96 sítios intersticiais, sendo 32 sítios octaédricos e 64 tetraédricos. Apesar de todos esses sítios estarem disponíveis, apenas 8 dos 64 sítios tetraédricos e 16 dos 32 sítios octaédricos são ocupados por cátions metálicos.

A Figura 3 traz a representação da cela unitária da estrutura espinélio para a Ferrita de Zinco com destaque para a os sítios tetraédricos e octaédricos.

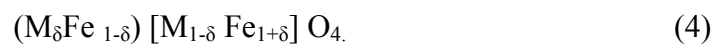
Figura 3 - Estrutura do espinélio.



Fonte: ANDRADE (2012). Os sítios tetraédricos aparecem em cinza e os octaédricos em tom caramelizado.

Com relação ao modo como os interstícios da estrutura espinélio podem ser ocupados, considera-se a possibilidade de três configurações cristalográficas distintas classificadas como: normais, invertidas e parcialmente invertidas. A distribuição dos cátions entre os sítios octaédricos e tetraédricos é quem determina qual o tipo de estrutura é apresentada por um espinélio.

Essa organização pode ser compreendida a partir da sua fórmula cristalográfica, conforme a Equação 4:



em que M representa um metal divalente, Fe é o cátion Ferro e O é o íon oxigênio. O termo δ é o parâmetro de inversão, o qual define o tipo de configuração cristalográfica do espinélio; o () faz referência a elementos pertencentes aos sítios tetraédricos e [] a elementos pertencentes aos sítios octaédricos.

Quando o parâmetro de inversão é $\delta=1$, tem-se que os sítios tetraédricos disponíveis são ocupados exclusivamente por cátions dos metais divalentes e os cátions de ferro ocupam os sítios octaédricos, nesse tipo de configuração a ferrita é chamada de normal. No caso em que o parâmetro de inversão é $\delta=0$, os sítios tetraédricos são ocupados todos por cátions de ferro e os sítios octaédricos são compartilhados igualmente entre os cátions do metal divalente e os cátions de ferro restantes, a ferrita é dita invertida. Tipicamente essa

configuração é vista para a ferrita de ferro, magnetita (Fe_3O_4), e para a ferrita de níquel (NiFe_2O_4).

A configuração invertida ou normal no espinélio representa apenas as condições extremistas das possibilidades de organização dos cátions nessa estrutura, quando o parâmetro de inversão assume valores intermediário entre 0 e 1 tem-se a presença de ambos os cátions em ambos os sítios e, para essa situação, a estrutura formada é chamada de parcialmente invertida ou espinélio misto.

A distribuição dos íons conforme os sítios disponíveis é uma das características que contribui na configuração das propriedades exibidas pelos espinélios. A preferência por um sítio tetraédrico ou octaédrico é algo que está associado a fatores como a configuração eletrônica, a energia eletrostática, dependência do raio iônico e do tamanho dos interstícios e algumas vezes do método de preparação da amostra (CARDOSO, 2011).

As ferritas apresentam aplicação em muitas áreas sendo usadas em detectores de gás, na área ambiental, em aplicações biomédicas, dispositivos ópticos, eletrônica, estudos de catálise, produção de pigmentos e dispositivos magnéticos (ANDRADE, 2012).

O uso de ferritas em sensores de gás se deve a maior seletividade e estabilidade apresentada por estas frente a óxidos semicondutores. O uso destas tem o objetivo realizar a detecção de gases poluentes tóxico, propiciando o monitoramento do meio ambiente e de riscos biológicos. Os gases que podem ser detectados por esses sensores normalmente incluem o monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, álcool etílico, sulfeto de hidrogênio, ácido propanoico, gás oxigênio, gás hidrogênio, gás cloro, amônia, butano, ácido acético, acetileno e gás liquefeito de petróleo (GADKARI *et al.*, 2011, tradução nossa).

As ferritas quando sintetizadas em tamanhos nanométricos, passam a ter importância considerável em estudos envolvendo biotecnologia, focados principalmente na liberação de fármacos de forma controlada. No campo da catálise, as ferritas do tipo espinélio são tratadas com considerável interesse, sendo usadas na degradação fotocatalítica de poluentes e em combinações com materiais semicondutores, para melhorar a atividade fotocatalítica destes na faixa da luz visível (PENG *et al.*, 2012, tradução nossa).

Uma das características que mais chamam a atenção nas ferritas se deve a presença de propriedades anticorrosivas. O uso de pigmentos de ferrita em revestimentos de aços laminados e até mesmo em superfícies corroídas tem ação na proteção contra o intemperismo químico provocado pelo meio ambiente, por criar um ambiente alcalino na interface de revestimentos desse material (Abd El-Ghaffar, 2010, tradução nossa)

Na eletrônica as ferritas chamam a atenção pelas suas características condutoras e propriedades magnéticas, possuindo a melhor combinação disponível de materiais elétricos e magnéticos devido à flexibilização no ajuste de suas propriedades (Pardavi-Horvath (2000)).

Nos trabalhos de Pardavi-Horvath (2000), sobre a aplicação em microondas para ferritas com baixa coercividade, e na revisão apresentada em duas publicações por Özgür *et al.* (Özgür *et al.*, 2009 e Özgür *et al.*, 2010), sobre as ferritas e sua relação com as microondas, são discutidos os fundamentos do magnetismo apresentado pelas ferritas e suas propriedades químicas, estruturais e magnéticas, além detalhar as suas possíveis aplicações em diferentes áreas.

De um modo geral, a capacidade de acomodar diferentes cátions na sua estrutura, possibilitando uma variedade de tipos de dopagem e diferenciadas propriedades é o principal fator responsável pelo difundido interesse nos mais variados tipos de ferritas.

3.2.2 Método de preparação das ferritas

O modo como as ferritas são preparadas estabelece uma ligação entre suas propriedades e possíveis aplicações. O grande interesse sobre as ferritas tem por base a fácil disponibilidade de reagentes e o baixo custo envolvido na sua preparação (Reis, 2004 *apud* MACHADO, 2008).

Existem métodos físicos e químicos empregados na obtenção de ferritas como processos de co-precipitação, hidrotermal, moagem de alta energia, sol-gel, Pechini, combustão e outros, para os quais, dependendo da aplicação de interesse, existe a possibilidade de que as ferritas preparadas sejam dopadas (MELLO, 2008).

No processo de síntese por estado sólido os reagentes envolvidos são utilizados na forma de pós, os quais são homogeneamente misturados e, sequencialmente aquecidos a elevadas temperaturas por certo intervalo de tempo, até que a fase de interesse tenha se estabelecido.

Os métodos de síntese termais envolvem as rotas hidrotérmica, hidrotérmica assistida por micro-ondas, solvotérmica, mecano-térmica e semente hidrotermal. Para obtenção das ferritas por essas rotas são utilizados um sal de Ferro, normalmente cloretos ou nitratos, e um sal do metal de interesse, podendo variar entre nitratos, sulfatos e cloretos. Esses sais são dissolvidos em um solvente sob constante agitação, o pH do meio é ajustado para um valor intermediário entre 7 e 12 conforme o sal utilizado. A solução obtida é aquecida em uma autoclave durante um intervalo de tempo que pode variar de 12 a 24 horas.

A mistura resultante desse processo é centrifugada ou filtrada, o soluto é lavado e seco a aproximadamente 85°C (CASBEER *et al.*, 2012, tradução nossa).

O método de Pechini é um processo que combina a formação de um complexo organo-metálico e a polimerização de um orgânico na obtenção de óxidos puros, gerando um precursor polimérico, onde os cátions encontram-se homoganeamente distribuídos com a mesma estequiometria do produto final do processo, também podendo se obter filmes finos através dessa metodologia (PECHINI, 1967).

O processo sol-gel pode ser usado na produção de muitos materiais como vidros, pós cerâmicos, filmes finos, compósitos e outros, com eficiência no controle de características como a estequiometria, tamanho de cristalito, tamanho de partícula e porosidade; além de possibilitar a obtenção dos materiais de interesse em condições energéticas mais brandas, se comparadas com outros métodos tradicionais (Sol-gel chemistry, 2006 *apud* MEDEIROS, 2007).

O método simplesmente é baseado em processo de polimerização inorgânica, onde ocorre uma transição da solução coloidal, formada pela mistura dos íons de interesse em uma matriz orgânica, para um estado semi-sólido contendo líquido, chamado de gel. O gel formado é seco e calcinado em faixas de temperatura que normalmente ficam entre 400°C e 800°C, sob vários intervalos de tempo.

3.2.3 Ferrita de Zinco

A Ferrita de Zinco é um material cerâmico tecnologicamente importante que tem atraído atenção de muitos cientistas, devido a suas propriedades magnéticas, elétricas e possíveis aplicações em catálise. Esta cerâmica configura como um cristal isométrico, opaco, pertencente à classe hexaocáedrica com coloração preta, exceto em seções muito finas, nos quais exibe cor marrom e branco-acinzentado em luz refletida, apresentando também caráter levemente magnético (SANTOS, 2008).

Na Ferrita de Zinco os íons de Zinco preferencialmente ocupam os sítios tetraédricos, configurando sua estequiometria segundo estrutura cristalina do espinélio normal, com fórmula $(Zn^{2+})[Fe^{3+}]O_4^{2-}$ (Akhtar, 2009 *apud* CARDOSO, 2011).

Para a Ferrita de Zinco a formação de estruturas parcialmente invertidas tem forte dependência do método de síntese aplicado na obtenção da cerâmica. Técnicas de síntese que apresentam tratamentos a altas temperaturas parecem favorecer a formação do espinélio

normal, enquanto que para situações com condições mais brandas estabelecem uma distribuição dos cátions em ambos os sítios (Gomes *et al.*, 2011 *apud* ANDRADE, 2012).

Blanco-Gutiérrez *et al.* (2011 *apud* ANDRADE, 2012) estudando as propriedades magnéticas de amostras de Ferritas de Zinco, produzidas pelos métodos solvotermal e sol-gel, observaram que a diminuição do tamanho da cristalito em suas amostras foi acompanhada por um maior intercâmbio entre os cátions Zn^{2+} nos sítios tetraédricos e Fe^{3+} nos sítios octaédricos, constatando também que para os métodos de síntese usados, mesmo para situações em que se tinham cristalitos com tamanhos similares produzidos por métodos diferentes, ocorria uma distribuição dos cátions em diferentes sítios, o que demonstra a influência do método sobre a definição da estrutura espinélio como normal ou parcialmente invertida.

A Ferrita de Zinco é encarada como um material promissor para utilização em sensores de compostos nitrogenados, a qual também tem despertado interesse no seu uso como sensor para compostos orgânicos como etanol, propanol e acetona. Apresenta atividade na degradação do gás Cloro e, é igualmente considerada como um bom catalisador na desidrogenação de butileno, sendo avaliada como um fotocatalisador com ótimo potencial pela sua faixa de atuação na luz visível, eficiência, baixo custo, excelência fotoquímica e estabilidade (DERAZ; ALARIFI, 2012).

Os óxidos de estrutura espinélio são de grande interesse na indústria de pigmentação, por apresentarem boa capacidade de coloração, baixo preço, inércia química e térmica, altos pontos de fusão e grande resistência a ácidos e álcalis. Ayana (1997, tradução nossa) realizando estudos com pigmentos de Ferrita de Zinco, buscando avaliar o seu comportamento anticorrosivo, estudou as propriedades físicas, químicas e mecânicas de filmes formados a partir da incorporação desse pigmento em tintas, bem como a resistência a corrosão, concluindo que essa incorporação apresenta um caráter básico, podendo ser usado como um pigmento anticorrosivo em sistemas de revestimentos orgânicos.

A ferrita de Zinco é um material com propriedade antiferromagnética abaixo da sua temperatura de Néel, em torno de 10,5 K, apresentando acima desse valor de temperatura um comportamento ferrimagnético (Li *et al.*, 2007, tradução nossa). A origem do magnetismo em ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos (PAULO, 2006).

3.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) representa umas das principais técnicas para caracterização de estruturas cristalinas, com ampla aplicação na caracterização de materiais policristalinos. A DRX une a conveniência do baixo custo e o caráter não destrutivo da técnica com a capacidade de determinação de fases cristalinas, cálculo do tamanho de cristalito e nível de microdeformação da estrutura interna dos materiais.

A descoberta da DRX é atribuída ao físico alemão W. C. Röntgen (1845-1923), que em meio a estudos envolvendo um tubo de raios catódicos percebeu que, de alguma forma, a operação desse equipamento provocou a revelação de uma chapa fotográfica presente em seu laboratório. Röntgen assumiu a possibilidade do tubo de raios catódicos estar emitindo algum tipo de radiação desconhecida capaz de provocar esse efeito, denominada então por ele de raios X.

Röntgen se voltou para a observação desses raios X, realizando uma série de experiências com objetos opacos. A investigação demonstrou que a radiação até então desconhecida tinha a capacidade de atravessar esses corpos, como se fossem quase transparentes a essa. Röntgen também observou o comportamento desses raios através de organismos vivos, colocando entre o tubo que emitia os raios X e a chapa a mão de uma pessoa. A imagem revelada nessa chapa é considerada como a primeira radiografia do mundo. Pela sua descoberta Röntgen foi agraciado com o prêmio Nobel de física em 1901.

3.3.1 Princípio da Difração de raios X

Os raios X descoberto por Röntgen são um tipo de radiação eletromagnética de alta frequência produzida pela perda energética de elétrons das camadas mais internas dos átomos, ao realizarem saltos quânticos. Essa radiação apresenta um comprimento de onda na ordem de 1Å , sendo característica para cada tipo de material (MEDEIROS, 2007)

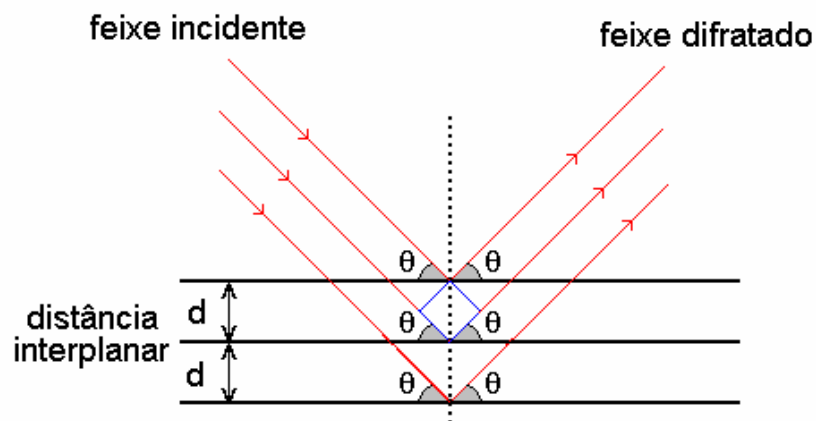
As informações obtidas na técnica de DRX são resultantes dos fenômenos de reflexão do feixe de raios X incidente, por cada um dos átomos do cristal, e da interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes planos de átomos do material analisado. A união desses dois fenômenos permite a determinação precisa do espaçamento entre os diferentes planos cristalinos, utilizando a relação entre os ângulos dos feixes incidentes e difratados, instituindo uma relação de fundamental importância para a DRX conhecida como lei de Bragg.

A lei de Bragg, Equação (5), relaciona o ângulo de difração, 2θ , medido entre o feixe difratado e o feixe incidente, com o comprimento de onda dos raios X, λ , e a distância interplanar, d_{hkl} do conjunto de planos $\{hkl\}$ que estão participando da difração (Azároff, 1958 apud MAIA, 2005). O n define a ordem de reflexão (1ª ordem, 2ª ordem, ...).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta, \text{ com } n = 1, 2, \dots \quad (5)$$

A lei de Bragg estabelece que a condição necessária para a ocorrência de um pico de difração está ligada ao fato da diferença de caminho percorrido pelos feixes de raios X difratados, necessariamente, ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. A Figura 4 a seguir ilustra esse processo.

Figura 4 – Esquema de difração de raios X por planos cristalinos.



Fonte: NOGUEIRA (2005).

3.3.2 Método Rietveld para refinamento de estrutura

O método de refinamento Rietveld é uma técnica desenvolvida pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld para uso em caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. O método utilizado é o chamado de mínimos quadrados para refinar os parâmetros presentes no perfil teórico até obter o melhor ajuste com o perfil de difração observado experimentalmente, apresentando ampla aplicação na área de ciência dos materiais, química, geologia etc.

O método de Rietveld foi desenvolvido inicialmente no refinamento de estruturas usando-se medidas obtidas da difração de nêutrons, posteriormente sendo adaptada por Young

e colaboradores para refinar estruturas onde as medidas são provenientes da difração por raios X (Young *et al.* 1977 *apud* LIMA, 2011).

O refinamento de Rietveld considera o ajuste de parâmetros estruturais e instrumentais. Estruturalmente considera-se as coordenadas atômicas (x,y,z) na célula unitária, as vibrações térmicas, densidade ocupacional das posições atômicas e os parâmetros de rede de uma amostra cristalina como características refináveis. Instrumentalmente são refináveis as informações sobre a largura, assimetria e forma dos perfis de reflexão; parâmetros globais envolvendo o comprimento de onda e o zero da escala 2θ ; o fator de escala para cada amostra, o qual ajusta a intensidade das reflexões entre o perfil calculado e observado; orientação preferencial dos cristalitos na amostra. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para todas as fases contida na amostra a ser refinada, realizando o ajuste das informações refináveis para correta descrição do perfil calculado (MEDEIROS, 2007).

O refinamento de Rietveld procura minimizar a função S_y , Equação (6), que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração do quadrado da diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

$$S_y = \sum_i w_i (Y_{cal} - Y_{obs})^2 \quad (6)$$

em que Y_{obs} é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, Y_{cal} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i=1/y_i$ representa o desvio de cada ponto.

As informações refináveis durante a realização do método encontram-se presentes na equação que descreve a intensidade calculada, expressa na Equação 7;

$$I_{cal} = S' \sum_k L_k |F_k^2| \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_i(back), \quad (7)$$

em que S' é o fator de escala; K representa os índices de Miller (hkl) para cada reflexão; L_k representa a equação que contém os fatores de Lorentz's, multiplicidade e polarização; F_k representa o fator de estrutura para a k -ésima reflexão; $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ representa a função perfil da reflexão; P_k representa a função de orientação preferencial e $I_i(back)$ representa a intensidade do background para o i -ésima ponto.

A verificação do progresso do método é realizada pelo acompanhamento dos fatores de confiabilidade do refinamento (R's). Ocorrendo que ao todo se tem cinco fatores:

R-peso padrão (R-WP), R-esperado (R-E), R-padrão (R-P), R-fator de Bragg (R-B), R-fator de estrutura (R-F). Uma discussão completa a respeito desses fatores pode ser encontrada em Young (1993).

O fator R-WP é estatisticamente o mais importante, pois o numerador é função do termo S_y minimizado dentro do método de mínimos quadrados (MAIA, 2005). A Equação 8 apresenta o fator Rwp.

$$R - WP = \sqrt{\frac{S_y}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}} \quad (8)$$

Através do método Rietveld pode-se extrair informações importantes como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração, a largura a meia altura dos picos (*FWHM - Full Width at Half Maximum*, usado no cálculo do tamanho de cristalito e microdeformação) entre outros.

3.3.3 Cálculo do tamanho de cristalito por Scherrer e o Gráfico de Williamson-Hall

Dentre as informações que podem ser obtidas a partir da análise da difração de raios X está o tamanho de cristalito para uma amostra cristalina. Sabe-se que essa característica pode ser extraída da largura a meia altura dos picos de difração. D. Scherrer foi o primeiro pesquisador a estudar essa relação estabelecendo uma equação matemática amplamente usada no cálculo do tamanho de cristalito conhecida como equação de Scherrer (GONÇALVES, 2011).

A equação de Scherrer pode ser escrita da seguinte forma.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

em que D é o tamanho médio de partícula, λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de difração, k é um fator que depende do tipo de reflexão e da forma geométrica da amostra (aqui adotado como $k = 1$) e β é a largura a meia altura corrigida.

A correção da largura à meia altura é realizada por meio da Equação 10. Essa correção é necessária porque o equipamento utilizado na medida contribui na largura dos picos difratados sendo, portanto, indispensável subtrair essa largura, chamada de largura

instrumental (CULLITY, 1978). A correção desse efeito é realizada através do cálculo da largura a meia altura de uma amostra padrão de Hexaborreto de Lantânio (LaB₆, cristal homogêneo, com tamanho de cristalito grande e baixo nível de microdeformação), para a qual a largura a meia altura dos picos de difração causada pelo tamanho de cristalito é muito estreita e, portanto, a largura a meia altura registrada é composta basicamente pelo alargamento dos picos provocado pelo equipamento, sem contribuição do alargamento da microdeformação.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (10)$$

em que β_{inst} é a largura instrumental do padrão utilizado e β_{exp} é a largura experimental da amostra a ser analisada.

A equação de Scherrer é um método muito difundido para o cálculo do tamanho de partícula, mas não é a única. A equação desenvolvida por Scherrer considera que a largura a meia altura observada nos padrões de difração é resultante somente do tamanho de cristalito, com baixo nível de microdeformação. Porém, sabe-se que essa largura também tem a contribuição da microdeformação ($\varepsilon = \Delta d/d$), o que no caso de materiais com tamanhos de cristalitos calculados apenas por esse método pode apresentar erros na estimativa desse parâmetro, caso o material apresente um considerável nível de microdeformação (NOGUEIRA, 2013).

A microdeformação é definida como a variação relativa média do parâmetro de rede ou distância interplanar (d_{hkl}) da amostra comparada ao valor do parâmetro de rede ou distância interplanar que seria observado caso o cristal analisado fosse perfeito (GONÇALVES, 2011).

A influência da microdeformação na largura dos picos de difração é medida através da Equação 11 (Stokes; Wilson, 1944 *apud* WILLIAMSON; HALL, 1953);

$$\beta_{\varepsilon} = 4\varepsilon \tan\theta \quad (11)$$

em que β_{ε} representa a contribuição da microdeformação na largura dos picos, ε é a microdeformação e θ é o ângulo de difração.

O gráfico de Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953), assim como a equação de Scherrer, é um método usado no cálculo do tamanho de cristalito, mas que inclui

na sua expressão analítica a contribuição da microdeformação. Através desse método pode-se separar a contribuição da microdeformação e tamanho de cristalito nas larguras dos picos de difração, levando-se em consideração que a largura total seja a soma das larguras associadas a microdeformação e tamanho de cristalito (resultante da convolução de funções de distribuição Lorentzinas), ou seja:

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad (12)$$

em que β é a soma da largura dos picos devido ao tamanho de cristalito β_D e microdeformação β_ε .

A partir da Equação 12, é possível chegar à equação usada na construção do gráfico de Williamson-Hall pela substituição da equação de Scherrer (xi) e β_ε (xi), seguida da multiplicação por $\beta \cos\theta$ e dividida por λ .

A equação de Williamson-Hall é vista na equação 13.

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (13)$$

onde k pode variar conforme reflexão escolhida e forma do cristal (JAMES, 1962).

Quando a amostra possui um comportamento homogêneo para o tamanho de cristalito e microdeformação, o gráfico formado a partir dos valores de $\frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$ em função de $\sin\theta$ apresenta um comportamento aproximadamente linear, para o qual pode se estabelecer um ajuste linear obtendo-se a equação de uma reta, a partir da qual se obtém os coeficientes angular e linear usado no cálculo do valor médio do tamanho de cristalito e da microdeformação, respectivamente (NOGUEIRA, 2013).

Quando o gráfico de Williamson-Hall apresenta um coeficiente angular positivo isto indica que existe uma expansão da rede cristalina, na situação inversa tem-se uma contração da rede, ocorrendo que para a situação em que o gráfico apresenta coeficiente angular igual a zero não existe microdeformação associada a amostra, os cristais são considerados perfeitos. Para a situação em que não é possível estabelecer um ajuste linear dos pontos que formam o gráfico de Williamson-Hall diz-se que essa amostra não apresenta tamanho de cristalito e nem microdeformação homogêneas (MEDEIROS, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental dessa dissertação foi realizada mediante duas etapas. A primeira relacionada com a aplicação de uma rota química para recuperação e concentração dos elementos de interesse para a produção da cerâmica Ferrita de Zinco, a saber, ferro e zinco. A segunda voltada ao desenvolvimento de um processo de síntese para a $ZnFe_2O_4$, considerando o material recuperado na primeira etapa.

4.1 Material

Para a realização dos experimentos foram utilizados os materiais descritos na Tabela 6:

Tabela 6 - Materiais usados na rota química e no processo de síntese.

Materiais	Fórmula molecular	Pureza %	Fornecedor
Amostra da poeira de aciaria elétrica	-	-	Empresa produtora de aços longos brasileira
Solução de Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	95-98%	LabSynth
Papel de filtração quanty JP42 – faixa azul	-	-	J Prolab
Solução de Hidróxido de Sódio	$NaOH$	98%	Vetec
Glicerol ou propano-1,2,3-triol	$C_3H_8O_3$	≥ 99	Sigma-Aldrich
Nitrato de Ferro III	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 99	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico 37%	HCl	36,5-38%	LabSynth
Material recuperado	-	-	-
Água destilada	H_2O	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Métodos

4.2.1 Processamento da amostra da PAE

A amostra da PAE, da forma como recebida da empresa produtora, passou inicialmente por uma etapa de peneiramento para separar granulometricamente eventuais impurezas que possam ter sido adicionadas durante o manuseio, transporte e tempo de permanência no depósito de estocagem da empresa, utilizando para tal uma peneira granulométrica de 170 mesh (88 μ m) de aço inoxidável e um agitador de peneira. O material peneirado foi acondicionado em um cilindro de polipropileno e lacrado, sequencialmente o cilindro foi posto sobre os eixos giratórios de um moinho de bolas laboratorial, com tempo de permanência em giro de 6 horas. O objetivo desse procedimento foi a homogeneização do resíduo visando sua representatividade.

Os equipamentos citados estão localizados no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2 Procedimento de tratamento química da PAE

O procedimento desenvolvido nessa etapa teve por pretensão subtrair a presença do chumbo e do carbono no produto final, densificando a presença dos elementos Ferro e Zinco.

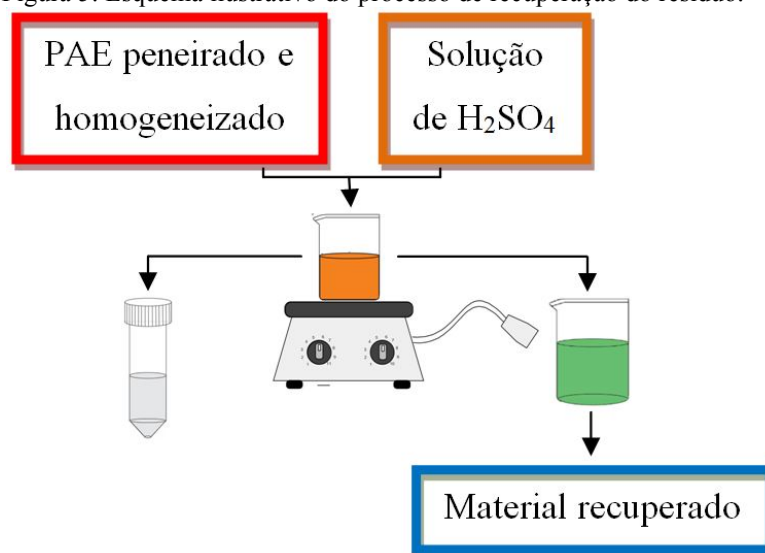
A retirada do chumbo deve-se ao caráter de periculosidade associado a esse elemento. Enquanto, no caso do carbono, devido à capacidade carbotérmica redutora dos materiais em que este está presente, fato que representaria um problema na etapa de síntese da $ZnFe_2O_4$, onde é necessário ter-se um equilíbrio entre os parâmetros de redução e oxidação para a correta estabilização da fase em questão.

No procedimento foi usada uma amostra representativa de 100g da PAE para o tratamento do resíduo. Essa quantidade de material foi atacada quimicamente por uma solução de Ácido Sulfúrico sobre determinadas condições de temperatura, concentração e tempo, utilizando-se um agitador mecânico com aquecimento para a execução do procedimento. O produto desse ataque químico compreendeu uma mistura com tonalidade escura, a qual foi centrifugada. O material precipitado foi lavado com água destilada e seco a 100°C para posterior caracterização.

O licor sobrenadante foi filtrado a vácuo com papel de filtro quantitativo faixa azul. Após o processo de filtração foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio ao licor, formando uma mistura de tonalidade avermelhada. A mistura passou por centrifugação havendo formação de precipitado. Esse material precipitado constitui o material recuperado, o qual foi lavado com água destilada para eliminação de fases solúveis, seco a 100°C e posteriormente caracterizado. O líquido sobrenadante também foi seco a 100°C, formando um material com tonalidade branca, o qual passou por caracterização.

A Figura 5 ilustra esse processo.

Figura 5: Esquema ilustrativo do processo de recuperação do resíduo.

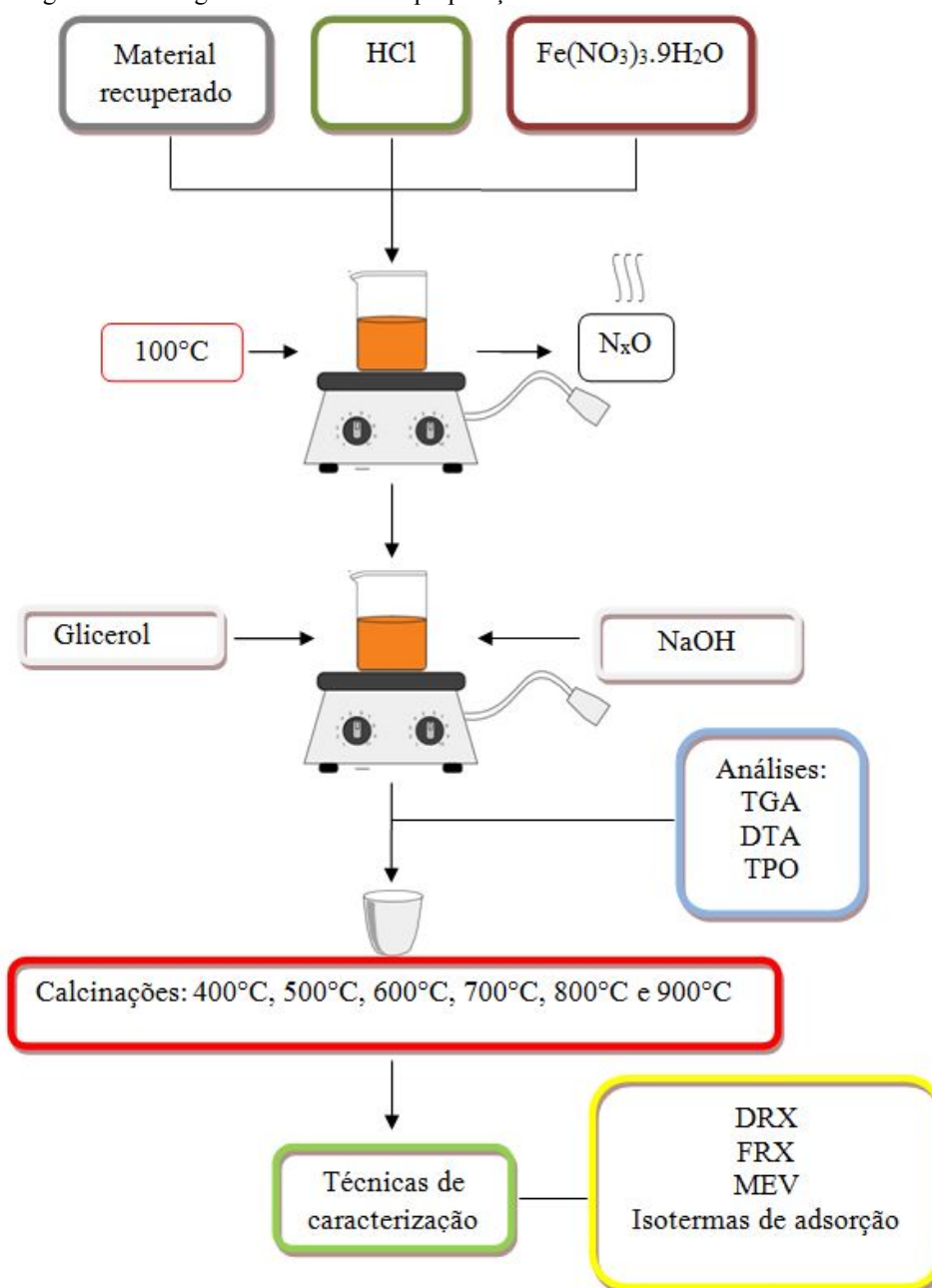


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Procedimento para a síntese da $ZnFe_2O_4$

A Figura 6 apresenta o fluxograma ilustrativo do processo de preparação das amostras. No procedimento para síntese utilizou-se como padrão as seguintes proporções de reagentes: 0,5 gramas do material recuperado; 5mL de HCl; 1,63 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 5g de Glicerol e solução de NaOH suficiente para manter um ambiente químico redutor. Inicialmente o material recuperado e o $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ foram dissolvidos a 100°C usando o HCl, sob agitação constante. A adição de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ teve por pretensão, ajustar os níveis de ferro na dissolução para que a relação Fe/Zn fosse de 2:1, garantindo condições estequiométricas para síntese de $ZnFe_2O_4$.

Figura 6 - Fluxograma ilustrativo da preparação das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a dissolução completa a solução permaneceu sob as condições de temperatura e agitação até que o íon nitrato presente fosse eliminado da solução como um composto de nitrogênio e oxigênio (N_xO), posteriormente sendo acrescentado o Glicerol. Após a completa homogeneização da solução foi adicionado a solução de NaOH.

As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, com o intuito de investigar o efeito da temperatura de calcinação sobre a formação da fase de $ZnFe_2O_4$. Todas as calcinações ocorreram com rampa de 5°C por minuto e patamar de 350°C durante 1 hora, seguida de outra rampa de 5°C por minuto até que se

atingisse a temperatura de calcinação definida permanecendo por 2 horas nessa condição. Posteriormente as amostras foram maceradas em almofariz de ágata, seguindo para as etapas de caracterização por DRX, MEV e Isotermas de adsorção de nitrogênio.

4.2.4 Procedimento de caracterização

4.2.4.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Para a amostra da PAE o equipamento utilizado foi o difratômetro para amostras policristalinas da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro (MPD), com radiação de tubo de Cobalto (Co), $\text{CoK}\alpha_1$, operando a 40kV e 40mA , o padrão de difração para essa amostra foi obtido no intervalo angular de $2\theta = 10^\circ$ - 120° , passo de $0,013^\circ$ (2θ) e tempo por passo de 1200 segundos. Para as amostras sintetizadas foi utilizado o mesmo equipamento, porém, com tubo de Cobre (Cu), $\text{CuK}\alpha_1$, operando a 40kV e 45mA com o padrão de difração obtido no intervalo $2\theta = 15^\circ$ - 120° e passo de $0,013^\circ$ (2θ) e tempo por passo de 250 segundos. Todas as medidas foram realizadas com fenda de $1/8$ para diminuir divergência do feixe de raios X.

A identificação das fases cristalinas ocorreu mediante o uso do catálogo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e do programa X'Pert high Score Plus Panalytical (PHILIPS, 2001). O refinamento das amostras pelo método de Rietveld foi aplicado usando a interface DBWSTool 2.4 (BLEICHER; SASAKI; PAIVA-SANTOS, 2000) correção do efeito instrumental na largura dos picos de difração foi efetuada mediante o uso de uma amostra padrão de LaB_6 (SRM660 - National Institute of Standard Technology), realizada sob as mesmas condições de medida usadas nas amostras sintetizadas, e igualmente refinada pelo método de Rietveld.

4.2.4.2 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica quali-quantitativa relativamente simples, de caráter não destrutivo e análise multielementar, baseada na medida da intensidade dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes de uma amostra. O equipamento utilizado em uma análise de FRX é um espectrômetro de fluorescência de raios X, constituído basicamente por uma fonte de excitação, normalmente um tubo de raios X, porta amostra e um sistema de dispersão, detecção e processamento de dados.

A fluorescência de raios X é baseada no fato de uma amostra em análise quando exposta a raios X, estes provocarem a ejeção de elétrons das camadas mais internas dos átomos gerando vacâncias, que são preenchidas por elétrons das camadas vizinhas, realizando um salto quântico. A energia liberada por esse salto é característica e bem definida para cada elemento, encontrando-se na faixa dos raios X. Intensidade da energia liberada define a concentração do elemento em análise.

As medidas de FRX foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, no espectrômetro de raios X de dispersão de comprimento de onda (WDX) sequencial da Rigaku, modelo ZSX mini II, operando a 40KV e 1,2 mA, com tubo de Pd (Paládio) capaz de produzir análises semiquantitativas dos elementos de número atômico, maior ou igual ao do elemento Flúor até o elemento Urânio.

4.2.4.3. Análises térmicas

Foram realizadas medidas de análises térmicas no material utilizado no processo de calcinação das amostras, com o intuito de se determinar para quais faixas de temperatura ocorriam perdas de massa associadas à fase orgânica adicionada, Glicerol, concomitantemente com os eventos energéticos presentes, estabelecendo um direcionamento na definição das temperaturas que seriam usadas para a etapa de calcinação. As amostras destinadas a essas análises foram secas em uma estufa a 100°C, durante 48 horas.

4.2.4.3.1 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A *TGA* tem por base a medida da mudança da massa de uma substância com a variação da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura, normalmente com resultados expressos em termos de massa percentual. O equipamento de *TGA* é composto por microbalança, cadinhos, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

A *TGA* é uma técnica de análise térmica capaz de prover informações sobre variação de massa, estabilidade térmica, evaporação de líquidos, processos de oxidação e redução entre outros; apresentando influência de fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera, geometria do forno e etc.) e características da amostra analisada (tamanho de partícula, compactação, condutibilidade térmica e etc.).

As medidas de TGA foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de materiais (LMCT) da Universidade Federal do Ceará, no material resultante da preparação das amostras, previamente antes da etapa de calcinação, objetivando analisar os possíveis eventos associados à perda de massa no processo subsequente.

4.2.4.3.2 *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

A *DTA* consiste na medida da diferença de temperatura entre uma substância analisada e um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto ambos passam por um programa controlado de temperatura. O equipamento de *DTA* é composto por dois cadinhos (geralmente de alumina), dois sensores de temperatura (um como referência) e uma fonte de calor para aquecimento do sistema.

Durante a operação do equipamento as temperaturas entre a amostra analisada e o material de referência permanecem iguais, até que transformações físicas ou químicas acompanhadas de eventos exotérmicos e/ou endotérmicos provoquem alterações na temperatura da amostra analisada. A taxa de variação entre as medidas de temperatura da amostra analisada e do material de referência são registradas em função da temperatura ou do tempo.

Através da *DTA* pode-se acompanhar eventos energéticos associados a transformações de fases, reações de desidratação, redução, decomposição, cristalização, oxidação entre outros.

As medidas de *DTA* foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LMCT) da Universidade Federal do Ceará, no material resultante da preparação das amostras, concomitantemente com as medidas de *TGA*, objetivando analisar os possíveis eventos energéticos pelo quais as amostras podem estar sujeitas.

4.2.4.3.3 *Oxidação à Temperatura Programada (TPO)*

A oxidação a temperatura programada é uma técnica de análise capaz de obter informações sobre processos de oxidação pelo qual uma amostra passa durante um programa controlado de temperatura, registrando as variações na condutibilidade térmica de dois gases, o gás liberado e o gás de referência. Na análise realizada o gás de referência usado foi o ar filtrado e seco.

Em teoria qualquer produto volátil liberado durante o aquecimento da amostra seria passível de ser registrado pelo detector do equipamento, desde que a razão entre a

condutibilidade térmica desse produto contra o gás de referência apresenta desvio de valores expressivos em relação à unidade¹.

A análise de TPO foi realizada no laboratório de Adsorção e Catálise (LANGMUIR) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, em equipamento construído no próprio laboratório, utilizando um programa controlado de temperatura de 10°C/min até a temperatura de 950°C, com fluxo de ar de 20,5 mL/min. O teste foi conduzido em um reator de quartzo e a amostra foi depositada sobre um leito permeável de sílica. Essa análise foi realizada com a pretensão de estimar em qual intervalo de temperatura ocorre a degradação da matéria orgânica presente.

4.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é uma técnica de importância para a produção e análise de materiais, permitindo captar e correlacionar informações sobre sua microestrutura. Esta permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos em uma escala de micrometros (μm) até nanômetros (nm), através da obtenção de imagens tridimensionais da superfície do material analisado.

As medidas de MEV foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte utilizando o microscópio eletrônico de varredura SEG-SEM NIRA3.

4.2.4.7 Isoterma de Adsorção de Nitrogênio

Quando se pretende conhecer as propriedades texturais de um sólido, como área específica e características estruturais porosas, a utilização de isotermas de adsorção de Nitrogênio é de ampla aceitação. A técnica possibilita obter informações sobre o material de interesse partindo da construção de isotermas, que relacionam a quantidade molar de gás adsorvido à superfície do sólido, marcado por um aumento de massa do sólido, a temperatura constante, com a pressão do gás. A quantidade de gás adsorvido é função das propriedades texturais do material, existindo algumas teorias que as relacionam.

¹ A situação em que se obtém uma razão entre as condutibilidades térmicas dos gases de referência e o analisado igual a unidade seria na qual não há mudanças na composição química do gás analisado em relação ao gás de referência.

As análises de isothermas de adsorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de materiais (LMCT) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A definição das propriedades texturais foi realizada através do método de Brunauer, Emmett e Teller (*BET*) e do método de Barrett, Joyner e Halenda (*BJH*) a partir das isothermas obtidas experimentalmente. A amostra analisada corresponde a PAE0087.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização química e estrutural do resíduo PAE.

A caracterização do resíduo utilizado nesse trabalho consistiu na utilização das técnicas de Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX) e Difração de raios X (DRX). A Figura 7 apresenta a imagem representativa da poeira de aciaria elétrica (PAE) utilizada em todas as etapas da pesquisa.

Figura 7 – Fotografia da poeira de aciaria elétrica (PAE)



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.1 Fluorescência de raios X da PAE

A composição química elementar do resíduo foi investigada usando a técnica de FRX. Os elementos componentes da PAE possuem dependência do tipo de aço fabricado no processo FEA, estando ligados a aditivos usados e a composição química elementar da sucata empregada, podendo ainda apresentar a incorporação de elementos integrantes do refratário que compõe o forno e dos eletrodos.

A Tabela 7 apresenta a composição de uma amostra da PAE utilizada, exibindo o resultado como percentual em massa relativo entre os elementos identificados.

Tabela 7 – Fluorescência de raios X da PAE.

Elementos	Massa(%)
Zn	44,358
Fe	34,557
Cl	6,1359
Pb	3,7042
Ca	3,4423
K	2,5746
Mn	1,4543
Si	1,4188
Al	0,6319
Br	0,6047
S	0,4720
Cu	0,2982
Ti	0,1786
Cr	0,1695

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados expostos demonstram uma mudança no teor de alguns elementos como Zinco, Cloro e Potássio contido na amostra, quando comparados a resultados de outros estudos como Silva (2006), Telles (2010) e Grillo (2011). O percentual desses elementos encontra-se acima dos dados normalmente relatados na literatura, fato que evidencia um diferencial na composição da sucata utilizada para a produção de aços via FEA pela empresa produtora. Sabe-se que ao contrário das demais usinas que operam a fornos FEA, nas quais a sucata utilizada é proveniente da própria região onde se encontram, a siderúrgica fornecedora da amostra da PAE utilizada na pesquisa tem como origem da sucata usada, em parte, outra região do país, o que é um indicio que ajudaria a compreender o diferencial no percentual dos elementos contidos na amostra da PAE em questão.

O aumento de importações de bens de consumo, muitas vezes provenientes de países com legislações mais flexíveis quanto à presença de determinados elementos na composição de seus produtos, e os avanços tecnológicos com incorporação de novos materiais aos bens produzidos, ajudam a entender as mudanças na composição da PAE, uma vez que ao final da vida útil esses produtos vão compor a sucata usada nas aciarias elétricas. Somado a

esses fatores tem-se também o aumento da disponibilidade de sucata eletrônica, rica em uma série de metais pesados.

O resíduo analisado apresenta uma composição consistente com a PAE gerada na produção de aços carbono, uma vez que os percentuais de Zinco e Chumbo estão superiores ao que normalmente se encontra no resíduo proveniente da produção de aços inoxidáveis. O teor de Ferro, juntamente com o Zinco, reafirma esses elementos como um dos principais constituintes da PAE analisada, estando o Zinco em concentração acima do Ferro.

O aumento observado no percentual de Zinco já era previsto, considerando a importância que esse metal assumiu no setor siderúrgico, como um fundamental mecanismo de proteção para aço contra a corrosão, com baixo custo. Fato que conseqüentemente aumentou a disponibilidade de sucata galvanizada e a participação desse metal na PAE.

A presença de Cloro, Potássio e Chumbo normalmente está associada a plásticos e pigmentos de tinta nas sucatas usadas, também podendo ser relacionada ao uso de sucata eletrônica. O silício (Si) presente, provavelmente, tem sua origem no arraste de componentes da escória e/ou do material refratário existentes no interior dos fornos. Os demais elementos podem ter sua origem relacionada à sucata, uma vez que não existe um processo de pré-tratamento antes de utiliza-las, o que permite que um conjunto de elementos, os quais não são de interesse ao processo e que poderiam ser separados, sejam adicionados ao forno fazendo parte da composição da PAE.

As injeções de finos de coque (Carbono), escorificante (Cálcio), ferro-gusa (Ferro e Carbono), ferro-ligas (Ferro-Cromo e Ferro-Silício), além do arraste de outros materiais do refratário, contendo, por exemplo, Alumínio também tem sua parcela de contribuição na composição da PAE.

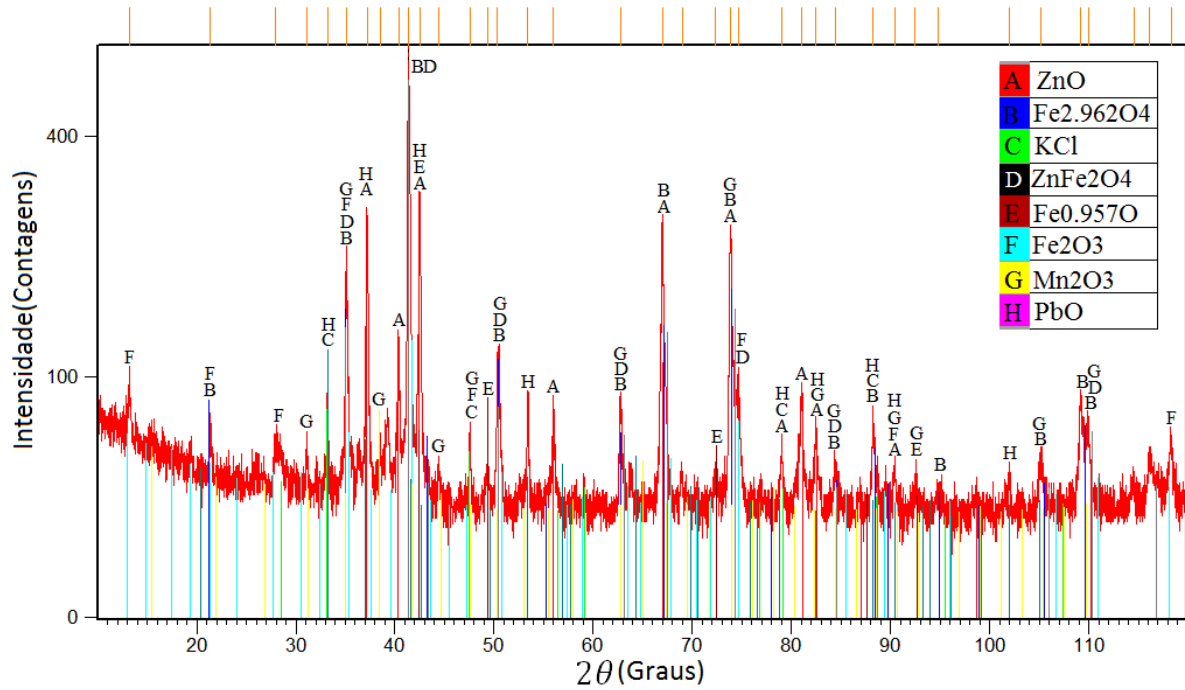
A ausência de elementos indiscutivelmente integrantes da composição da PAE como Carbono e Cádmiu, deve ser interpretada como uma limitação do equipamento utilizado, considerando a falta de acessórios para identificação de elementos com peso atômico abaixo do Flúor e/ou ao seu limite de detecção, uma vez que existe a possibilidade de algum desses elementos estarem com concentração baixa e altamente dispersa, excedendo a capacidade de identificação do equipamento.

5.1.2 Difração de raios X da PAE

A Figura 8 apresenta a identificação das fases constituintes da amostra. Acima de cada pico identificado tem-se a discriminação da fase ou fases a qual eles pertencem. Abaixo

do difratograma apresenta-se uma distribuição de linhas em cores com todos os picos componentes das fases identificadas.

Figura 8 – Identificação das fases cristalinas constituintes da PAE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A identificação demonstra uma abundância de fases contendo os elementos Ferro e Zinco, distribuído entre os Óxidos de Ferro, Óxido de Zinco e a Ferrita de Zinco. Dado que se soma ao resultado de FRX, o qual indica esses elementos como os mais presentes na PAE.

Sabe-se que comparativamente a intensidade dos picos exibidos em um difratograma é um importante indicativo do percentual das fases presentes. Partindo-se desse princípio as fases de Óxido de Zinco, Magnetita e Ferrita de Zinco seriam as de maior percentual na amostra analisada.

A definição do óxido de Zinco como uma das principais fases constituintes da PAE é algo que apresenta flutuações na literatura. Na pesquisa realizada por Silva (2006) os resultados obtidos também demonstraram o Óxido de Zinco, juntamente com a Magnetita e a Ferrita de Zinco, como as principais fases constituintes da PAE. Porém, no estudo de Grillo (2011), este autor identificou apenas as fases de Magnetita e Ferrita de Zinco como as fases de maior abundância na amostra estudada, no entanto, a PAE analisada por esse autor apresentava um baixo percentual de Zinco em sua composição.

Essa variação quanto ao percentual de Óxido de Zinco na PAE é explicada por Machado (2004) como sendo dependente da quantidade de Zinco presente, fato que corrobora com os resultados obtidos por Takano *et al.* (1999 *apud* TELLES, 2010), que após analisar amostras da PAE com diferentes teores de Zinco chegaram a conclusão de que o aumento no teor desse metal favorece o aumento no percentual de Óxido de Zinco. Logo, a indicação do Óxido de Zinco como uma das principais fases da PAE analisada nesse estudo pode ser amparada pelo alto teor desse elemento conforme a FRX, conforme a explicação desses autores.

Na identificação da fase de Ferrita de Zinco tem-se uma sobreposição aos picos da fase identificada como Magnetita, o que coloca em dúvida a presença desse componente na amostra da PAE. Todavia, com base na literatura, sabe-se que essas fases sempre estão presentes na composição da PAE. No entanto, BREHM (2004) afirma que para se retirar qualquer dúvida quanto à presença das fases constituintes da PAE, faz-se necessário o emprego de outras técnicas analíticas como a Espectroscopia Mössbauer e MEV acoplado a um analisador de microrregiões por EDS.

Gonçalves (2004 *apud* SILVA, 2006) e MACHADO (2004) realizaram estudo por Espectroscopia Mössbauer de uma amostra da PAE, esclarecendo a presença dessas fases de Ferrita de Zinco e Magnetita, além de quantificar o percentual de cada um.

A identificação de fases demonstrou ainda a presença das fases de Wustita, Hematita, Cloreto de Potássio, Óxido de Chumbo e Óxido de Manganês. Ordenadamente contendo os elementos de maior concentração na PAE.

Dada a grande quantidade de fases presentes no resíduo, e por se tratar de um resíduo, torna-se improvável a realização do refinamento Rietveld para confirmação das fases presentes, considerando que em situações como essa os fatores de confiabilidade do refinamento, os quais determinam o seu progresso, não convergem para valores aceitáveis. 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 estas interagem com os raios X, fazendo 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.

5.2 Procedimento para o tratamento químico da PAE

O tratamento químico da PAE deu origem a dois produtos, caracterizados e discutidos a seguir.

5.2.1 Material da primeira etapa do tratamento.

O material da primeira etapa do tratamento compreende o precipitado formado após o processo de ataque químico da PAE por uma solução de ácido sulfúrico. Esse material, após ser lavado com água destilada e seco a 100°C, foi caracterizado utilizando as técnicas de FRX e DRX.

A FRX do material precipitado é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – FRX do material precipitado

Elementos	Massa(%)
Pb	53,697
Si	26,753
Fe	5,0750
S	3,7734
Ba	2,8261
Zn	1,6282
Ca	1,3844
Ti	1,3675
Cl	0,9884
Al	0,9674
K	0,7134
Cr	0,4005
Mn	0,2419
Cu	0,1832

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado da FRX demonstra que mais de 53% da massa dos elementos identificados pertence ao Chumbo, seguido por mais de 26% de Silício e demais elementos.

A Figura 9 apresenta a imagem do material precipitado

Figura 9 – Fotografia do material precipitado

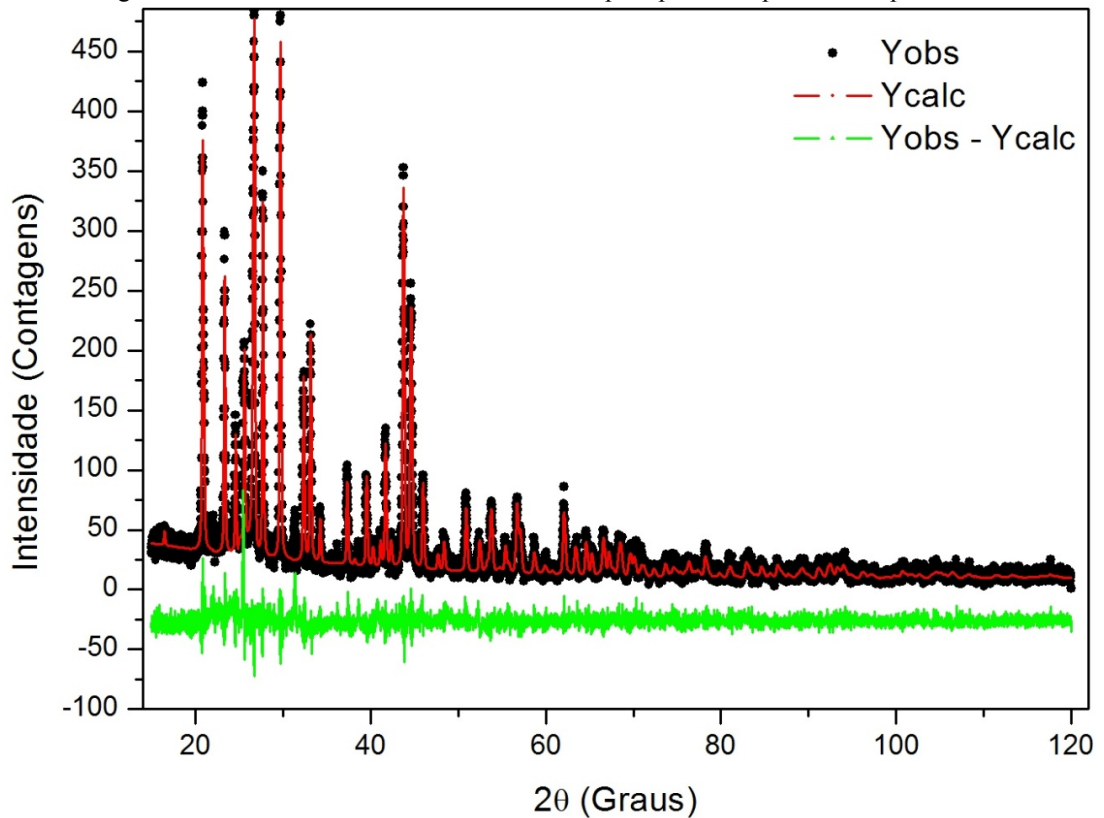


Fonte: Elaborado pelo autor.

A identificação de fases da medida de DRX do material precipitado indicou a presença das fases cristalina de Sulfato de Chumbo e Grafita, posteriormente confirmada pelo refinamento de Rietveld.

A Figura 10 apresenta o gráfico do refinamento das fases constituintes da amostra.

Figura 10 – Gráfico do refinamento da amostra precipitada na primeira etapa do tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pontos em preto na Figura 10 representa a intensidade obtida experimentalmente (Yobs), a linha em vermelho representa a intensidade calculada a partir do refinamento de Rietveld (Ycalc) e a linha em verde representa a diferença entre essas duas intensidades (Yobs-Ycalc).

O resultado do refinamento indicou a presença das fases cristalinas de Sulfato de Chumbo (ICDD 00-005-0577) pertencente ao grupo espacial PNMA e Grafite (ICDD 120212) pertencente ao grupo espacial P63/MMC. Na observação da Figura 11, aproximadamente entre os ângulos de 20° e 50° percebe-se uma elevação na linha do *background* da medida, o que está relacionado à presença de fase amorfa, provavelmente carbono amorfo.

A Tabela 9 resume as principais informações obtidas no refinamento de Rietveld para essa amostra.

Tabela 9 – Parâmetros calculados pelo refinamento Rietveld para a amostra precipitada na primeira etapa do tratamento.

Fases cristalinas	Sistema Cristalino	Massa (%)	Parâmetros de Rede (Å)		
			a	b	c
PbSO ₄	Romboédrico	43,79	8,4789(2)	5,4056(1)	6,9624(1)
C	Hexagonal	56,21	2,4628(7)	2,4628(7)	6,7070(6)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando o resultado da FRX e do refinamento de Rietveld aparentemente existe certa inconsistência no percentual em massa dos elementos Chumbo e Enxofre, já que pela estequiometria do Sulfato de Chumbo espera-se encontrar uma relação de 1:1 entre esses elementos. Contudo, essa aparente contradição pode ser explicada a partir do fenômeno de efeito matriz, presente em técnicas que utilizam a detecção de fótons de baixa energia liberados em processos de transição eletrônica, no qual os raios x característicos de um determinado elemento leve são parcialmente absorvidos por outros em sua trajetória antes de deixarem a amostra (ENZWEILER, 2010). Esse fenômeno é mais proeminente em amostras que apresentem elementos com número atômico elevado, como o Chumbo.

Outro ponto que deve ser esclarecido é quanto à coloração do material. Sabe-se que o Sulfato de Chumbo é branco, porém, a imagem da Figura 6 apresenta um pó de cor preta. Essa coloração é atribuída à presença do carbono com alta concentração no material precipitado, seja como Grafita ou como Carbono amorfo.

É de conhecimento que nas operações do FEA finos de carbono são adicionados ao forno na forma de grafita ou coque granulado, com o intuito de se promover a formação de uma escoria espumante, para melhorar a transferência de calor do arco para a carga, aumentando a vida útil do refratário e dos eletrodos e diminuindo a o ruído (COSTA E SILVA, 2006). Esses finos de carbono acabam sendo incorporados a PAE, conforme os seus mecanismos de formação.

O carbono sob a estrutura do grafita é um material com interessantes propriedades físicas e avaliado do ponto de vista químico como inerte, por não reagir com solventes orgânicos ou inorgânicos, ácidos e sais (HOLGADO, 2012). Considerando o ataque ácido pelo qual o resíduo passou a fase formada por carbono seria uma das poucas capazes de resistir a esse processo, justificando desse modo a sua alta concentração no material precipitado.

5.2.2 Material recuperado na segunda etapa.

A FRX do material precipitado na segunda etapa do tratamento químico é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – FRX do material recuperado

Elementos	Massa(%)
Zn	51,9720
Fe	43,2860
Mn	1,9049
S	1,0059
Ca	0,9546
Cu	0,3982
Cr	0,2870
Ti	0,1917

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando a Tabela 10 com a Tabela 6, que apresenta a composição elementar da PAE, percebe-se que o Cl, Pb, K, Si, Al e Br não são indicados como componentes do material recuperado, o que necessariamente não significa que estes não estejam presentes, podendo ser encontrados em percentuais abaixo do limite de detecção do equipamento, o qual é de 5 ppm.

É provável que um grande percentual dos elementos Cl, K e Br tenham se estabilizado quimicamente com o Sódio, adicionado ao licor através do uso do reagente Hidróxido de Sódio, formando fases salinas que durante o processo de lavagem tenham sido extraídas do material. Os elementos Pb, Si, Al e K aparecem como componentes do material precipitado da primeira etapa do processo de tratamento, o que demonstra que um percentual das fases contendo esses elementos podem ter resistido ao ataque ácido a que foram submetidas ou possam ter formado fases precipitadas após esse ataque, não fazendo parte do material em questão.

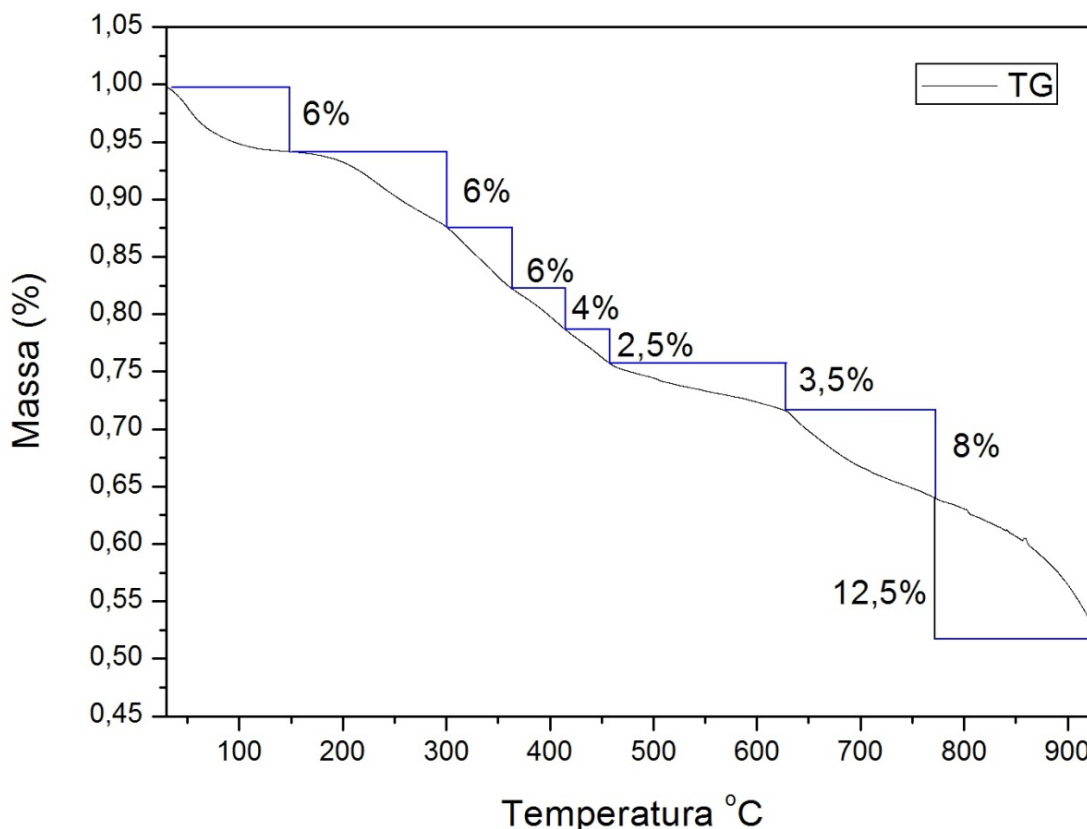
O material precipitado nessa segunda etapa do tratamento não foi caracterizado utilizando a técnica de DRX, considerando o fato de que o processo usado na obtenção deste é favorável à precipitação dos elementos de interesse, Fe e Zn, sob as fases de Hidróxido de Ferro e Hidróxido de Zinco com baixa ordem cristalina, além do fato de que nesse estágio da pesquisa o ponto de interesse da análise estava focado na quantificação dos elementos de Ferro e Zinco e não na identificação das fases contendo esses elementos, uma vez que esse material foi solubilizado durante o processo de síntese da Ferrita de Zinco.

5.3 Análises térmicas.

5.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 11 apresenta a medida de *TGA* realizada mediante uma rampa de temperatura de 10°C/min e fluxo de ar de 40mL/min.

Figura 11 – Gráfico da TGA para as amostras preparadas



Fonte: Elaborado pelo autor

Durante o processo de aquecimento observa-se uma perda total de massa de aproximadamente 48,5%, em comparação a massa inicial da amostra, distribuídos ao longo de oito eventos de perda. Entre a temperatura ambiente e a 150°C ocorre o primeiro evento de decréscimo de massa, possivelmente associado à eliminação de água estrutural e ao início da liberação de compostos voláteis. Posteriormente será mostrado na análise de *DTA* que o evento relacionado à saída de água tem seu final em aproximadamente 125°C e, a perda de massa que ocorre até aproximadamente 150°C estaria ligada a liberação de compostos voláteis.

A presença de sais formados pela adição de Hidróxido de Sódio, durante a preparação da amostra, ajuda a explicar o deslocamento na liberação de água para uma faixa de temperatura acima da que normalmente é esperada para um evento desse tipo, retendo água junto à estrutura do material por mais tempo, considerando o comportamento higroscópico desses sais.

O segundo evento de degradação ocorre entre aproximadamente 150°C e 300°C estando associado à continuação da liberação de compostos voláteis e ao início do processo de combustão da glicerina. O Glicerol usado na preparação da amostra, quando submetido a

misturas com ácidos orgânicos ou inorgânicos, reage com possibilidades de formar éteres, ésteres, aldeídos, também podendo propiciar uma reação de polimerização no Glicerol, além de gerar muitos outros compostos, estando entre esses compostos que durante as operações do forno podem tornar-se voláteis (CORDOBA, 2011). No caso específico da rota aplicada na preparação das amostras, todos os reagentes usados foram solubilizados em meio ácido. O glicerol quando submetido a processos de aquecimento também pode promover a liberação desses inúmeros compostos, mediante processos de oxidação, pirólise, gaseificação, desidratação, carboxilação, entre outros (Zhou *et al.*, 2008 *apud* MEZALIRA, 2011).

Possivelmente entre os voláteis liberados nesses eventos está a Acroleína, considerando que o aquecimento do glicerol em ambiente aberto, em temperaturas próximas de 280°C, pode levar a sua formação (CAVALCANTE JUNIOR, 2012). Também é possível que compostos de Nitrogênio e Oxigênio, remanescentes da etapa de adição do Nitrato de Ferro, ainda tenham sido liberados nessa fase do aquecimento.

Os três eventos seguintes podem ser entendidos como um desdobramento do processo de combustão da glicerina, compreendido aproximadamente entre 300°C e 460°C. Cordoba (2011) relata em seu estudo sobre a combustão da Glicerina bruta, (Glicerina misturada a impurezas resultante do processo de obtenção do biodiesel de sebo), que para a amostra analisada essa temperatura estaria aproximadamente entre 130°C e 350°C. A constatação desse efeito de decomposição a uma temperatura mais alta pode ser entendida como um efeito da presença dos metais existentes na mistura e dos sais formados no processo, que podem estar agindo conjuntamente deslocando essa decomposição para condições energéticas mais elevadas.

O evento que ocorre entre 460°C e 625°C é visto como resultado da decomposição de sais, presentes devido à rota de preparação da amostra ou formados durante a combustão da glicerina. O penúltimo evento, responsável por uma perda de aproximadamente 8% do percentual em massa da amostra, ocorre entre as temperaturas de 625°C e aproximadamente 770°C, estando relacionado à decomposição e/ou oxidação do carbono gerado na etapa de combustão da glicerina.

O último evento ocorre acima de 770°C, apresentando a mais expressiva perda de massa, chegando a 12,5%. Para esse evento não se tem certeza de qual (ou quais) mecanismo(s) poderiam estar sendo responsáveis por esta perda, porém, suspeita-se que essa estaria relacionada degradação do Cloreto de Sódio, presente em grande quantidade na amostra, possivelmente resultando na formação de gás Cloro e formas oxidadas do Sódio.

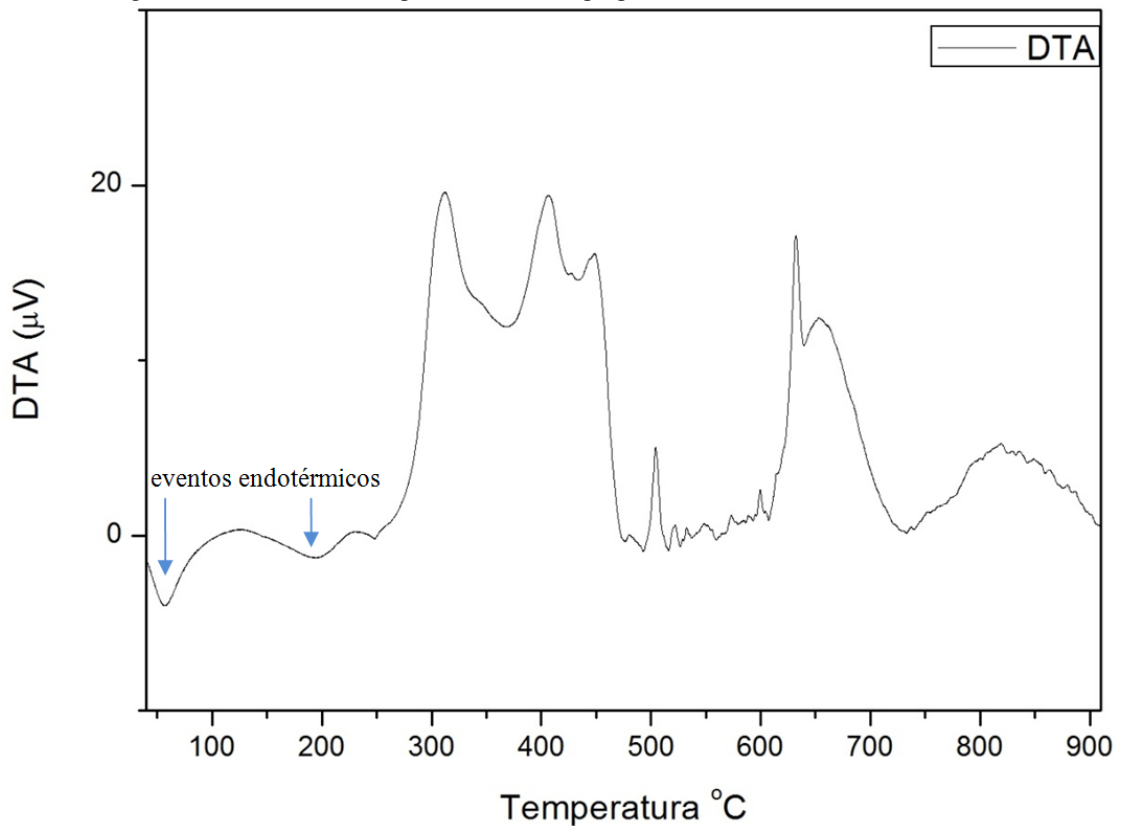
Vielman *et al* (2007), conduzindo um estudo sobre a influência do Cloreto de Sódio na formação de coque, demonstram que para uma temperatura próxima de 800°C o Cloreto de Sódio inicia um processo de volatilização não deixando resíduo a 1200°C. No caso da análise aqui realizada essa temperatura foi de no máximo 910°C, no entanto, o trabalho de Vielman e colaboradores dão um direcionamento de que eventos envolvendo o Cloreto de Sódio poderiam realmente ser uma provável causa para a perda de massa para amostra nessa faixa de temperatura, porém, necessitando de mais estudos para que se possa chegar a uma melhor compreensão dos eventos presentes.

5.3.2 Análise térmica Diferencial

A medida de *DTA* apresenta os eventos energéticos envolvidos no processo de perda de massa discutidos nos resultados de *TGA*, compactuando com estes.

A Figura 12 apresenta a medida de *DTA* realizada mediante rampa de temperatura de 10°C/min e fluxo de ar de 40mL/min.

Figura 12: Gráfico de *DTA* para as amostras preparadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

A observação do gráfico mostra inicialmente a presença de dois eventos endotérmicos. O primeiro relacionado com a saída de água ocorrendo entre a temperatura ambiente e chegando a aproximadamente 125°C, seguindo pela liberação de produtos voláteis, que para situação apresentada no gráfico não se pode definir um limite superior, pois para a temperatura aproximada de 250°C existe uma sobreposição dos eventos de volatilização e início da combustão do glicerol, ocorrendo que a liberação de energia pela combustão é um evento de magnitude ampla, encobrindo o final do processo de volatilização.

A sucessão de eventos que se iniciam após a temperatura de 250°C e persistem até 470°C, aproximadamente, estão relacionados com a liberação de energia referente à combustão da glicerina. É importante notar que os sucessivos eventos de perda de massa no gráfico de *TGA*, referente ao processo de queima do glicerol, também é visto no resultado de *DTA*. Os pontos de máximo e mínimo que aparecem nas curvas do *DTA*, nesse intervalo, refletem as suaves variações na perda de massa da amostra, com temperaturas aproximadamente coincidentes as registradas na *TGA*.

Essa variação energética pode ser percebida como resultado, provavelmente, de diferentes estágios de degradação da glicerina. O modo como os elementos que compõem a glicerina, os metais adicionados e os sais existentes se relacionam, podem impor barreiras energéticas à queima da glicerina, vencidas à medida que a amostra foi submetida a temperaturas cada vez mais altas, expressas no gráfico do *DTA* pelas variações energéticas observadas nessa região.

Em torno de 500°C tem-se a presença de um evento exotérmico, correspondente a degradação de parte dos sais presentes na amostra. Para o evento exotérmico que se inicia em aproximadamente 600°C observa-se que este evento relaciona-se com a queima do Carbono residual proveniente da etapa de combustão da glicerina, conforme a análise de *TGA*. A queima do Carbono é um processo que ocorre mediante liberação de grande quantidade de energia. No evento relacionado a esse processo observa-se que a liberação dessa energia ocorre inicialmente de forma rápida e intensa, entre as temperaturas de 600°C a 638°C, possivelmente por causa da autoignição de parte desse Carbono, prosseguindo após isso de forma gradual, conforme evidenciado pela largura da banda energética restante para o evento.

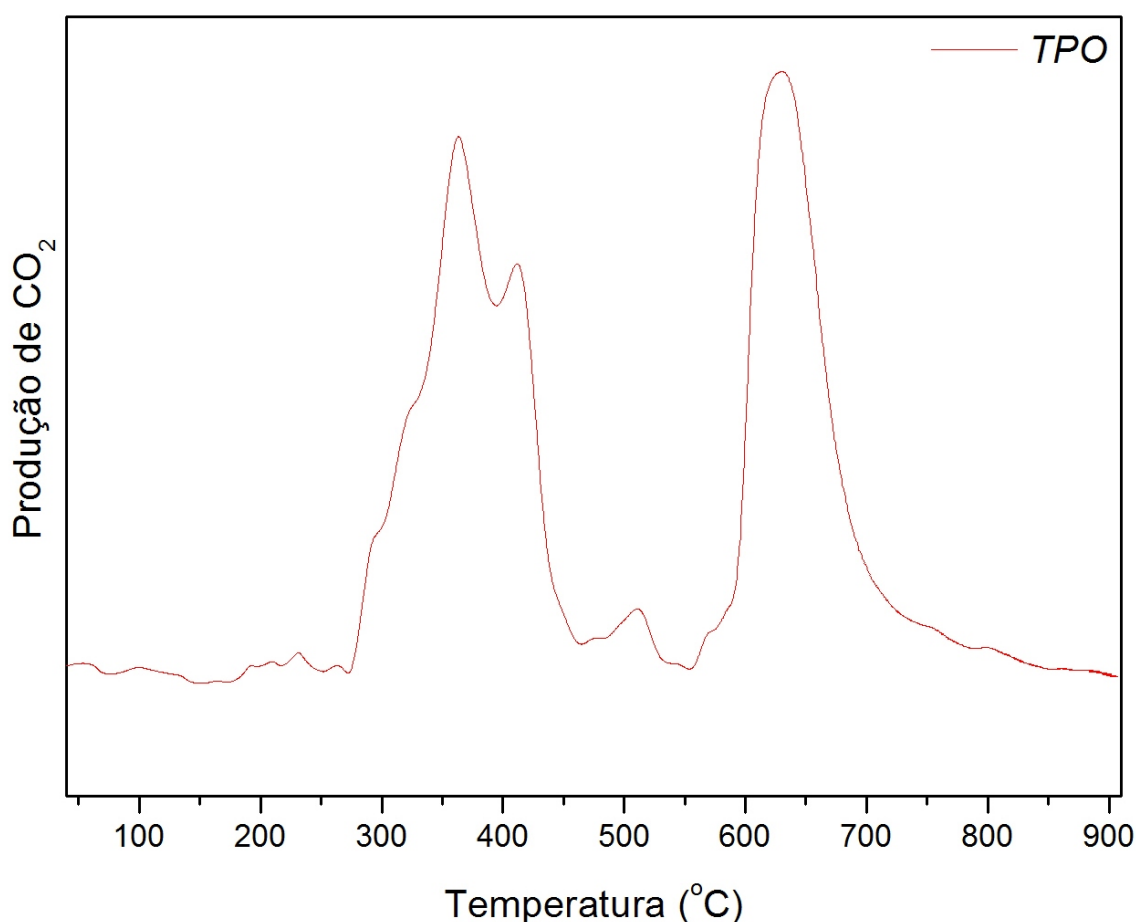
A partir de 730°C observa-se o início do evento correspondente a perda de massa que ocorre na mesma faixa de temperatura na análise de *TGA*, sendo um processo exotérmico gradual distribuído ao longo dos 180°C restantes.

5.3.3 Oxidação a temperatura programada (TPO)

A análise de *TPO* apresentada na Figura 13, realizada com rampa de temperatura de 10°C/min e fluxo de ar de 20,5 mL/min, avalia apenas a produção de CO₂ em função do aumento da temperatura.

Essa forma de apresentar o resultado ocorre por conta do gás de referência usado, que mediante as condições de operação do equipamento favorece a formação de CO₂ em função do aumento da temperatura como produto do processo de aquecimento da amostra analisada, mesmo que intermediariamente ocorra a formação de produtos voláteis.

Figura 13 – Gráfico de TPO para a amostra preparada



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de *TPO* registra a ocorrência de pelo menos seis eventos atribuídos à saída de CO₂ da amostra. Os quatro primeiros eventos ocorrendo entre 270°C e 460°C, relacionados à degradação da glicerina, apresentam correspondência com os eventos observados nas análises térmicas de *TGA* e *DTA*. A temperatura inicial e final desse conjunto

de eventos é aproximadamente igual à temperatura registrada para o início e término dos seus correspondentes nas outras duas análises térmicas. Contudo, as temperaturas de transição interna entre esses eventos apresentam valores mais baixos que os observados nas outras análises. Esse comportamento pode ser entendido como resultante das condições nas quais as medidas foram realizadas, pois na medida de *TPO* a amostra é exposta diretamente ao fluxo de ar, o qual a atravessa, certamente facilitando o seu processo de queima, enquanto que para as análises de *TGA* e *DTA* o fluxo usado atuou como gás de arraste, entrando em contato apenas com a região próxima a sua superfície.

Ainda é possível observar para essa degradação que a liberação de CO_2 , assim como análises de perda de massa e liberação de energia, ocorre em etapas. Os quatro estágios de liberação de CO_2 observados, provavelmente são devido a diferentes arranjos estruturais desse Carbono na amostra, o que propicia a ocorrência do seu processo de oxidação em diferentes condições energéticas. Estas são proporcionadas à medida que temperaturas cada vez maiores são fornecidas à amostra.

O próximo evento registrado ocorre entre as temperaturas aproximadas de 460°C a 556°C , conforme visto anteriormente ligado a degradação de parte dos sais presentes na amostra. A liberação de CO_2 referente a esse evento deixa claro que parte ou a totalidade desse material degradado apresenta carbono em sua constituição, provavelmente sob a forma de carbonatos. A faixa de temperatura para qual essa degradação ocorre é condizente com a temperatura de decomposição observada para muitos carbonatos. Jimenez-Lopez *et al.* (2012, tradução nossa) estudando a decomposição térmica de carbonatos na formação de magnetita, mediante análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*), encontrou uma faixa de temperatura que varia de 490°C à 577°C para a decomposição do Carbonato de Ferro (FeCO_3), um tipo de carbonato possível de ser formado durante o aquecimento da amostra em análise, aproximadamente coincidindo com a faixa de temperatura observada na liberação de CO_2 pela amostra.

O último evento ocorre entre as temperaturas de 556°C e aproximadamente 778°C , sendo resultado da oxidação do Carbono residual, conforme visto anteriormente como sendo subproduto da degradação parcial da glicerina. Possivelmente essa forma de Carbono observada deve ser a Grafita, considerando-se que o Carbono organizado segundo essa estrutura só é passível de oxidação a temperaturas acima de 550°C (Lala, 2001 *apud* MACEDO, 2011).

5.4 Caracterização da série de amostras produzidas após síntese da $ZnFe_2O_4$

O estudo da influência dos diferentes patamares de temperatura usados na calcinação das amostras foi realizado utilizando a técnica de DRX, procurando-se observar para qual, ou quais, temperatura(s) ocorreria a formação da fase $ZnFe_2O_4$. A definição das condições térmicas usadas levou em consideração as orientações estabelecidas durante as análises térmicas.

O uso do patamar de temperatura de 350°C durante uma hora, aplicado a todas as amostras, teve por objetivo propiciar a combustão da maior parte da matéria orgânica, presente como glicerol. Apesar das análises térmicas indicarem que esse processo ocorre aproximadamente entre as temperaturas de 250°C e 450°C , é preciso lembrar que esse registro é feito em condições de rampa de aquecimento e, portanto, provavelmente, as condições energéticas experimentadas pelas amostras em patamar de temperatura sejam suficientes para fornecer energia para essa queima. A temperatura de ignição do glicerol puro é de 370°C (QUEIRÓS, 2011).

A escolha da temperatura de 400°C como a primeira temperatura de calcinação da série deve-se a consideração de que para esse patamar, praticamente toda a fração orgânica já teria sido degradada no processo. Medeiros (2007) afirma que a combustão, por ser um evento exotérmico, influencia positivamente no processo de síntese, atuando como uma fonte adicional de energia para os metais envolvidos, além de auxiliar no equilíbrio oxidação-redução e na consolidação de óxidos mistos e de fases cristalinas. Portanto, sendo um ponto de referência para início do processo de calcinação de amostras.

O uso do glicerol na rota de preparação da amostra teve um duplo papel. Inicialmente envolvido na complexação dos metais presentes buscando-se a mesma eficiência existente no uso da gelatina no processo sol-gel proteico, onde a inserção dos metais de interesse na estrutura da gelatina facilita a etapa de formação das fases cristalinas após o seu processo de queima (NOGUEIRA, 2013). A segunda função associada a sua atuação como agente de redução carbotérmico, contribuindo para manter o equilíbrio de oxidação-redução do processo.

As subsequentes temperaturas usadas, incrementando-se 100°C entre essas a partir de 400°C , tiveram por pretensão acompanhar o comportamento da amostra em diferentes condições energéticas e verificar como essas condições afetam a formação da fase de interesse.

5.4.1 DRX – Refinamento pelo método de Rietveld

As informações a respeito da estrutura cristalina das fases e a proporção entre elas foram investigadas utilizando o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas na forma de pó. Cada uma das amostras produzidas foi analisada obtendo-se as principais características estruturais apresentadas a seguir na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros calculados pelo refinamento Rietveld para a série de amostras.

Amostras	Fases cristalinas	Grupo espacial	Massa (%)	Tamanho médio de cristalitos (nm)	Parâmetros de Rede ² a,b,c (Å)
PAE0092 (400°C)	Fe _{2,962} O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	87,07	11,9(3)	8,4199(2);8,419947(2); 8,419947(2)
	ZnO	P 63 m c	12,93	4,74 (7)	3,2425(6); 3,2425(6); 5,283(2)
PAE0091 (500°C)	Fe _{2,932} O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	88,14	16,2 (3)	8,4448(1); 8,4448(1); 8,4448(1)
	ZnFe ₂ O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	2,86	2,68 (3)	8,383(2); 8,383(2); 8,383(2)
	ZnO	P 63 m c	9,00	3,88(5)	3,2500(7); 3,2500(7); 5,290(1)
PAE0087 (600°C)	ZnFe ₂ O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	100	31(1)	8,44065(6); 8,44065(6); 8,44065(6)
PAE0088 (700°C)	ZnFe ₂ O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	75,64	25,3(6)	8,4401(1); 8,4401(1); 8,4401(1)
	ZnO	P 63 m c	24,36	72(3)	3,2511(1); 3,2511(1); 5,2032(3)
PAE0097 (800°C)	ZnFe ₂ O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	67,05	-	8,44027(8); 8,44027(8); 8,44027(8)
	ZnO	P 63 m c	32,95	-	3,25114(1); 3,25114(1); 5,2038(1)
PAE0099 (900°C)	ZnFe ₂ O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	71,14	-	8,466(1); 8,466(1); 8,466(1)
	ZnO	P 63 m c	20,21	-	3,25211(6); 3,25211(6); 5,2030(1)
	Fe _{2,939} O ₄	$Fd\bar{3}mZ$	8,65	-	8,4413(5); 8,4413(5); 8,4413(5)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se perceber na Tabela 11 que para os diferentes patamares de temperatura usados na síntese das amostras, apenas na temperatura de 600°C conseguiu-se reunir as melhores condições para obtenção da fase pura de Ferrita de Zinco. Apesar de outros

² Os valores de α, β, γ para as amostras $Fd\bar{3}mZ$ são iguais a 90° e para as amostras P 63 m c $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$.

patamares de temperatura também possibilitarem a formação da fase de interesse, esses apresentaram uma produção acompanhada pela geração de óxidos de ferro e zinco.

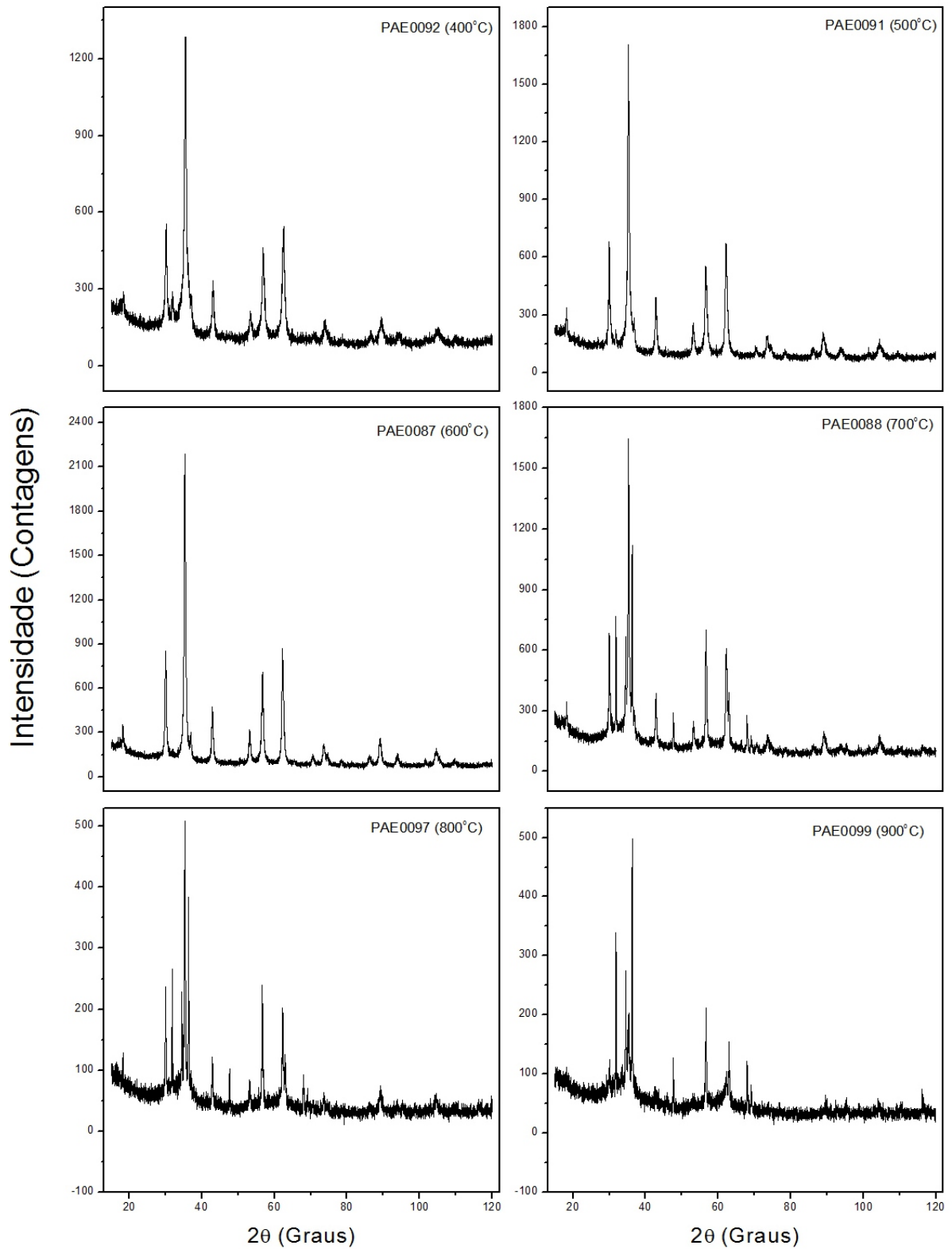
É importante notar a relação existente entre a temperatura de formação da fase pura de Ferrita de Zinco, com o evento de degradação do Carbono residual da queima do glicerol, observado na análise térmica de *TPO* e na liberação energética registrada para o *DTA* na mesma faixa de temperatura. Conforme já mencionado por Medeiros (2007) a combustão desse Carbono pode ter agido sobre a consolidação da fase de interesse ajudando a definir uma condição ótima para sua obtenção.

Para a amostra calcinada a 500°C houve a formação de um percentual de Ferrita de Zinco, no entanto, apresentando baixa proporção. Para a amostra calcinada a 700°C o percentual cristalino formado é alto, mas não aparece como fase pura observando-se a presença de outra fase, o Óxido de Zinco. A variabilidade na proporção cristalina para a fase de Ferrita de Zinco pode ser encarada como um indicativo de que a condição energética favorável à formação dessa fase pura não seja pontual, podendo estar distribuída ao longo de uma região de estabilidade entorno da temperatura de 600°C.

Usando a temperatura de 600°C como referência, percebe-se que acima desse valor o excesso de energia age desestabilizando a organização estrutural da Ferrita de Zinco, provocando o surgimento do Óxido de Zinco, em todas as amostras, e Magnetita, apenas na temperatura de 900°C. Para valores inferiores a essa referência tem-se o efeito contrário, a energia fornecida para a síntese está abaixo do mínimo requerido para a formação da Ferrita de Zinco, mas suficiente para garantir a cristalização da Magnetita e a formação de um baixo percentual de Óxido de Zinco cristalino.

A influência dessa variação energética pode ser percebida na formação de fases amorfas, notada pela elevação da linha de *background* nos difratogramas das amostras. Na Figura 14 são apresentados os difratogramas para todas as amostras produzidas. Nela é perceptível presenciar a presença da fase amorfa na medida em que as condições energéticas se afastam das ideias para a formação da fase de interesse. Para as amostras de 400°C e 500°C a elevação do *background* pode ser entendida como uma ação conjunta da presença de material orgânico, conforme as análises térmicas, somado, provavelmente, a formação de fases amorfas de óxidos dos metais presentes nas amostras. Já para as medidas de 700°C, 800°C e 900°C a presença de fases orgânicas não pode ser considerada, conforme visto no resultado da análise de *TPO*, sendo resultante somente de óxidos.

Figura 14 – Difratoograma das amostras produzidas após síntese



Fonte: elaborado pelo autor.

Os gráficos apresentados na Figura 15 podem ser mais bem observados nos apêndices B, C, D, E e F, os quais apresentam parâmetros obtidos pelo refinamento de Rietveld para essas amostras.

Para as amostras a 800°C e 900°C, os difratogramas observados na Figura 15 apresentaram um comportamento incomum, considerando a tendência estabelecida nos difratogramas anteriores quanto a intensidade dos picos observados. A intensidade registrada para os difratogramas dessas amostras são praticamente um quarto da observada para a amostra de 600°C, apresentando baixa ordem cristalina. Esse comportamento inesperado pode estar relacionado com os eventos observados nas análises térmicas de *TGA* e *DTA*, para essa faixa de temperatura, de modo a influenciar negativamente na cristalização das fases presentes, modificando a disponibilidade de energia para o estabelecimento dessas fases, considerando-se que normalmente para essas condições de temperatura as fases cristalinas apresentam uma melhor definição.

É possível notar ainda na Tabela 11 que todas as fases de Óxido de Zinco cristalizaram sob o mesmo grupo espacial cristalino (P 63 mc) e o mesmo ocorre para as fases de Ferrita de Zinco e Magnetita, (grupo espacial cristalino $Fd\bar{3}mZ$). Esse resultado demonstra que mesmo para diferentes temperaturas e percentuais de fases formados o processo de cristalização é favorável estabilização das mesmas fases para a rota de síntese usada no presente trabalho.

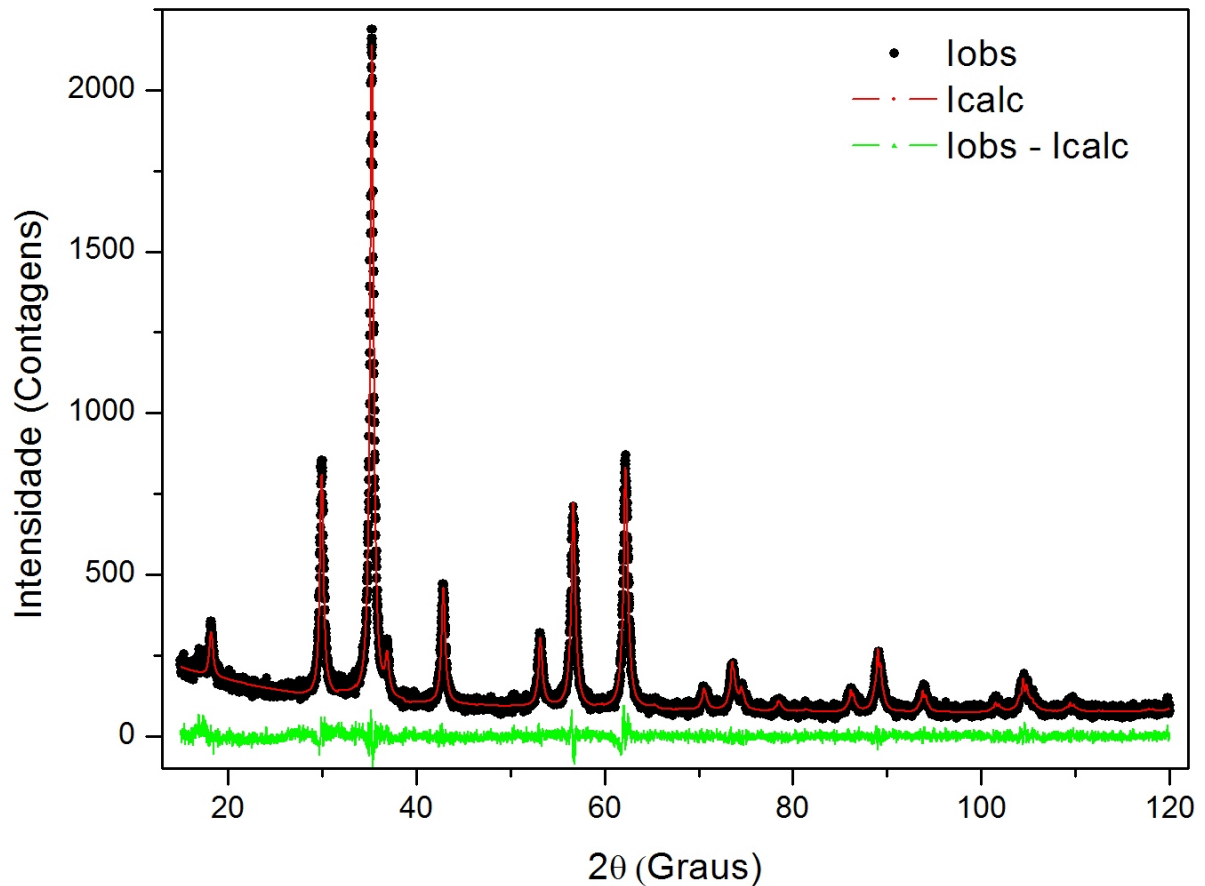
Quanto ao tamanho de partícula, não se pode definir uma tendência comportamental para as fases presentes nas amostras, pois a Tabela 11 está incompleta. As informações a respeito dessa característica para fases presentes nas amostras de 800°C e 900°C não puderam ser calculadas pela equação de Scherrer, pois o tamanho de cristalito para essas amostras, provavelmente encontram-se próximo dos tamanhos de cristalito da amostra padrão de LaB₆, usada na correção das larguras a meia altura das amostras.

Considerando o fato da amostra calcinada à 600°C ter sido a única a apresentar formação pura de Ferrita de Zinco, será dado um destaque especial as informações referentes a essa amostra.

A etapa de identificação de fases sugeriu que essa amostra é constituída apenas pela fase cristalina de Ferrita de Zinco (ICDD: 01-074-8584; ICSD: 153012) possuindo estrutura do tipo cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}mZ$.

Na Figura 15 é apresentado o gráfico do refinamento de Rietveld para a amostra a 600°C. Nele os pontos em preto representa a intensidade observada experimentalmente para a amostra (*I*_{obs}) e a linha em vermelho indica a intensidade calculada pelo processo de refinamento (*I*_{calc}), refletindo o melhor ajuste aos pontos observados. A linha em verde é a diferença entre a intensidade observada e o calculada no refinamento (*I*_{obs} – *I*_{calc}). Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros de confiabilidade do refinamento para essa amostra

Figura 15 – Gráfico do refinamento de Rietveld para a amostra calcinada a 600°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12: Fatores de Confiabilidade do refinamento.

R-P (%)	R-WP (%)	R-Expected (%)	S ³
6,49	8,26	8,46	0,98

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de Rwp calculado para o refinamento da amostra de 8,26 % reflete a confiabilidade do processo, considerando que esse valor está abaixo do valor de R-Expected, de 8,46%, o qual representa o percentual de ajuste esperado no refinamento. Paiva-Santos (2001 *apud* MEDEIROS 2007) destaca que estatisticamente o valor de Rwp é avaliado como o mais significativo entre os fatores de confiabilidade do refinamento de Rietveld, por envolver a função minimizada S_y , dentro do método dos mínimos quadrados em sua expressão analítica.

³ É razão entre o valor de R-WP e o R-Expected.

Observando-se o gráfico percebe-se a presença de uma porção amorfa na amostra, evidenciada pela elevação do *background* entre os ângulos de 15° e aproximadamente 42°. Acredita-se que a presença dessa fase esteja relacionada principalmente a óxidos dos metais presentes que não chegaram a atingir uma organização cristalina de longo alcance. Também sendo possível que parte dessa fase seja proveniente da queima incompleta do carbono residual referente à degradação da glicerina.

Provavelmente a contribuição do Carbono na composição da fase amorfa tenha um baixo percentual, considerando que apesar da análise térmica de *TPO* indicar a sua saída em uma faixa de temperatura entre 600°C e 700°C aproximadamente, o tempo de calcinação usado na síntese dessa amostra pode ter proporcionado um deslocamento da faixa de temperatura em que esse evento ocorre, contrastando com a rampa de aquecimento usada na medida térmica.

O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para a fase foi de 32 nm com um desvio da média de ± 6 nm, o que demonstra que o método de síntese usado é capaz de produzir partículas com um tamanho nanométrico.

A Tabela 13 apresenta os tamanhos de cristalitos calculados com o uso das larguras de picos obtidos pelo refinamento para cada família de planos que contribuem para as intensidades de cada pico presentes no difratograma.

Tabela 13 – Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para as famílias de planos na amostra calcinada a 600°C

Família de Planos	Scherrer (nm) (1)
{111}	19
{022}	20
{113}	21
{222}	22
{004}	23
{133}	24
{224}	25
{115}	26
{333}	26
{044}	27
{135}	28

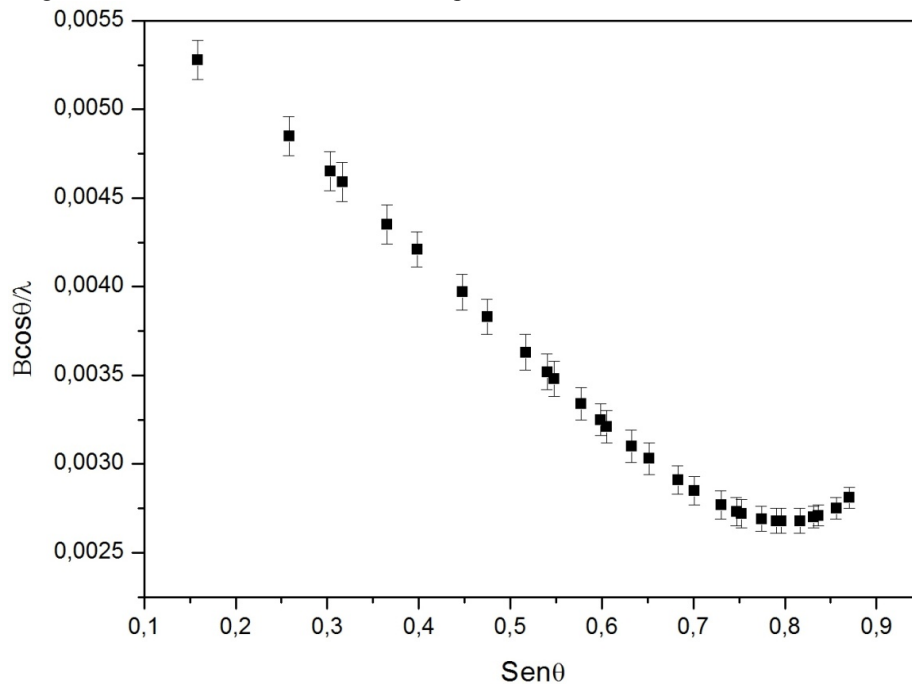
Tala 13 – Tamanho médio das partículas calculado pela equação de Scherrer para a amostra calcinada a 600°C (Continuação)

{244}	29
{026}	30
{335}	31
{226}	31
{444}	32
{117}	33
{155}	33
{246}	34
{137}	35
{355}	35
{008}	36
{337}	36
{446}	37
{066}	37
{228}	37
{157}	37
{555}	37
{266}	37
{048}	37
{119}	37
{357}	37
{248}	37
{466}	36
{139}	35

Fonte: Elaborado pelo autor.

A equação de Scherrer (Equação 9) é utilizada no cálculo do tamanho de cristalito levando em consideração somente a largura a meia altura associada apenas ao tamanho de cristalito (β_D), o que deixa de ser verdade para amostra com microdeformação alta. Com o intuito de se verificar a tendência comportamental da rede cristalina, estimando o nível de microdeformação envolvida e saber se o tamanho de cristalito calculado por Scherrer reflete o tamanho real do cristalito da amostra, foi construído o gráfico de Williamson-Hall, apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra calcinada a 600°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico de Williamson-Hall observa-se que para boa parte dos pontos envolvidos na medida existe um ajuste aproximadamente linear, porém, para altos valores de $\text{sen}\theta$ esse comportamento perde a linearidade. Considerando que para altos valores de 2θ ou θ as intensidades dos picos observadas no difratograma da amostra são bem fracas, o gráfico de Williamson-Hall pode ser refeito considerando apenas a região $0,15 < \sin \theta < 0,7$.

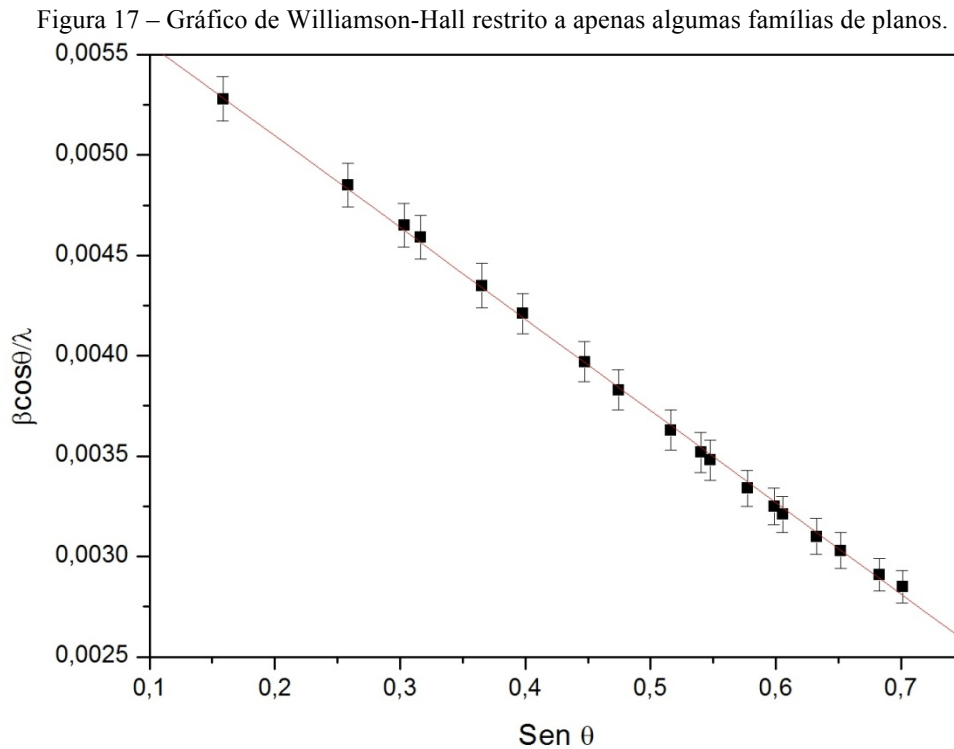
As operações para cálculo do tamanho de partícula, microdeformação e construção do gráfico de Williamson-Hall foram feitas considerando-se apenas as informações referentes às famílias de planos listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Famílias de planos usados na construção do gráfico de Williamson-Hall para cálculo do tamanho de cristalito e microdeformação.

Família de Planos		
{111}	{115}	{226}
{022}	{333}	{444}
{113}	{044}	{117}
{222}	{135}	{155}
{004}	{244}	{246}
{133}	{026}	{137}
{224}	{335}	{355}

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 17 é apresentado o gráfico de Williamson-Hall para as famílias de plano constantes na Tabela 14. A regressão linear aplicada ao gráfico obteve um fator de correlação de 99,93%, com valores de 0,00601 para o coeficiente linear e -0,00456 para o coeficiente angular da reta de regressão linear.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados de regressão linear foi calculado o tamanho de cristalito, que pelo gráfico equação de Williamson-Hall é considerado como o inverso do coeficiente linear. O tamanho de cristalito calculado foi $D = 16,63$ nm. O valor da microdeformação foi estimado através da sua relação com o coeficiente angular da reta, encontrando-se um valor de $\varepsilon = 0,0017556$.

A diferença encontrada entre os valores de tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer (32 nm) e pelo gráfico de Williamson-Hall (16,63nm) reforça a presença da microdeformação na amostra.

Considerando o efeito da microdeformação sobre o cálculo do tamanho de partícula, a equação de Scherrer foi refeita corrigindo-se a largura a meia altura dos picos referentes às famílias de planos da Tabela 14, utilizando-se apenas a largura devido ao tamanho de partícula. O cálculo da largura provocada pelo tamanho de cristalito foi realizado usando-se a Equação 12 ($\beta_{corrigido} = \beta + \beta_{\varepsilon}$), em que β_{ε} foi calculado pela Equação 11

com o uso do valor da microdeformação ($\varepsilon = 0,0017556$) determinado pelo gráfico de Williamson-Hall.

A Tabela 15 apresenta os tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer corrigida.

Tabela 15 - Tamanhos de partículas pela equação de Scherrer corrigida.

Família de Planos	Scherrer corrigida (nm)
{111}	16,20
{022}	16,14
{113}	16,13
{222}	16,14
{004}	16,17
{133}	16,17
{224}	16,21
{115}	16,24
{333}	16,24
{044}	16,28
{135}	16,29
{244}	16,31
{026}	16,33
{335}	16,32
{226}	16,34
{444}	16,33
{117}	16,29
{155}	16,29
{246}	16,25
{137}	16,20
{355}	16,20

Fonte: Elaborado

Como se pode perceber na Tabela 15 o tamanho de cristalito encontra-se muito próximo do valor calculado pelo gráfico de Williamson-Hall, além desse fato a distribuição dos tamanhos de cristalitos entre as famílias de planos calculados pela equação de Scherrer corrigida apresenta um caráter homogêneo (tamanho de cristalito e microdeformação),

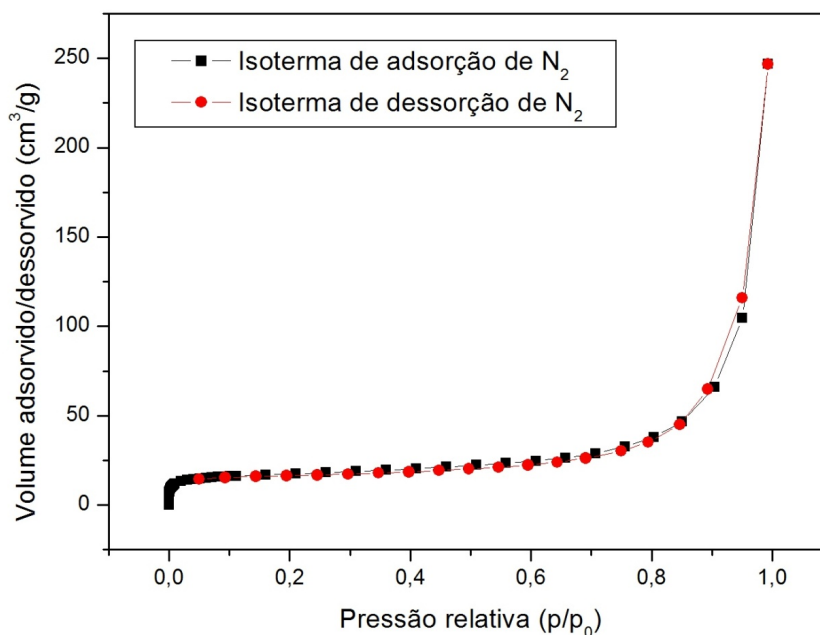
também observado no gráfico de Williamson-Hall, o que reforça a concordância entre essas duas formas de análise da microestrutura da amostra.

5.4.2 Isoterma de adsorção de Nitrogênio

Considerando que a partir dos resultados de DRX, para a rota de síntese empregada, a única amostra produzida na qual a condição energética foi favorável ao estabelecimento da fase de ZnFe_2O_4 pura, a amostra PAE0087. Foram realizadas duas análises pós-calcinação para essa amostra com o intuito de se contribuir para uma caracterização mais completa do material produzido.

As isotermas de adsorção de Nitrogênio foram analisadas procurando-se definir as propriedades texturais do material produzido. A Figura 18 apresenta o perfil de adsorção/dessorção da amostra.

Figura 18: Perfil de adsorção e dessorção de Nitrogênio para a amostra PAE0087

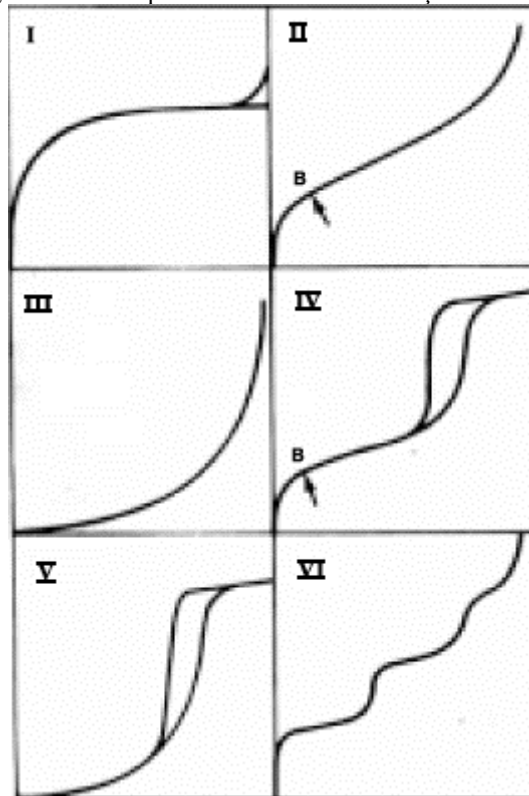


Fonte: Elaborado pelo autor.

O modo como o processo de adsorção/dessorção ocorre é função do tipo de porosidade presente, definindo curvas características para a distribuição de poros na amostra. Todas as variações existentes para as isotermas de adsorção são derivações de apenas seis tipos de isotermas (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A Figura 19 apresenta os seis tipos principais de isotermas.

Figura 19 – Os tipos de isotermas de adsorção/dessorção.

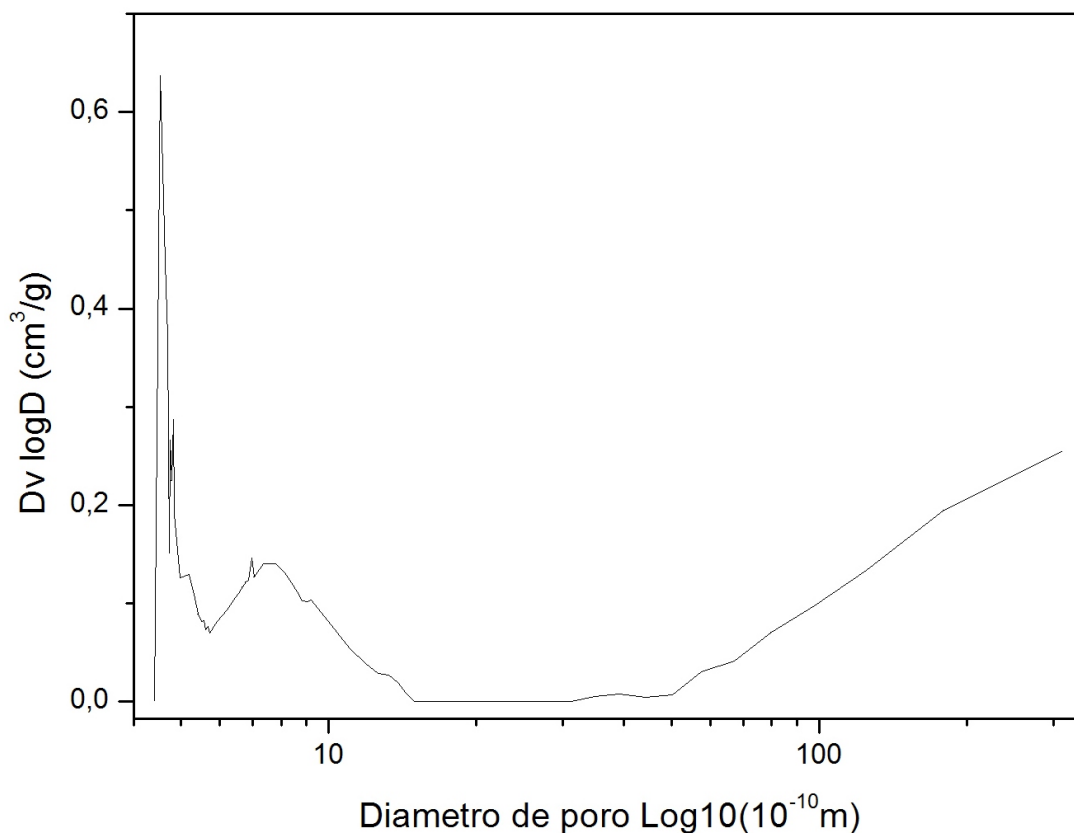


Fonte: Teixeira (2001).

Conforme os perfis apresentados percebe-se que a curva de adsorção e dessorção da amostra PAE 0087 é condizente com uma isoterma do tipo II. Esse tipo de isoterma está associada a sólidos pouco porosos. A curva mostrada na Figura 19 demonstra que para valores baixos de pressão relativa existe uma rápida adsorção de gás, intermediariamente apresentando uma interação mais lenta com a amostra. Esse comportamento na adsorção refere-se inicialmente a uma maior interação do gás com a superfície do material, rapidamente saturando a disponibilidade de sítios, marcando a pouca variação no perfil de adsorção para os valores intermediários de pressão parcial. A etapa final da curva expressa o início da formação de multicamadas do gás de adsorção e posteriormente a sua condensação (TEIXEIRA 2001).

O volume médio de poros calculados para a amostra foi de $4,4 \cdot 10^{-2}$ (cm³/g). A Figura 20 apresenta a distribuição do volume médio de poros na amostra em relação ao diâmetro médio de poros.

Figura 20 - Distribuição do volume médio de poros em relação ao diâmetro médio de poros para a amostra PAE0087



Fonte: Elaborado pelo autor.

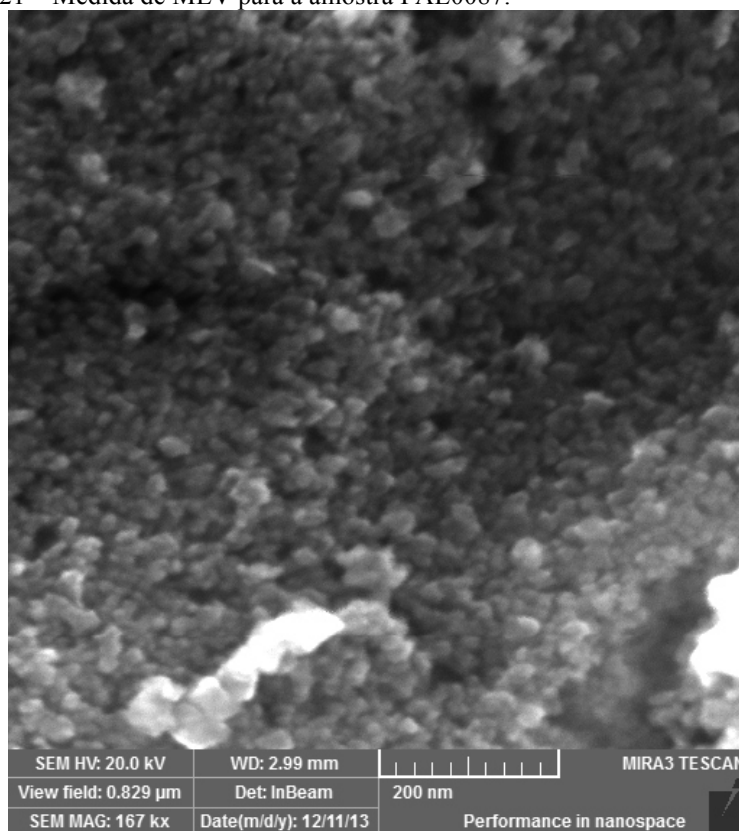
O gráfico demonstra a existência de microporos e também a presença de mesoporos, com diâmetro médio de 12,5 nm. Coincidentemente esse valor para o diâmetro médio dos mesoporos tem a mesma dimensão do tamanho de cristalito calculado na análise de DRX. Esse fato indica que provavelmente não se tratam de poros, mas de regiões com ausência de partículas, considerando a homogeneidade no tamanho dessas.

A área superficial calculada para a amostra foi de 57,04 m²/g. As informações apresentadas a partir da análise das isotermas são características de amostras pouco porosa.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 21 apresenta a imagem de MEV para a amostra PAE0087, nela é perceptível aglomeração das nanopartículas que compõem o material, provavelmente devido ao início do processo de coalescência, uma vez que as condições energéticas em que a calcinação ocorreu favorece esse fato.

Figura 21 – Medida de MEV para a amostra PAE0087.



Fonte: autoria própria.

A distribuição média dos tamanhos de cristalitos na imagem aparenta estar abaixo de 20 nm, a menor unidade da escala de 200 nm na imagem, essa distribuição está condizente com os resultados de DRX sobre o tamanho de cristalito, que em média apresentaram tamanhos de 16 nm. Quanto à presença de mesoporos a imagem demonstra a existência de espaços vazios na superfície da amostra com dimensões aproximada às dos cristalitos observadas, o que demonstra ser coerente com a possível interpretação dada para o diâmetro médio dos mesoporos (12,5 nm) feita na análise das isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio.

6 CONCLUSÕES

As conclusões que essa pesquisa chegou referem-se exclusivamente a amostra do material utilizado na pesquisa, porém os métodos desenvolvidos não se limitam a esse, podendo-se aplica-los a diferentes tipos da PAE.

A partir do trabalho desenvolvido é possível concluir que:

- O teor do elemento Zinco, na amostra estudada, encontra-se relativamente acima do que normalmente é esperada para o resíduo, refletindo um diferencial na composição das sucatas utilizada nessa aciaria elétrica;
- O método de tratamento químico aplicado mostrou-se eficiente para a remoção dos elementos Carbono, Chumbo e de fases salinas presentes no resíduo, obtendo-se um material com mais de 95% de Ferro e Zinco;
- A partir do material resultante do tratamento químico do resíduo foi possível sintetizar a cerâmica Ferrita de Zinco; agregando valor ao resíduo, possibilitando uma destinação mais nobre.
- A amostra com fase única de Ferrita de Zinco foi obtida na temperatura de 600°C em processo de patamar, em conformidade com as análises térmicas;
- A amostra pura de Ferrita de Zinco apresentou homogeneidade em relação a microdeformação e tamanho de cristalito, com microdeformação negativa;
- Os tamanhos médios de cristalito calculados pelo gráfico de Williamson-Hall e pela equação de Scherrer-corrigida são próximos, com tamanho médio de 16 nm;
- As análises texturais e morfológicas apresentaram coerência entre si, sendo que a distribuição média dos tamanhos dos cristalitos observados nas imagens de MEV está em acordo com as análises de DRX.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para realizações futuras com foco na continuação dessa pesquisa tem-se:

- Realizar um estudo granulométrico da PAE utilizada;
- Aperfeiçoar o processo de tratamento desenvolvido, procurando minimizar a quantidade de reagentes usados;
- Realizar um estudo mais detalhado sobre as melhores condições de síntese próximo de 600°C, tais como: tempo de calcinação, concentração do ácido usado, entre outras. Visando a obtenção de fase única de Ferrita de Zinco;
- Estudar as propriedades magnéticas da fase de Ferrita de Zinco produzida;
- Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer;
- Estudar a atividade catalítica da amostra de Ferrita de Zinco em processos de desidrogenação e fotocatalise.

REFERÊNCIAS

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004, **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ANDRADE, J. M. de; Ferritas de Cobre e Zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica. 2012. 122 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

AYANA, Y. M. A.; EL-SAWY, S. M.; SALAH, S. H. Zinc-ferrite pigment for corrosion protection. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 44, n. 6, p. 381-388, 1997.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P. Development of graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, p. 1189, 2000.)

BREHM, F. A.; Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil. 2004. 90 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

CORDOBA, A. Y. M.; Estudo da combustão da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. 2011. 270 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CARDOSO, L. H. G.; Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. 2011. 109 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência e Tecnologia. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

Casbeer, E; Sharma, K. V.; Li, X. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**. v. 87, p. 1-14, 2012.

COSTA E SILVA, A. L. V. da; **Elaboração do aço em fornos elétricos a arco**. [S.l.] 2006. Disponível em:< http://www.equilibriumtrix.net/refino/forno_eletrico_acs_rev4.pdf> Acessado em: 05 de Outubro de 2013.

CAVALCANTE JUNIOR, F. S.; Um estudo comparativo das eficiências e emissões de poluentes gerados na combustão assistida do glicerol bruto e da glicerina. 2012. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) – Curso de Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas. Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2012.

CULLITY, B.D., **Elements of X-Ray diffraction**. Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company INC. 1978.

DERAZ, N. M.; ALARIFI, A. Structural, morphological and magnetic properties of nanocrystalline zinc substituted cobalt ferrite system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.94, p.41–47, 2012.

ENZWEILER, J. Espectrometria de fluorescência de raios-X. [S.I.]. 2010. Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/nunesgg/CQ027/CQ027_trabalho/Fluorec%EAnCIA%20de%20Raios%20-%20X.pdf>. Acessado em: 07 de Outubro de 2013.

GADKARI, A. B.; SHINDE, T. J.; VASAMBEKAR, P. N. Ferrite Gas Sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 4, p. 849-861, 2011.

GARCIA JUNIOR, E. S.; Síntese de hexaferrita de bário por inter-dispersão ultrassônica de precipitados químicos. 2009. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

GONÇALVES, N. de S. Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto preparadas pelo método sol-gel proteico. 2011. 120p. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

GRILLO, F. F. Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono. 2011. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

HECK, N. C.; Introdução a Engenharia Metalurgia – Um texto para estudantes do curso de graduação. Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao>>. Acessado em 20 de Novembro de 2013.

HOLGADO, D. P. A. Estudos das propriedades tribomecânicas de filmes de carbono amorfo fluorado. 2012. 113p. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Relatório de sustentabilidade 2012, Rio de Janeiro, 2012. 93 p. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/relatorio_sustentabilidade_2012.pdf>. Acessado em: 13 de Maio de 2012.

JAMES, R. W. *The optical principles of the diffraction of X-rays*, London, G. Bell and Sons Ltd. (1962).

JIMENEZ-LOPEZ; C.; NAVARRO, C. R.; NAVARRO, A. R.; GONZALEZ, T. P.; BAZYLINSKI, D. A.; LAUER JR, H. V.; ROMANEK, C. S.; Signatures in magnetites formed by (Ca,Mg,Fe)CO₃ thermal decomposition: Terrestrial and extraterrestrial implications. **Geochimica et cosmochimica acta**. v. 87. p. 69-80, 2012. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com.ez11.periodicos.capes.gov.br/S0016703712001706/1-s2.0-S0016703712001706-main.pdf?_tid=2e2e3bf6-6b30-11e3-a81d-00000aab0f6b&acdnat=1387734222_149af704f9ad5a066f814672d200490f> Acessado em: 22 de Dezembro de 2013.

Li, F.; Wang H.; Wang L., Wang J.; Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **309** (2007) 295–299.

LIMA, Z. M.; Nova rota de síntese de nanopartículas de NiMn₂O₄ usando o método sol-gel proteico. 2011. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2011.

MACEDO, N. G.; Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC. 2011. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

MACHADO, J. G. M. da S.; Estudo de caracterização e avaliação da influencia do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica. 2004. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

MACHADO, C. F. C.; Ferritas de Bário: síntese, caracterização física e aplicação. 2008. 81 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós- Graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2008.

MAIA, A. de O. G.; Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível. 2005. 121 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em física. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza 2005.

MARROQUÍN, M. C. G.; Caracterização e cinética da redução de ferrita de zinco presente em poeiras de aciaria, por misturas CO-CO₂. 2008. 230 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

MEDEIROS, A. M. de L.; 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.

MELLO, R. R.; Desenvolvimento de sensores de gases à base de ferritas do tipo MFe₂O₄ (M= Mn, Zn e Ni). 2008. 82 p. Dissertação (Mestrado em Física)- Programa de Pós- Graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2008.

MEZALIRA, D. Z.; Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol. 2011. 258 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, RELATORIO TECNICO 58 Perfil do aço. 2009. Disponível em:< http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_

transformacao_mineral_no_brasil/P32_RT58_Perfil_do_Axo.pdf>. Acessado de 17 de julho de 2012.

NOGUEIRA, N. A. de S.; Sinterização de nanopartículas de NiAl_2O_4 por gelatina comestível. 2005. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

NOGUEIRA, N. A. de S.; Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe_2O_4 produzidas via método sol-gel proteico. 2013. 111 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 9, p. 789-834, 2009.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave Ferrites, Part 2: Passive Components and Electrical Tuning. **ChemInform**, v. 41, n. 36, p. 911-952, 2010.

PARDAVI-HORVATH, M. Microwave applications of soft ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 215–216, n. 0, p. 171-183, 2000.

PAULO, E. G. Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas. 2006. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, United States Patent Office –3,330,697. July 11, 1967

PENG, T.; ZHANG, X.; LV, H; ZAN L. Preparation of NiFe_2O_4 nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. **Catalysis communication**. V. 28, p.116-119, 2012.

PHILIPS ANALYTICAL B.V. **X'Pert HighScore**. Almelo, The Netherlands. Koninklijke Philips Electronics N.V., 2001.

QUEIRÓS, P. V. B. T.; Atomização e combustão da glicerina. 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2011).

RUIZ, O.; CLEMENTE, C.; ALONSO, M.;ALGUACIL, F. J. (2007). Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p. 33–36.

SANTOS, F. S. Caracterização e processamento químico por meio de reagentes cloretantes de um resíduo industrial. 2008. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
SILVA, M. C da; Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na obtenção de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de zinco. 2006. 126 p.

Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de Divinilbenzeno. *Quim. Nova*, vol. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TELLES, V. B.; Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco. 2010. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

VARGAS, A. S. de; Estudo da viabilidade do uso do pó de aciaria elétrica a arco na confecção de blocos de concretos para pavimentação. 2002. 148 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2002.

VIETMAN, J. P; SARAIVA, L. M.; TEIXEIRA, M. R.; Influência do cloreto de Sódio na formação de coque durante o craqueamento de um resíduo atmosférico de um petróleo Brasileiro. *In: Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química*, 30, 2007. Águas de Lindóia. Painéis ... São Paulo: Sociedade Brasileira de Química. 2007. Disponível em: < <http://sec.sbq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1289-2.pdf> >. Acessado em: 17 de Dezembro de 2013.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., **X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram**. *Acta Metallurgic*, p. 22-31, v. 1, 1953.

WORLD STEEL ASSOCIATION. *World Steel in Figures 2012*. Bélgica, 2012. 26 p. Disponível em:< http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/WSIF_2012/document/World%20Steel%20in%20Figures%202012.pdf>. Acessado em 17 de agosto de 2012.

Young, R. A. *The Rietveld Method*, Edited by IUCR, Oxford Science Publications, 1993.

APÊNDICE A – TABELA APRESENTANDO OS CÓDIGOS DE IDENTIFICAÇÃO *ICDD* USADOS NA DETERMINAÇÃO DE CADA UMA DAS FASES ENCONTRADAS NA AMOSTRA DA PAE.

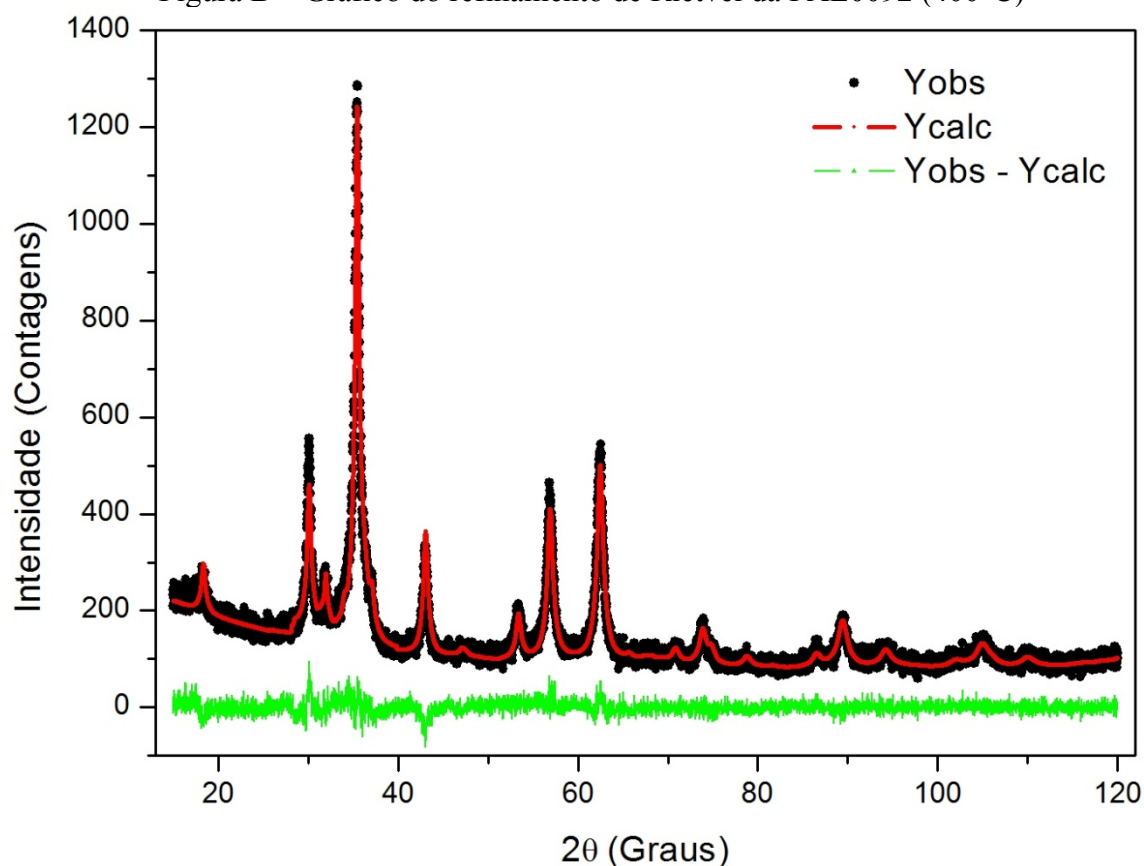
Tabela A: Identificação de fases da PAE.

Fases	Fórmula Química	Código <i>ICDD</i>
Óxido de Zinco	ZnO	01-075-0576
Magnetita	Fe _{2.962} O ₄	01-086-1346
Cloreto de Potássio	KCl	01-073-0380
Ferrita de Zinco	ZnFe ₂ O ₄	00-001-1109
Wustita	Fe _{0.957} O	01-074-1881
Hematita	Fe ₂ O ₃	00-025-1402
Óxido de Manganês	Mn ₂ O ₃	01-076-0150
Óxido de Chumbo	PbO	01-085-1290

Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE B – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0092 CALCINADO A 400°C.

Figura B – Gráfico do refinamento de Rietvel da PAE0092 (400°C)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B1– Informações adicionais sobre o refinamento de Rietveld PAE0092 (400°C).

Fase	Grupo espacial cristalino	Massa molar %	Volume da célula unitária (cm ³)	Densidade da célula unitária (g/cm ³)
Fe _{2,962} O ₄	F d -3 m Z	70,50	596,93	5,107
ZnO	P 63 m c	29,51	48,10	5,620

Fonte: Elaborado pelo autor.

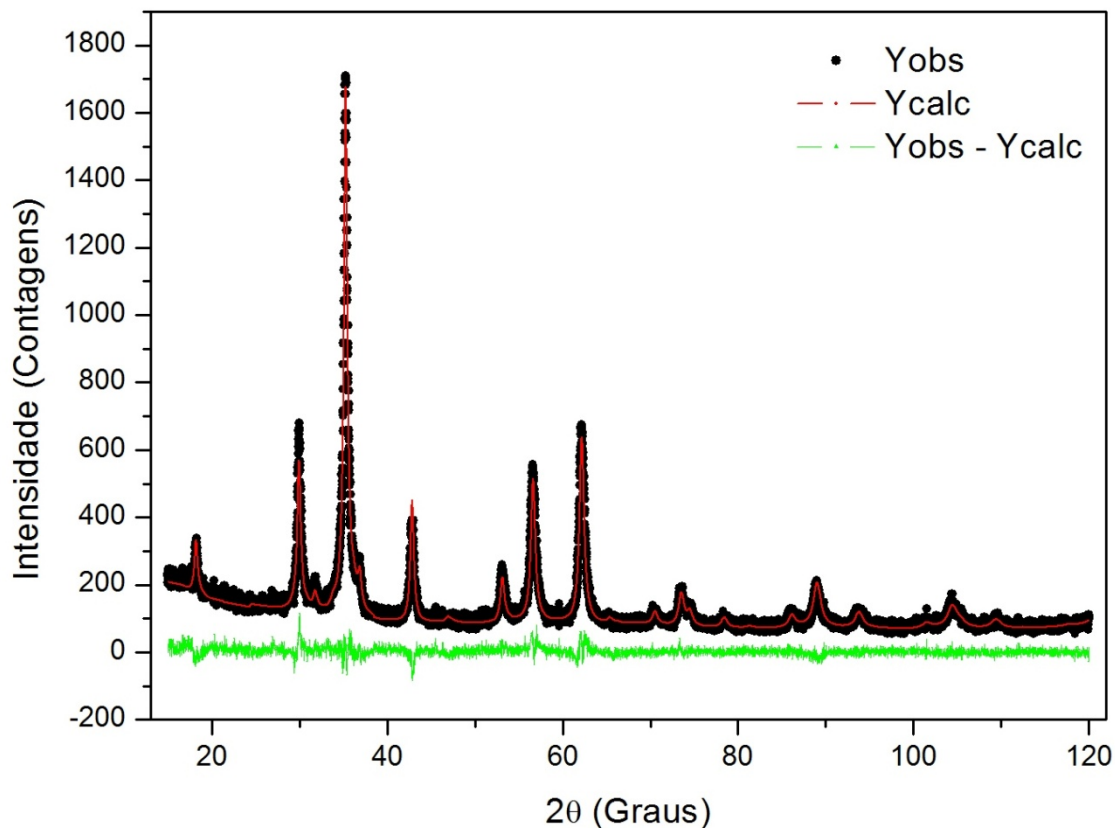
Tabela B2: Fatores de Confiabilidade do refinamento.

R-P (%)	R-wp (%)	R-Expected (%)	S
6,37	8,12	8,31	0,98

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0091 CALCINADO A 500°C.

Figura C – Gráfico do refinamento de Rietvel da PAE0091 (500°C)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C1 – Informações adicionais sobre o refinamento de Rietveld PAE0091 (500°C).

Fase	Grupo espacial cristalino	Massa molar %	Volume da célula unitária (cm ³)	Densidade da célula unitária (g/cm ³)
Fe _{2,962} O ₄	F d -3 m Z	5,96	602,25	5,025
ZnFe ₂ O ₄	F d -3 m Z	2,33	589,19	5,437
ZnO	P 63 m c	21,71	48,39	5,586

Fonte: Elaborado pelo autor.

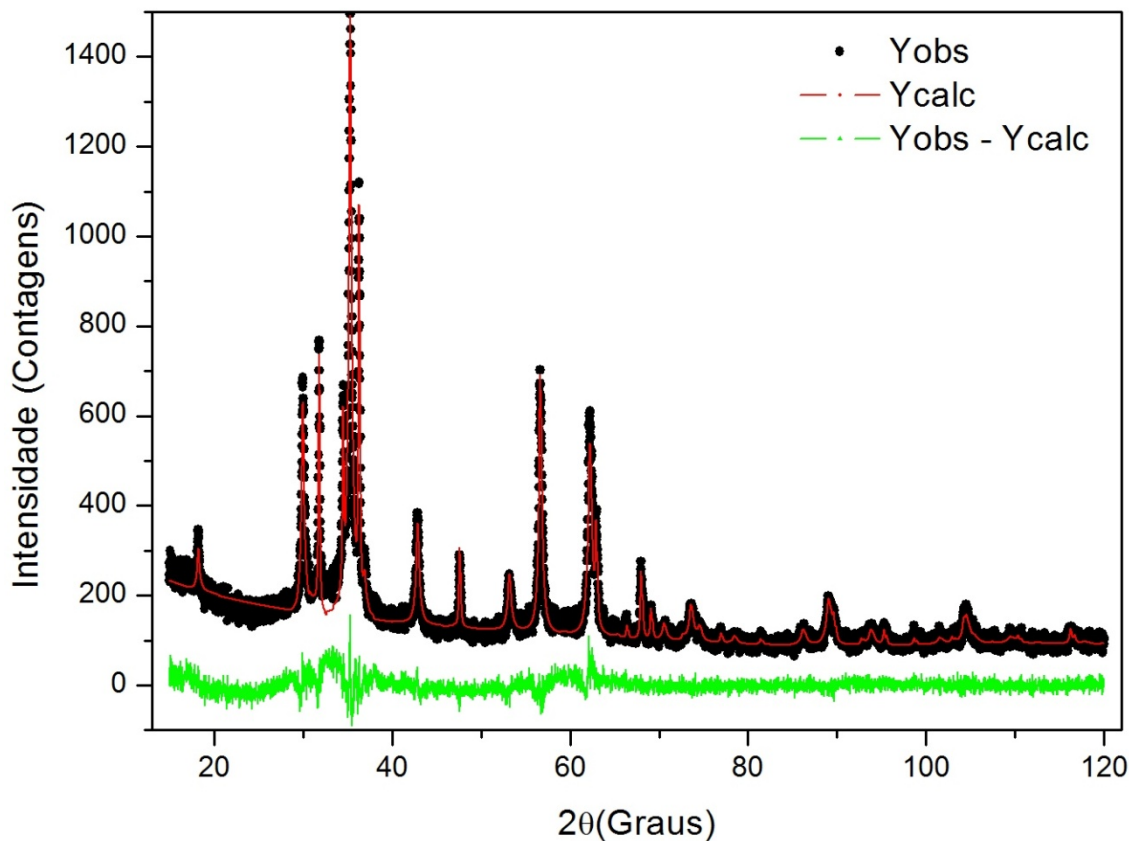
Tabela C2: Fatores de Confiabilidade do refinamento.

R-P (%)	R-wp (%)	R-Expected (%)	S
7,12	8,86	8,64	1,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE D – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0088 CALCINADO A 700°C.

Figura D1 – Gráfico do refinamento de Rietvel da PAE0088 (700°C)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D1 – Informações adicionais sobre o refinamento de Rietveld PAE0088 (700°C).

Fase	Grupo espacial cristalino	Massa molar %	Volume da célula unitária (cm ³)	Densidade da célula unitária (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	F d -3 m Z	51,18	601,24	5,328
ZnO	P 63 m c	48,82	47,62	5,676

Fonte: Elaborado pelo autor.

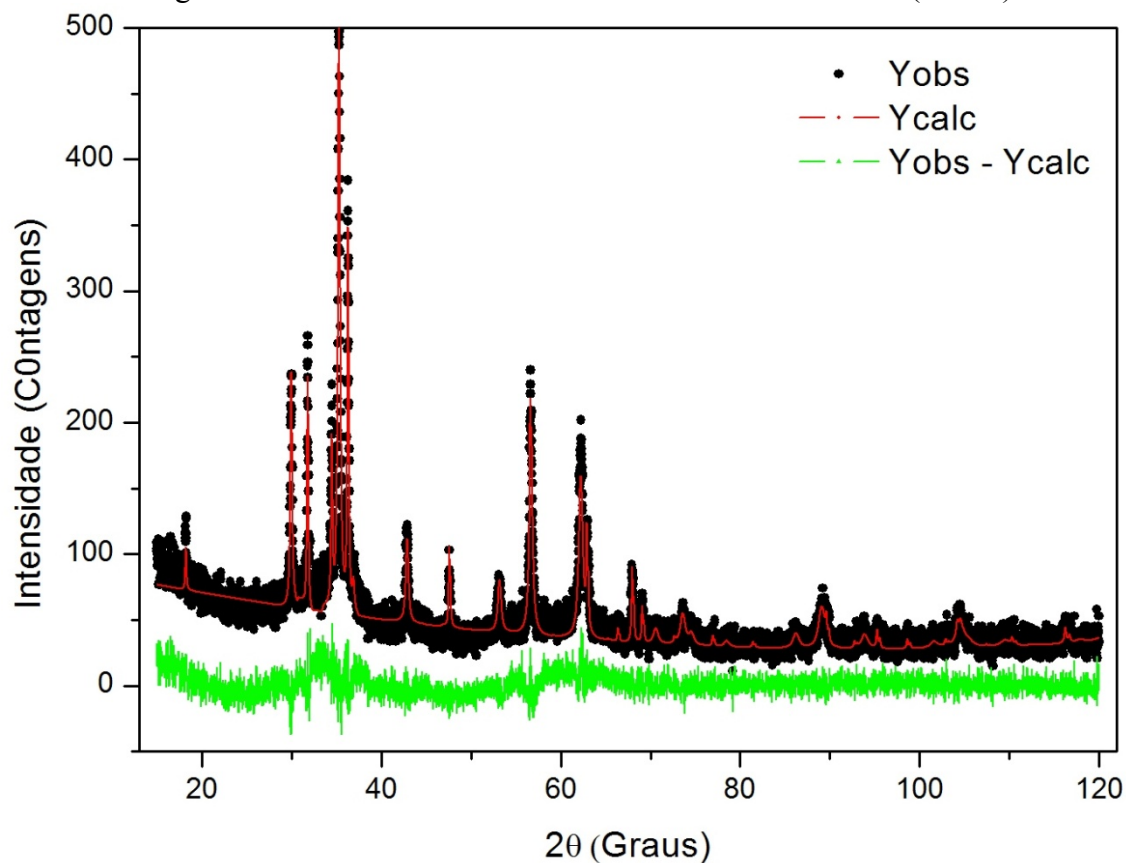
Tabela D2: Fatores de Confiabilidade do refinamento.

R-P (%)	R-wp (%)	R-Expected (%)	S
7,63	9,76	8,06	1,21

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE E – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0097 CALCINADO A 800°C.

Figura E – Gráfico do refinamento de Rietvel da PAE0097 (800°C)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E1 – Informações adicionais sobre o refinamento de Rietveld PAE0097 (800°C).

Fase	Grupo espacial cristalino	Massa molar %	Volume da célula unitária (cm ³)	Densidade da célula unitária (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	F d -3 m Z	40,72	601,26	5,328
ZnO	P 63 m c	59,28	47,63	5,675

Fonte: Elaborado pelo autor.

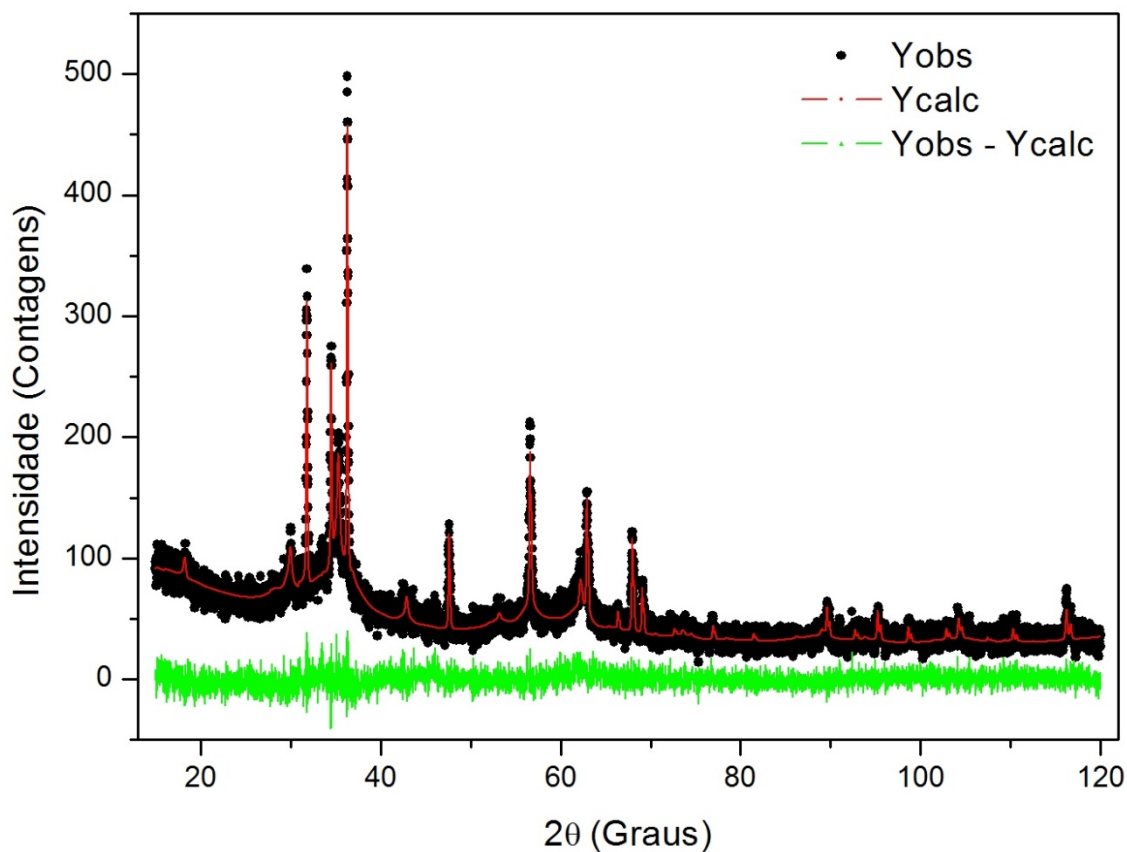
Tabela E2 - Fatores de Confiabilidade do refinamento.

R-P (%)	R-wp (%)	R-Expected (%)	S
11,99	15,15	14,02	1,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE F – GRÁFICO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A AMOSTRA PAE0099 CALCINADO A 900°C.

Figura F – Gráfico do refinamento de Rietvel da PAE0099 (900°C)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F1 – Informações adicionais sobre o refinamento de Rietveld PAE0099 (900°C).

Fase	Grupo espacial cristalino	Massa molar %	Volume da célula unitária (cm ³)	Densidade da célula unitária (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	F d -3 m Z	50,76	606,84	5,279
ZnO	P 63 m c	42,72	47,65	5,673
Fe _{2,939} O ₄	F d -3 m Z	6,52	601,50	5,040

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F2: Fatores de Confiabilidade do refinamento.

R-P (%)	R-wp (%)	R-Expected (%)	S
9,77	12,64	13,82	0.91

Fonte: Elaborado pelo autor.