

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Caracterização da poeira de aciaria elétrica e estudo termodinâmico visando a recuperação da ferrita de zinco ZnFe₂O₄

Mateus Alves Segundo Paulino

Fortaleza - CE

Fev - 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS CURSO DE ENGENHARIA METALÚGICA

Caracterização da poeira de aciaria elétrica e estudo termodinâmico visando a recuperação da ferrita de zinco ZnFe₂O₄

Mateus Alves Segundo Paulino

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug

Fortaleza - CE

Fev – 2013

MATEUS ALVES SEGUNDO PAULINO

CARACTERIZAÇÃO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA E ESTUDO TERMODINÂMICO VISANDO A RECUPERAÇÃO DA FERRITA DE ZINCO ZnFe₂O₄

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug

Aprovada em ___/__/___

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira Universidade Federal do Ceará

A Deus.

Aos meus pais Damião e Rosemeire e aos meus irmãos Renata e Lucas.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Ao meu professor orientador Jeferson Klug que me deu direcionamento nesse trabalho. Ao professor Sasaki e o mestrando Edilan, pelo apoio no trabalho e concepção da ideia.

Aos engenheiros Mozart Queiroz, Lucas Thé, Frank Webston, Francisco Edval e João Rodrigues, pela ajuda, incentivo e exemplo de determinação.

Aos grandes amigos que fiz durante o período de graduação Leonardo Rodrigues, Francisco Necy, Mozart Queiroz, Helilton Lima, Thiago Ivo, Fernando Emerson, Romulo Souza, Rodrigo Ramos, Reinaldo Azevedo, Marcio Gazelli, Marx Miranda.

Aos companheiros de faculdade, Abraão Danilo, Alfredo Leão, Bruno Nogueira, Cleber Iury, Eduvânio Machado, Émerson Miná, Gilberto Pereira, Marcos Daniel, Nathália Cândido, Natália Escóssio, Raphael Mendes, Thiago Pontes e Tathiane Caminha pela soma, diária, de conhecimentos.

Aos professores do departamento, Lindberg Gonçalves, Ricardo Emílio, Marcelo Ferreira, Cleiton Carvalho, Hélio Miranda, Hamilton Ferreira, Igor Frota, Enio Pontes, Carlos Almir, Francisco Marcondes, Raimundo Leite, Walney Silva, Marcelo José e aos ex-professores Walmick Vieira e Alex Maia pelos ensinamentos a mim repassados.

Aos amigos e colaboradores do departamento Francisco Júnior e Camila Muniz pelo companheirismo e ajuda nos momentos em que precisei.

Ao amigo e professor Elineudo Moura, pelos conselhos a mim ofertados e pela sua dedicação a profissão.

À Thatianne Caminha pelo apoio e conforto nos momentos difíceis.

Ao meu pai José Damião Paulino, que me ensina todos os dias.

À minha mãe, Rosemeire Alves Segundo Paulino, minha irmã Renata Paulino e meu irmão Lucas Paulino, que estão sempre presentes em todas as horas.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original" Albert Eisntein PAULINO, M. A. S. "Caracterização da poeira de aciaria elétrica e estudo termodinâmico visando a recuperação da ferrita de zinco ZnFe₂O₄". Monografia. Universidade Federal do Ceará, 2013.

Resumo

A poeira gerada em fornos elétricos a arco é um material complexo, composto principalmente de óxidos metálicos. A sua composição está diretamente associada à composição do aço que está sendo fabricado e aos tipos de sucata utilizados. A poeira de aciaria elétrica é considerada um resíduo Classe I, resíduo perigoso que não pode ser descartado em aterros comuns. Para se definir a reciclagem mais viável desse resíduo, é imprescindível a sua caracterização química e estrutural. Esse trabalho mostra a caracterização da poeira de aciaria elétrica e uma análise da formação da ferrita ZnFe₂O₄ (Franklinita) a partir dos óxidos ZnO (Zincita) e Fe₂O₃ (Hematita). Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X apresentam abundância dos seguintes elementos: Zn, Fe, Cl, Pb, Ca, K, Mn, Si, Al, Br, S, Cu, Ti e Cr. Em destaque para a elevada presença de mais de 40% de zinco, que não é comum em trabalhos consultados. As principais fases encontradas através da difração de raios-X, foram a franklinita, a zincita e a magnetita. Um estudo termodinâmico foi realizado considerando a franklinita, a zincita e a hematita.

Palavras chave: Poeira de aciaria elétrica (PAE), resíduo, ZnFe₂O₄, fluorescência de raios-X, difração de raios-X.

PAULINO, M. A. S. "Characterisation of electric arc furnace dust and thermodynamic study aimed at the recovery of zinc ferrite ZnFe₂O₄". Monografy. Universidade Federal do Ceará, 2013.

Abstract

The dust generated in the electric arc furnace is a complex material, composing mainly of metal oxides. Its composition is directly associated to the composition of the steel being manufactured and scrap types used. The electric arc furnace dust is considered a Class I waste, a hazardous waste that can't be disposed of in common landfills. To define the most viable recycling of this waste, it is essential to their chemical and structural characterization. This work shows the characterization of electric arc furnace dust and an analysis of the formation of ferrite ZnFe₂O₄ (Franklinite) from ZnO oxides (Zincite) and Fe₂O₃ (Magnetite). The results of chemical analysis by fluorescence X-rays have plenty of: Zn, Fe, Cl, Pb, Ca, K, Mn, Si, Al, Br, S, Cu, Ti and Cr. In particular the high presence of more than 40% zinc, which is not common in the studies reviewed. The main phases found by X-ray diffraction, were franklinite, zincite and magnetite. A termodynamic study was carried out considering franklinite, zincite and hematite.

Key words: Electric arc furnace dust (EAFD), waste, ZnFe₂O₄, fluorescence X-rays, diffraction X-rays.

Lista de Figuras

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo siderúrgico	.4
Figura 2 - Formação da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE)	.6
Figura 3 - Ilustração esquemática da difração incidente por uma rede cristalina 1	15
Figura 4 - Representação do ZnFe2O4, considerando um espinélio normal perfeito 1	16
Figura 5 - Foto do PAE 1	18
Figura 6 - Difratograma da amostra de PAE estudada, peneirada e homogeneiada2	22
Figura 7 - Difratograma do PAE analizado. Indentificação das fases, Fe2O3, ZnO e ZnFe2O4	23
Figura 8 - Sistema Fe2O3-ZnO. Fases presentes abaixo da linha solidus. Spl = espinélio, ZnFe2O4 ss; Hem = hematita, Fe2O32	24

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Projeção da capacidade de produção das aciarias elétricas até 2025 no Bras	sil . 3
Tabela 2 - Variação da composição química do PAE	.8
Tabela 3 - Variação da composição química do PAE nos países: Estados Unidos, Fran e Espanha	ça .9
Tabela 4 - Fases mineralógicas presentes em maior quantidade no PAE	.9
Tabela 5 - Características físicas do PAE.	11
Tabela 6 - Processos utilizados no mundo para tratamento de PAE.	12
Tabela 7 - Fluorescência da Poeira de aciaria elétrica.	20

1.	. IN'	ГROI	DUÇÃO	1
2.	OE	JETI	VOS	2
	2.1.	Ger	AL	2
	2.2.	ESPI	ECÍFICOS	2
3.	RE	VISÃ	O BIBLIOGRÁFICA	3
	2 1	For		2
	3.1. 3.2	POE	NO ELETRICO A ARCO (FEA)	 5
	3.2.	1	Macanismos da formação do PAE	
	3.2	.1. 2	Volatilização de metais	
	3.2	.2.	Composição química do PAE	
	3.2	.J. 1	Composição química do TAL	10
	3.2	. . . 5	Processos de tratamento do PAF	10
	3.2	. <i>5</i> . 6	Fasas minoralógicas	11 1 <i>1</i>
	3.2	.u. Diei	T ases mineralogicus	14 1/
	3.4	FFR	$\operatorname{Ret}_{A} \operatorname{DE}_{A} \operatorname{Ret}_{A}$	14
	з. т . <i>3 Д</i>	1	Franklinita	15
	3.4	.1. 2	7nFe204	15
	35	I EG		10
	5.5.	LLO		
4.	. MA	TER	IAL E METODOS	18
	4.1.	MAT	ERIAL	18
	4.2.	Mét	ODOS	18
	4.2	.1.	Processamento da amostra de PAE	18
	4.2	.2.	Procedimento experimental	19
	5.	RES	ultados e Discussões	20
	5.1.	FLU	ORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO PAE	20
	5.2.	Diff	AÇÃO DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE PAE PENEIRADA E HOMOGENEIZADA	22
	5.2	.1.	Identificação de fases	23
	5.3.	EST	JDO TERMODINÂMICO DA PAE	24
	5.4.	CON	SIDERAÇÕES FINAIS	245
6.	CC	NCL	USÕES	26
7.	. SU	GEST	ÕES DE TRABALHOS FUTUROS	27
8.	BI	BLIO	GRAFIA	28

Sumário

1. Introdução

Durante a produção do aço são gerados diversos tipos de resíduos. Um deles é a poeira de aciaria elétrica. A poeira de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo gerado a partir da produção do aço em usinas semi-integradas de fornos elétricos a arco. É classificado no Brasil como resíduo perigoso, pela norma NBR 10.004[1]. Não pode ser depositado em aterros comuns.

A produção atual de aço bruto no Brasil está em 35,2 milhões de toneladas por ano, desses 13,1 milhões são produzidas em aciarias elétricas por meio de fornos a arco elétrico, o que representa 37,2% da produção nacional[2][9]. A quantidade de poeira de aciaria gerada é geralmente na faixa de 10 a 25kg por tonelada de aço[11,13,27].

São considerados coprodutos de uma aciaria elétrica: escória de aciaria elétrica; escória de forno panela; poeira de aciaria elétrica; carepa do lingotamento continuo; carepa da laminação a quente.

A poeira de aciaria elétrica está entre os coprodutos portadores de Fe. É um importante coproduto da indústria siderúrgica, que apesar de sua classificação como resíduo perigoso, pode ser uma importante matéria-prima para a produção de zinco. A tecnologia consagrada para a recuperação do zinco contido na PAE é o forno Waelz, com plantas em operação nos Estados Unidos e Europa, a exemplo da Befesa na Espanha e na Alemanha.

Hoje já existe no Brasil um forno rotativo Waelz em Juiz de Fora, da Votorantim Metais, para produção de óxido de zinco, que foi colocado em operação em 2011. Com a obtenção desse forno a empresa ganhou um premio o 2º Prêmio Mineiro de Boas Práticas em Gestão de Resíduos Sólidos Industriais – Minas Menos Resíduos[4].

Outras formas de tratamento desse resíduo são estudadas, porém a reciclagem objetivando novos materiais ainda não é consolidada.

2. Objetivos

2.1. Geral

Estudo das características da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE).

2.2. Específicos

1. Realizar a caracterização da PAE através de: fluorescência de raios-x, para identificar a composição química; difração de raios-x, para identificar as principais fases presentes na PAE.

2. Analise termodinâmica da formação da ferrita de zinco ZnFe2O4 para ajudar em futuros trabalhos que tenham a pretensão da sintetização da ferrita.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Forno Elétrico a Arco (FEA)

As aciarias elétricas têm como matéria-prima a sucata e diferenciam-se, além da rota tecnológica, pela flexibilidade a mudanças na mistura de fontes metálicas, pela escala eficiente de produção, em consequência da seleção de um mercado regional objetivado, pelo baixo capital investido em US\$/tonelada de capacidade de produção, pela maior flexibilidade de adaptação às mudanças de mercado e pela forma de gerenciamento [5].

 Tabela 1 - Projeção da capacidade de produção das aciarias elétricas até 2025 no Brasil
 [6].

CAPACIDADES DAS ACIARIAS ELÉTRICAS NO BRASIL ATÉ						
	2025					
#	Controlador/Denominação	Capacidade Nominal (1000 t/ano)	Projeção para 2012 (1000 t/ana)	Projeção para 2025 (1000		
1	Crauna Candau Caananaa	140	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{40}$		
1	Grupo Gerdau - Cearense	140	140	140		
2	Grupo Gerdau - Açonorte	350	350	350		
3	Grupo Gerdau - Usiba	600	600	600		
4	Grupo Gerdau - Cosígua	1100	1400	1400		
5	Grupo Gerdau - Vibasa	800	800	800		
6	Grupo Gerdau – Villares Mogi	500	500	500		
7	Grupo Gerdau – São Paulo	900	1100	1100		
8	Grupo Gerdau – Guaíra	500	700	800		
9	Grupo Gerdau - Riograndense	500	500	500		
10	Grupo Gerdau – Piratini	500	500	500		
	Sub Total Grupo Gerdau	5890	6590	6690		
11	ArcelorMittal – Juiz de Fora	1100	1200	1200		
12	ArcelorMittal – Cariacica	600	600	600		
13	ArcelorMittal – Piracicaba	1100	1100	1100		
14	ArcelorMittal – Inox do Brasil	400	400	400		
Sub Total Arcelor Mittal320033003300						

Tabela 1 - Continuação					
15	Votorantim – Barra Mansa	700	700	700	
16	Votorantim – Rezende	1000	1000	1000	
Sub	o-Total Grupo Votorantim	1700	1700	1700	
17	Sinobras – Marabá - PA	400	400	400	
18	CSN – Volta Redonda	500	500	500	
19 Villares Metals		120	120	120	
	Fundições	500	500	500	
Total de Capacidade em FEAs123101311013210					

O processo produtivo através de Fornos Elétricos a Arco (FEA) é realizado através da reciclagem de sucata (consumo de 78% em relação aos outros insumos) contendo ferro e outros insumos, como carbono (grafite), oxigênio e cal. É possível observar onde o processo produtivo de aço por meio do FEA está inserido na indústria siderúrgica na Figura 1.



Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo siderúrgico [7].

3.2. Poeira de aciaria elétrica (PAE)

A PAE é removida através de um dispositivo captador de poeiras acoplado ao FEA. A quantidade de poeira gerada é geralmente na gama de 10-25 kg por tonelada de sucata fundida, isso é cerca de 1-2% da carga [11]. A formação da poeira está fortemente ligada ao processo, que pode ser dividido em cinco etapas: carregamento do forno, fusão da sucata, refino, produção da escória espumante e vazamento [23]. Durante o processo a temperatura pode atingir 1600°C, em que os metais tais como Fe, Zn, Cd e Pb são volatizados [11].

Quando é utilizada sucata galvanizada no FEA, a maior parte do zinco é coletada, integrando o PAE. Isso se dá devido a pressão de vapor do zinco ser maior que a pressão de vapor do ferro nas temperaturas enfrentadas no FEA e a baixa solubilidade do zinco no aço fundido. A concentração do zinco pode chegar a 40%, mas geralmente é em torno de 27% [11].

A produção de aço por FEA tem sido crescente e esta tendência deve continuar no futuro devido aos benefícios econômicos que estão associados à reciclagem da sucata. Como resultado, quantidades crescentes de PAE serão geradas e mais zinco estará disponível para se recuperar. Anualmente, a geração mundial do pó de aciaria é estimada em cerca de 3,7 milhões de toneladas [11].

3.2.1. Mecanismos de formação do PAE

O PAE é gerado por uma série de fenômenos: volatização dos metais; vaporização do ferro abaixo do arco; expansão de bolhas de monóxido de carbono que consequentemente ejetam pequenas bolhas de metais e arraste de partículas sólidas [16].

A Figura 2 mostra o desenho esquemático da formação do PAE no FEA.



Figura 2 - Formação da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE)[11,27].

A formação da PAE está fortemente ligada ao processo, dividido em 5 etapas:

- Carregamento do forno: a sucata e aditivos (cal, grafite) são carregados no forno através dos cestões, durante o processo, em geral, de 2 a 5 vezes.

- Fusão da sucata: um arco elétrico é criado entre os eletrodos de grafite e a sucata, provocando temperaturas extremamente altas, o que ocasiona a fusão da sucata e a formação de um banho líquido de aço coberto por uma camada de escória. Nesse momento, metais voláteis começam a ser removidos.

 Refino: nessa etapa do processo, o fósforo é removido do banho por reações interfaciais entre a escória e o metal líquido. A injeção de oxigênio promove a reação de descarburação, o carbono é dissolvido e são formadas bolhas de monóxido de carbono (CO).

- Escória espumante: bolhas de CO atravessam a camada de escória formando uma espuma, essa espuma é reforçada com a adição de carbono em forma de pó de carvão.

- Vazamento: após a conferência da composição e da temperatura do banho, para o controle de segurança e qualidade, o aço líquido é vazado.

Durante esse processo, os fumos são extraídos através de um equipamento de sucção projetado para a retirada de pó, gerada no forno, da aciaria. Nesse equipamento de despoeiramento, os pós e fumos são transportados para filtros manga [13,23.25].

3.2.2. Volatilização de metais

Certos metais volatilizam quando há o aquecimento da sucata. Estes incluem: Zn, Pb, Cd, Na, Mn e Fe. Estes metais tendem a formar óxidos seguintes à volatilização e mostrar-se como tal no pó PAE. Obviamente, uma maneira de reduzir a quantidade total de pó gerado seria assegurar que estes materiais não fossem incluídos na carga de sucata. No entanto, a reciclagem de sucata revestida está aumentando, como tal, esta parte da geração de poeira é provável que aumente. O grau de volatilização está provavelmente relacionado com pontos quentes no forno, tais como aqueles sob o arco e aqueles que ocorrem em lança de oxigênio e operações de oxi-combustível dos queimadores.

3.2.3. Composição química do PAE

A composição do PAE vária amplamente, dependendo da sucata utilizada, do tipo de aço produzido, das condições de funcionamento do forno e dos procedimentos utilizados. As poeiras geradas na produção de aço carbono, geralmente, são ricas em zinco e chumbo, enquanto as de aço inoxidáveis têm um valor relativamente baixo de zinco e chumbo, mas são ricas em elementos de liga, como, cromo, níquel e manganês. Se a taxa de sucata de aço galvanizado utilizada na carga for aumentada, a composição do zinco e do chumbo também é aumentada [4]. Além de zinco, o PAE também contém outros elementos que podem ser observados na Tabela 2.

O PAE é um resíduo sólido que não apresenta uma composição química definida. Os elementos presentes em sua composição podem ter origem na sucata utilizada para alimentar o forno, a maior parte deles; na injeção de finos de coque; nos materiais fundentes; no próprio ferro gusa adicionado e ferro ligas ou no refratário [16].

A Tabela 2 a seguir mostra a variação da composição química elementar média do PAE para dois tipos de aço produzidos, para aços carbono e aços inoxidáveis.

Os teores de zinco e ferro são diferentes para os dois tipos de aço. É possível observar que para os aços carbono tem-se menores quantidades de ferro e zinco e os aços inoxidáveis tem maiores quantidades de cromo e níquel, que são elementos imprescindíveis para esse tipo de aço [13]

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

Tabela 2 - Variação da composição química do PAE [12,13].

A Tabela 3 mostra a variação da composição química em outros países.

U.S.	França	Espanha
28,5	21,8	25,9
19	21,2	18,6
2,1	3,6	3,63
<0,01	-	0,1
0,39	0,37	0,31
1,85 - 10	12,8	3,5
0,01 - 0,02	0,1	0,07
<0,02 - 0,08	-	-
2,46 - 4,6	2,5	2,81

-

0,25

-

1,75

-

2,06

2,23

-

1,53

0,54

1,65

3,43

-

1,23

1,27

0,44

Tabela 3 - Variação da composição química do PAE nos países: Estados Unidos, França e Espanha [17].

Elementos

Fe_{total} Zn

Pb

Cd

Cr

Ca

Ni

Mo

Mn

Mg

Cu Si

Cl

F

Κ

Na

Al

A Tabela 4 apresenta uma breve visão das fases e principais elementos presentes nos pós gerados em fornos elétricos a arco, segundo as observações de estudos de caracterização de diversos autores.

ELEMENTOS	FASES QUE CONTEM OS ELEMENTOS
	Fe_3O_4 , no qual os cátions de Fe^{+2} , podem estar substituídos por
Fe	Zn, Mg, Cu, Mn, etc. Também se encontra na forma metálica e
	como α -Fe ₂ O ₃ e γ -Fe ₂ O ₃
	50-80% como zincita (ZnO). A outra maior parte está
Zn	principalmente associado ao Fe e em forma de espinélio
2.11	ZnFe ₂ O ₄ . 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 os dois
	elementos.
Pb	Principalmente como óxido. O PbSO ₄ e PbCl ₂ estão também
	presentes.
C, Ni	Substituindo ao Fe na Fe ₃ O ₄ , estrutura do tipo espinélio, algum
	Cr pode estar na forma Cr_2O_3 .

Tabela 4 - Fases mineralógicas presentes em maior quantidade no PAE [11,12].

0,77 - 2,93

0,06 - 2,32

1,35 - 2,49

0,51 - 2,36

0,01 - 0,88

0,06 - 1,12

0,29 - 2,31

-

T 1 1 4	a	~
Tabela 4 -	(onfini	iacan
I ubblu I	comm	iuçuo

Ca	Como CaO e CaCO ₃ , principalmente, pode ocorrer como fluoreto, ferrita ou silicato.
Cl, Na, F, K	Presentes como sais ou cloretos.

3.2.4. Características físicas

Entre as características físicas mais conhecidas do PAE temos o tamanho de partícula, área superficial específica, densidade e umidade.

As partículas que compõem o PAE normalmente exibem granulometria menor que 11µm, com partículas na faixa de 1,0µm -10µm que facilmente sofrem aglomeração ou revestem partículas maiores. As partículas apresentam um formato esférico, o que está de acordo com o seu principal mecanismo de formação, a ejeção de partículas do banho metálico e da escória [13].

A área superficial especifica da PAE tem sido avaliada com valores entre 2,5m2/g a 4,72 m2/g utilizando-se a técnica BET e 0,7 m2/g com o aparelho de permeabilidade de ar Blaine [15].

A poeira de aciaria elétrica é caracterizada por apresentar uma densidade 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 [15].

A Tabela 5 apresenta o resumo de algumas propriedades físicas de pós gerados durante a produção do aço e uma breve comentário sobre desvantagens de tais propriedades em relação ao manuseio, descarte e possível tratamento do PAE [12,15].

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	$3,50 \text{ g/cm}^3 - 4,74 \text{ g/cm}^3$	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.
Área Superficial Especifica	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.

Tabela 5 - Características físicas do PAE.

3.2.5. Processos de tratamento do PAE

Os processos de tratamentos de poeira de FEA estão agrupados em seis categorias [8]:

- Térmico – necessitando de tratamento do PAE a altas temperaturas.

- Reciclagem – que envolve a modificação do pó, de modo a ser adicionado no forno.

- Vitrificação – onde a poeira é vitrificada ou forjada em produto que não possa passar por lixiviação.

- Fixação química – quando o pó é encapsulado e se torna adequado para preenchimento de terras.

- Lixiviação – onde o zinco é retirado do pó por processos hidrometalugicos.

- Sinterização – É transformado em massa compacta de minério de ferro que possa suportar a carga quando colocado no alto forno.

Hoje em dia, ainda cerca de 60% do PAE é usado como aterro, o que significa uma perda anual de até 800.000 t de zinco [11,14].

Processo	País	Príncipio	Produtos
St. JOE	EUA (comercial)	Redução seletiva dos óxidos dentro de um ciclone de fusão	Fe, Zn e Pb
Lixiviação com soda caústica para PAE	Turquia	PAE + NaOH	Zn e Pb
Enviroplas	África do Sul (comercial)	Redução seletiva dos óxidos a alta temperatura em presença de carbono	ZnO e Pb
Waelz	Desenvolvido na Alemanha (comercial)	Pó + agente redutor + fundentes	ZnO contaminado por Pb + Halogenios + produto rico em Fe
Processo hidrometalúrgico para produção de Zn	Singapura	PAE + água + NaOH + solução alcalina	Zn e Pb
ZIA	EUA	Forno vertical + retorta	Zn metálico
INMETCO	EUA (comercial)	PAE (aço inoxidável) + material carbonáceo	Pb, Zn, Fe e Fe- Cr-Ni
HTR	Japão (comercial)	Redução seletiva	Zn e Pb
IMS	Japão (comercial)	Redução em fornos elétricos dos óxidos dos pós	Fe e Zn
RHYOHO	Japão (comercial)	Processo eletroquímico	Concentrado de Zn
Redução do PAE por plasma	Canadá	PAE + Redutor (CO2) + plasma (24KVA)	Zn, Pb, Cd e escória
EZINEXX	Itália (comercial)	PAE + eletrolito fraco + agente redutor (carvão mineral) + carepa de laminação	Zn, Fe, Pb e metais alcalinos
Processo Fusão redução	Japão	PAE + Agente redutor (coque)	Zn e Fe
PRIMUS	Luxemburgo (planta piloto)	Minério de ferro + carepa de laminação + PAE + Lama BF/BOF + lama oleosa + carvão	Zn, Pb, Cl, Na, K e Fe

Tabela 6 - Processos utilizados no mundo para tratamento de PAE[16].

A partir da Tabela 6 é possível observar que o principal objetivo dos processos é a recuperação do Zn, devido ao seu alto valor agregado. Em muitos países, como na Turquia, o PAE é usado como substituto do minério de Zn necessário para fabricação do aço, evitando, assim, que seja realizada a importação desse minério [16].

Existem muitos estudos sendo conduzidos com objetivo de buscar a recuperação de elementos de interesse presentes na PAE. As tecnologias disponíveis hoje para tratamento desse resíduo dizem respeito a processos de tratamento pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, estabilização química por adição e vitrificação.

A utilização do processo pirometalúrgico para tratamento da PAE é indicada para aquelas poeiras com uma concentração de zinco acima de 15%, uma vez que só existem condições técnicas e compensação financeira para materiais com esse teor. Os processos hidrometalúrgicos 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 [15].

A etapa de maior importância nesses dois processos diz respeito à separação do ferro de elementos não ferrosos como zinco, chumbo e o cádmio. O objetivo central desses métodos está firmado na recuperação do Zn, uma vez que esse elemento possui um alto valor para a indústria [29].

A técnica de solidificação de resíduos 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 [29].

A vitrificação é um processo alternativo para o tratamento da PAE considerado ambientalmente correto devido à resistência química dos produtos vítreos frente aos agentes ambientais, 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 [15].

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

3.2.6. Fases mineralógicas

As substâncias encontradas no PAE podem estar presentes em diferentes fases minerais. De acordo com estudos de vários autores, as principais fases presentes no PAE são: zincita (ZnO), magnetita (Fe₃O₄) e a franklinita (ZnFe₂O₄) [13].

A técnica utilizada para identificar as principais fases do PAE é a difração de raios-X [13].

3.3. Difração de raios-X

Muito da nossa compreensão em relação aos arranjos atômicos moleculares nos sólidos resultou de investigações da difração de raios-X. Além disso, os raios x ainda são muito importantes no desenvolvimento de novos materiais [3].

O princípio da difração por raios-X (DRX) pelos cristais, resultado de um processo em que os raios-x são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. O feixe difratado é produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas [16].



Figura 3 - Ilustração esquemática da difração incidente por uma rede cristalina [18].

3.4. Ferrita de Zinco

3.4.1. Franklinita

Na natureza o mineral franklinita é encontrado como um óxido de ferro, manganês e zinco, cuja a formula química é (Zn, Mn) Fe₂O₄. A sua composição típica é: 9,0% de MnO, 16,7% de Mn₂O₃, 3,0% de FeO, 50,6% de Fe₂O₃ e 20,6% de ZnO. É um mineral usado como fonte de zinco. É levemente magnético, difere da magnetita pelos minerais associados [21].



Figura 4 - Representação do ZnFe₂O₄, considerando um espinélio normal perfeito [26].

3.4.2. ZnFe₂O₄

A franklinita é encontrada em resíduos siderúrgicos que contém zinco, como, por exemplo, poeira de aciaria elétrica e lama de aciaria LD, na forma de $ZnFe_2O_4[11,22]$.

A ferrita de zinco $(ZnFe_2O_4)$ é um bom exemplo da relação direta entre a estrutura de nano partículas, composição e propriedades. Uma vez que o zinco sozinho é não magnético, a maior parte dos materiais compostos de ferrita de zinco é paramagnético a temperatura ambiente. Quando a ferrita é preparada como nano partícula, no entanto, passa a apresentar ferromagnetismo [19,20,24].

Foi encontrado em trabalhos recentes, a presença de ferromagnetismo quando a fase $ZnFe_2O_4$ é sintetizada em nanoparticulas, esse fator estimula um estudo mais aprofundado para identificar possíveis aplicações para a reciclagem da PAE [24].

3.5. Legislação

Classificação dos Resíduos Sólidos - NBR 10004/2004

Esta norma classifica os resíduos quanto a sua potencialidade de causarem riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Os resíduos são classificados em perigosos ou não perigosos [1]:

Resíduos classe I - Perigosos

São aqueles que em função de suas propriedades químicas, físicas ou infectocontagiosas apresentam alguma periculosidade [1].

Resíduos Classe II- Não Perigosos

Esta classe subdivide-se em:

Resíduos Classe II A-Inertes

Quaisquer resíduos que, quando amostrados segundo a norma NBR 10007 e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de nível de água potável, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor[1].

Resíduos Classe II B- Não Inertes.

Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I-Perigosos ou de resíduos classe II A-Inertes. Os resíduos classe II B podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água[1].

4. Material e Métodos

4.1. Material

O material utilizado nesse estudo foi uma amostra de poeira de aciaria elétrica cedida por uma empresa produtora de aços longos localizada no estado do Ceará.

A Figura 5 mostra as características visuais do material utilizado.

Figura 5 - Foto do PAE.



4.2. Métodos

4.2.1. Processamento da amostra de PAE

A poeira de aciaria elétrica (PAE), da forma como recebida pela empresa produtora foi utilizado mediante os seguintes processamentos. Inicialmente a PAE passou por uma etapa de peneiramento para separar granulometricamente eventuais impurezas que possam ter sido adicionadas durante o manuseio, transporte e tempo de permanência no deposito de estocagem da empresa. Utilizou-se para tal uma peneira de granulometria de 170 mesh (88µm) de aço inoxidável e um agitador de peneira.

Considerando que a amostra de PAE em questão é pontual em relação à empresa produtora, podendo apresentar variações quanto à composição química e as fases presentes, realizou-se a homogeneização desta após o peneiramento para que qualquer porção fosse representativa do todo, utilizando-se para isso um moinho de bolas com tempo de operação de 6 horas.

4.2.2. Procedimento experimental

Difração de raios-X e fluorescência de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. O equipamento utilizado foi o difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios-X de 2kW, com radiação de tubo de Cobalto (Cu), CuK α 1 e CuK α 2, operando a 40kV e 30mA. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo 2 θ = 5°-120° e passo de 0,02° (2 θ). A identificação das fases cristalinas presentes ocorreu mediante o uso do catálogo International Centre for Diffraction Data (ICDD) e do programa X'Pert high Score Plus.

As medidas de fluorescência de raios-X foram realizadas no equipamento Rigaku, modelo ZSX mini II, também pertencentes ao laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFC.

Foi utilizado um banco de dados de diagramas de equilíbrio de fases da Sociedade Americana de Ceramistas (*The American Ceramic Society - ACerS*) em parceria com o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (*National Institute of Standards and Thechnology – NIST*), para encontrar o diagrama de fases da formação da franklinita a partir de hematita e zincita.

5. Resultados e Discussões

5.1. Fluorescência de raios-X do PAE

A Tabela 7 a seguir apresenta os resultados de fluorescência para as seguintes amostras de PAE: a amostra enviada pela empresa sem qualquer tipo de tratamento, a amostra após peneiramento e homogeneização e amostra retida na peneira.

Elementos	PAE – empresa (%)	PAE Peneirado e	PAE retido na
		homogeneizado (%)	peneira (%)
Zn	45.515	44.358	38.996
Fe	33.308	34.557	37.046
Cl	6.2333	6.135	5.987
Pb	3.7340	3.704	2.806
Ca	3.4708	3.442	3.966
Κ	2.5898	2.574	2.114
Mn	1.4102	1.454	1.217
Si	1.3921	1.418	1.769
Al	0.5775	0.631	0.450
Br	0.5254	0.604	0.479
S	0.5254	0.472	0.426
Cu	0.4307	0.298	0.284
Ti	0.1480	0.178	0.211
Cr	0.2064	0.169	0.229
Р	0.1579	-	0.132
Na	-	-	3.883

Tabela 7 - Fluorescência da Poeira de aciaria elétrica

Os resultados de fluorescência apresentam a composição química elementar do resíduo, confirmando o zinco e o ferro como os principais elementos componentes da amostra de PAE.

O resíduo analisado apresenta uma composição consistente com os resíduos gerados na produção de aços carbono, com teores de Zn superiores ao que normalmente se encontra em resíduos provenientes da produção de aços. A presença do Pb e do Cr confirma a periculosidade do resíduo, com o percentual em massa desse elementos dentro da faixa média para a PAE.

Um dado relevante sobre as amostra está no teor de Zn presente. A elevada concentração desse elemento, aproximadamente 30% superior ao conteúdo de ferro, evidencia o aumento no uso de sucata galvanizada pela empresa geradora do resíduo. A percentagem em massa do ferro no resíduo, apesar de se encontrar dentro dos valores médios para a PAE, representa uma grande perda desse elemento no processo de produção do aço quando pensado na quantidade total de resíduos gerados durante longo período.

Numa comparação entre os dados da amostra enviada pela empresa sem qualquer tipo de tratamento e a amostra após peneiramento e homogeneização pode-se observar que o tratamento da amostra agiu de forma positiva, diminuindo a concentração de parte dos elementos considerados traço, chegando ao ponto do elemento P não ser detectado na amostra peneirada. O aumento na concentração do ferro e outros elementos estão associados à diminuição da massa dos outros componentes do resíduo, uma vez que a fluorescência trabalha com a concentração em massa dos elementos analisados.

No caso da amostra retida na peneira, destaca-se a presença do elemento Na, normalmente presente na PAE, porém, este não havia sido detectado nas duas amostras anteriores. Provavelmente esse elemento encontrava-se muito disperso na amostra oriunda da empresa, estando abaixo do limite de detecção do equipamento de fluorescência. O ato de peneirar pode ter concentrado esse elemento na amostra de material retida na peneira. Deve-se lembrar de que o volume de material retido na peneira se comparado com o volume total peneirado é consideravelmente menor. 5.2. Difração de raios-X da amostra de PAE peneirada e homogeneizada

O difratograma a seguir apresenta o resultado da medida de difração de raios-X para a amostra de PAE peneirada e homogeneizada, mostrado na Figura 6.



Figura 6 - Difratograma da amostra de PAE estudada, peneirada e homogeneizada.

5.2.1. Identificação de fases

A Figura 7 mostra o difratograma após a análise com o programa X'Pert high Score Plus, utilizado para a identificação de fases no PAE estudado.

Figura 7 - Difratograma do PAE analizado. Identificação das fases, Fe₃O₄, ZnO e $ZnFe_2O_4$.



A identificação de fases indicou que o zinco presente na amostra encontra-se distribuído, provavelmente nas fases de Zincita (ZnO) e ferrita de zinco (ZnFe₂O₄). O ferro contido está distribuído nas fases de ferrita de zinco(ZnFe₂O₄) e magnetita (Fe₃O₄) em caráter não estequiométrico. A identificação de fases ainda não está concluída.

Os picos que se encontram acima de 90 graus correspondem às três fases identificadas, porém, os padrões de referência utilizados para fazer a identificação das fases possuem medida de difração somente até o ângulo 90 graus, o que justifica a sua não identificação. Os picos não desmarcados entre os ângulos de 17 e 46 graus são referentes a outras fases presentes no resíduo que não foram identificadas.



Figura 8 - Sistema Fe_2O_3 -ZnO. Fases presentes abaixo da linha solidus. Spl = espinélio, ZnFe₂O₄ ss; Hem = hematita, Fe₂O₃ [28].

5.3. Estudo termodinâmico da PAE

A Figura 8 mostra as fases presentes abaixo da linha solidus. Ss significa solid solution = solução sólida.

Os materiais utilizados para construir o diagrama acima foram zincita e hematita (ambos de pureza analítica). Misturas desses materiais foram colocadas em um cadinho de platina; essas misturas foram aquecidas a 1100 °C por 48 horas e então em seguida resfriadas ao ar. Cada mistura foi moída em um grau de ágata (agate mortar). Após esses materiais foram colocados em outro pequeno cadinho de platina, aquecidos entre 900-1200 °C (de acordo com as linhas continuas do diagrama acima), e resfriadas em ar. Nove composições (misturas) foram examinadas, sendo que algumas dessas misturas dentro da região do espinelio (franklinita, ver diagrama acima), em diferentes temperaturas. As misturas foram então caracterizadas por difração de raios-x[10].

Com o aumento da temperatura, o teor de Fe2O3 dentro da fase espinélio aumentou até 64 mol% até 1200 C [10].

No sistema da Figura 8, são observadas linhas pontilhadas, isso se deve ao trabalho ter sido feito analisando entre as temperaturas de 900 a 1200°C. As linhas

pontilhadas indicam uma possível tendência de formação do espinélio.

Na analise do gráfico foi identificado que, com o aumento da temperatura havia a tendência de aumento da presença do Fe_2O_3 na fase espinélio. À 1200° C, foi identificada a presença de 64 mol% de Fe_2O_3 na fase ZnFe₂O₄. Outras temperaturas podem apresentar comportamentos diferentes, porém o gráfico é apresentado como existindo uma tendência de aumento do Fe_2O_3 na fase ZnFe₂O₄ e a manutenção da porcentagem molar do ZnO na fase ZnFe₂O₄.

5.4. Considerações finais

Através da difração de raios-X da PAE foi encontrada magnetita (Fe_3O_4), que é resultado da oxidação de ferro metálico.

Sabe-se que o estado mais oxidado para o ferro é a hematita (Fe_2O_3), conforme observado na figura 8, que é o diagrama de fases do sistema Fe_2O_3 -ZnO. Pode-se assim explicar a diferença observada entre os resultados da DRX do presente trabalho e o diagrama de fases da literatura, considerando que nas condições industriais turbulentas do FEA não houve tempo suficiente para atingir o nível mais alto da oxidação do ferro.

Interessante também ressaltar o fato de que a fase "spl ss" da figura 8 é franklinita, conforme a DRX, e não algum outro espinélio, como por exemplo a magnetita.

6. Conclusões

Foi identificado alto teor de zinco na análise química através da fluorescência de raios-x. Isso se deve a utilização de muita sucata galvanizada. O teor de Zn de 44,36% é incomum em trabalhos publicados que estudam o mesmo material. As presenças de Pb e Cr confirmaram a periculosidade do resíduo, com o percentual em massa desses elementos dentro da faixa média para a PAE.

Foram identificadas as fases presentes em maior quantidade: magnetita (Fe_2O_3) , zincita (ZnO) e franklinita $(ZnFe_2O_4)$. É necessário um estudo mais aprofundado do difratograma para identificar e confirmar outras fases presentes na PAE.

Comparando os resultados da DRX do presente trabalho com um diagrama de fases Fe₂O₃-ZnO da literatura, conclui-se que nas condições industriais turbulentas o ferro não atingiu seu estado mais alto de oxidação, ou seja, hematita.

7. Sugestões de trabalhos futuros

Para que possa ser dada continuidade aos estudos realizados, sugere-se os seguintes estudos:

1. Estudo das propriedades magnéticas da Ferrita de Zinco, $ZnFe_2O_4$. A possiblidade de esse material apresentar propriedades magnéticas gera o interesse em realizar a reciclagem da PAE, agregando valor a um resíduo que gera custo para o seu descarte.

2. Fazer analise termodinâmica utilizando o Software Thermocalc.

3. Estudo e experimentos que identifiquem o comportamento da ferrita no sistema $ZnO-Fe_2O_3$ em diferentes temperaturas, em relação ao que foi apresentado nesse trabalho.

8. Bibliografia

 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT: NBR 10.004, Resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

[2] INSTITUTO AÇO BRASIL. Números de mercado. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp> Acessado em 12 de fevereiro de 2013.

[3] CALLISTER, W. D. Introdução a Ciência e Engenharia dos Materiais. 7^a Edição. John Wiley e Sons, Inc., 2007.

[4] INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Disponível em: http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=153476>. Acessado em 16 de fevereiro de 2013.

[5] FERREIRA, E. G.; CALAES, G. D.; AMARAL, J. A. G.; KRUGER, P. V.. "A industria Brasileira de Gusa de Mercado". CETEM/MCT, 2006.

 [6] CGEE – Centro de gestão e estudos estratégicos. "Aciaria Elétrica – situação atual e tendência 2025", 2008.

[7] An Introduction to iron and steel processing. Tokyo: JFE 21st Century Foundation, 2003. Cap 2. Disponível em: < http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_2/2a_1_img.html>. Acessado em 12 de fevereiro de 2013.

[8] WASTE MANAGEMENT SERIES. Volume 7, Cap. 8.

[9] INSTITUTO AÇO BRASIL Relatório de sustentabilidade 2012. Disponível em:
 http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/relatorio_sustentabilidade_2012.
 pdf> Acessado em 12 de fevereiro de 2013.

[10] MANSON, B. Am. Mineral., 32 [7-8] 426-441 (1947).

[11] STEFANOVA, A.; AROMAA, J. "Alkaline leaching of iron and steelmaking dust". Finland, 2012.

[12] NYIRENDA, R.L. "The processing of steelmaking flue-dust: A review.".Mineral Engeneering 4, 1991, 7-11, pp. 1003-1025.

[13] 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.

[14] RUETTEN, J., Application of the Waelz technology on resource recycling of steel mill dust. 2011. Disponível em: http://www.valores.com/pdf/ENCO2006-EN.pdf> Acessado em 16 de fevereiro de 2013.

[15] 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.

[16] 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.

[17] BOWMAN, B., JONES, J., & LEFRANK, P.; The Making, Shaping and Treating of Steel. Cap. 10. 1998.

[18] MITCHELL, B. S.; An introducion to materiails engineering and science for chemical and materials engineers. 2004

[19] MAKOVEC, D., KODRE, A., ARCON, I., DROFENIK, M. The structure of compositionally constrained zinc-ferrite spinel nanoparticles. J Nanopart Res 13, 2011, pp. 1781-1790.

[20] DROFENIK, M., MAKOREV, D. Non-stoichiometric zinc-ferrite spinel nanoparticle. J Nanopart Res 10, 2008, pp. 131-141.

[21] UNESP, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Museu "Heinz Ebert". < http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/franklinita.html> Acessado em 10 de fevereiro de 2013.

[22] CATARINO, M. V., COTTA, L. C. V. S., MANSUR, M.B. Avaliação de rota híbrida aplicada à remoção seletiva de zinco contio na Lama de Aciria LD. TMM 6, 2012, pp. 37-41.

[23] GUÉZENNEC, A. G., HUBER, J. C., PATISON, F., SESSIECQ, P., BIRAT, J. P., ABLITZER, D. Dust formation in electric arc furnace: Birth of the particles. Powder Technology, 157, 1-3, 2-11, 2005.

[24] YAO, C., ZENG, Q., GOYA, G. F., TORRES, T., LIU, J., Wu, H., GE, M., ZENG,
Y., WANG, Y., JIANG, J. L. ZnFe2O4 Nanocrystals: Synthesis and Magnetic
Proprieties. J. Phys. Chem. C, 111, 12274-12278, 2007.

[25] MMA – Ministério do Meio Ambiente, Apresentação do Instituto Aço Brasil < http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/BC1C2A2A/Apres_IABr_11GTFontes Fixas.pdf> Acessado em 2 de fevereiro de 2013.

[26] ANDRADE, J. M. Ferritas de cobre zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação

no estado sólido e decomposição térmica. 2012. 124 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2012.

[27] RIZESCU, C. Z., BACINSCHI, Z., STOIAN, E. V., POINESCU, A. A.; Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. 2010, ADVANCES in WASTE MANAGEMENT, 139-144, 2010.

[28] PHASE DIAGRAM EQUILIBRIA DATABASE, The American Ceramic Society -ACerS – National Institute of Stardards and Technology - NIST, CD-ROM Database, Version 3.1

[29] 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