

Fernanda Machado Martins

**Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos
Sólidos Industriais Minerais do Estado do Paraná**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Curso de Pós Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha

**CURITIBA
2006**

TERMO DE APROVAÇÃO

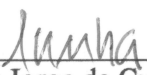
**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS
INDUSTRIAIS MINERAIS DO ESTADO DO PARANÁ**

por


FERNANDA MACHADO MARTINS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

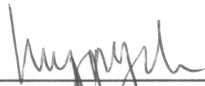
Orientador:



Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha
Dep. de Química – UFPR



Dr. Luiz Carlos Ferracin
Votorantim Cimentos



Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 21 de junho de 2006.

III

Ao meu querido irmão *in memoriam*

Apesar da "distância" que nos separa, sei que está presente em minha vida, ajudando-me em minha caminhada.

À minha família, em especial à minha querida mãe, que com seu imenso amor contribuiu muito para a realização deste sonho e à minha querida filha, por seu apoio e compreensão dos meus momentos ausentes neste período.

Agradecimentos

- À Deus, em primeiro lugar, por seu infinito amor ter permitido a realização de mais este sonho.
- À minha família, em especial a minha querida mãe, Maria das Graças Machado Martins, que mesmo estando longe, sempre me apoiou e incentivou não só durante a realização deste trabalho, mas em toda minha caminhada. Ao meu querido pai, Lázaro Martins, por seu amor e apoio incondicional. À minha irmã, Patrícia Machado Martins, pelo apoio e contribuição na educação da minha amada filha.
- À minha querida filha, Maria Eduarda Martins Motta, meu melhor presente, por seu amor e compreensão dos momentos mais ausentes.
- Ao meu orientador e professor durante minha vida acadêmica, Dr. Carlos Jorge da Cunha, que com grande competência, seriedade e dedicação contribuiu de maneira fundamental para a realização deste trabalho e para meu crescimento profissional.
- Ao meu amigo, Carlos Jorge da Cunha, pelo grande apoio dado para a realização deste sonho, sempre me incentivando nos momentos mais difíceis. Obrigada pelas críticas, em particular, sempre muito construtivas, que contribuí para meu crescimento pessoal. Obrigada pelas piadas, "quase sempre engraçadas", que dão um "sabor mais doce" na vida.
- Aos Professores, Fernando Wypych e Sueli M. Drechsel do departamento de química, por terem participado da banca examinadora de qualificação, contribuindo com sugestões para o término do trabalho. Aos Professores, João Batista M. Novo, Flávio Matsumoto, Márcio Peres de Araújo e Lara Messerschmidt do departamento de química pela participação como suplentes na banca examinadora de qualificação.
- Às amigas, Raquel Luisa Pereira, Claudenize Pontes, Rosane Carvalho Dias e Fernanda Antunes pela amizade sincera, sempre me incentivando nos momentos mais difíceis.
- Aos amigos do Lab. LAMIR: Prof. José Manoel Reis, Joaniel Martins, Luciane Lemos do Prado, Rodrigo Secchi, Elisiane Roper Pescini, Francielen Pereira da Silva, Carlos Lara Ribeiro e Douglas Piovesan pela colaboração no preparo e nas análises das amostras que foi fundamental para a realização deste trabalho.

- Ao amigo, Joaniel Martins por ter contribuído nas interpretações de análises e pelas discussões sempre muito produtivas.
- Ao Prof. João Batista M. Novo do departamento de química, pelo acesso aos computadores durante a realização deste trabalho, contribuindo muito com a pesquisa apresentada.
- À Elizabete Stapenhorst e ao Engenheiro Adilson L. Souza da Bolsa de Reciclagem-Senai, pelo apoio fundamental que deram a este trabalho ajudando na escolha dos resíduos e fazendo o primeiro contato com as empresas participantes.
- À Ana Cecília Nowacki do Instituto Ambiental do P.R, pelo apoio dado ao trabalho ajudando na escolha dos resíduos e fornecendo dados necessários para a escolha das empresas. Aos responsáveis das empresas participantes: Elias Sater, Carolina Greter, Marco Stucky, Luis F. Gaioto, Paulo C. dos Santos, Mauro Cardoso, Dirceu Almeida e Valdecir Daniel, por depositarem em mim a confiança na realização deste trabalho.
- À Luiz C. Ferracin da Votorantim-Cimentos, por permitir a utilização do equipamento de análise térmica em algumas amostras e pelas discussões e sugestões dadas.
- À Gabriel Sousa e Paulo Brixel do LACTEC, pela realização de análises térmicas e análise de microscopia em alguns resíduos. À Prof^a. Eleonora Vasconcelos, do departamento de Geologia-UFPR, pelas sugestões dadas nas interpretações das fases minerais presentes nas escórias.
- Ao Prof. Ciro Alberto Ribeiro do departamento de Biologia-UFPR, pela atenção e contribuição fundamental dadas na preparação de amostras para análise no MEV.
- Ao Prof. Aldo Zarbin pelo treinamento na utilização do equipamento de DRX, que foi fundamental para a realização deste trabalho.
- Aos amigos do Lab. Húmus: Elizete, Rodrigo, Ademar Ramos Ferreira e Cristiane Budziak pela ajuda, atenção e por terem contribuído com sugestões e discussões muito produtivas.
- Aos amigos, Eduardo Bigelli e Sandra Correa, pelo apoio e contribuição que deram durante a realização deste trabalho.
- À amiga Danyella Oliveira Perissoto pela contribuição dada para a realização deste trabalho;

- Aos amigos da disciplina CQ-736: Raquel Pereira, Jean Padilha, Luiz Silva, Daniele Schnitzler e Vanessa Egéa dos Santos, por terem compartilhado comigo o conhecimento das diferentes áreas.
- Aos amigos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME- UFPR): Regina F. Pionteke, Sergio Tokunaga e Rosângela Borges, pelas análises "tentativas" em algumas amostras.
- Aos amigos do Lab. de Química Mineral Aplicada: Rafael Garrett Dolatto e Fábio Batista, por terem dividido comigo as preocupações do dia a dia e pela ajuda e gestões dadas no decorrer do trabalho.
- As amigas do LABQAM: Giselle Givanna do Couto, Gilcélia Cordeiro, Daniele Schnitzler, Marcela Oliveira, Vanessa Egéa dos Santos, Carla Sirtori, pelas sugestões e contribuições dadas na realização deste trabalho.
- Aos funcionários e amigos do departamento de química: Paula Zangaro, Rogério Strapasson, Alice Schneder, Paulo Andrade, Antônio Diel e Marcelino Camara, por estarem sempre dispostos em ajudar e em especial ao Ivono Alves dos Santos, que sempre muito atencioso, "quebrou vários galhos" para que eu pudesse realizar alguns experimentos.
- À todos, que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste sonho, meu muito obrigada!

Prefácio

O aumento populacional e o aumento da demanda por produtos e serviços impõem o aumento das atividades de mineração, de agricultura, de pecuária, da pesca, de habitação, do consumo de água potável e do consumo de energia. Os recursos biosféricos não renováveis, tais como: combustíveis fósseis e minerais industriais, já dão sinais de exaustão.

Muito em breve a biosfera antropizada e superpopulada, não mais suportará a mineração, pois os minérios da camada superficial da terra terão sido todos removidos e os custos energéticos da mineração profunda serão proibitivos.

Hoje, os resíduos industriais constituídos majoritariamente por compostos minerais, os chamados "resíduos minerais industriais", serão fontes viáveis de minerais do futuro. É neste contexto que se insere o presente trabalho. A busca de uma biosfera sustentável onde a industrialização e o consumo fecham um ciclo sem acúmulo de rejeitos.

Dr. Carlos Jorge da Cunha

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE SIGLAS	XV
TERMOS UTILIZADOS EM INGLÊS.....	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.2.1 A INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	4
1.2.1.1 O PROCESSO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA DA EMPRESA A	5
1.2.1.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	6
1.2.2 A INDÚSTRIA DO COURO	9
1.2.2.1 O PROCESSO DA INDÚSTRIA DO COURO DA EMPRESA B.....	10
1.2.2.2 <i>O Couro "Wet Blue"</i>	10
1.2.2.3 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO COURO.....	11
1.2.3 A INDÚSTRIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE.....	13
1.2.3.1 O PROCESSO DA INDÚSTRIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DA EMPRESA C	13
1.2.3.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	14
1.2.4 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE.....	15
1.2.4.1 O PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT DA EMPRESA D.....	15
1.2.4.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE	20
1.2.5 FASES MINERAIS SELECIONADAS.....	23
1.2.5.1 OLIVINAS.....	23
1.2.5.2 ESPINÉLIOS	25
1.2.5.3 CALCITA	27
1.2.5.4 FORMAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NA SUPERFÍCIE DO AÇO	29
1.2.6 NORMAS DE COLETA E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	31
1.2.6.1 NBR 10004/2004-CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	31
1.2.6.2 NBR 10005/2004- LIXIVIAÇÃO DOS RESÍDUOS	32
1.2.6.3 NBR10006/2004-SOLUBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS	32
1.2.6.4 NBR10007/2004-AMOSTRAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS	33
1.2.6.5 NORMAS SW-846 (SOLID WASTE).....	33
1.2.6.6 TEORIA DOS ERROS DE AMOSTRAGEM DE PIERRE GY	33
CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
2.1 COLETA DOS MATERIAIS	34
2.1.1 COLETA DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA (CÓDIGOS A-ES-FO E A-ES-FP)	35

2.1.2 COLETA DO PÓ DE ACIARIA (A-PA-PA E A-PA-PL)	35
2.1.3 COLETA DAS CAREPAS (A-CR-PE, A-CR-PL, A-CR-FL E A-CR-LC)	35
2.1.4 COLETA DO PÓ DE REBAIXADEIRA (B-PR)	36
2.1.5 COLETA DO LODO DE ETE (B-LE).....	36
2.1.6 COLETA DO LODO DE ANODIZAÇÃO (C-LD).	36
2.1.7 COLETA DO <i>DREGS</i> , <i>GRITS</i> , CINZA DA CALDEIRA E LODO DE CAL (D-DG, D-GT, D-CC E D-LC).....	36
2.2 DIFICULDADE ENCONTRADA NA COLETA DOS RESÍDUOS	36
2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	37
2.3.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	39
2.3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ. 39	
2.3.3 DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE	40
2.3.4 FRACIONAMENTO POR DENSIDADE	40
2.3.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	41
2.3.6 ANÁLISE DE pH DE RESÍDUOS	41
2.3.7 ANÁLISE TÉRMICA	41
2.3.8 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO	42
2.3.9 ANÁLISE MICROESTRUTURAL E QUÍMICA FEITA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	42
2.4 MODELO DO RESÍDUO.....	43
CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS.....	45
3.1.1 <i>Análises Química e Mineralógica (A-ES-FO)</i>	45
3.1.2 <i>Análises Química e Mineralógica (A-ES-FP)</i>	50
3.1.3 <i>Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i>	54
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE ACIARIA (A-PA-PA E A-PA-PL)	55
3.2.1 <i>Análises Química e Mineralógica</i>	55
3.2.2 <i>Análise térmica TG/DTG</i>	59
3.2.3 <i>Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i>	63
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CAREPAS (A-CR-PE, A-CR-PL, A-CR-FL E A-CR-LC)	63
3.3.1 <i>Análises Química e Mineralógica</i>	63
3.3.2 <i>Análise térmica</i>	67
3.3.3 <i>Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i>	71
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ETE (B-LE) E DO PÓ DE REBAIXADEIRA (B-PR)	72
3.4.1 <i>Análises Química e Mineralógica</i>	72
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ANODIZAÇÃO (C-LD)	76
3.5.1 <i>Análises Química e Mineralógica</i>	76
3.5.2 <i>Análise Termogravimétrica</i>	79
3.5.3 <i>Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i>	80
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO <i>DREGS</i> (D-DG), LODO DE CAL (D-LC), <i>GRITS</i> (D-GT) E CINZA DA CALDEIRA (D-CC).	81
3.6.1 <i>Análises Química e Mineralógica</i>	81
3.6.2 <i>Análise Termogravimétrica (TG/DTG)</i>	86
3.6.3 <i>Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i>	90
CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES.....	91

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS.....	91
<i>Sugestões de uso para as escórias</i>	92
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE ACIARIA.....	93
<i>Sugestões de uso para os pós de aciaria</i>	95
4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CAREPAS.....	97
<i>Sugestão de uso para as carepas</i>	98
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE LODO DE ETE E PÓ DE REBAIXADEIRA	98
<i>Sugestões de uso para o pó de rebaxadeira</i>	98
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ANODIZAÇÃO	99
<i>Sugestões de uso para o lodo de anodização</i>	100
4.4 CARACTERIZAÇÃO DE <i>DREGS</i> , <i>GRITS</i> , LODO DE CAL E CINZA DA CALDEIRA.	100
<i>Sugestões de uso</i>	102
CONCLUSÃO FINAL.....	103
CAPÍTULO 5 REFERÊNCIAS.....	104
APÊNDICE 1-PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO RECURTIMENTO DO COURO	I
APÊNDICE 2- FICHA DE COLETA DAS AMOSTRAS	IV
APÊNDICE 3- INTERPRETAÇÃO DA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	V
APÊNDICE 4- SOLUÇÃO SÓLIDA (SUBSTITUIÇÃO DE CÁTIONS)	XI
APÊNDICE 5- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MINERAIS IDENTIFICADOS NOS RESÍDUOS E DE ALGUNS MINERAIS SELECIONADOS.	XIII

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-Técnicas de caracterização de resíduos utilizadas por diversos autores...	3.
TABELA 2 - Volumes de resíduos produzidos e estocados pelas Empresas A, B, C e D e condições de armazenagem.....	4.
TABELA 3- Diversas aplicações da escória de aciaria.....	8.
TABELA 4- Relação entre a ocupação dos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) e sua classificação do espinélio como normal ou invertido.....	27.
TABELA 5- Análises realizadas nos resíduos.....	43.
TABELA 6- Composição química da escória (A-ES-FO) obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de escórias e outras siderúrgicas são mostradas para comparação.....	47.
TABELA 7 - Composição elementar da escória (A-ES-FP) obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de escórias de outras siderúrgicas são mostradas para comparação.....	52.
TABELA 8- Composição química dos pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL) obtida por obtida por Fluorescência de Raios X, pH e análise de perda ao fogo. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de pós de outras siderúrgicas são mostradas para comparação.....	57.
TABELA 9- Eventos determinados na TG/DTG para os resíduos pó de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL).....	61.
TABELA 10- Composição química das carepas peneirada (A-CR-PE), prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC) obtida por Fluorescência de Raios X e análise de perda ao fogo. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa).....	65.
TABELA 11-Possíveis reações de oxidação de Fe, FeO e Fe ₃ O ₄ com os respectivos ganhos de massa assumindo amostras com 100% de Fe, FeO e Fe ₃ O ₄	65.
TABELA 12 - Eventos determinados na TG/DTG para as carepas: prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL), peneirada (A-CR-PE) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC).....	68.
TABELA 13- Composição química do Lodo de ETE (B-LE) e do pó de rebaixadeira (B-PR), amostras calcinadas, obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa).....	73.

TABELA 14-Composição química do Lodo de anodização (C-LD) obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de lodos de outras empresas são mostrados para comparação.....	77.
TABELA 15 - Eventos determinados na TG/DTA para o Lodo de anodização (C-LD).....	79.
TABELA 16- Composição química do <i>Dregs</i> (D-DG), <i>Grits</i> (D-GT), Lodo de cal (D-LC) e Cinza da caldeira (D-CC) obtida por Fluorescência de Raios X e análise de perda ao fogo. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa).....	83.
TABELA 17 - Eventos determinados na TG/DTG para os resíduos <i>Dregs</i> (D-DG), <i>Grits</i> (D-GT), Lodo de cal (D-LC) e Cinza da caldeira (D-CC).....	89.
TABELA 18 - Compostos atribuídos nas escórias do forno elétrico (A-ES-FO) e do forno panela (A-ES-FP). Estimativa dos teores dos compostos calculada em % (massa/massa).....	92.
TABELA 19 - Compostos atribuídos nos pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelletizado (A-PA-PL). Estimativa dos teores dos compostos calculada em % (massa/massa).....	94.
TABELA 20 - Compostos atribuídos para o lodo de anodização (C-LD). Estimativa dos teores dos compostos calculada em % (massa/massa).....	100.
TABELA 21 - Compostos identificados nos resíduos <i>Dregs</i> (DG), Lodo de cal (LC), <i>Grits</i> (GT) e cinza da caldeira (D-CC). Estimativa dos teores dos compostos expressos em % (massa/massa), base seca.....	102.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rede estrutural do couro “wet blue” após o processo de curtimento adaptado de (Dallago e Smaniotto, 2005).	11
Figura 2- Composição da olivina no sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ adaptada de (KLEIN, 1999).24	24
Figura 3- Estrutura da Olivina $(\text{M1},\text{M2})\text{SiO}_4$, gerada com Crystal Maker. Octaedros de coordenação do cátion M1 são amarelos e os do cátion M2 são marrons. Os tetraedros de coordenação de silício são azuis.....	24
Figura 4-Diagrama de composição-temperatura do sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ a pressão atmosférica adaptado de (KLEIN, 1999).....	25
Figura 5- Estrutura de espinélio AB_2O_4 . O oxigênio está em vermelho, o sítio A está no centro dos tetraedros verdes e o sítio octaédrico B está em azul. Retirado, em Julho de 2005, de www.crystalimpact.com/.../gallery/spinel.jpg	26
Figura 6- Carbonatos e a extensa solução sólida no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ adaptada de (KLEIN, 1999).	28
Figura 7- Estrutura da Calcita, CaCO_3 . Representação poliédrica, cálcio no centro dos octaedros verdes, carbono no centro dos triângulos marrons e oxigênios em todos os vértices. Retirado em agosto de 2006 de: www.crystaldesigner.no/gifs/calcite.gif	28
Figura 8- Fração molar percentual da wustita, magnetita e hematita em função da temperatura adaptada de Tominaga <i>et al</i> , 1982 apud Biroasca, 2003.....	29
Figura 9- Mapa EBSD superposto ao mapa de fases da carepa crescida a 750 °C em fluxo de ar , adaptada de BIROSCA <i>et al</i> , 2004.....	31
Figura 10. Micrografia (BSE) SEM da camada de óxido formada no aço à 800°C. (a) mapa derivado EBSD e (c) imagem dos resíduos secos após britagem: escória do forno panela (A-ES-FP), carepa do ligotamento contínuo (A-CR-LC), pó de aciaria pelletizado (A-PA-PL), pó de rebaixadeira (B-PR), lodo de anodização (C-LD) e <i>Grits</i> (D-GT). Cada traço refere-se a 1mm.	31
Figura 11- Imagens dos resíduos secos após britagem: escória do forno panela (A-ES-FP), carepa do ligotamento contínuo (A-CR-LC), pó de aciaria pelletizado (A-PA-PL), pó de rebaixadeira (B-PR), lodo de anodização (C-LD) e <i>Grits</i> (D-GT). Cada traço refere-se a 1mm.	38
Figura 12 - Micrografia da amostra da escória do forno a arco elétrico (A-ES-FO).	45
Figura 13-Difratograma da escória do forno a arco elétrico (A-ES-FO)	50
Figura 14 - Micrografia da escória A-ES-FP, incorporada em resina EPON.	51
Figura 15- Difratogramas da escória do forno panela (A-ES-FP)	54
Figura 16-Espectros de infravermelho das escórias do forno a arco elétrico (A-ES-FO) e do forno panela (A-ES-FP), feitos em pastilha de KBr. Regiões do espectro de infravermelho para os compostos: nesossilicato- AB_2SiO_4 (Duke and Stephens, 1964 e Raymond,1980), espinélio AB_2O_4 (Allen and Paul, 1995) e CO_3^{2-} (Wilson, 1994).	55
Figura 17 - Micrografia da amostra do pó pelletizado (A-PA-PL).	56
Figura 18-Difratogramas dos pós de aciaria: pastoso (A-PA-PA) in natura e calcinado e do pó pelletizado (A-PA-PL) in natura e calcinado.....	59
Figura 19- Curvas TG/DTG para o pó pastoso (A-PA-PA) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de 20°C/min.	62
Figura 20- Curvas TG/DTG para o pó pelletizado (A-PA-PL) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de 20°C/min.	62
Figura 21- Espectros de infravermelho dos pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelletizado (A-PA-PL), amostras in natura, preparadas em pastilha de KBr. Regiões do espectro de infravermelho para os compostos: C-H (SILVERSTEIN,1979), AB_2O_4 (ALLEN AND PAUL, 1995), Zn-O (HOFMEISTER <i>et al</i> , 2003), OH^- , CO_3^{2-} e Si-O (WILSON, 1994).....	64
Figura 22- Difratogramas das carepas: peneirada (A-CR-PE), prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC), amostras in natura, após secagem a 70°C.	66
Figura 23- Difratogramas das carepas calcinadas: carepa peneirada (A-CR-PE), carepa prensada da laminação (A-CR-PL), carepa do forno da laminação (A-CR-FL) e carepa do lingotamento contínuo (A-CR-LC).	67
Figura 24- Curvas TG/DTG da carepa prensada da laminação (A-CR-PL) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de 20°C/min.	69
Figura 25- Curvas TG/DTG da carepa do forno da laminação (A-CR-FL) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de 20°C/min.	69
Figura 26- Curvas TG/DTG da carepa peneirada (A-CR-PE) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de 20°C/min.	70

Figura 27- Curvas TG/DTG da carepa do lingotamento contínuo (A-CR-LC) sob atmosfera dinâmica de O ₂ e taxa de aquecimento de 20°C/min.	70
Figura 28- Espectros de infravermelho das carepas do ligotamento contínuo (A-CR-LC), peneirada (A-CR-PE), forno da laminação (A-CR-FL) e prensada da laminação (A-CR-PL), amostras in natura, preparadas em pastilha de KBr.....	71
Figura 29-Difratograma do lodo de ETE (B-LE), amostra in natura.....	74
Figura 30-Difratograma do lodo de ETE (B-LE), amostra calcinada.	74
Figura 31 -Difratograma do pó de rebaixadeira (B-PR), amostra in natura.....	75
Figura 32 -Difratograma do pó de rebaixadeira (B-PR), amostra calcinada.....	75
Figura 33 -Difratograma do lodo de anodização (C-LD), amostras in natura e calcinada.	78
Figura 34 - Curvas TG/DTA não simultâneas para o lodo de anodização (C-LD) com taxa de aquecimento de 12,7°C/min e ar estático.....	80
Figura 35 -Espectro de infravermelho do lodo de anodização (C-LD), amostra in natura preparado em pastilha de KBr.	81
Figura 36 -Difratogramas da cinza da caldeira (D-CC), amostras in natura e calcinada.	84
Figura 37 -Difratogramas dos resíduos <i>Dregs</i> (D-DG), Lodo de cal (D-LC) e <i>Grits</i> (D-GT), amostras in natura.....	85
Figura 38 -Difratogramas do <i>Dregs</i> (D-DG), Lodo de cal (D-LC) e <i>Grits</i> (D-GT), amostras calcinadas.	85
Figura 39 - Curvas TG/DTG do <i>Dregs</i> (D-DG) sob atmosfera dinâmica de N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C/min.	87
Figura 40- Curvas TG/DTG do lodo de cal (D-LC) sob atmosfera dinâmica de N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C/min.	87
Figura 41- Curvas TG/DTG do <i>Grits</i> (D-GT) sob atmosfera dinâmica de N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C/min.	88
Figura 42- Curvas TG/DTG da cinza da caldeira (D-CC) sob atmosfera dinâmica de N ₂ e taxa de aquecimento de 10°C/min.	88
Figura 43-Espectros de infravermelho do resíduos: Cinza da caldeira (D-CC), <i>Dregs</i> (D-DG), Lodo de cal (D-LD) e <i>Grits</i> (D-GT), amostras in natura, preparados em pastilhas de KBr. Regiões vibracionais para os compostos: C-H, C=C e O-H (SILVESTEIN,1979), SiO, CaMg(CO ₃) ₂ , CaCO ₃ e Fe-O (WILSON,1994), SO ₄ ²⁻ e S-H (NAKAMOTO,1970).	91
Figura 44 -Forno vertical para recuperação de Zn e Fe do pó de aciaria adaptado de (YAMADA AND HARA, 1998).....	96
Figura 45 - Esquema para recuperação do Zn do pó de aciaria adaptado de (ISOZAKI et al, 2002).96	

LISTA DE SIGLAS

ADPt - toneladas de polpa seca ao ar (air dried pulp)
APETS - Associação Paranaense de Tratamento de Superfície
BIOLEATHER - Couro Curtido com Glutaraldeído
BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel
BSE - backscattered electron
CNAE -Classificação Nacional de Atividades Econômicas
CONANA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX - Difração de Raios X
DTA - Análise Térmica Diferencial
DTG - Termogravimetria Derivada
EAF - Electric arc furnace
EBSD - electron back-scatter diffraction
EDS - energy-dispersive spectroscopy
ETE - Estação do Tratamento de Efluentes
FIEP - Federação das Indústrias do Estado do Paraná
FRX - Fluorescência de Raios X
FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IAP - Instituto Ambiental do Paraná
JCPDS- Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LD - Linz Donawitz
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR - Norma Brasileira Registrada
PF - Ponto de Fusão
PVC - Policloreto de vinila
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SENAI-CETCEP - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial-Centro de Tecnologia em Celulose e Papel
SW - Solid Waste
TG - Termogravimetria
US-EPA - United States Environmental Protection Agency
USGS - United States Geological Service
WET BLUE - Couro curtido com cromo

TERMOS UTILIZADOS EM INGLÊS

escória de aciaria.....	steel slag
escória do forno a arco elétrico.....	electric arc furnace slag
escória do forno panela.....	ladle furnace slag
pó de aciaria.....	electric arc furnace dust
cinzas volantes.....	fly ash
carepa.....	oxide scales
lodo de curtimento do couro	leather sludge ou wet blue leather sludge
lodo de anodização.....	anodizing solid waste
dregs.....	green liquor dregs
grits.....	slaker grits
lodo de cal.....	lime sludge, lime mud
cinza da caldeira de biomassa.....	wood ash
processo de polpação kraft.....	kraft pulp process

RESUMO

No presente estudo foram caracterizados química e mineralogicamente quinze resíduos sólidos industriais minerais de quatro empresas do Estado do Paraná. Também foi feita uma estimativa quantitativa das fases presentes em cada resíduo. As técnicas utilizadas foram: fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Quando as análises de DRX e FRX não foram suficientes para se estabelecer um modelo quantitativo de fases para o resíduo, foram realizadas outras análises, tais como: determinação de cal livre, fracionamento por densidade, determinação do índice de refração, análise de pH, análise térmica (TG), análise de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O presente estudo objetiva identificar, nos resíduos sólidos industriais selecionados, os principais elementos químicos presentes e todas as principais fases minerais que os contêm, sem se preocupar com a representatividade quantitativa.

As duas escórias de aciaria são compostas majoritariamente de nesossilicatos, espinélios e óxidos binários. Os dois pós de aciaria são compostos majoritariamente pelos espinélios de franklinita e magnetita e por zircita. As quatro carepas são compostas majoritariamente por três óxidos de ferro: wustita, magnetita e hematita. O lodo de ETE de curtume após calcinação apresentou como fases minerais de silicatos, sulfatos e óxidos, em especial o óxido misto de cromo e alumínio. O pó de rebaixadeira curtido ao cromo (wet blue), após calcinação, apresentou majoritariamente óxido de cromo (III). O lodo de anodização apresentou fase amorfa dominante de hidróxido de alumínio hidratado com sulfato de alumínio hidratado. A fase cristalina dominante foi a gipsita. Os resíduos dregs e lodo de cal são compostos principalmente por carbonato de cálcio com pequenas quantidades de magnésio e menores quantidades de gipsita. O resíduo grits tem calcita, pirssonita, portlandita e brucita. A cinza da caldeira é composta predominantemente por matéria orgânica amorfa sendo o quartzo a principal fase cristalina.

Espera-se que os resultados possam contribuir para a utilização destes resíduos como matérias primas em aplicações as mais nobres possíveis, minimizando impactos ambientais e aumentando a lucratividade das empresas.

ABSTRACT

A chemical and mineralogical characterization of fifteen residues generated by four Parana State industries was performed in the present work. A quantitative phase estimation was also made for each residue. The techniques utilized were X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction. Depending on the specific need for the characterization, additional analysis were performed, such as : active lime, density fractioning, refraction index determination, pH analysis, thermal analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).The present project aims at the identification, on the selected industrial solid residues, the main chemical elements present and all major mineral phases containing them. No attempts were made to make the samples quantitatively representative.

Both steel slags are mainly composed of nesosilicates, spinels and binary oxides. Both Electric Arc Furnace (EAF) dusts are mainly composed of fraklinite and magnetite, both are spinels, and zincite. The four steel oxide scales are mainly composed of three iron oxides: wustite, magnetite and hematite. The calcined leather sludge is mainly composed of silicates, sulfates and oxides, being an aluminum chromium mixed oxide the major mineral phase. The calcined wet blue leather shavings has chromium oxide (III) as the major component. The anodizing sludge has a dominant amorphous phase composed of hydrated aluminum hydroxide and hydrated aluminum sulfate, the dominant crystalline phase is gipsite. The residues dregs and lime mud are mainly composed of calcite bearing small amounts of magnesium and also have gipsite as a minor phase. The residue grits has calcite, pirssonite, portlandite and brucite. The wood ash is mainly composed of amorphous organic matter and has quartz as the major crystalline phase.

It is hoped that the present results can contribute to the utilization of these residues as raw materials in applications as noble as possible, minimizing environmental impacts and improving the industrial profits.

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Resíduos Sólidos Industriais no Brasil e no Estado do Paraná

O Brasil ainda não possui um avançado programa de gerenciamento de resíduos sólidos industriais. Ainda está em implementação o primeiro Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, instituído pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, através da Resolução 313 de outubro de 2002. O Inventário foi criado a fim de obter informações precisas sobre as quantidades, tipos e destinos dos resíduos sólidos gerados em todo o país. De posse dos dados quantitativos e qualitativos do Inventário será possível estabelecer prioridades nacionais. Mesmo sem o Inventário completo, pode-se supor que a maior parte dos resíduos é disposta no solo, em aterros ou reciclada em atividades pouco nobres.

1.1.2 Caracterização de Resíduos Industriais Minerais

Os minérios antes de serem beneficiados e processados quimicamente necessitam ser bem caracterizados. A rocha que contém o mineral de interesse deve ter todas as fases identificadas qualitativa e quantitativamente. O depósito deve ser quantificado (cubado) e a variabilidade deve ser estimada. Os resíduos industriais minerais podem ser encarados como rochas antrópicas e também necessitam de caracterização. Em contraste com rochas naturais, geralmente antigas e estáveis, os resíduos industriais minerais podem estar em transformação, o que faz com que aspectos cinéticos sejam levados em consideração. Para isto, alguns resíduos são expostos às condições ambientais em pátio aberto para permitir a estabilização ou cura do rejeito.

O presente trabalho objetiva identificar, nos resíduos sólidos industriais selecionados, os principais elementos químicos presentes e todas as principais fases minerais que os contêm, sem se preocupar com a representatividade quantitativa.

No presente trabalho, não se objetiva estudar os danos ambientais que os resíduos possam causar, mas sim caracterizá-los química e mineralogicamente. Para se obter uma caracterização bem fundamentada é necessário a utilização de várias técnicas que, interpretadas em conjunto, permitem estabelecer um modelo químico e estrutural do resíduo.

A Tabela 1 traz um resumo das técnicas de caracterização de resíduos, semelhantes aos estudados no presente trabalho, utilizadas nos diversos artigos citados na revisão bibliográfica. Todos os trabalhos fizeram análise elementar, cerca de metade usou Difração de Raios X (DRX), um terço utilizou Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), dos quais metade com sonda EDS (energy-dispersive spectroscopy). Em apenas três trabalhos foi usada a análise termogravimétrica (TG) e em apenas um foi coletado espectro de infravermelho (FTIR). Em grande parte dos estudos de DRX as identificações de fases foram feitas de forma pouco aprofundada.

Através de um conhecimento preciso sobre a composição química e estrutural dos resíduos podemos pensar em formas alternativas de utilização mais nobres para eles.

1.1.3 A escolha dos Resíduos

Com base no inventário estadual do Paraná selecionou-se para este trabalho os resíduos mais problemáticos e com maior volume de geração do estado. Os principais itens analisados visavam o tipo de resíduo (resíduos minerais), volume produzido, localidade da unidade geradora, homogeneidade do resíduo e interesse da Empresa geradora. Os resíduos selecionados com base nos critérios acima foram: escórias siderúrgicas com volume de geração de 60.699,39 t/ano, pó de filtro com volume de geração de 21.051,86 t/ano e carepa de indústrias siderúrgicas semi-integras, lodo de ETE de curtimento ao couro com volume de geração de 15.649,72 t/ano, pó de couro contendo cromo com volume de geração de 533,5t/ano, lodos galvânicos provenientes de operação de eletrodeposição com volume de geração de 686,7 t/ano, e resíduos da indústria papelreira como: cinzas de caldeira com volume de geração de 156.312,32 t/ano, *Dregs* (resíduo sólido gerado na etapa de clarificação do licor verde do processo de polpação KRAFT), *Grits* (resíduo sólido gerado na etapa da caustificação do processo de polpação KRAFT) e lodo de cal (FONTE- Inventário Estadual de Resíduos Sólidos do Estado do Paraná, dezembro de 2002).

A Bolsa de Reciclagem Sistema FIEP que promove o intermédio da oferta e procura de resíduos, não só do estado do Paraná mas de todo o Brasil e o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), tiveram um papel fundamental para a realização deste trabalho, estabelecendo o primeiro contato com várias Empresas e esclarecendo as vantagens do trabalho para as Empresas selecionadas.

Participaram do trabalho quatro empresas de Curitiba e região metropolitana. As empresas foram designadas de A a D, e a cada resíduo foi atribuído um código. Os

volumes gerados de cada resíduo, assim como seus respectivos códigos e a estimativa brasileira de geração dos resíduos podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 1-Técnicas de caracterização de resíduos utilizadas por diversos autores.

Resíduos	Autores	Análise elementar	DRX	MEV	TG ou TG/DTA	FTIR
escórias	Machado, 2000	X	X		X	
	Mostafa et al, 2001	X	X	X		X
	Vidak et al, 2002	X		X*		
	Mattila et al, 2002	X		X		
	Guozhu et al, 2003	X				
	Shen et al, 2003	X	X			
	Shen et al, 2004	X	X	X*		
	Branco, 2004	X	X	X		
	Marko, 2004 (LD)	X				
	Piatak et al, 2004 (escórias de Cu,Zn e Pb)	X	X	X*		
	Manso et al, 2005	X	X	X		
Pó de Aciaria	Ray et al, 1997 (LD)	X	X	X		
	Yamada et al, 1998	X				
	Ortiz, 2000 (conversor bessemer)	X	X			
	Sekula et al, 2001	X		X*		
	Mantovani et al, 2002	X		X		
	Leclerc et al, 2003	X	X	X		
	Sofilic et al, 2004	X	X	X*		
Lodo de Anodização	Tulyaganov et al, 2003	X	X			
	Correia et al, 2005	X				
	Magalhães et al, 2005	X	X			
Dregs	Landim, 1995	X				
	Jordan et al, 2002	X				
	Delcolli et al, 2002	X	X		X	
	Nurmesniemi et al, 2005	X				
Lodo de cal	Oliveira et al, 1999	X	X		X	

* foi usada sonda EDS

Tabela 2 - Volumes de resíduos produzidos e estocados pelas Empresas A, B, C e D e condições de armazenagem.

resíduo	código da amostra coletada	condições de armazenagem	volume produzido pela Empresa geradora (mil ton/ ano)
escória do forno	A-ES-FO	leiras*	72 a 84
escória do forno panela	A-ES-FP	leiras	
pó de aciaria pastoso**	A-PA-PA	aterro classe I	70 (passivo)
pó de aciaria pelotizado	A-PA-PL	aterro classe I	9,6
carepa peneirada	A-CR-PE	leiras	4,8
carepa prensada da laminação	A-CR-PL	leiras	
carepa do forno da laminação	A-CR-FL	leiras	
carepa do lingotamento contínuo	A-CR-LC	leiras	
pó de rebaixadeira	B-PR	caçamba	não informado
lodo de ETE	B-LE	caçamba	0,29
lodo de anodização	C-LD	caçamba	0,144
cinza da caldeira	D-CC	leiras	3,5
dregs	D-DG	leiras	0,24-0,5
lodo de cal	D-LC	leiras	14
grits	D-GT	caçamba	0,24-0,5

* leiras ou pilha de resíduos; **Resíduo Passivo com 70mil toneladas armazenadas em aterro classe I (aterro especial para resíduos perigosos).

Nota: os volumes produzidos de cada resíduo do estudo, foram fornecidos pelas empresas participantes

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 A INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

O aço é uma liga metálica formada de ferro, pequenas quantidades de carbono (até 2,0%) e outros elementos (MAIA, 2002). A produção mundial de aço bruto em 2005 foi de 1,090 bilhões de toneladas segundo o Mineral Commodity Summaries (USGS). A América Latina contribui com 4% na produção mundial de aço bruto, sendo o Brasil seu maior produtor.

A produção brasileira de aço bruto produzido por processo elétrico foi de 7,051 milhões de toneladas entre os meses de junho de 2005 a junho de 2006. O Estado do Paraná produziu cerca de 403 mil toneladas de aço bruto no ano de 2005 (IBS, 2006).

A Indústria siderúrgica divide-se em dois grandes ramos: a íntegra, nome dado quando a siderúrgica produz aço a partir do minério de ferro e do carvão e a semi-íntegra ou elétrica que possui como principal matéria-prima, sucata de metais ferrosos.

O processo elétrico para a produção do aço é o mais utilizado pelas siderúrgicas devido à grande oferta de sucata além de ser uma matéria prima de menor custo.

1.2.1.1 O Processo da Indústria Siderúrgica da Empresa A

O processo de fabricação do aço e da geração dos resíduos da Empresa A podem ser vistos no Fluxograma 1A.

A Empresa A utiliza um processo realizado em forno a arco elétrico (EAF), para a produção do aço no qual sucata ferrosa é a principal fonte de matéria-prima. A sucata é selecionada e preparada; são retiradas peças que podem contaminar os fornos, como baterias.

Após ser selecionada, a sucata é prensada, cortada e triturada para ser adicionada ao EAF. No EAF a fusão da sucata ocorre através do arco elétrico entre os eletrodos de grafite. Se necessário a sucata recebe adição de cal, que tem a função de escorificante. Esta cal tanto pode ser de origem calcítica quanto dolomítica. São adicionados no EAF também oxigênio e ferro gusa (ferro com até 2% de carbono). As quantidades a serem adicionadas irão depender das características do aço que se deseja obter.

O processo de produção do aço no forno EAF, consiste na fusão de sucata de aço, gerada por um arco elétrico, formada entre o aço e os eletrodos de grafita. Após a fusão da sucata injeta-se oxigênio através de uma lança para promover as reações de oxidação do C, Si e P, reações 1a, 2a e 3a (MACHADO,2000). Para auxiliar a fusão, gás natural é queimado dentro do forno.

A injeção de oxigênio no forno, promove a remoção do carbono e outros elementos parcialmente do gusa, formando gases como CO ou SO₂ , particulados ou então óxidos que são retirados com a escória (BRANCO, 2004).



Quando necessário, o aço passa por uma etapa chamada refino secundário que é realizada no forno panela com o objetivo de reduzir o teor de oxigênio, enxofre e ajustar sua composição química, através da adição de ferro ligas e cal. O aço refinado é

transportado ao sistema de lingotamento contínuo, onde é vazado em um distribuidor que o leva para moldes de resfriamento a água, solidificando-o na forma de tarugo.

1.2.1.2 Resíduos da Indústria Siderúrgica

A Indústria Siderúrgica gera grande quantidade de resíduos, de diferentes composições, durante o processo de fabricação do aço. Podemos citar : escória do alto forno (resultante da fusão dos minérios de ferro para a obtenção de ferro gusa), escória de aciaria (gerada durante o refino do aço em conversor Linz-Donawitz (LD) e no forno a arco elétrico (EAF)), pó de aciaria (gerado no forno elétrico), pó do alto forno, lama do alto forno e aciaria, carepa (camada de óxido retirada durante os processos de lingotamento e laminação) e resíduos de varrição da fábrica.

O Inventário Estadual de Resíduos do PR classifica a indústria siderúrgica como metalurgia básica. Estas empresas concentram-se principalmente nas regiões de Curitiba (56,25%) e Maringá (14,58%). Quarenta e oito empresas do estado receberam formulários para serem inventariadas. Destas, apenas treze responderam ao formulário, informando uma quantidade total de resíduos de 175.124,11 toneladas por ano. Os resíduos de maior volume de geração são: Escória de produção de ferro e aço (60.699,39 t/ano) e resíduos de sistema de controle de emissão gasosa contendo substâncias não tóxicas (21.051,86 t/ano).

➤ Escória

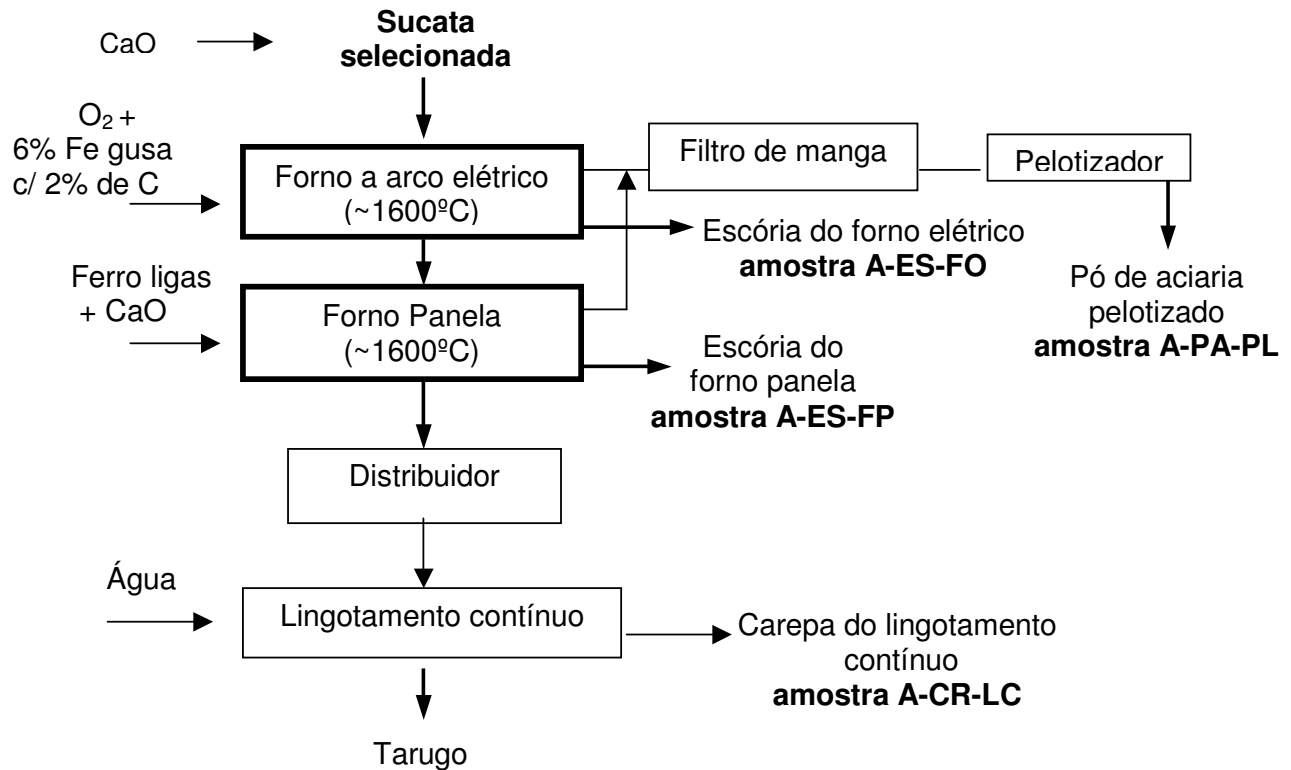
Escória é um produto líquido ou pastoso, produzido durante operações pirometalúrgicas, geralmente contendo silício, tornando-se sólido à temperatura ambiente (NBR 5019/82). A escória é o resíduo de maior geração no processo de produção do aço, cerca de 60% da geração de resíduos. Em média, cada tonelada de aço gera 150 kg de escória (BRANCO, 2004).

Considerando a quantidade de escória gerada para cada tonelada do aço e a produção brasileira de aço bruto de 7,051 milhões de toneladas, entre os meses de junho de 2005 a junho de 2006, estima-se que o Brasil gerou neste período cerca de 1,057 milhão de toneladas de escória de aciaria.

As Escórias de aciaria são geradas durante o refino do aço em conversores LD ou fornos elétricos. Há dois tipos de escórias, as oxidantes e as redutoras. As oxidantes são geradas quando é introduzido oxigênio no aço fundido para oxidar C, P, Si e S. As

Escórias redutoras são geradas após o vazamento da escória oxidada por adição de óxido de cálcio. O processamento sob escória redutora visa a retirada de enxofre do aço, quando este se apresenta em alto teor, é conhecido como dessulfuração (BRANCO, 2004).

Fluxograma 1A - Processo de produção do aço e a geração dos resíduos da Empresa A



➤ Aplicações da Escória

A utilização da escória siderúrgica como agregado em construção civil é tão antiga quanto a produção do ferro metálico, os primeiros registros do século XVIII relatam a utilização de escória em construções de alvenaria na Europa. No século XIX começou a ser utilizada para pavimentação de estradas na Inglaterra. Nos Estados Unidos, começo do século XX, a principal utilização da escória foi como lastro ferroviário. Atualmente, de acordo com as características da escória, pode ser utilizada para diversos fins (Tabela 3).

A forma com que a escória é resfriada interfere no seu potencial de utilização. Escórias resfriadas lentamente ao ar, devido à tendência para a formação de cristais, são utilizadas principalmente, como agregados para construção de estradas e como lastros ferroviários. Já as escórias resfriadas bruscamente, por apresentarem propriedades aglomerantes são principalmente utilizadas como agregado em concreto, fabricação de tijolos e telhas, adições em concreto de cimento Portland, vidros, granito sintético, concreto leve e matéria-prima para produção do cimento (GEYER, 2001 apud BRANCO, 2004).

Tabela 3 - Diversas aplicações da Escória de Aciaria.

Usos	REFERÊNCIAS
agregado em misturas asfálticas em rodovias	[FARRAND e EMERY ,1995]
material Alternativo na Construção Civil	[MASUERO et al, 1998]
adição em massa cerâmica para piso	[VICENZI, et al,1999]
fabricação de telhas	[KONZEN et al, 1999],
fabricação de materiais vitrocerâmicos	[GOMES et al,1999]
obtenção de fases vitrocerâmicas do sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	[MAGELLA et al, 1999]
agregado na produção de concreto	[MASUERO et al ,2000]
corretivo do solo no cultivo da alface	[PRADO, R.M et al, 2002]
fabricação de nanovitroceraâmica	[FERREIRA,E.B;ZANOTTO,E.D, 2002]
estabilização e aumento da resistência dos solos	[MACHADO, 2000]
matéria prima para produção de cimentos	[GEYER, 2001 apud BRANCO, 2004]
agregado para misturas asfálticas	[BRANCO,2004]

➤ **Pó de Aciaria**

Pó de aciaria é um sub produto muito fino, gerado nos fornos elétrico e panela de produção do aço, apresenta-se geralmente na cor marron escura e é inodoro. Este pó é coletado por um sistema de filtros manga que é lavado periodicamente, resultando em uma lama. O pó de aciaria é classificado como resíduo perigoso classe I por conter metais tóxicos potencialmente biodisponíveis em sua composição.

A quantidade estimada de pó gerado para cada tonelada de aço produzido do processo elétrico é de 15 a 20Kg (Leclerc et al, 2002). Considerando este dado e a produção brasileira de aço bruto de 7,051 milhões de toneladas, entre os meses de

junho de 2005 a junho de 2006, estima-se que o Brasil gerou cerca de 105,75 a 141,02 mil toneladas de pó de aciaria neste período.

➤ **Aplicações do Pó de Aciaria**

Alguns autores estudaram o uso de pó de aciaria como fertilizante em solos, por conter micronutrientes para as plantas. Mas esta utilização é limitada dependendo da quantidade de metais tóxicos presentes. ACCIOLY et al,2000, estudou a adição do pó como fonte de micronutrientes e de contaminantes para as plantas de milho, MELLONI et al,2001 estudou a adição do pó no solo e seu efeito no crescimento da soja, SANTOS et al,2002 utilizou o pó como fonte de Zn para o milho e estudou seu efeito no acúmulo e disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb no solo e nas plantas.

ORTIZ, 2000, estudou a utilização do pó de aciaria obtido do conversor Bessemer, como material adsorvedor dos metais pesados Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} em solução. A magnetita, composto majoritário presente no pó, é a responsável pelas características adsorvedoras. O resíduo apresentou condições favoráveis de adsorção, com remoção de 97,84% de íons cobre, 96,20% de chumbo, 87,22% de cádmio e 61,70% de níquel.

➤ **Carepa**

A carepa é uma camada de óxidos formada no processo de lingotamento, forjamento, laminação e nos tratamentos térmicos do aço seguidos de resfriamento.

Aplicações da Carepa

Matéria Prima para a fabricação do cimento

As carepas substituem o óxido de ferro natural na fabricação do cimento. Podem ser adicionadas in natura em fornos de cimento para a produção do clínquer. O processo de adição de resíduos industriais em substituição a matéria prima da farinha do cimento ou em substituição ao óleo de coque usado como combustível dos fornos de clínquer é conhecido como co-processamento de resíduos.

1.2.2 A INDÚSTRIA DO COURO

Segundo o IBGE foram produzidas, no Brasil, 38.409.624 peles bovinas em 2005. Assumindo que cada pele verde pesa de 35 a 40Kg, pode-se estimar a produção nacional anual de couro cru como estando entre 1,34 e 1,53 milhões de toneladas.

A Federação das Indústrias do Estado do Paraná-FIEP, registrou em 2003, dezessete empresas nas atividades de curtimento e outras preparações do couro. O estado do Paraná exportou 25,831 mil toneladas de couros em 2005 (Aliceweb,2006).

1.2.2.1 O Processo da Indústria do Couro da Empresa B

Para acompanhar o processo e a geração dos resíduos veja o Fluxograma 1B. A indústria do couro recebe o couro salgado dos curtumes, podendo processá-los totalmente (couros acabados) ou parcialmente (semi-acabados).

O fluxo produtivo da indústria de processamento de couro inicia-se no frigorífico onde o couro pode ser conservado em sal até chegar nas empresas de processamento. A empresa recebe o couro curtido ao cromo que é denominado "Wet Blue" e o couro curtido com glutaraldeído, denominado "Bioleather". O composto fundamental para o curtimento ao cromo é o sulfato básico de cromo $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Na empresa, o couro "wet blue" ou "bioleather" passa por um processo de secagem antes de ser encaminhado para máquina de rebaixamento, que fará o corte do couro a fim de regular sua espessura, gerando nesta etapa o resíduo pó de rebaixadeira. O couro então, é encaminhado ao setor de recurtimento, onde são adicionados diversos aditivos e sal de cromo. Quimicamente o curtimento e o recurtimento com cromo consiste na interligação das moléculas de colágeno do couro através dos grupos hidróxidos mediante compostos de cromo (III) (Figura 1). Para chegar ao produto acabado, o couro passa ainda pelo setor de semi-acabados, onde a peça é estampada e pelo setor de acabamento, onde a peça é colorida com adição de pigmentos minerais. Os efluentes gerados nos setores de recurtimento e acabamento vão para uma estação de tratamento, que recebe adição de sais de alumínio, agentes coagulantes. O esgoto sanitário da empresa também é encaminhado para a estação de tratamento. O lodo gerado passa por uma centrífuga antes de ser descartado, contém alto teor de umidade.

1.2.2.2 O Couro "Wet Blue"

O couro é um material constituído por longas cadeias poliméricas de monômeros de alfa-amino-ácidos $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, onde R é um grupo orgânico, unidos por ligações amídicas (-CO-NH-). O couro natural apresenta em sua estrutura química centros positivos, devido aos grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) e negativos, devidos aos carboxilatos (-

COO⁻). O couro "wet blue" difere em relação ao couro natural, somente pela presença do cromo. Sua função é de atuar como ponte, interligando os grupos protéicos do couro, proporcionando maior estabilidade química e mecânica ao produto final (DALLAGO e SMANIOTTO, 2005). A Figura 1 tem a rede estrutural do couro curtido ao cromo.

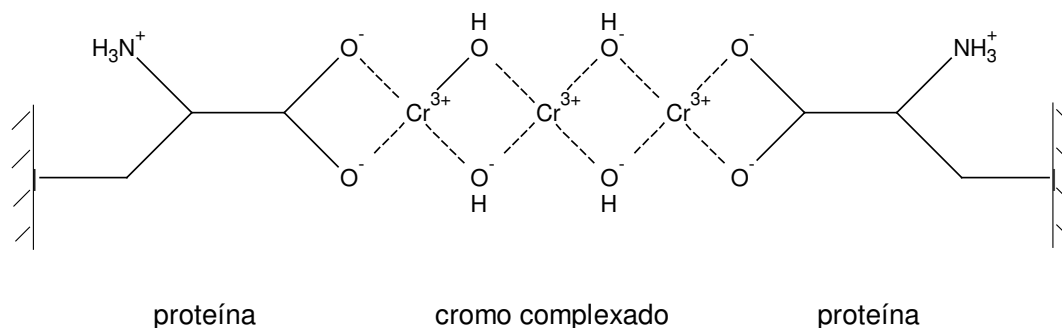


Figura 1. Rede estrutural do couro "wet blue" após o processo de curtimento adaptado de (Dallago e Smaniotto, 2005).

1.2.2.3 Resíduos da Indústria do Couro

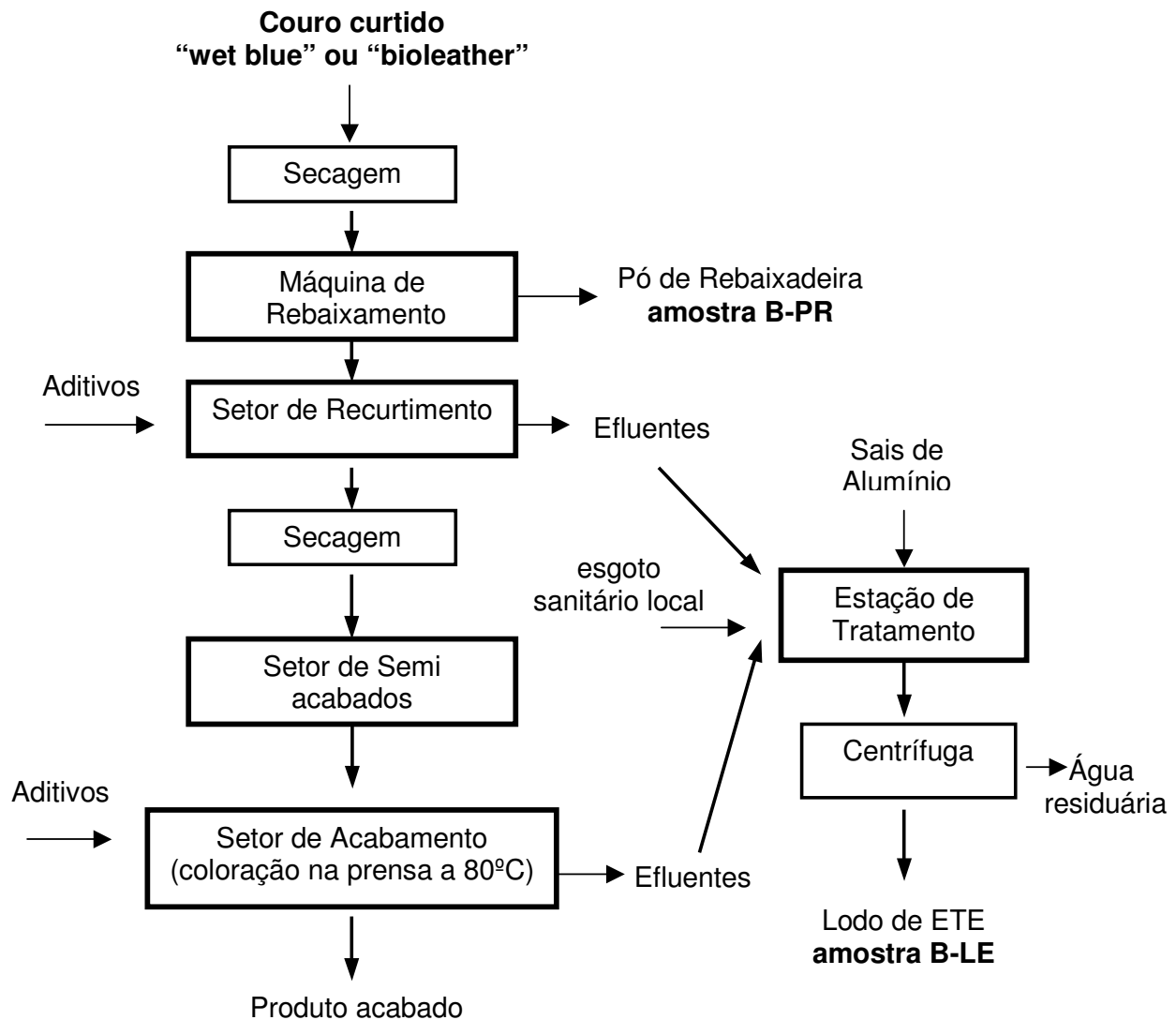
Os resíduos sólidos de pele gerados pela indústria de couro podem ser agrupados em duas categorias:

Resíduos não curtidos: da pele bruta até os resíduos do descame e da divisão (aparas e recortes); Resíduos Curtidos: originados das operações de rebaixe (pó de rebaixadeira), lixamento (pó de lixadeira) e recorte (aparas de couro) em estágio final e das operações de corte em fábrica de calçados e de artigos de couro e também dos efluentes e lodos gerados durante o processo.

O Inventário Estadual de Resíduos do PR classifica a indústria do couro na atividade de indústrias de Preparação de Couros e Fabricação de Artefatos de Couro, Artigos de Viagem e Calçados. Estas empresas concentram-se principalmente nas regiões de Londrina (28,57%), Maringá (23,81%) e Curitiba (23,81%). Vinte e uma empresas do estado receberam formulários para serem inventariadas. Destas, apenas quinze responderam ao formulário, informando uma quantidade total de resíduos de 98.277,92 toneladas por ano. Os resíduos de maior volume de geração são: lodo de estações de tratamento de efluentes de curtimento ao cromo (15.649,72 t/ano), serragem e pó de couro contendo cromo (533,50 t/ano), aparas de couro curtido ao

romo (455,85 t/ano), aparas e serragem de couro (245,60 t/ano), serragem, farelo e pó de couro (202,50 t/ano).

Fluxograma 1B- Processo de curtimento do couro e a geração dos resíduos da Empresa B



Os aditivos utilizados nos setores de recurtimento e acabamento podem ser vistos no Apêndice 1.

➤ **Pó de Rebaixadeira**

De acordo com o Inventário Estadual de Resíduos Sólidos do PR, o pó de rebaixadeira é classificado como serragem e pó de couro contendo cromo. Também

conhecido como serragem de rebaixadeira, que é um resíduo sólido que contém cromo originado do desbaste do couro curtido ao cromo a fim de regular sua espessura.

➤ **Aplicações**

DALLAGO e SMANIOTTO, 2005, utilizaram pó de rebaixadeira do couro curtido com cromo "wet blue" como material adsorvente de corantes têxteis em soluções aquosas. O pó apresentou elevada capacidade de adsorção, similar à do carvão ativado, adsorvente comumente empregado para o tratamento de efluentes têxteis.

➤ **Lodo da ETE**

O lodo da estação de efluentes de curtimento ao cromo é uma biomassa com material dissolvido ou disperso no efluente líquido que é separado, na maioria das vezes, por uma centrífuga. É enquadrado como resíduo sólido perigoso, devido à presença de cromo e outros metais.

1.2.3 A INDÚSTRIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

Há uma grande variedade de processos de tratamento de superfície. A Associação Paranaense de Tratamento de Superfície (APETS), registra que 41% fazem zincagens, 22% pinturas, 23% cromagens, 10% anodizações e 4% tratamento térmico. Estas empresas contribuem para os setores automobilístico, de ferramentas, imobiliário, dentre outros.

No Brasil, o número de empresas de tratamento de superfície gira em torno de 5.000 a 6.000. O Estado do Paraná possui cerca de 450 a 500 empresas (APETS, novembro, 2005).

1.2.3.1 O Processo da Indústria do Tratamento de Superfície da Empresa C

Para acompanhar o processo e a geração dos resíduos, ver o Fluxograma 1C. A empresa C trata as peças metálicas através da anodização. A anodização é um processo eletroquímico de recobrimento da peça metálica de alumínio com o óxido e que tem por finalidade deixar a peça mais uniforme e resistente à corrosão.

As peças metálicas brutas vão primeiro para um tambor com cones de porcelana que fazem seu polimento. As peças polidas são presas em gancheiras para serem imersas nos diversos banhos. As peças são encaminhadas para o desengraxe (Tanque

l) com adição de solução aquosa de hidróxido de sódio e aditivo, no tanque II é feito o fosqueamento do alumínio com o objetivo de eliminar imperfeições tais como as linhas de extrusão da peça. As peças seguem para dois tanques de lavagem (III e IV) e são encaminhadas ao banho de neutralização com adição de ácido sulfúrico. As peças passam então por dois tanques de lavagem (VI e VII) e depois são encaminhadas para o tanque (VIII) de anodização. No tanque de anodização aplica-se um potencial oxidante sobre as peças para formar uma camada de óxido de alumínio segundo a reação:



A próxima etapa (Tanque XI) consiste na coloração das peças por processo eletrolítico. Neste processo a corrente alternada atrai o sal metálico (SnSO_4) para o fundo dos poros e as tonalidades variam pela quantidade de estanho depositada. As peças passam novamente por dois processos de lavagem (Tanques XII e XIII) antes da etapa de selagem fria. A selagem (Tanque XIV) é responsável pela resistência à corrosão atmosférica, não permite que a mesma penetre pelos poros da peça. O último banho (Tanque XV) finaliza o processo da selagem. Consiste em mergulhar o alumínio anodizado em água (destilada ou deionizada) em ebulição (98 a 100°C). Nestas condições a alumina se hidrata e aumenta de volume, o que acarreta o fechamento dos poros.

As peças após o último banho, passam por um período de secagem. As águas de lavagem do processo são constantemente purificadas, águas dos tanques III e IV que apresentam caráter básico vão para um tanque básico, águas de lavagem dos tanques VI e VII, X, XII e XIII e a água do tanque XV que apresentam caráter ácido, vão para um tanque ácido. As águas dos tanques básico e ácido são misturadas em um tanque de neutralização onde o pH é corrigido para 7 com adição de NaOH. As águas neutralizadas são recebidas em um filtro prensa que separa o lodo gerado da água que é retornada ao processo.

1.2.3.2 Resíduos da Indústria do Tratamento de Superfície

O processo que inclui galvanoplastia gera efluentes líquidos e resíduos sólidos. O Inventário Estadual de Resíduos do PR classifica a indústria do Tratamento de Superfície em Fabricação de Produtos de Metal. Estas empresas concentram-se principalmente nas regiões de Curitiba (70,83%) e Londrina (12,50%). Quarenta e oito

empresas do estado receberam formulários para serem inventariadas. Destas, quarenta e seis responderam ao formulário, informando uma quantidade total de resíduos de 26.736,52 toneladas por ano. Os Lodos de tratamento de águas residuárias provenientes de operações de eletrodeposição, são resíduos com grande volume de geração com 686,70 t/ano.

➤ **Lodo de anodização**

Resíduo sólido gerado após tratamento das águas residuárias provenientes dos tanques onde são tratadas as peças metálicas. Contém alto teor de umidade, cerca de 80%, e sólidos constituídos de hidróxidos e óxidos metálicos.

1.2.4 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

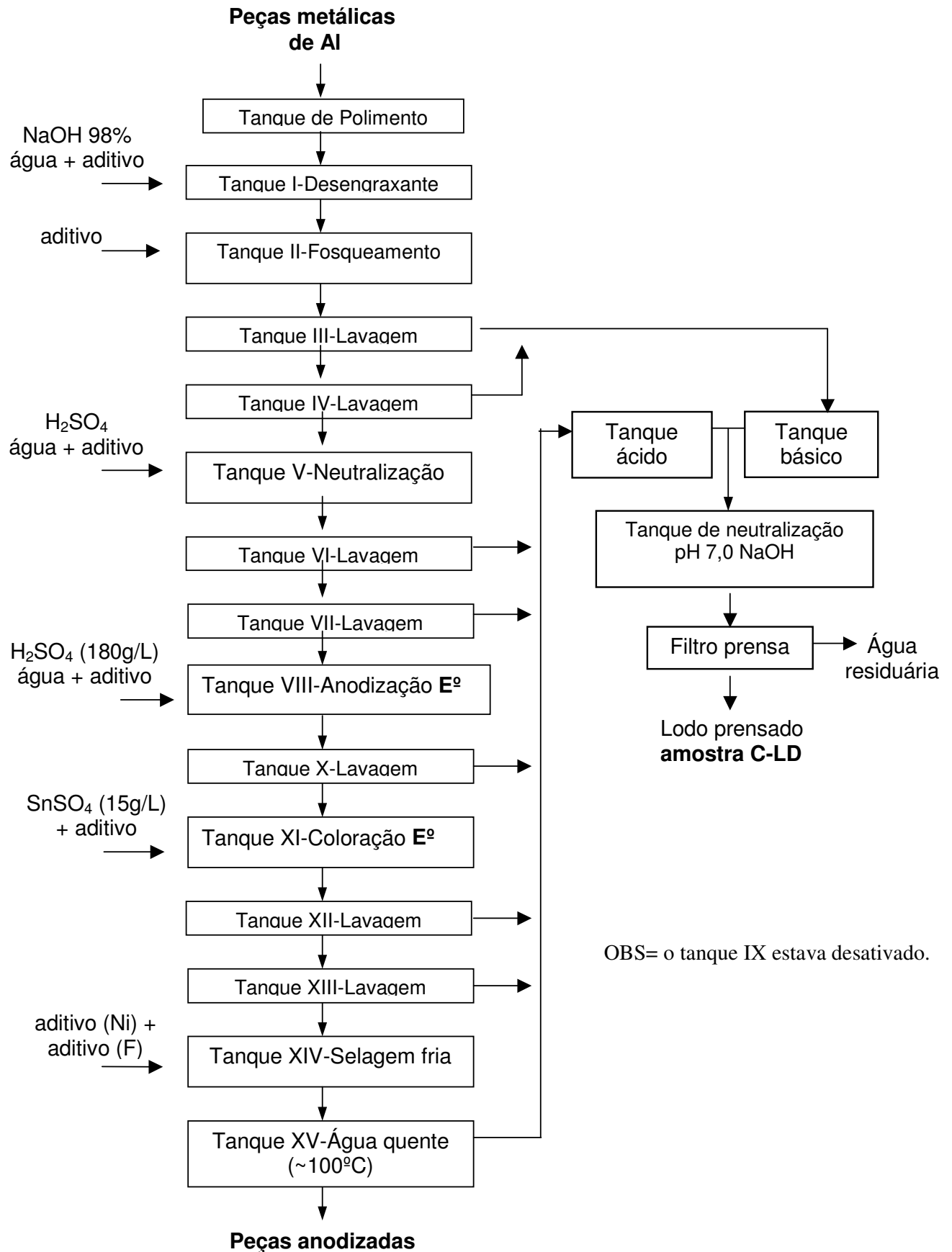
Em 2004, a produção brasileira de celulose alcançou 9,6 milhões de toneladas e a de papel 8,5 milhões de toneladas. Em 2005, foram produzidas 10,1 milhões de toneladas de celulose e 8,6 milhões de toneladas de papel, o que representou um aumento de 4% e 2%, respectivamente. Com isto o País é o 7º produtor mundial de celulose, contribuindo com 4% da produção mundial, sendo o terceiro fabricante em termos de celulose e pastas do mercado e o maior produtor mundial de celulose de eucalipto e o 11º produtor e consumidor mundial de papel, participando com cerca de 2,4% da produção e consumo mundiais

O Estado do Paraná, possui aproximadamente 52 fábricas; sendo 5 fábricas só de celulose, 6 só de papel e 41 fábricas que são integradas, isto é, produzem pasta de alto rendimento (celulose) e papel. Com isto, o Estado do Paraná representa 8,55% de participação do ranking brasileiro (BRACELPA, outubro, 2005).

1.2.4.1 O Processo de Polpação Kraft da Empresa D

Os Fluxogramas 1D, 1E e 1F mostram o processo bem como a geração dos resíduos. A madeira, após a chegada à fábrica, passa por vários processos de transformação com o objetivo de gerar cavacos adequados para o cozimento. Estes processos de transformação incluem o descascamento, a picagem, o peneiramento dos cavacos e a estocagem (Fluxograma 1D).

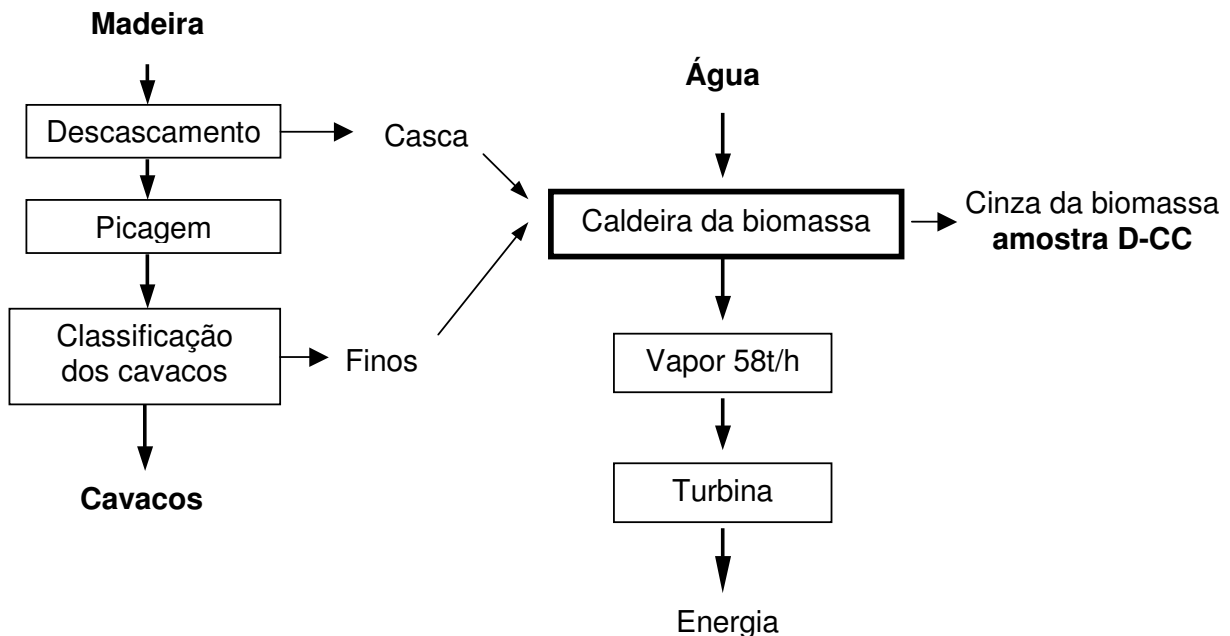
Fluxograma 1C- Processo de Tratamento de Superfície e a geração do lodo de anodização da Empresa C



O descascamento da madeira é feito geralmente em tambores cilíndricos rotatórios com ranhuras para permitir a saída das cascas. A retirada das cascas é importante, porque a casca, consome maior quantidade de reagentes na polpação (cozimento), diminui o rendimento em celulose (produtividade por carga de digestor), torna mais difícil a lavagem e peneiração, além de afetar negativamente as propriedades físicas do produto, e aumentar o teor de sujeira na pasta (SENAI-CETCEP).

Após descascada, a madeira é transformada em cavacos por meio de um equipamento denominado picador. A redução da madeira a cavacos é necessária para facilitar a penetração do licor de cozimento, garantindo uma deslignificação uniforme, além de conseguir uma boa acomodação no interior do digestor. Após a picagem, os finos são separados dos cavacos. Os cavacos maiores são repicados e os finos são utilizados como combustível na caldeira de biomassa, gerando nesta etapa o resíduo cinza da caldeira de biomassa.

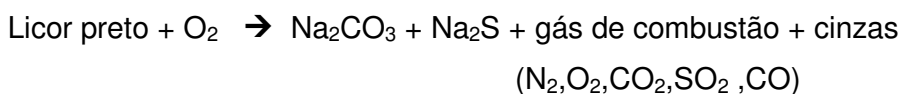
Fluxograma 1D - Preparo da madeira e geração do resíduo cinza da caldeira da Empresa D



O processo kraft para obtenção de celulose envolve várias etapas: cozimento, lavagem (produção de celulose), evaporação, combustão (Fluxograma 1E), caustificação e calcinação (recuperação dos produtos químicos) (Fluxograma 1F). A

fabricação da celulose inicia-se com o cozimento dos cavacos cujo o objetivo é separar as fibras dos vegetais, umas das outras. As células são ligadas por um material cimentante, constituído principalmente de lignina; podem portanto ser separados por dissolução seletiva destes materiais com um reagente químico denominado de licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), que deixa o resto da célula não intacta. A madeira e o licor branco sofrem uma reação no digestor a uma temperatura aproximada de 170°C para produção da polpa kraft, resultando na geração de licor preto fraco. A lavagem separa o licor preto fraco da polpa kraft. A evaporação concentra o licor preto fraco proveniente da lavagem, que contém cerca de 13 a 17% de sólidos dissolvidos, para uma concentração de no mínimo 58% antes de ser queimado na caldeira de recuperação. O licor preto concentrado é então queimado na caldeira de recuperação. O objetivo da queima não é apenas a combustão dos compostos orgânicos do licor preto, mas também recuperar o sódio e enxofre contido, de forma adequada para regenerar os produtos químicos do cozimento (SENAI-CETCEP).

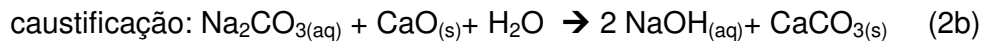
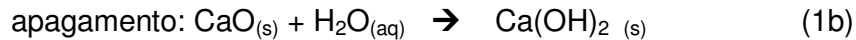
De uma forma geral as reações de combustão podem ser representadas da seguinte forma:



Para a formação do Na_2S (componente do licor branco) é necessário uma atmosfera redutora. Durante a combustão pode ocorrer também a formação de Na_2SO_4 . A mistura de sais minerais fundidos que saem da caldeira é chamada de smelt.

O smelt que sai da caldeira é dissolvido em água em um tanque de dissolução para a obtenção do licor verde (Fluxograma 1F). Os principais componentes do licor verde são sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). A cor verde provém de íons tais como cobre e ferro. O licor verde é clarificado em um decantador, onde ocorre a precipitação de impurezas inertes, os chamados "*Dregs*", que são separados do sistema.

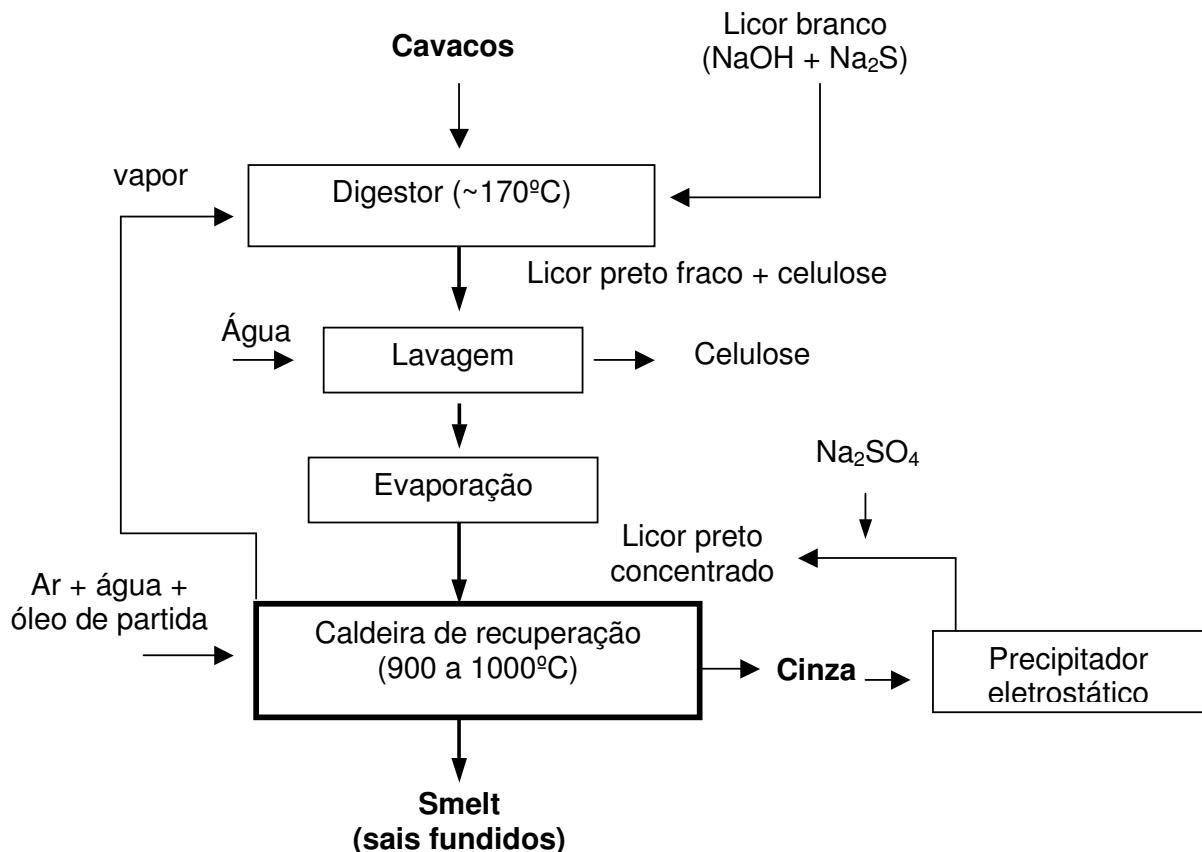
O licor verde clarificado é caustificado com óxido de cálcio (CaO), proveniente do forno de cal, para produzir licor branco adequado para o cozimento. As reações (1b) e (2b) são simultâneas, de modo que a reação de caustificação se completa em 85-90% na seção de agitação no apagador e os caustificadores propiciam o tempo restante para o final da reação:



O Na_2S não reage na caustificação. O CaCO_3 é insolúvel no licor branco e é removido como lodo de cal no clarificador de licor branco (decantador). O sobrenadante (licor branco) é utilizado no digestor para o cozimento dos cavacos. Durante a reação de hidratação da cal a liberação de calor é violenta, provocando a desintegração das partículas de cal, aumentando com isso a área exposta e liberando os sólidos inertes, "Grits", que serão separados e descartados.

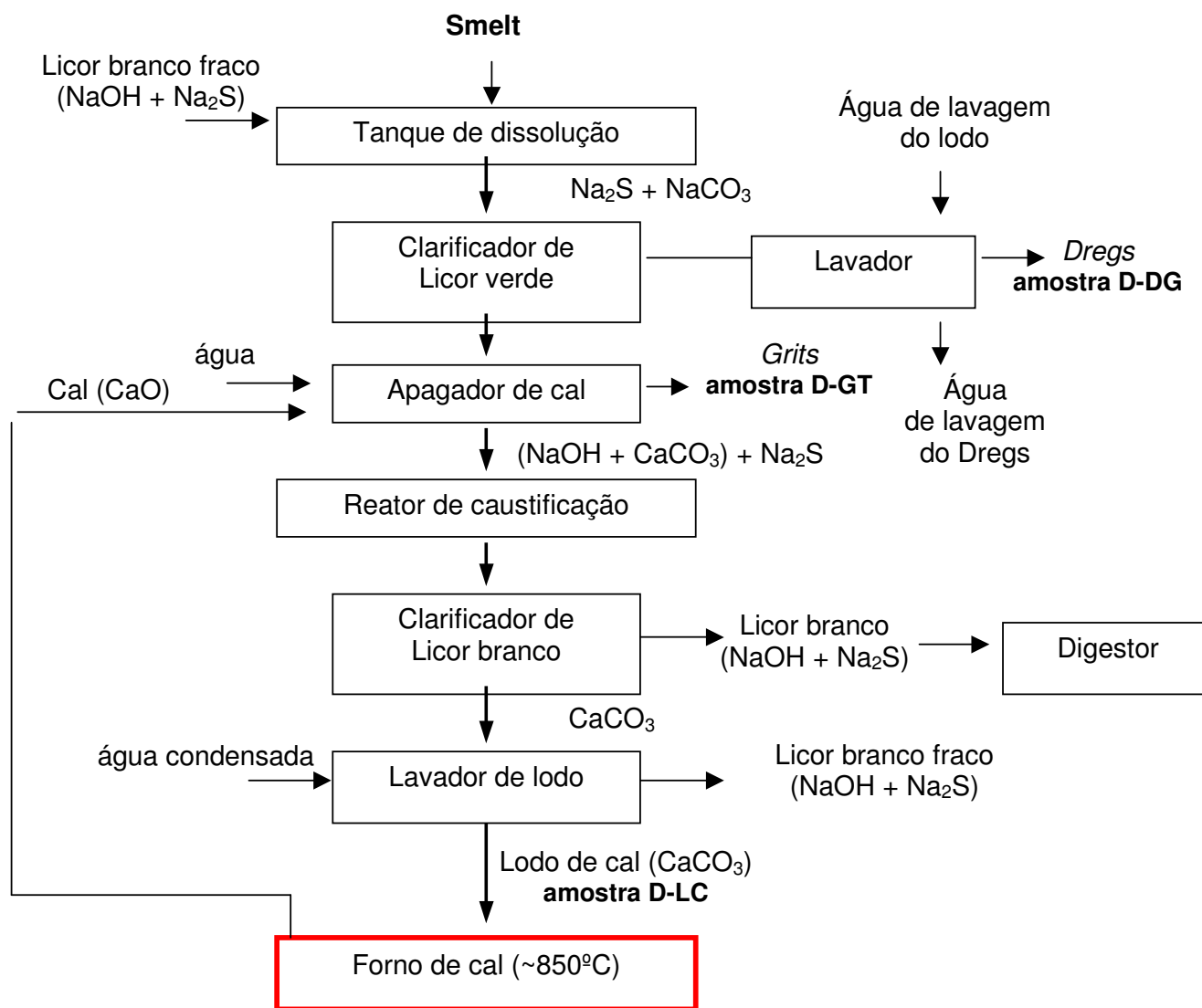
O lodo de cal então é lavado para remover o licor branco arrastado e enviado no forno de cal para sua regeneração. A cal recuperada é usada no apagador de cal. A reação de calcinação é : $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{calor} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

Fluxograma 1E- Processo de Produção de celulose e obtenção do smelt.



OBS= nesta etapa não ocorre geração de resíduos

Fluxograma 1F- Processo de Recuperação Kraft e geração dos resíduos *Dregs*, *Grits* e lodo de cal da Empresa D



1.2.4.2 Resíduos da Indústria de Celulose

De acordo com o Inventário Estadual de Resíduos do PR, as empresas de fabricação de celulose, papel e produtos de papel concentram-se principalmente nas regiões de Curitiba (29,27%), Ponta Grossa (17,07%) e Guarapuava (14,63%). Quarenta e uma empresas do estado receberam formulários para serem inventariadas. Destas, apenas trinta e seis retornaram o formulário, informando uma quantidade total de resíduos de 620.167,68 toneladas por ano. Os principais resíduos gerados são: o lodo de cal com geração de 51.373 t/ano, a cinza de caldeira resultante da queima de

biomassa com geração de 156.312,32 t/ano, o lodo biológico, o *DREGS* e o *GRITS*, cujas quantidades geradas não foram especificadas.

O processo KRAFT de fabricação de celulose gera grande quantidade de resíduos, constituídos basicamente de sais de NaOH, CaCO₃, K₂CO₃, Na₂S, Na₂SO₄ e matéria orgânica (SENAI-CETEC).

➤ **Cinza da caldeira de Biomassa**

A cinza é o material proveniente da queima da biomassa (finos dos cavacos) na caldeira. Apresenta altos teores de matéria orgânica e elementos como: silício, alumínio, ferro, cálcio e potássio.

A quantidade estimada de cinza gerada para cada tonelada de celulose é de 4,5Kg/ADPt¹. Considerando este dado e a produção brasileira de celulose de 10,4 milhões de toneladas em 2005 (BRACELPA, 2006) estima-se que o Brasil gerou cerca de 47,1 mil toneladas de cinza neste período.

BELLOTE et al, 1998, estudou o efeito de adição de: cinza de caldeira, resíduo celulósico e adubo mineral na produtividade de plantios de *Eucalyptus grandis*. Observou que o uso de doses mais elevadas de resíduo e cinza, aumenta o conteúdo de matéria orgânica, reduz a concentração de alumínio e aumenta a fertilidade do solo.

➤ **DREGS**

Material insolúvel do licor verde. São partículas sólidas que têm diversas procedências: sulfato de cálcio, cal de reposição, silicatos e aluminatos dos refratários do forno de recuperação e forno de cal, corrosão dos digestores, evaporadores e tubulações e partículas de combustão incompleta. Constituem um material leve e esponjoso composto de carbono, silício, ferro, alumínio, magnésio, manganês, cálcio, cloretos e sulfetos (SENAI-CETCEP).

A quantidade estimada de dregs para cada tonelada de celulose é de 14,8Kg/ADPt¹. Considerando este dado e a produção brasileira de celulose de 10,4 milhões de toneladas em 2005 (BRACELPA, 2006) estima-se que o Brasil gerou cerca de 153,5 mil toneladas de dregs neste período.

¹ Estimado com base nos dados de uma indústria Paulista de Papel e Celulose.

➤ **Aplicações**

LANDIM A.B.,1995, estudou a adição de *Dregs* ao efluente do branqueamento ácido no processo de branqueamento KRAFT de celulose, como forma de reutilizar o resíduo no processo; GEMELLI et al, 2001, estudou a incorporação de quatro resíduos de celulose para aplicações em materiais de construção, a cinza e os *Dregs* foram usados em substituição ao cimento enquanto que as fibras e os *Grits* foram usados em substituição à areia. DELCOLLI et al, 2002, estudou a influência de *Dregs* na produção de argila expandida. Foram confeccionados corpos de prova com 1, 3, 5 e 10% do resíduo e uma composição de argila padrão, e queimados até 1160°C. Os corpos de prova que continham 10% do resíduo apresentaram melhor resultado de resistência mecânica.

➤ **Lodo de cal**

O lodo contém partículas muito finas de CaCO_3 precipitado junto com pequena quantidade variável de *Dregs* não precipitado, arrastado do clarificador de licor verde. Este material é extraído com aproximadamente 25% de sólidos no fluxo inferior do clarificador de licor branco. Os lodos de cal devem ser processados, separados, lavados e filtrados antes de entrar no calcinador, com o objetivo de recuperar a maior parte do licor branco que acompanha o lodo, oxidar o Na_2S residual e aumentar seu teor seco. Quando é grande a quantidade de impurezas presentes no lodo ou quando há um excesso de lodo produzido, ele não é enviado para o forno de cal, gerando o resíduo (SENAI-CETCEP).

A quantidade estimada de lodo gerado para cada tonelada de celulose é de 12,3 Kg/ADPt¹. Considerando este dado e a produção brasileira de celulose de 10,4 milhões de toneladas em 2005 (BRACELPA, 2006) estima-se que o Brasil gerou cerca de 128,2 mil toneladas de lodo neste período.

➤ **GRITS**

Partículas inertes separadas da cal durante a etapa de apagamento. O processo de apagamento inclui a mistura da cal com o licor verde ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$) e a separação destas partículas.

¹ Estimado com base nos dados de uma indústria Paulista de Papel e Celulose.

A quantidade estimada de grits gerado para cada tonelada de celulose é de 16,0 Kg/ADPt¹. Considerando este dado e a produção brasileira de celulose de 10,4 milhões de toneladas em 2005 (BRACELPA, 2006) estima-se que o Brasil gerou cerca de 166,3 mil toneladas de grits neste período.

1.2.5 FASES MINERAIS SELECIONADAS

Nesta seção serão apresentadas informações básicas sobre as fases minerais mais importantes identificadas nos resíduos do presente trabalho.

1.2.5.1 Olivinas

As olivinas $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ são minerais comumente encontrados em rochas ígneas como gabro, peridotito e basalto. Estão também presentes nas escórias por causa da semelhança das condições de temperaturas e pressões parciais de O_2 elevadas necessárias para sua formação (KLEIN, 1999).

As olivinas pertencem ao grupo dos nesossilicatos que contêm ânions SiO_4^{4-} isolados. A composição das olivinas pode ser representada no sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (Figura 2). A série mais comum deste sistema vai da forsterita (Mg_2SiO_4) para a faialita (Fe_2SiO_4). Nesta série pode ocorrer substituição de cátions, formando uma série completa de solução sólida entre os membros extremos, forsterita-faialita. Olivinas mais comuns são mais ricas em magnésio do que em ferro II. Composições intermediárias entre os membros finais, forsterita (Fo) e faialita (Fa), são comumente expressas na forma Fo_xFa_y . Olivinas mais raras ocorrem entre as séries da monticellita (CaMgSiO_4) e Kirschteinita (CaFeSiO_4). Mn^{II} pode substituir Fe^{II} formando uma série relativamente rara entre a faialita e tefroita (Mn_2SiO_4). A Figura 3 tem a estrutura típica da olivina. Os cátions M1 e M2 ocupam sítios octaédricos e o silício ocupa os sítios tetraédricos. Sobre pressões muito altas a estrutura da olivina transforma para estrutura do espinélio com silício ocupando os sítios tetraédricos e Mg^{II} e Fe^{II} ocupando sítios octaédricos (KLEIN, 1999).

¹ Estimado com base nos dados de uma indústria Paulista de Papel e Celulose.

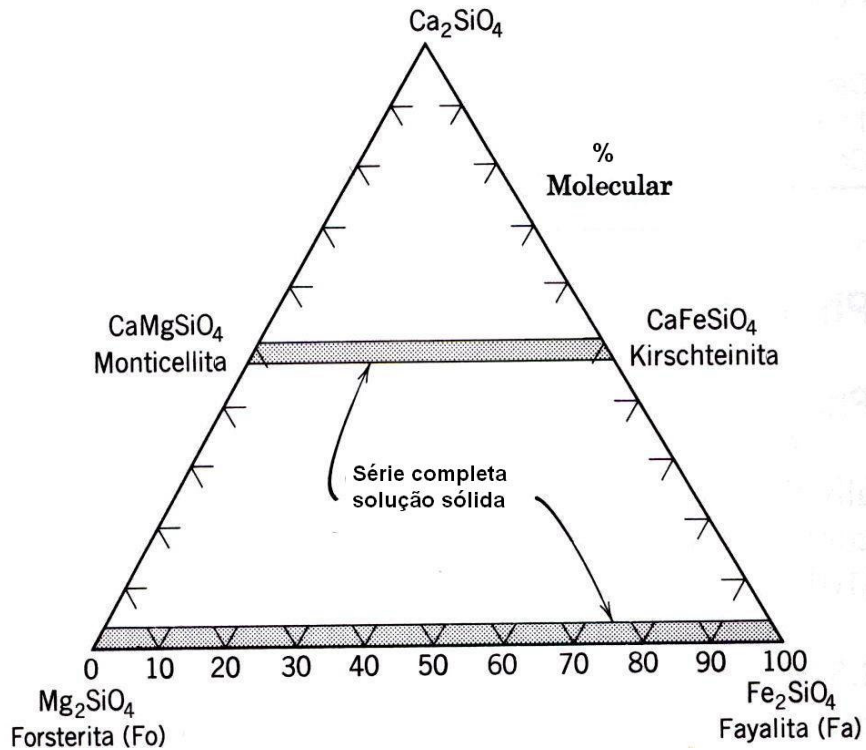


Figura 2- Composição da olivina no sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ adaptada de (KLEIN, 1999).

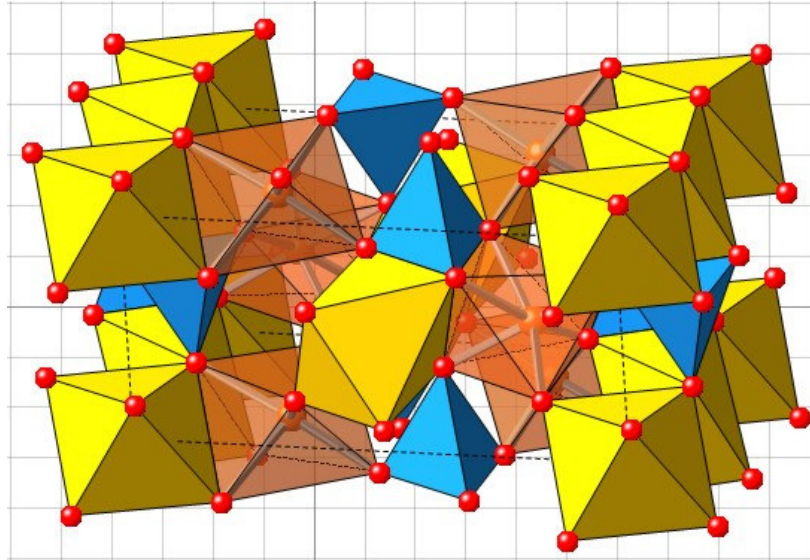


Figura 3- Estrutura da Olivina $(\text{M1},\text{M2})\text{SiO}_4$, gerada com Crystal Maker. Octaedros de coordenação do cátion M1 são amarelos e os do cátion M2 são marrons. Os tetraedros de coordenação de silício são azuis.

A concentração da olivina em rochas ígneas pode resultar da acumulação de cristais, sob a influência da gravidade, durante os estágios de resfriamento do magma. Membros da série forsterita-fayalita são altamente refratários (forsterita

apresenta $PF=1890^{\circ}C$ e a faialita $PF=1205^{\circ}C$). A Figura 4 tem o diagrama da variação composição x temperatura para o sistema forsterita-faialita. Este diagrama representa uma série completa de solução sólida. Quando um fundido com composição x (50% de Fe_2SiO_4) é resfriado até a curva do líquido, cristais de olivina de composição X_1 começam a formar. O líquido, como um resultado de uma cristalização de olivina rica em Mg, torna-se mais rica em Fe, como mostra a seta acima (Figura 4). Isto, por sua vez, causa uma cristalização mais rica em ferro, como é mostrado por X_2 , até finalmente todo líquido ser consumido. Até este ponto, sob condições de equilíbrio, a composição final para a cristalização é da composição X_3 , que é a mesma da original X (KLEIN, 1999).

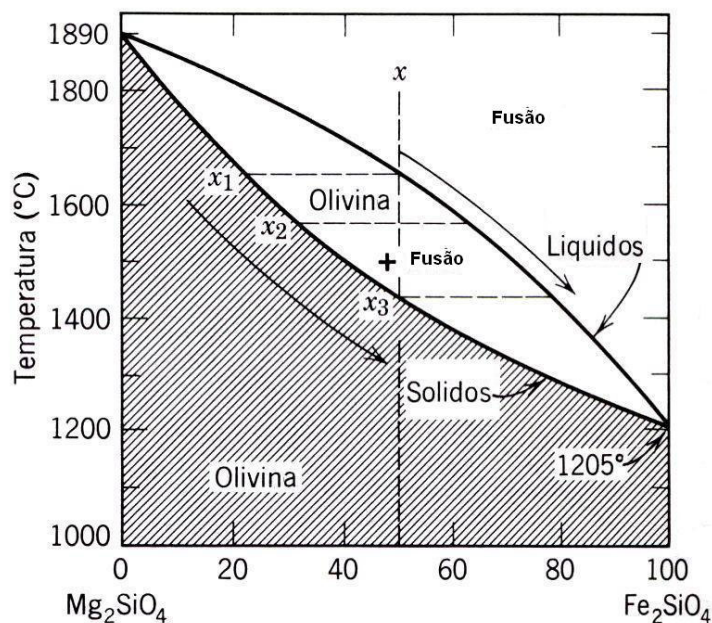


Figura 4-Diagrama de composição-temperatura do sistema $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ a pressão atmosférica adaptado de (KLEIN, 1999).

1.2.5.2 Espinélios

Assim como as olivinas, os espinélios (AB_2O_4) são comumente encontrados em rochas que formam-se em condições de temperatura e pressão parcial de O_2 elevadas.

A estrutura do espinélio consiste de um arranjo cúbico compacto de oxigênios, no qual 1/8 dos interstícios tetraédricos A e metade dos interstícios octaédricos B são ocupados por cátions. Os espinélios são classificados em normais ou invertidos. Se o cátion mais abundante ocorre somente no sítio B, o espinélio é dito normal, se o cátion mais abundante está igualmente distribuído entre os sítios A e B ele é dito invertido. As

camadas cúbicas compactas de oxigênio são empilhadas paralelamente ao plano 111, resultando em camadas alternadas de sítios octaédricos e tetraédricos. Os octaedros ocupados estão unidos por arestas formando filas e planos paralelos ao plano 111, enquanto que os tetraedros fazem a união entre as camadas de octaedros (Figura 5).

Os espinélios apresentam uma extensa substituição sólida com composição variando entre os membros extremos. O sítio A, tetraédrico, é comumente ocupado por cátions Mg^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} e Zn^{II} enquanto que o sítio B, octaédrico, é ocupado por Al^{III} , Cr^{III} ou Fe^{III} (KLEIN, 1999).

A relação entre a ocupação dos sítios A e B e a classificação do espinélio como normal ou invertido pode ser visto na Tabela 4 com os cátions genéricos X^{2+} e Y^{3+} e alguns exemplos encontrados no presente trabalho.

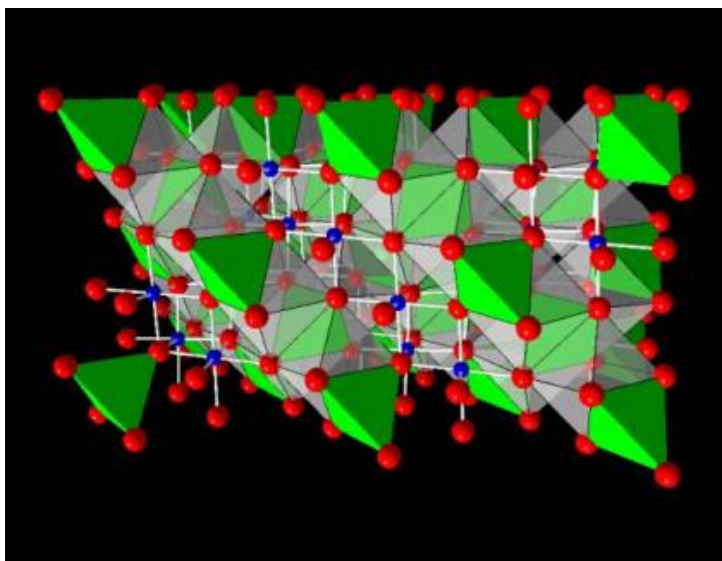


Figura 5- Estrutura de espinélio AB_2O_4 . O oxigênio está em vermelho, o sítio A está no centro dos tetraedros verdes e o sítio octaédrico B está em azul. Retirado, em Julho de 2005, de www.crystalimpact.com/.../gallery/spinel.jpg

Tabela 4- Relação entre a ocupação dos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) e a classificação do espinélio como normal ou invertido.

	A	B	B
normal	X^{2+}	Y^{3+}	Y^{3+}
inverso	Y^{3+}	X^{2+}	Y^{3+}
magnetita	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
franklinita	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}
magnesiocromita	Mg^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{3+}
	Mg^{2+}, Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}
cromita	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{3+}
	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}

1.2.5.3 Calcita

A calcita é o mineral predominante de rochas sedimentares. Em rochas calcáreas é o único mineral presente. Também é comumente encontrado nos resíduos oriundos do processo Kraft, por serem constituídos basicamente de carbonatos.

A calcita ($CaCO_3$) pertence ao grupo dos carbonatos (CO_3^{2-}), é um mineral muito comum. Sua composição é de 56,0% de CaO e 44% de CO_2 . O Ca pode ser substituído por Mn^{II} , Fe^{II} e Mg^{II} , formando uma série incompleta de solução sólida, que prolonga para rodocrosita ($MnCO_3$), acima de 550°C; uma série parcial com 5% de FeO na calcita existe entre a calcita e siderita ($FeCO_3$). Algumas calcitas podem conter até 2% de MgO. A Figura 6 tem a série de solução sólida do sistema $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$ (KLEIN, 1999).

A estrutura da calcita é mostrada na Figura 7. A forma triangular do grupo (CO_3) causa uma estrutura romboédrica isométrica como a do NaCl. O grupo CO_3 em planos perpendiculares aos eixos de ordem 3 e os íons cálcio, em planos alternados, estão coordenados por seis átomos de oxigênio de grupos CO_3 . Cada átomo de oxigênio está coordenado a dois íons cálcio e o átomo de carbono ocupa o centro do grupo CO_3 (KLEIN, 1999).

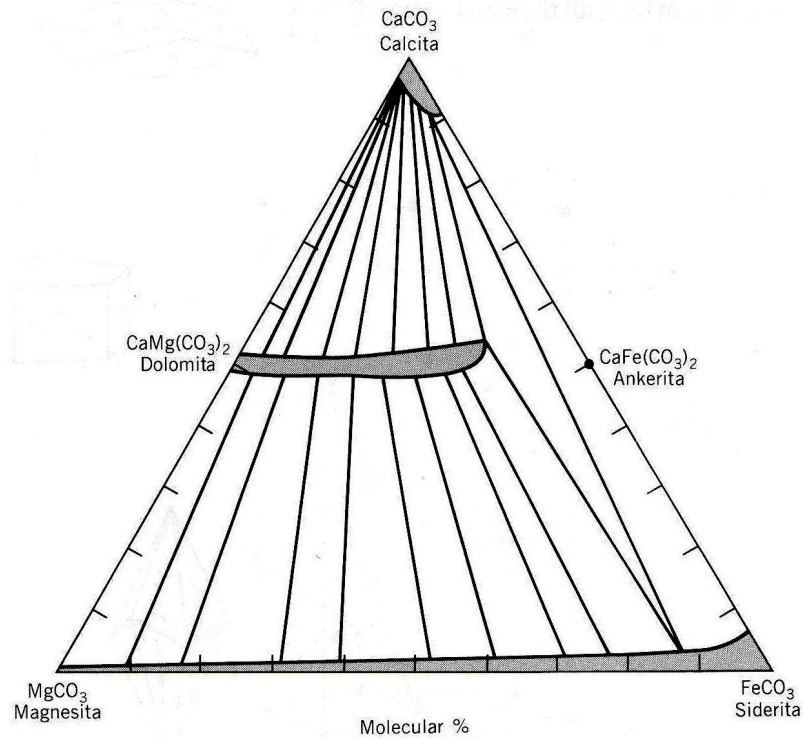


Figura 6- Carbonatos e a extensa solução sólida no sistema CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 adaptada de (KLEIN, 1999).

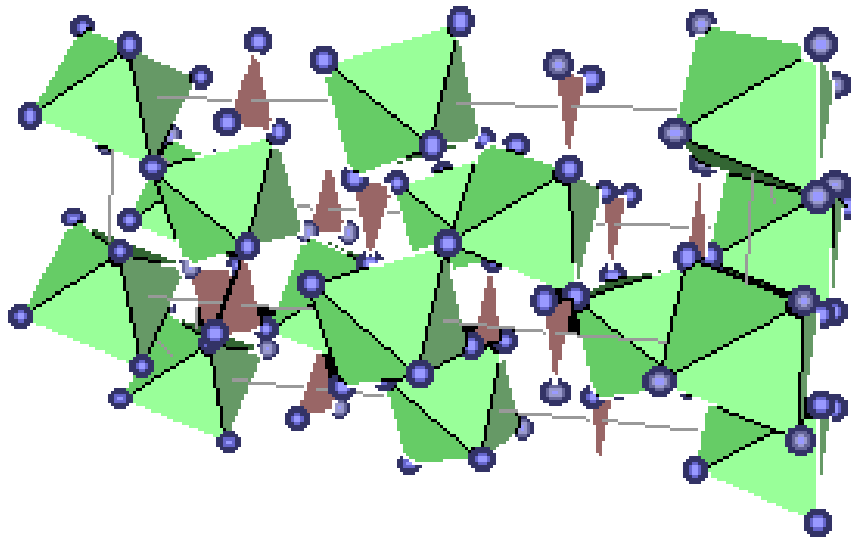


Figura 7- Estrutura da Calcita, CaCO_3 . Representação poliédrica, cálcio no centro dos octaedros verdes, carbono no centro dos triângulos marrons e oxigênios em todos os vértices. Retirado em agosto de 2006 de: www.crystaldesigner.no/gifs/calcite.gif

1.2.5.4 Formação de Óxidos de Ferro na superfície do aço

Durante o processamento do aço a temperaturas elevadas, são formadas camadas de óxidos na superfície do metal. As diferentes camadas de óxidos desenvolvem-se paralelamente e a cada instante.

A microestrutura das carepas (camadas de óxidos) pode ser altamente complexa; carepas de aço geralmente são caracterizadas por um modelo de três camadas. Na camada mais próxima do substrato (aço) a fase dominante é de wustita (FeO); uma camada intermediária de magnetita (Fe_3O_4) e uma última camada de hematita (Fe_2O_3). Esta teoria clássica de formação das camadas de óxidos é entretanto complicada. A formação das camadas depende de fatores como: composição dos elementos de liga do aço, da história térmica do material e da oxidação do ambiente (BIROSCA et al, 2004). A temperaturas baixas ($< 650^\circ\text{C}$) a fase dominante na apara é de magnetita. Em altas temperaturas a wustita torna-se dominante com a fração hematita permanecendo baixa em todas as temperaturas. Durante o resfriamento à fase da wustita não é estável e pode transformar-se em magnetita. A magnetita precipita na wustita como resultado da saturação do oxigênio durante o resfriamento a temperatura ambiente (Kofstad,1966 and Sachs & Tuck,1970 apud BIROSCA et al, 2004). A Figura 8 tem a distribuição das três maiores fases de óxidos, em função da temperatura determinadas no trabalho de Tominaga et al, 1982.

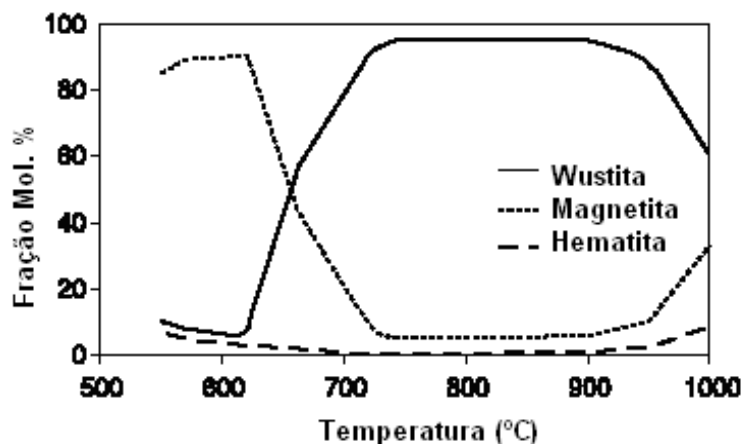


Figura 8- Fração molar percentual da wustita, magnetita e hematita em função da temperatura adaptada de Tominaga *et al*, 1982 apud Biroasca, 2003.

BIROSCA et al, 2004 determinou a microestrutura da camada de óxido formada no substrato (aço). A técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) foi utilizada para distinguir as diferentes fases presentes na carepa. As amostras foram oxidadas em fluxo de ar a temperaturas de 650, 750, 900, 1000 e 1100°C por 600, 1200, 1800 e 3600 s. A Figura 9 tem a imagem EBSD da carepa oxidada em fluxo de ar à temperatura de 750°C por 3600 s. O ferro é mostrado em vermelho, a wustita em verde e a magnetita em azul. A camada próxima do substrato é de magnetita, seguida de uma camada larga constituída principalmente de wustita, com áreas preenchidas de magnetita e ferro.

WEST et al, 2005 determinou a microestrutura das carepas de óxidos formadas no aço a altas temperaturas por difração de elétrons retroespalhados (EBSD). As amostras foram oxidadas ao ar a temperaturas entre 800 e 1000°C por 1800 s. Relata que a força da relação de orientação entre as camadas de magnetita e wustita é dependente da composição do aço e em particular do conteúdo de silício. Em aços com baixo teor de Si (0,01%), as carepas de óxidos formadas, consistem tipicamente de três fases: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (Fe_{1-x}O), arranjadas em ordem crescente de teor de oxigênio em torno da superfície. A estrutura da camada de óxido é complicada por causa da instabilidade da wustita, abaixo de 570°C, que resulta na decomposição para magnetita ou, sob condições de resfriamento muito lento, para magnetita e ferro eutectóide (0,8 % de C). Pelo fato de a magnetita possuir mais átomos de oxigênio do que a wustita, a precipitação somente pode ocorrer com a co-precipitação do ferro. A Figura 10 tem a micrografia da carepa formada no aço à temperatura de 800°C. O ferro mostrado em amarelo não está presente na carepa, a wustita é mostrada em verde, a magnetita em azul e a hematita em vermelho. A camada mais próxima ao substrato é de wustita, a magnetita precipita sobre a camada de wustita. A espessura da camada de magnetita formada é dependente da taxa de resfriamento e do nível de contato entre o substrato e a camada de óxido (carepa) durante o resfriamento. A quantidade de precipitação da magnetita sobre a camada de wustita aumenta substancialmente com o aumento da temperatura de oxidação na composição do aço estudado (WEST et al, 2005) .

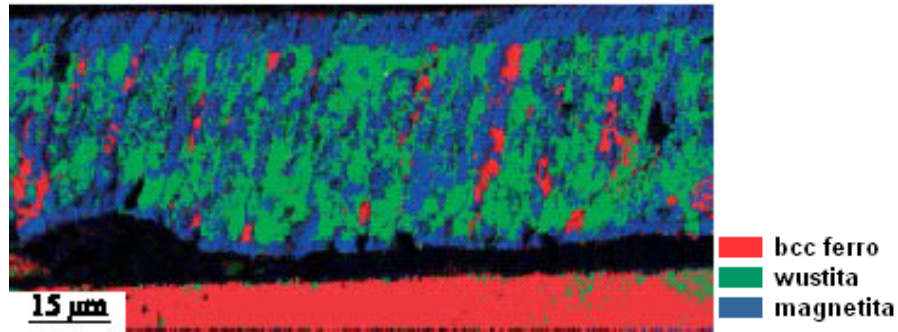


Figura 9- Mapa EBSD superposto ao mapa de fases da carepa crescida a 750 °C em fluxo de ar , adaptada de BIROSCA et al, 2004.

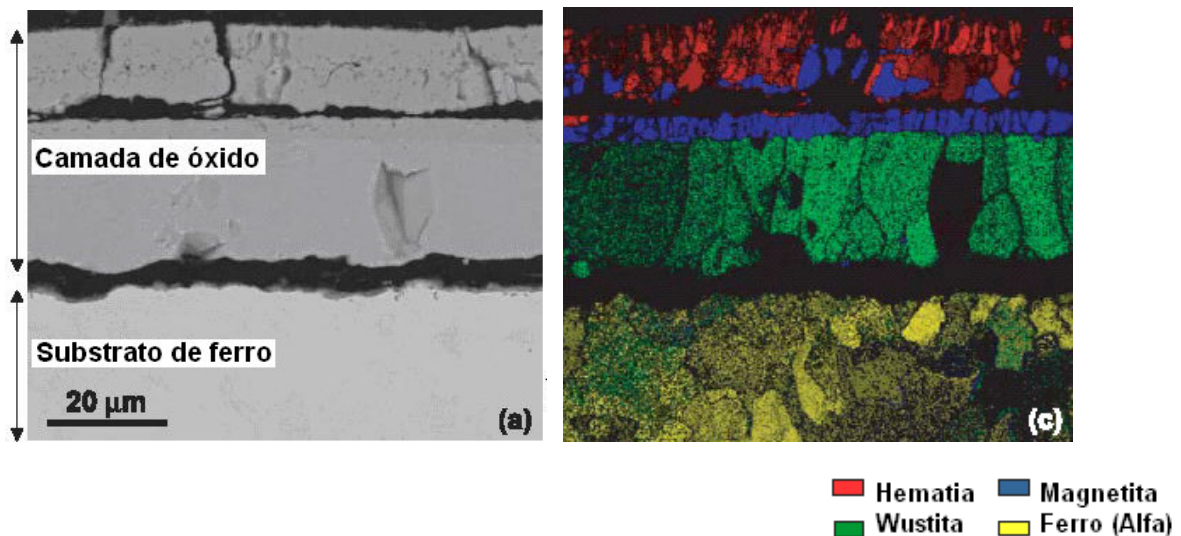


Figura 10. Micrografia (BSE) SEM da camada de óxido formada no aço à 800°C. (a) mapa derivado EBSD e (c) imagem quality map EBSD, adaptada de West et al, 2005.

1.2.6 NORMAS DE COLETA E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.

As normas brasileiras apresentadas para a coleta e caracterização ambiental de resíduos industriais, consistem principalmente em determinar as condições de amostragem e determinação das características químicas e físicas, visando a avaliação dos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública (ESTRELLA, 1996).

1.2.6.1 NBR 10004/2004-Classificação dos Resíduos Sólidos

Esta norma classifica os resíduos quanto a potencialidade de causarem riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Os resíduos são classificados em dois grupos:

- Resíduo Classe I - Perigosos

São aqueles que em função de suas propriedades químicas, físicas ou infecto-contagiosas apresentam periculosidade.

➤ Resíduo Classe II- Não Perigosos

Esta classe subdivide-se em:

Resíduos Classe II A-Inertes

Quaisquer resíduos que, quando amostrados segundo a norma 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 potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

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.

1.2.6.2 NBR 10005/2004- Lixiviação dos Resíduos

Esta norma especifica os procedimentos para os ensaios de lixiviação (processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator) de resíduos com vistas à sua classificação.

Para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%, pesar 100g de amostra que tenha passado em uma peneira de malha de 9,5 mm. A amostra é transferida para um frasco de lixiviação contendo uma quantidade de solução de extração na proporção de 20:1 com agitação de (30 ± 2) rpm durante $(18 \pm 2h)$ à temperatura de 25 °C. O filtrado obtido é denominado de extrato lixiviado.

1.2.6.3 NBR10006/2004-Solubilização de Resíduos Sólidos

Esta norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos das classes IIA-não inertes e IIB-inertes.

Para o procedimento, utilizar 250 g (base seca) do resíduo que tenha passado em uma peneira de malha de 9,5 mm, colocar em um frasco e adicionar 1000 mL de

água deionizada. O frasco é coberto e deixado em repouso por sete dias, em temperatura até 25°C. O filtrado obtido é denominado de extrato solubilizado.

1.2.6.4 NBR10007/2004-Amostragem de Resíduos Sólidos

Esta norma refere-se à coleta, preservação e estocagem dos resíduos. Especifica as condições a serem observadas antes e durante a coleta para que a amostra seja representativa. Define um plano de amostragem que deve incluir os pontos de amostragem, tipos de amostradores, número de amostras a coletar, seus volumes, número e tipo de frascos de coleta, métodos de preservação e tempo de estocagem.

Durante a execução deste trabalho observou-se a necessidade de se estudar ferramentas teóricas de amostragem não explicitadas na norma (Smith, 2001).

1.2.6.5 Normas SW-846 (Solid Waste)

As normas SW-846 foram criadas pela United States Environmental Protection Agency (US-EPA) e representam um conjunto de mais de 200 normas para avaliação de resíduos sólidos industriais e outros, tais como: resíduos sólidos urbanos, águas superficiais, salinas e subterrâneas e solos.

As normas SW-846 podem ser encontradas em um manual on-line que é dividido em dois volumes e treze capítulos. O volume um, é focado em atividades de laboratório, contém métodos analíticos para determinação de espécies minerais, orgânicas, analitos diversos e propriedades, inclusive para caracterizar periculosidade de resíduo. O volume dois, dá informações de aspectos estatísticos e não estatísticos de amostragem e informações sobre monitoramento de águas subteranêas, tratamento de solo e processo de incineração.

1.2.6.6 Teoria dos Erros de Amostragem de Pierre Gy

A teoria da amostragem é muito significativa para todas as ciências, para a tecnologia e para a indústria, onde a amostragem correta é a chave para um resultado representativo do todo.

Pierre Gy descreve sete erros de amostragem: 1) erro fundamental, 2) grupamento e segregação, 3) flutuação de heterogeneidade não periódica de longo

alcance, 4) flutuação de heterogeneidade periódica de longo alcance, 5) delimitação, 6) extração e 7) preparação. Abaixo estão as definições de cada erro.

- 1) Erro fundamental: É devido à constituição heterogênea do material, variação entre fragmentos individuais ou partículas (para sólidos) ou entre moléculas individuais (para líquidos e gases). A constituição heterogênea dos sólidos é influenciada pelo tamanho da partícula, densidade, composição química e outras propriedades físicas;
- 2) Erro de grupamento e segregação: É devido à distribuição heterogênea, que é a diferença de um grupo de partículas para outro ou de uma parte de um lote para o outro. Ex: A fração fina se separa da grossa em um frasco com sólido.
- 3) Erro de flutuação de heterogeneidade não periódica de longo alcance: É devido a variações não periódicas. Ex: variações lentas na composição da matéria prima.
- 4) Erro de flutuação de heterogeneidade periódica de longo alcance: É devido a variações não periódicas. Ex: O processo pode ser afetado por ciclos de temperatura (dia e noite). Matérias primas de biomassa podem ter variações sazonais.
- 5) Erro de delimitação: Ocorre quando as partes do lote (todo) não têm iguais probabilidades de serem amostradas;
- 6) Erro de extração: Ocorre quando a amostra adequada não pode ser obtida, devido ao uso do equipamento errado; Ex: amostrador inadequado.
- 7) Erro de preparação: Ocorre quando a amostra não é preservada corretamente ou quando há grande espaço de tempo entre a coleta e a análise (amostra pode sofrer mudanças durante o tempo). Ex: evaporação, alteração, perda de finos, oxidação de metais, carbonatação, absorção de água, atividade biológica (Smith, 2001).

CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 COLETA DOS MATERIAIS

Cada tipo de resíduo recebeu o procedimento mais adequado para sua coleta de acordo com a norma NBR 10007/2004. Adaptações nos procedimentos de coleta foram feitos em função das condições de armazenamento e geração dos resíduos. Cerca de 2 Kg de cada resíduo foi coletado e colocado em sacos plásticos (zip lock) que foram fechados e identificados com os respectivos códigos listados na Tabela 2. Para cada amostra coletada foi preenchida uma ficha de coleta (Apêndice 2), que tem informações como: nome do solicitante, nome do coletor, data e hora da coleta, local

da coleta, nome do gerador da amostra, origem da amostra, estado físico da amostra, descrição do local da coleta, instrumento e procedimento usado na coleta, código da amostra e observações.

Para os objetivos do presente trabalho a coleta de amostra visou incluir todas as fases minerais possíveis de estarem no resíduo, sem se preocupar com a representatividade quantitativa.

2.1.1 Coleta das Escórias de Aciaria (códigos A-ES-FO e A-ES-FP)

As escórias obtidas dos fornos a arco elétrico (A-ES-FO) e panela (A-ES-FP) (Fluxograma 1A), se encontravam a céu aberto em forma de leiras nas dependências do pátio da escória. As escórias permanecem nesta forma, por um período de 6 meses para propiciar a cura deste rejeito. As amostras foram retiradas em diferentes locais da leira, para permitir maior representatividade do material. O coletor utilizado foi um tubo de calha de PVC. O material coletado foi disposto sobre uma folha plástica de polietileno, evitando perda de finos e quarteado no local, para redução de volume e homogeneização do material.

2.1.2 Coleta do Pó de Aciaria (A-PA-PA e A-PA-PL)

Os pós de aciaria (Fluxograma 1A) encontravam-se em leiras de resíduos sobre uma lagoa de concreto (aterro classe I). Apresentavam-se sob duas formas, pastoso (A-PA-PA) no fundo da lagoa e pelletizado (A-PA-PL) na parte superior da lagoa. As amostras foram coletadas da mesma forma que as escórias.

2.1.3 Coleta das Carepas (A-CR-PE, A-CR-PL, A-CR-FL e A-CR-LC)

As carepas foram obtidas de quatro etapas do processo de aciaria. Carepa penereirada e comercializada (A-CR-PE), carepa prensada da laminação (A-CR-PL), carepa do forno da laminação (A-CR-FL) e carepa do lingotamento contínuo (A-CR-LC) (Fluxograma 1A). Encontravam-se a céu aberto em forma de leiras nas dependências do pátio da escória. As amostras foram coletadas da mesma forma que as escórias. O fluxograma do processo de geração das carepas CR-PE, CR-PL e CR-FL não é mostrado.

2.1.4 Coleta do Pó de Rebaixadeira (B-PR)

O pó de rebaixadeira (Fluxograma 1B) encontrava-se em uma caçamba que ficava dentro de um dos depósitos da fábrica. Na caçamba encontravam-se dois tipos de pós: pó de couro "bio leather" (sem adição de cromo) de cor bege e o pó de couro "wet blue" (com adição de cromo) de cor azulada. Cerca de 2 Kg da amostra do pó de couro "wet blue" foi coletada apenas da parte superior.

2.1.5 Coleta do Lodo de ETE (B-LE)

O lodo de ETE (Fluxograma 1B) foi coletado diretamente da boca de saída da centrífuga que recebe o lodo encharcado da estação de tratamento de efluentes. Cerca de 50 Kg foi coletado e quarteado no local até redução da massa total a aproximadamente 8 Kg.

2.1.6 Coleta do Lodo de anodização (C-LD).

O lodo de anodização (Fluxograma 1C) retirado do filtro prensa foi armazenado em uma caixa dentro da fábrica por um período de 2 dias para permitir sua coleta. Havia ferrugem na superfície de alguns blocos. A amostra foi retirada de vários pontos desta caixa evitando-se a ferrugem.

2.1.7 Coleta do *Dregs*, *Grits*, Cinza da caldeira e Lodo de cal (D-DG, D-GT, D-CC e D-LC).

O *Dregs* (D-DG) e a cinza da caldeira (D-CC) se encontravam a céu aberto em forma de leiras nas dependências do pátio da fábrica. O *Grits* (D-GT) e o lodo de cal (D-LC) foram coletados diretamente após suas gerações: tanque de caustificação e do lavador de lodo (Fluxogramas 1D e 1F).

2.2 Dificuldade encontrada na Coleta dos Resíduos

A coleta dos resíduos é uma etapa importante para a obtenção de resultados satisfatórios. Para que os resultados das análises sejam representativos é necessário coletar uma amostra de cerca de 2 Kg do material que represente as diversas toneladas do resíduo gerado (ativo) ou estocado (passivo). A regularidade geométrica e

temporal do armazenamento dos resíduos é uma das regras fundamentais para que se tenha uma coleta representativa.

A maior dificuldade encontrada no desenvolvimento do trabalho refere-se à coleta. Muitas empresas misturam os resíduos diferentes, minimizando a homogeneidade na composição. Isto dificulta a possibilidade de reaproveitamento posterior. Como exemplo cita-se o caso de uma empresa que gera um resíduo branco com aspecto muito homogêneo, mas que acaba sendo contaminado pela ferrugem existente em um filtro. É necessário que as empresas tratem seus resíduos separadamente e passem a vê-los como co-produtos, permitindo assim maior possibilidade de reaproveitamento do material.

2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste item serão descritos como as amostras foram preparadas e como foi feita a caracterização física e química. Cada amostra foi primeiramente seca em estufa a 70 °C por um período de 48h, britada e dividida com o RIFFLE SPLITTER até que a amostra inicial de aproximadamente 2 kg ficasse reduzida a cerca de 15g. Após esta redução, a amostra foi pulverizada com moinho de discos (tipo Herzog) até uma granulometria adequada para se fazer as medidas por Fluorescência de Raios X (método de análise elementar semi-quantitativo) e por Difração de Raios X de pó.

As amostras britadas foram observadas com uma lupa (Olimpus SZ-CTV) e fotografadas com câmera digital SONY (CCD/IRIS. A captura das imagens foi feita com o software Image-Pro Plus) (Figura 11). Dependendo da característica de cada resíduo, foram realizadas análises adicionais que auxiliaram na sua caracterização, tais como: análise térmica, fracionamento por densidade, determinação de cal livre, determinação do índice de refração, análise no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Também foi realizado para todas as amostras o ensaio de perda ao fogo. Cerca de 5 g de amostra in natura foi calcinada à 1000°C por um período de três horas. Do material calcinado foi determinado o valor da perda ao fogo e realizada a análise de difração de raios X de pó.

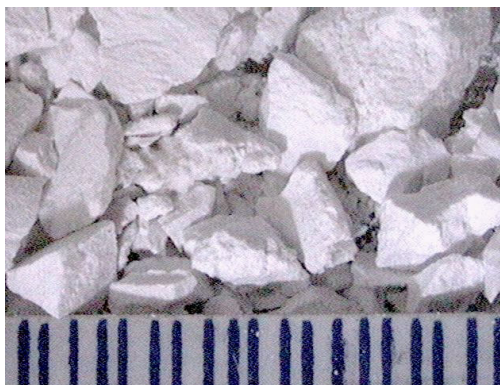
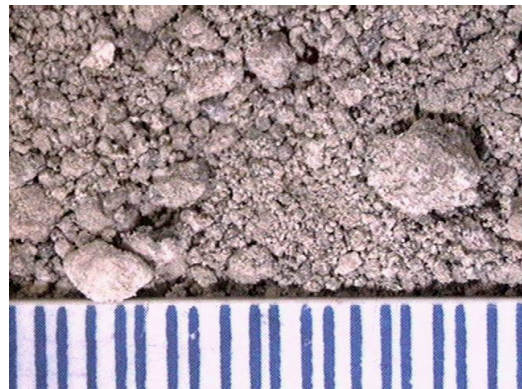
**A-ES-FP****A-CR-LC****A-PA-PL****B-PR****C-LD****D-GT**

Figura 11- Imagens dos resíduos secos após britagem: escória do forno panela (A-ES-FP), carepa do ligotamento contínuo (A-CR-LC), pó de aciaria pelletizado (A-PA-PL), pó de rebaxadeira (B-PR), lodo de anodização (C-LD) e *Grits* (D-GT). **Cada traço refere-se a 1mm.**

2.3.1 Determinação da composição química elementar por Fluorescência de Raios X.

Este método foi escolhido por ser uma técnica que permite determinar semi-quantitativamente vários elementos da tabela periódica para amostras sólidas (Apêndice 3). No preparo das amostras foi utilizado o método do pó prensado, onde 7g de amostra pulverizada foi misturada com 20% de cera orgânica e homogeneizada em cápsula de porcelana. A amostra homogeneizada foi levada ao empastilhador, nas condições de 40t/cm² por um tempo de 50s ascendente, 30s constante e 20s descendente.

A análise de fluorescência foi realizada em equipamento da PHILIPS, modelo PW 2400 do LAMIR-UFPR. Os resultados de análise elementar foram interpretados com o software semi-Q da PHILIPS e normalizados para 100%. Esta normalização leva em conta o resultado de uma análise de perda ao fogo, onde a amostra é aquecida a 1000°C por um período de três horas. O Apêndice 3 traz um comentário sobre a análise de Fluorescência de Raios X.

2.3.2 Determinação da composição mineralógica por Difração de Raios X de pó.

A técnica da difração de raios X de pó, permite determinar qualitativamente a presença de fases cristalinas pelas distâncias interplanares de suas estruturas. A presença de fases amorfas e vítreas pode ser identificada pelo aparecimento de halos no difratograma.

A difração de raios X de pó foi realizada no difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000 (radiação Cu $\kappa\alpha$, varredura de $2\theta/\theta$, 40KV e 30mA) do Depto de Química. Os difratogramas obtidos foram analisados com o software do Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS-ICDD, 2001) e por comparação com os difratogramas "teóricos" obtidos do site mincryst e por acesso a listagens de distâncias interplanares de minerais do site webmineral.

Os difratogramas foram obtidos de todas as amostras, in natura e calcinadas.

A atribuição das fases minerais presentes nos resíduos levou em conta os seguintes critérios:

I. A composição elementar do material deve ser coerente com a composição das fases;

II. Para se considerar que uma fase esteja presente na amostra as posições 2θ dos três picos de difração mais intensos de cada fase do difratograma padrão, devem estar presentes no difratograma analisado. Foi tolerada uma diferença de $\pm 0,05^\circ$ na posição 2θ dos picos de difração;

III. Em caso de solução sólida (substituição de cátions) foi tolerada, para cada pico, uma variação de 2θ coerente com as posições dos picos de difração respectivos dos membros extremos (Apêndice 4);

IV. As fases minerais presentes devem ser coerentes com as condições físico-químicas de formação e estocagem do material.

2.3.3 Determinação de Cal Livre

Este ensaio foi realizado para as amostras A-ES-FO e A-ES-FP para quantificar o teor de óxido de cálcio que está presente em fases solúveis em etileno glicol, tais como CaO e Ca(OH)₂. Para a determinação de óxido de cal livre utilizou-se como referência a norma NBR 7227/89. Esta norma especifica a determinação de cal livre por dissolução em etileno glicol e conseqüente titulação com HCl 0,1 mol/L, utilizando alaranjado de metila como indicador de pH. Deve-se levar em conta que este método não diferencia CaO de Ca(OH)₂ e não determina o cálcio presente em fases insolúveis, tais como silicatos e carbonatos de cálcio.

2.3.4 Fracionamento por Densidade

Este ensaio foi realizado para as amostras A-ES-FO e A-ES-FP com o objetivo de separar compostos de densidades diferentes, que permitissem comprovar a atribuição de algumas fases minerais. O fracionamento foi feito em bromofórmio, cuja densidade é 2,905. Em um funil, que foi adaptado para esta análise, foram adicionadas 4g da amostra e 50mL de bromofórmio. A amostra permaneceu em contato com o bromofórmio por três horas para a completa separação das fases. Após este período a amostra foi filtrada e lavada com etanol resultando em duas frações, a fração pesada com densidade superior à do bromofórmio e a fração leve que apresenta densidade

inferior ou semelhante à do bromofórmio. As frações pesada e leve foram secas em estufa a 70°C por 12h e submetidas a análise de difração de raios X de pó.

2.3.5 Determinação do Índice de Refração

O índice de refração é um parâmetro para determinação da acidez/basicidade de escórias. Escórias que apresentam valor de η inferior a 1,63 são ácidas e as que apresentam valor de η superior a 1,64 são básicas. Para a determinação do índice de refração, foi utilizado o método da linha de Becke, (NTC NM48).

O ensaio foi realizado no laboratório de microscopia da Votorantim-Cimentos. As amostras de escória foram britadas e passadas nas peneiras vibratórias de 325 e 400 mesh. Os finos retidos da peneira de 400 mesh foram passados novamente em outra peneira de 400 mesh em um peneirador All Pine (peneirador à vácuo com 2000 Pa por 5 min). O índice de refração foi determinado nos grãos finos retidos nesta peneira. Para a análise do índice de refração foram preparadas soluções de bromonaftaleno e álcool benzílico com valores de η de 1,62, 1,63 e 1,64. Três gotas de cada solução eram adicionadas à amostra já preparada em lâmina e levada ao microscópio Olympus Bx51 com sistema de polarização.

2.3.6 Análise de pH de resíduos

A análise de pH foi realizada nos resíduos A-PA-PA e A-PA-PL com o objetivo de verificar se o resíduo possui reação ácido ou básica. A análise foi feita de acordo com a norma SW método-9045D. Para isto, 20g da amostra do resíduo seco são colocadas em um béquer de 50 mL. Adiciona-se 20 mL de água destilada e agita-se por 5 min. Deixa-se a suspensão em repouso por 15 min e, em seguida, filtra-se para medir o pH da fase aquosa. O pHmetro utilizado foi Schott modelo Handylab 1.

2.3.7 Análise Térmica

A termogravimetria é uma técnica de análise em que a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e do tempo de ensaio, submetida a um programa controlado. Permite caracterizar quantitativamente eventos sofridos com

a alteração térmica na amostra, através das curvas termogravimétrica TG e termogravimétrica derivada (DTG).

As curvas de TG para as amostras A-PA-AT, A-PA-PL, A-CR-PE, A-CR-PL, A-CR-FL, A-CR-LC foram obtidas em um analisador térmico da marca NETZSCH, modelo TG 209, do laboratório LACMAT (LACTEC). O ensaio foi realizado em cadinho de platina com uma massa de amostra em torno de 30mg em atmosfera dinâmica de O₂ (15mL/min) e programação de aquecimento de 20 °C/min.

As curvas de TG para as amostras D-CC, D-DG, D-GT, D-LC foram obtidas em um analisador térmico da marca LECO, modelo TG 601, do laboratório químico da Votorantim Cimentos. O ensaio foi realizado em cadinho de porcelana com uma massa de amostra em torno de 1g em atmosfera dinâmica de N₂ (4L/min) e programação de aquecimento de 10°C/min, mantendo uma rampa a 100°C por 25 min e outra a 1000°C por 95 min.

Para a amostra C-LD foi realizada análise térmica-TG e térmica diferencial- DTA. O equipamento utilizado foi BP Engenharia, modelo RB 3000, do laboratório LAMIR-UFPR. Os ensaios TG e DTA, não são simultâneos e ocorrem em fornos diferentes. O ensaio foi realizado em cadinho de níquel com uma massa de amostra em torno de 10g (TG) e 1g (DTA) com programação de aquecimento de 12,7 °C/min sob ar estático, em ambos ensaios.

2.3.8 Análise no Infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada para todas as amostras in natura, com exceção B-PR e B-LE, com o objetivo de identificar os compostos presentes. Foi utilizado o equipamento FTIR modelo Bomem do Departamento de Química. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e os espectros foram coletados na resolução 4cm⁻¹ e 32 varreduras.

2.3.9 Análise Microestrutural e Química feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica MEV permite observar a microestrutura do material. A análise é realizada sobre a superfície do material, exigindo um preparo mais adequado para amostras em pó.

A amostra pulverizada e seca foi misturada com óxido de propileno (líquido) e com uma resina Poly Bed 812 (polímero com clorometil oxirano) contendo catalisador. O óxido de propileno promove a inclusão do material na resina. A amostra foi colocada em um cone plástico e deixada em estufa a 70°C por 72h para a cura da resina, deixada esfriar à temperatura ambiente. A ponta do cone foi polida com uma lixa água de carbo de silício (nº 1200) e a superfície lixada foi lavada com água destilada e seca. A superfície, assim preparada, foi observada ao microscópio eletrônico de varredura XL 30 PHILIPS, em baixo vácuo, probe EDAX (CDU LEAP) do LACTEC.

2.4 Modelo do resíduo

A Tabela 5 tem as análises realizadas nos resíduos selecionados. A análise elementar (FRX) e mineralógica (DRX) foi realizada em todos os resíduos. A DRX foi feita nas amostras in natura e calcinadas. A análise de infravermelho (FTIR) foi feita em treze amostras, exceto (B-PR e B-LE). A análise térmica (TG) foi realizada em onze amostras, na amostra C-LD também foi feita análise térmica diferencial (DTA) e a microscopia eletrônica (MEV-EDS) foi realizada em três amostras.

Tabela 5- Análises realizadas nos resíduos selecionados.

Código dos resíduos	FRX	DRX amostras		FTIR	TG/DTG	MEV
		in natura	calcinada			
A-ES-FO	X	X	X	X		X
A-ES-FP	X	X	X	X		X
A-PA-PA	X	X	X	X	X	
A-PA-PL	X	X	X	X	X	X
A-CR-LC	X	X	X	X	X	
A-CR-FL	X	X	X	X	X	
A-CR-PL	X	X	X	X	X	
A-CR-PE	X	X	X	X	X	
B-PR	X	X	X			
B-LE	X	X	X			
C-LD	X	X	X	X	X*	
D-DG	X	X	X	X	X	
D-LC	X	X	X	X	X	
D-GT	X	X	X	X	X	
D-CC	X	X	X	X	X	

* também foi realizado DTA não simultâneo.

De posse dos dados obtidos em cada análise realizada é criado um modelo para a composição química e estrutural de cada resíduo. A metodologia utilizada para estabelecer o modelo, levou em consideração: 1) as interpretações das análises realizadas; 2) as condições de geração do resíduo e 3) as condições de armazenagem do resíduo.

O diagrama abaixo ilustra a elaboração do modelo.

Diagrama representando esquematicamente a metodologia usada para se estabelecer um modelo para a composição de cada resíduo in natura.



CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados por grupos de resíduos. Resíduos da empresa A: escórias, pós de aciaria e carepas; Resíduos da Empresa B: lodo de ETE e pó de rebaixadeira, Resíduo da Empresa C: lodo de anodização e Resíduos da Empresa D: *dregs*, *grits*, lodo de cal e cinza da caldeira.

3.1 Caracterização das Escórias

Os métodos físico-químicos utilizados para a caracterização das escórias do forno a arco elétrico (A-ES-FO) e panela (A-ES-FP) foram: determinação de cal livre pelo método do etileno glicol, determinação do índice de refração pelo método da linha de Becke (NTC NM48), separação por densidade em bromofórmio e as análises de Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X de pó, Espectroscopia de Infravermelho e MEV.

3.1.1 Análises Química e Mineralógica (A-ES-FO)

A Figura 12 traz a micrografia da escória A-ES-FO, obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observa-se a diferença no tamanho (grãos maiores possuem cerca de 20 a 30 μ m), forma, cor e fases dos grãos. Alguns grãos apresentam mais de uma fase, isto é observado devido a heterogeneidade de cores em um mesmo grão.

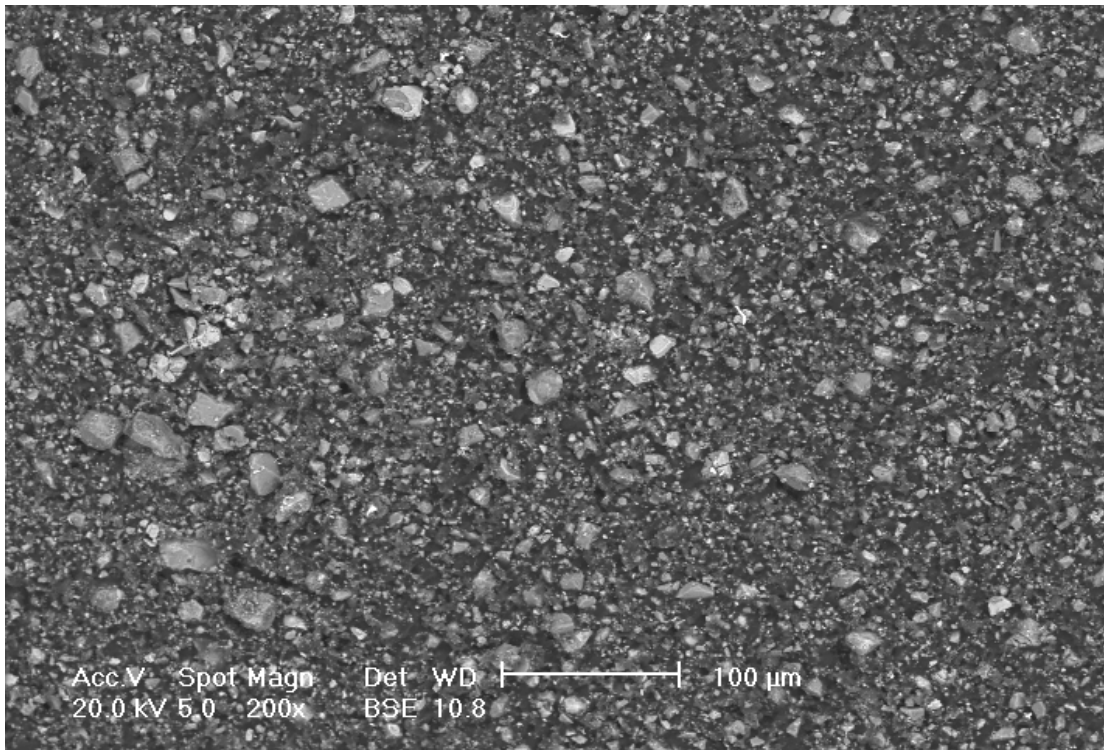


Figura 12 - Micrografia da amostra da escória do forno a arco elétrico (A-ES-FO).

Na Tabela 6, observa-se a análise química semi-quantitativa da escória A-ES-FO. Pode-se comparar os resultados obtidos com os valores relatados por MARKO, 2004, SHEN et al, 2004, VIDADAK et al, 2002 e GUOZHU et al, 2003.

Dentre os elementos eletropositivos destaca-se a presença majoritária de Fe, Ca e Si característicos deste tipo de escória. Outros elementos em quantidades menores são encontrados na amostra. O teor de ferro da amostra A-ES-FO é alto se comparado ao da maioria das escórias da Tabela 6. Os teores de cálcio, ferro, manganês, magnésio e alumínio presentes na escória FO estão coerentes com os teores relatados por Marko, já o teor de silício está próximo do teor relatado por Guozhu.

Pode-se perceber que a composição química das escórias sofre grandes variações, os principais fatores que influenciam são: o tipo e a quantidade de matéria-prima utilizada (sucata, ferro gusa, cal), as características do aço que se deseja obter, as condições operacionais do processo e a forma de resfriamento da escória.

A basicidade estimada pela relação $(CaO+Al_2O_3+MgO)/SiO_2$ (NBR 5735) da escória é 1,18. A basicidade é um dos fatores que influenciam na expansão deste material. Segundo MACHADO, 2000, escórias apresentam alta basicidade para valores entre 3 e 4.

Não foi detectada presença de cal livre (CaO) pelo método do etileno glicol para esta escória, indicando que, se houver óxido de cálcio e/ou hidróxido de cálcio na amostra, estes estão em quantidades abaixo do limite de detecção do método.

O índice de refração η da escória é superior a 1,64, sendo portanto básica. Como foi comentado na seção 2.3.5, o índice de refração é um parâmetro para determinação da acidez/basicidade de escórias. Escórias que apresentam valor de η inferior a 1,63 são ácidas e as que apresentam valor de η superior a 1,64 são básicas (NTC NM48).

O valor da perda ao fogo apresenta-se negativo -6,92, interpretado como ganho de massa da amostra devido à oxidação de ferro metálico e ou de Fe^{II} . Existe também a possibilidade de oxidação de sulfeto, como o teor de enxofre na amostra é baixo (0,07%, ver Tabela 6), a interpretação de oxidação de ferro e ou ferro II é mais coerente; uma verificação pode ser feita através do ensaio de determinação de anidrido sulfúrico (NRB 5745).

Tabela 6 - Composição química da escória (A-ES-FO) obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de escórias de outras siderúrgicas são mostradas para comparação.

Espécies químicas	A-ES-FO	Marko, 2004**	Shen et al, 2004	Vidak et al, 2002	Guozhu et al, 2003	Mostafa et al, 2001 **
O	36,72					
Ca	15,16	17,87-25,01	33,52	28,59 a 31,45	27,73	26,09 e 25,87
Fe total	22,51	20-30	1,56	0,54 a 4,04	1,8	0,31 e 1,31
Si	11,71	3,07-6,91	12,87	9,22 a 9,99	11,68	13,14 e 13,56
Mn	3,77	2-5	2,01	0,46 a 1,32	3,06	4,83 e 3,47
Mg	5,3	1,81-5,43	3,75	4,34 a 6,03	5,11	1,48 e 0,81
Al	2,42	1,59-5,29	1,22	1,8 a 2,86	2,73	5,56 e 5,72
Ti	0,64	-				0,43 e 0,28
Cr	0,82	-	3,22	0,75 a 10,95	4,61	
P	0,25	-				
Ba	0,29	-				4,76 e 5,94
Sr	0,06	-				
S	0,07	-				0,95 e 0,75 (S ²⁻)
K	n.d*	-				0,59 e 0,36
Zr	0,02	-				
Cu	0,03	-				
Zn	0,02	-				
Nb	0,01	-				
Na	n.d*	-				1,37 e 1,09
Zr	0,02					

*n.d= não detectado,

** Marko e Mostafa estudaram a variação da composição química da escória do forno de refino conversor a oxigênio (LD).

A Figura 13 traz o difratograma da escória, amostra in natura e calcinada. Foi feita a separação da escória com bromofórmio, mas a amostra não apresentou frações distintas.

Para a caracterização da escória foram pesquisados minerais característicos de rochas vulcânicas, devido à similaridade de formação das escórias e destas rochas. De acordo com petrologistas ígneos (VASCONCELOS, 2005), os minerais comumente encontrados em rochas vulcânicas pertencem ao grupo dos nesossilicatos como: tefroita (Mn_2SiO_4), fayalita (Fe_2SiO_4) e forsterita (Mg_2SiO_4), que cristalizam-se a temperaturas altas (de 900 °C a 1600 °C), e ao grupo dos piroxênios: enstatita ($MgSiO_3$), ferrosilita ($FeSiO_3$), diopsídio ($CaMgSi_2O_6$), hedenbergita ($CaFeSi_2O_6$), entre outros.

Os principais compostos cristalinos encontrados no DRX para a escória A-ES-FO foram: fayalita (Fe_2SiO_4), forsterita (Mg_2SiO_4), monticellita ($CaMgSiO_4$), tefroita ($(Mn,Ca)_2SiO_4$), espinélios (AB_2O_4) e wustita (FeO). Não foi encontrada a presença de ferro metálico no difratograma, supõe-se que o ferro metálico possa estar envolto por camadas espessas de óxidos ($>300\mu m$), que poderia impedir sua determinação (Birosca et al, 2004).

Não foram encontrados cal (CaO) e portlandita ($Ca(OH)_2$), coerente com o resultado negativo para cal livre determinado pelo método do etileno glicol. A presença de pequenas quantidades de calcita ($CaCO_3$) não pode ser descartada devido à sobreposição de picos de difração com os de outras fases dominantes.

Assumindo a atribuição de fases como correta, a maior parte do cálcio está combinada na forma de silicatos nos minerais de monticellita e tefroita. O magnésio encontra-se nos minerais monticellita e forsterita e pode estar também como espinélio no mineral de magnesiocromita ($MgCr_2O_4$). O manganês encontra-se na forma de nesossilicato no mineral tefroita.

No difratograma da amostra calcinada, os principais compostos atribuídos são: forsterita ($(Fe,Ca,Mg)_2SiO_4$), uvarovita ($(Ca,Mn)_3(Cr,Fe)_2(SiO_4)_3$), hematita (Fe_2O_3) e espinélio (AB_2O_4). Observa-se o desaparecimento e a formação de picos de difração, em relação aos da amostra in natura. Podemos concluir que houve uma reação entre os nesossilicatos, a wustita e possivelmente óxido de cálcio (proveniente da decomposição da calcita) resultando nos nesossilicatos forsterita e uvarovita com novas proporções de cátions. A hematita originou-se da oxidação de parte da wustita.

SHEN et al, 2004, também relata a composição mineralógica para a escória do forno EAF. Os compostos encontrados foram: espinélios, cromita (FeCr_2O_4) e magnetita (Fe_3O_4), silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), Bredegita ($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$), Merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), Akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Quartzo (SiO_2) e ferro ligas de níquel, cromo e cromo-níquel.

Segundo MACHADO, 2000, os compostos mineralógicos típicos de difração de escórias de conversores a oxigênio (conversor LD) são: silicato de cálcio β - C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), ferrita cálcica ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), bredegita ($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$), merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), periclásio (MgO), wustita (FeO), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e calcita (CaCO_3).

PIATAK et al, 2004, estudou a composição mineralógica das escórias de minas de Cu, Zn e Pb, os minerais encontrados foram divididos em quatro grupos: silicatos, incluindo minerais do grupo das olivinas (Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4), (Fe_2SiO_4 - CaFeSiO_4), piroxênio ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) e uma fase rara de quartzo (SiO_2), óxidos da série dos espinélios ($\text{Zn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}})(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ e hematita (Fe_2O_3), sulfetos vítreos (PbS), (Fe_{1-x}S), (Zn,FeS) e metais Pb, Cu, Ni e Sb.

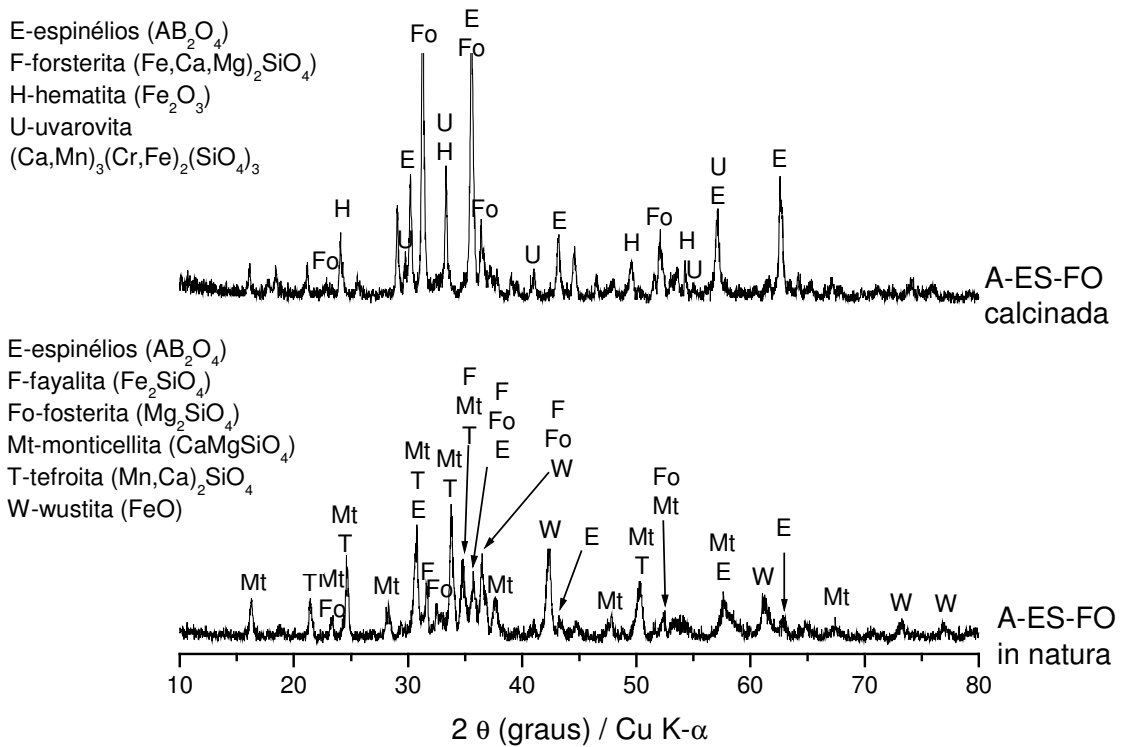


Figura 13-Difratograma da escória do forno a arco elétrico (A-ES-FO)

3.1.2 Análises Química e Mineralógica (A-ES-FP)

A Figura 14 traz a micrografia da escória A-ES-FP, obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observa-se a diferença no tamanho, forma e fases dos grãos. Alguns grãos apresentam mais de uma fase.

Na Tabela 7, observa-se a análise química semi-quantitativa para a escória FP. Pode-se comparar os resultados obtidos com os valores relatados por SHEN et al, 2003, CAIJUN SHI, 2002, MATTILA et al, 2002 e MANSO et al 2005. Dentre os elementos eletropositivos destacam-se teores mais elevados de Ca, Si e Fe para esta escória. O alto teor de cálcio é explicado pelo processo com que esta escória é gerada. O Forno Panela recebe ferro fundido do forno EAF, adição de ligas e adição de cal para formação da escória. Os teores de cálcio, ferro, manganês e fósforo da escória A-ES-FP estão mais próximos dos teores relatados por Shen, 2003, o teor de

silício está próximo do valor relatado por Caijun Shi, 2002 e o teor de magnésio aproxima-se do teor relatado por Mattila, 2002.

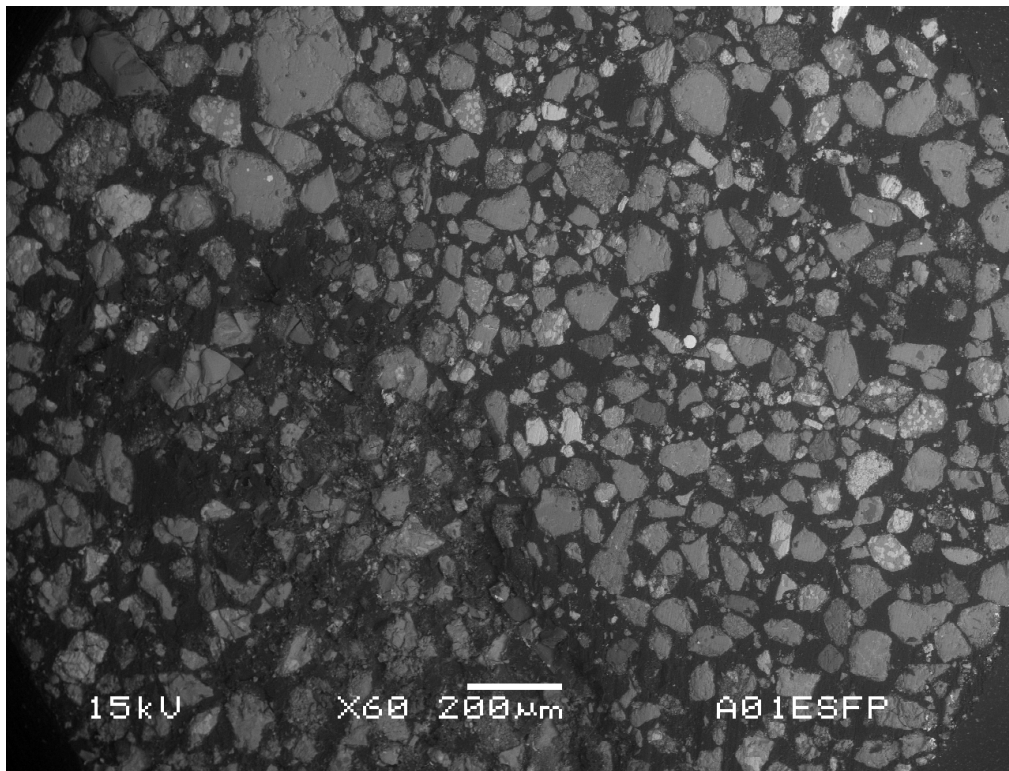


Figura 14 - Micrografia da escória A-ES-FP, incorporada em resina EPON.

Como foi comentado na seção 3.1.1, a composição química das escórias sofrem influência de diversos fatores, escórias geradas em fornos panela apresentam um fator de influência adicional aos das escórias geradas em fornos EAF. O forno panela recebe adição de ferro ligas, o tipo de ligas utilizadas no processo de refino irá influenciar na composição da escória.

A basicidade estimada pela relação $(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ (NBR 5735) da escória A-ES-FP é 2,6. O teor de cal livre (CaO) na escória é 0,78%, o que corresponde a cerca de 1,7% do teor de CaO presente na amostra. O índice de refração η é superior a 1,64, (NTC NM48) sendo portanto básica.

O valor da perda ao fogo apresenta-se negativo, -5,94%, interpretado como ganho de massa da amostra devido à oxidação de ferro metálico e ou de Fe^{II} . Como foi comentado na seção 3.1.1, esta interpretação leva em conta o teor mais alto de ferro

em relação ao teor de enxofre presente na amostra, portanto uma oxidação de sulfeto seria menos provável.

Tabela 7-Composição elementar da escória (A-ES-FP) obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de escórias de outras siderúrgicas são mostrados para comparação.

Espécies Químicas	A-ES-FP	SHEN, 2003	CAIJUN SHI, 2002	MATTILA et al 2002	MANSO et al 2005
O	34,02				
Fe _{total}	14,55	18 a 28	0,7 a 1,12	0,5	
Ca	33,58	21,45 a 28,6	39,95 a 40,74	44,6	41,45
Si	8,02	4,6 a 6,5	10,14 a 10,3	2,72	6,53
Mg	1,58	2,4 a 4,8	1,93 a 2,53	1,27	6,03
Mn	4,33	< 4,65	0,39 a 0,77	0,2	
Al	1,38	2,5 a 3,7	2,49 a 2,75		6,35
Cr	n.d*				
Ti	0,79		0,18	0,3	
Ba	0,22				
P	0,21	< 0,65			
S	0,58		0,68 a 0,92		0,4
Sr	0,24				
Cu	0,03				
Zn	0,26				
Zr	0,03		0,15 a 0,22		
Nb	0,01				
K	0,12				
Pb	0,04				
F	n.d*		3,0 a 4,4		

* n.d= não detectado

A Figura 15 tem o difratograma para a escória in natura, fração pesada e fração leve, após separação com bromofórmio e para a amostra calcinada.

As principais fases encontradas na escória do forno panela, in natura, foram: magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$), monticellita [$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$], merwinita [$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$], periclásio (MgO), wustita (FeO), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3) e quartzo (SiO_2). Os minerais, merwinita e monticellita pertencem ao grupo dos nesossilicatos. Apesar da análise da perda ao fogo, mostrar um ganho de massa de 5,94%, não foi identificado ferro metálico no difratograma, supõe-se que o ferro metálico possa estar envolto por camadas espessas de óxidos, que impedem a sua determinação no difratograma de raios X de pó (Birosca et al, 2004).

Assumindo correta a atribuição de fases, o magnésio está no mineral silicato merwinita e no mineral periclásio, que representa o pico mais intenso do difratograma (2θ 42,9°). Pode estar também em solução sólida no mineral monticellita. A maior

parte do cálcio está combinada nos minerais silicatos como merwinita e monticellita. Não foi encontrado óxido de cálcio, mais foi detectada a fase portlandita. A cal livre determinada pelo método do etileno glicol refere-se então ao cálcio da portlandita.

No difratograma da fração leve da escória, observa-se um pico intenso em $26,5^\circ$, atribuído ao mineral quartzo. Este resultado está de acordo com o fato de a densidade do quartzo (2,65) ser menor que a do bromofórmio (2,905). Pode-se confirmar a presença de quartzo no difratograma da amostra in natura. Tendo em vista que as condições físico-químicas de formação da escória não favorecem a presença de quartzo, é possível que o quartzo seja uma contaminação que ocorreu na amostra durante sua estocagem a céu aberto.

No difratograma da amostra calcinada, observa-se um leve deslocamento dos picos de difração para maiores valores de 2θ , em relação aos da amostra in natura. Não está presente a fase de quartzo, portlandita e calcita. Podemos concluir que houve uma reação entre os nesossilicatos, o quartzo e o óxido de cálcio (resultante da decomposição térmica da portlandita e da calcita), formando silicatos com uma nova proporção de cátions e distâncias interplanares menores. A wustita se converteu em maghemita. Tendo em vista a estabilidade termodinâmica acredita-se que, se for aumentado o tempo de calcinação, a maghemita deve ser convertida a hematita. O periclásio, se reagiu, não foi consumido completamente.

CAIJUN SHI, 2002, e MANSO et al, 2005, também relatam a composição mineralógica para a escória do forno panela. Para CAIJUN SHI, os compostos mineralógicos encontrados foram: silicato tricálcio C_3S , silicato dicálcio $\beta-C_2S$ e $\gamma-C_2S$, dolomita $CaMg(CO_3)_2$, CaF_2 e portlandita $Ca(OH)_2$, dentre outros. Para MANSO, os compostos encontrados foram: espinélio ($MgAl_2O_4$), piroxênio ($CaMgSi_2O_6$), bredegita (Ca_2SiO_4), olivina de cálcio (Ca_2SiO_4), anidrita ($CaSO_4$), periclásio (MgO), portlandita ($Ca(OH)_2$), entre outros.

Ambos autores atribuem as presenças de nesossilicatos e portlandita como principais fases. CAIJUN atribue também a presença de dolomita e MANSO atribue as presenças de espinélio e periclásio. Em resumo, as fases portlandita, periclásio e dolomita (a escória A-ES-FP apresenta calcita) e as classes de nesossilicato e espinélio são as mesmas encontradas na escória do presente estudo.

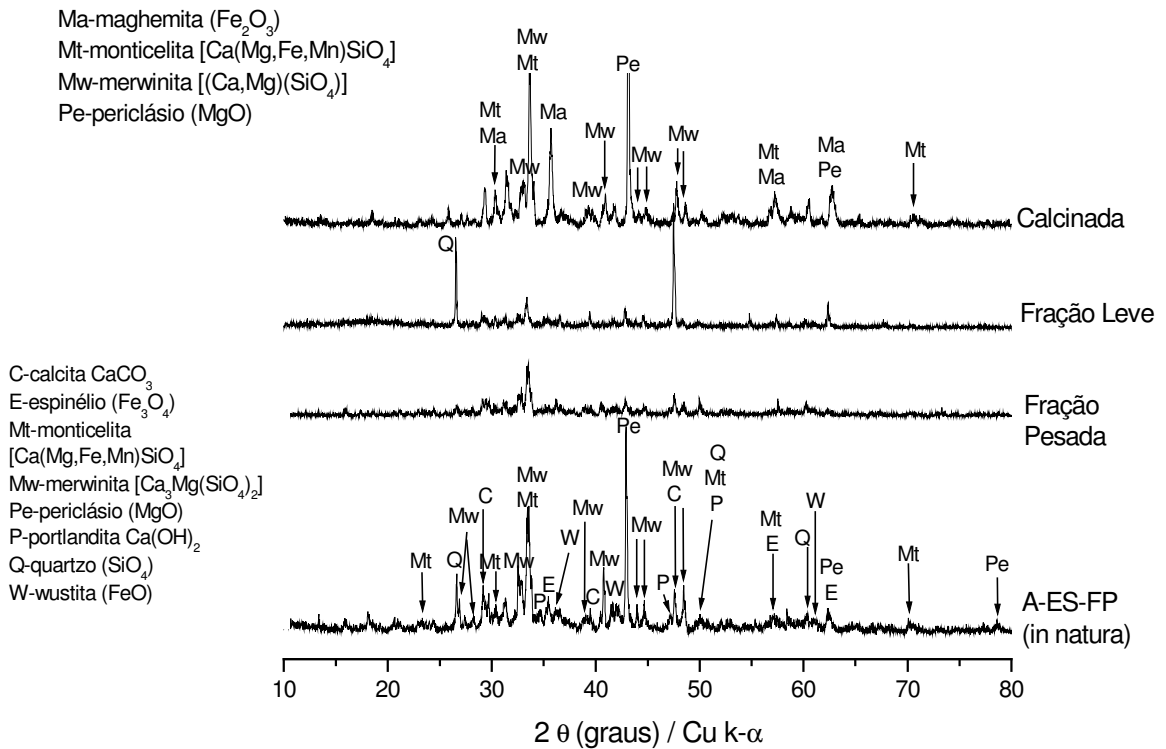


Figura 15- Difrátogramas da escória do forno panela (A-ES-FP)

3.1.3 Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A Figura 16 traz o espectro de infravermelho para as escórias in natura. Os espectros apresentaram grande semelhança. A escória A-ES-FP apresenta uma banda adicional pouco intensa em relação a escória A-ES-FO, próxima de 3600 cm^{-1} , característica de vibrações de O-H livre de pontes de hidrogênio, atribuída ao OH^- do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A banda próxima de 1400 cm^{-1} , em ambas amostras, é atribuída a vibrações de carbonato (CO_3^{2-}). As bandas em 963 e 880 cm^{-1} , são atribuídas a nesossilicatos (AB_2SiO_4) e as bandas em 580 , 514 e 417 cm^{-1} podem ser atribuídas tanto a nesossilicatos como a espinélios (AB_2O_4).

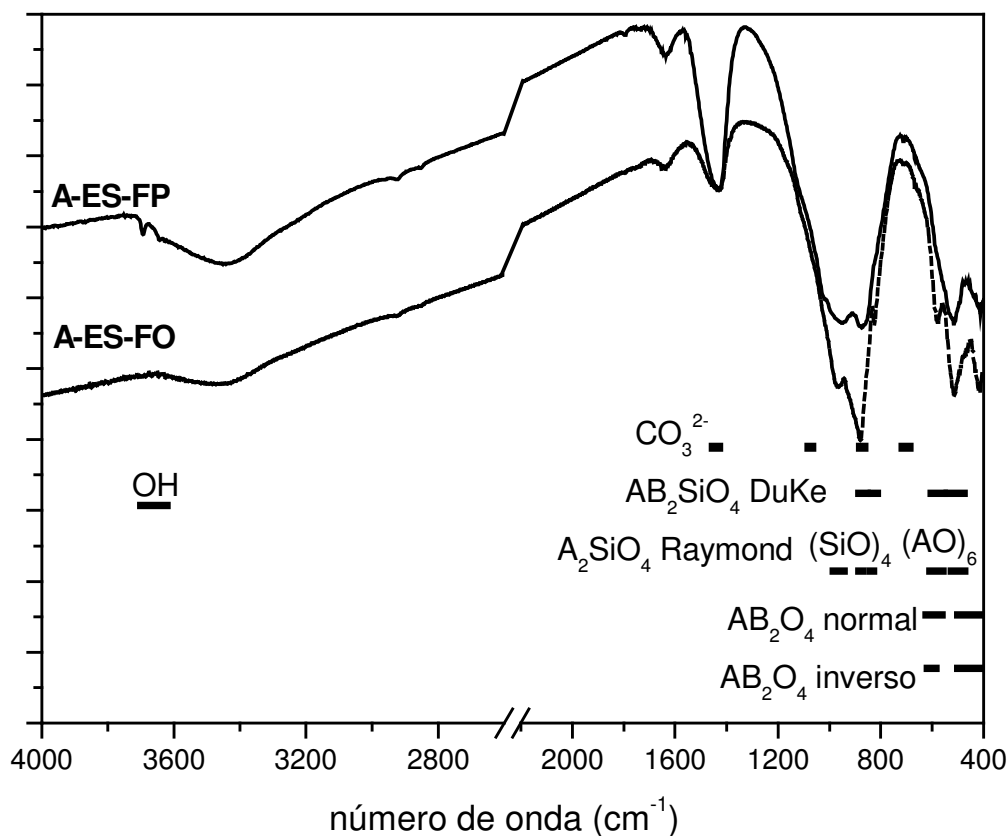


Figura 16-Espectros de infravermelho das escórias do forno a arco elétrico (A-ES-FO) e do forno panela (A-ES-FP), feitos em pastilha de KBr. Regiões do espectro de infravermelho para os compostos: nesossilicato- AB_2SiO_4 (Duke and Stephens, 1964 e Raymond,1980), espinélio AB_2O_4 (Allen and Paul, 1995) e CO_3^{2-} (Wilson, 1994).

3.2 Caracterização dos pós de aciaria (A-PA-PA e A-PA-PL)

Os métodos físico-químicos utilizados para a caracterização dos pós foram: determinação de pH, fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica TG/DTG e espectroscopia de infravermelho e MEV.

3.2.1 Análises Química e Mineralógica

A Figura 17 traz a micrografia do pó de aciaria pelletizado (A-PA-PL), obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observa-se a diferença no tamanho (grãos maiores possuem cerca de $30\mu m$), forma, cor e fases dos grãos. A cor mais

clara de alguns grãos são bem visíveis.

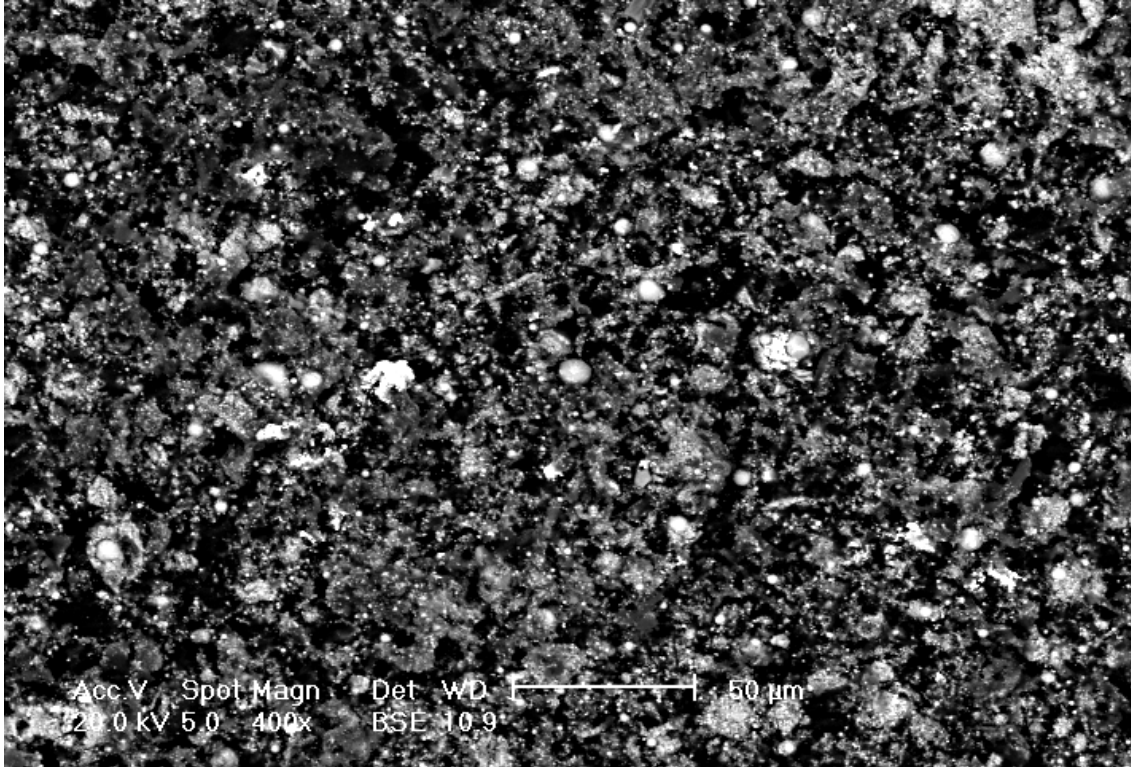


Figura 17 - Micrografia da amostra do pó pelotizado (A-PA-PL).

Na Tabela 8, temos a composição química para os pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL). Pode-se comparar os resultados obtidos com os valores relatados por SOFILIC et al, 2004, YAMADA AND HARA, 1998, SEKULA et al, 2001, e MANTOVANI et al, 2002. Observa-se, em ambas amostras, a presença majoritária dos metais Fe, Zn e Pb, de quantidades intermediárias de Mn, Ca e Si e quantidades menores de outros metais. O teor de Fe presente na amostra A-PA-PA está próximo aos teores de Fe relatados por SOFILIC, os teores de Zn encontrados em ambas amostras estão mais próximos do teor de Zn relatado por YAMADA e HARA, já a quantidade de Pb presente em ambas está próxima do teor de Pb relatado por SEKULA.

Os teores de Zn encontrados nos pós, devem-se principalmente à sucata de ferro galvanizada que é adicionada ao forno, enquanto que a presença de Pb é devida majoritariamente a pigmentos de chumbo de tintas presentes nas sucatas.

Comparando os teores elementares de ambas amostras com os teores relatados segundo autores (Tabela 8), pode-se perceber que a composição química

do pó sofre grandes variações. Os teores elementares dependem principalmente: do tipo de sucata processada (tipo de processo utilizado na galvanização da sucata), tipo de aço produzido (características do aço que se deseja obter) e das condições tecnológicas e operacionais realizadas durante o refino do aço. Ambos pós são básicos, com valores de pH de 8,5 para a amostra A-PA-PA e 7,85 para a amostra A-PA-PL. Os valores de perda ao fogo para ambas amostras apresentam-se positivos; de 5,35 para a amostra A-PA-PA e 5,29 para a amostra A-PA-PL.

Tabela 8 - Composição química dos pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL) obtida por Fluorescência de Raios X, pH e análise de perda ao fogo. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de pós de outras siderúrgicas são mostradas para comparação.

Elementos	A-PA-PA	A-PA-PL	Sofilic et al, 2004	Yamada e Hara, 1998	Sekula et al, 2001	Mantovani et al, 2002
Fe	40,48	37,3	41,08-48,58	25,0	30,0	49,1 e 29,8
Zn	24,20	29,13	3,75-8,10	27,7	12,0	3,54 e 27,1
Pb	4,70	4,14	0,94-2,07	3,2	4,0	0,51 e 2,55
Mn	2,46	1,99	5,0-5,96		1,5	3,17 e 2,38
Ca	1,97	1,77	3,61-4,95	2,2	6,0	8,4 e 0,9
Si	1,74	1,15	1,79-2,24	2,8	2,0	3,8 e 1,96
Cl	0,37	1,51				
Cu	0,35	0,36	0,22-0,3		1,0	
Al	0,31	0,11	0,21-0,28	2,1	0,5	0,84 e 0,05
Cr	0,31	n.d	0,19-0,33		0,02	0,59 e 0,43
P	0,28	0,27				
K	0,24	0,79	0,48-1,26.		1,5	1,08 e 1,98
Mg	0,21	0,24	2,0-2,83		0,8	1,18 e 1,03
Sn	0,21	0,24				
Ti	0,11	0,07				
Ba	0,10	n.d.				
Sr	0,08	0,06				
Ni	0,04	0,04			0,1	
S	n.d	0,43	0,54-1,2		0,3	0,22 e 0,36
I	0,01	0,21				
Cd	0,01	0,07	0,01-,027			
C	-	-	0,27-0,44	3,3		2,9 e 1,09
Na	n.d*	n.d	0,36-0,66	10,0		1,26 e 1,06
O	21,80	20,07				
pH	8,5	7,85				
perda ao fogo	5,35	5,29				

* n.d= não detectado

A Figura 18 tem os difratogramas para os pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e para o pó pelotizado (A-PA-PL), amostras in natura e calcinada. Os principais compostos encontrados para ambos os pós, na amostra in natura, foram espinélios indicados com a letra E. No pó A-PA-PA os espinélios podem estar presentes como uma solução sólida dos seguintes membros extremos: cromita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$), magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) e franklinita ($\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). No pó A-PA-PL o espinélio dominante é a magnetita possivelmente em solução sólida com um pouco de franklinita ($\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é a fase dominante. As posições dos picos de difração da magnetita e da maghemita são quase idênticos, a maior diferença é observada nos ângulos altos (menores valores de distância interplanar (d)). Tendo em vista que os picos de difração observados, em ângulos altos, estão mais próximos dos picos de difração da maghemita do que dos da magnetita, podemos supor que a fase dominante é de maghemita.

O pó A-PA-PA apresenta também zincita (ZnO) e minerais de chumbo e zinco intemperizados, como: hidrocerussita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) e laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$). Podem estarem presentes também na amostra argilominerais com picos de difração que sobrepõem-se à fases atribuídas com o elemento chumbo e com a zincita; a argila bentonita apresenta picos de difração característicos nas regiões de 26 a 30° e de 35 a 37°. A presença de minerais intemperizados neste pó, está coerente com as condições de sua armazenagem em aterro a céu aberto.

O pó A-PA-PL apresenta também zincita (ZnO) e laurionita ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$).

Nos difratogramas das amostras calcinadas para ambos os pós, os constituintes minerais encontrados foram a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a franklinita (ZnFe_2O_4). O pó A-PA-PL apresentou também a fase zincita (ZnO). A maghemita é a fase dominante na amostra calcinada por ser um produto de oxidação da magnetita.

SOFILIC et al, 2004 e SEKULA et al, 2001 também relatam a composição, os principais compostos mineralógicos identificados foram: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), wustita (FeO), Fe-metálico, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, zincita (ZnO), quartzo (SiO_2), $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ e $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}$. Para SEKULA, os compostos encontrados foram: zincita (ZnO) e franklinita (ZnFe_2O_4), podendo o manganês substituir o ferro na solução sólida ($\text{Zn,Mn,Fe}(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_4$), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO), PbO , MnO , quartzo (SiO_2), Al_2O_3 e Na_2O . Em resumo, ambos autores identificaram a

presença de espinélios como magnetita e franklinita e óxidos simples como zincita; as mesmas classes de compostos identificadas nos pós de aciaria do presente trabalho.

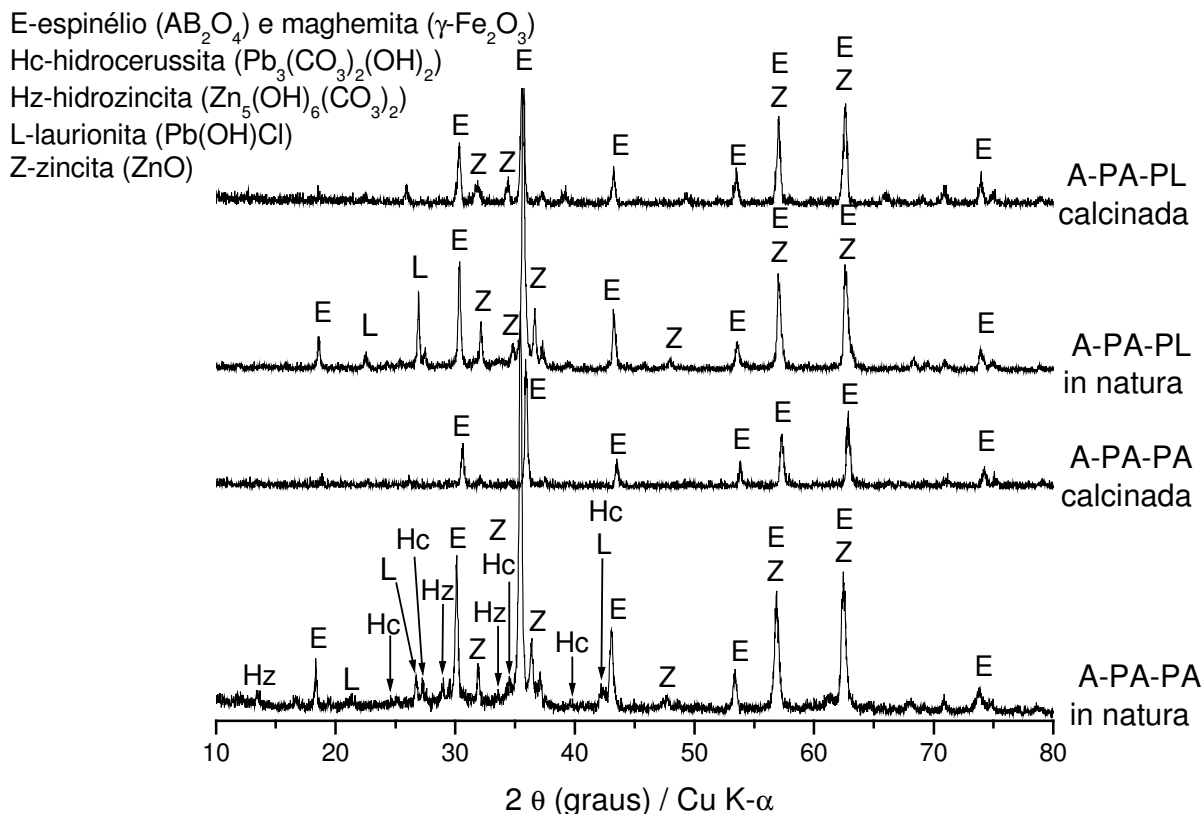


Figura 18-Difratogramas dos pós de aciaria: pastoso (A-PA-PA) in natura e calcinado e do pó pelotizado (A-PA-PL) in natura e calcinado.

3.2.2 Análise térmica TG/DTG

Nas Figuras 19 e 20, observam-se as curvas TG/DTG para o pó pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL), respectivamente. Ambas amostras perdem apenas cerca de 7 a 8% de massa, mas os processos que levam a estas perdas são bem distintos. As atribuições tentativas das principais variações de massa são mostradas na Tabela 9. Para atribuições mais robustas seria necessário TG/DTA ou TG/DSC simultâneo.

Na curva DTG para o pó A-PA-PA observa-se a ocorrência de cinco principais processos: 1) centrado em 58°C referente à perda de umidade, 2) centrado em 250°C referente às desidratações da hidrocerussita ($Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$) e hidrozinco

($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), 3) centrado em 475 °C atribuído à decomposição parcial do carbonato de chumbo na fase $2PbCO_3.PbO$ e a decomposição total do carbonato de zinco ($ZnCO_3$), 4) centrado em 590 °C atribuído à decomposição total do carbonato de chumbo na fase $PbCO_3.2PbO$ e 5) centrado em 745°C atribuído à volatilização do óxido de chumbo (PbO).

Na curva DTG para o pó A-PA-PL observa-se a ocorrência de cinco principais processos: 1) perda de umidade até temperatura próxima de 130 °C, 2) centrado em 189°C atribuído à desidratação da laurionita ($Pb(OH)Cl$), 3) um decaimento no intervalo de temperatura entre 290 e 425 °C atribuído à queima de matéria orgânica, 4) centrado em 512°C atribuído à volatilização do cloreto de chumbo na fase $PbCl_2.PbO$ e 5) centrado em 730°C atribuído à volatilização do óxido de chumbo (PbO).

As presenças de hidrocerussita e hidrozincita no pó A-PA-PA e laurionta no pó A-PA-PL podem ser confirmadas com a atribuição destas fases minerais nos difratogramas. A matéria orgânica presente no pó A-PA-PL (cinzas volantes) deve-se possivelmente à contaminações que a sucata leva ao forno EAF, tais como: tinta, tecido, couro e plásticos diversos que a sucata possui.

Na curva termogravimétrica do pó A-PA-PA, pode estar ocorrendo também um evento de desidroxilação de argilominerais. De acordo com Guggenheim and Groos, 2001, reações de desidroxilação de argilominerais ocorrem entre 400 a 600 °C em atmosfera de nitrogênio. Argilominerais neste pó, são contaminantes, que foram depositados no aterro para formação da camada de impermeabilização do solo.

Tabela 9- Eventos determinados na TG/DTG para os resíduos pó de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL).

Código dos resíduos	Eventos	*Intervalo de T.(°C)	**Tp. (°C)	Referências Temperatura(°C)	Perda de massa (%)
A-PA-PA	1) perda de umidade	20-130	58		1,2
	2) $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2(s) \rightarrow 2PbCO_3.PbO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6(s) \rightarrow 2ZnCO_{3(s)} + 3ZnO_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$	130-340	250	150-275 (FLEMMING et al,1984)	1,9
	3) $2PbCO_3.PbO_{(s)} \rightarrow PbCO_3.2PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$ $ZnCO_{3(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + CO_{2(g)}$	340-525	475	450 (FLEMMING et al,1984); 375-395 (GOTOR et al,1998)	1,3
	4) $PbCO_3.2PbO_{(s)} \rightarrow 3PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$	525-685	590	~500 (FLEMMING et al,1984)	1,91
	5) $3PbO_{(s)} \rightarrow 3PbO_{(g)}$	685-900	745	660-850 (REHIM, A.M.A.,1996)	0,9
	Total				
A-PA-PL	1) perda de umidade	20-130	20-130		0,50
	2) $2Pb(OH)Cl_{(s)} \rightarrow PbCl_2.PbO_{(s)} + H_2O_{(g)}$	130-290	189	217-247 (BALL,C.M. and CASSON, J.M.,1976).	1,03
	3) queima de matéria orgânica	290-425	290-425		0,45
	4) $PbCl_2.PbO_{(s)} \rightarrow PbCl_{2(g)} + PbO_{(s)}$	425-570	512	427	1,15
	5) $PbO_{(s)} \rightarrow PbO_{(g)}$	570-900	730	617-827 (POPOVI et al, 1997)	4,92
	Total				

* intervalos na temperatura usados para calcular a perda de massa.** temperatura no pico na curva DTG.

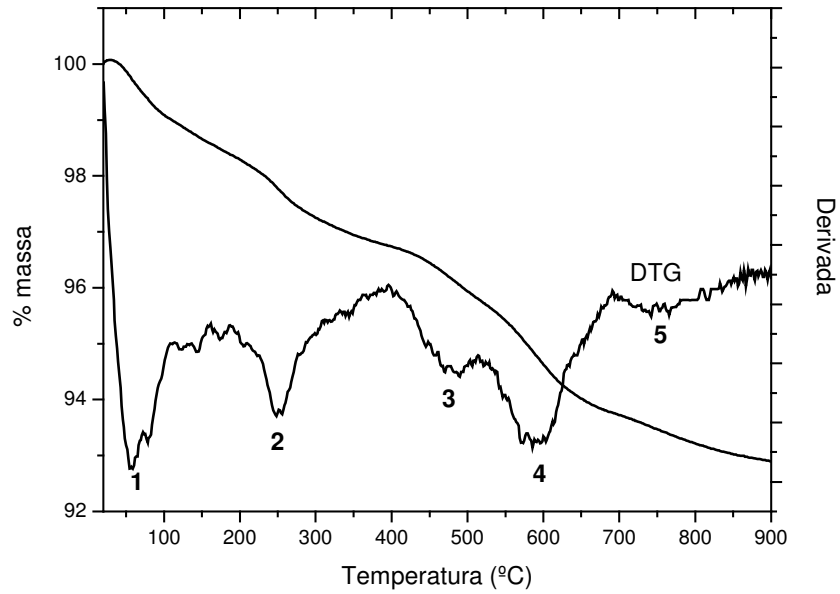


Figura 19- Curvas TG/DTG para o pó pastoso (A-PA-PA) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

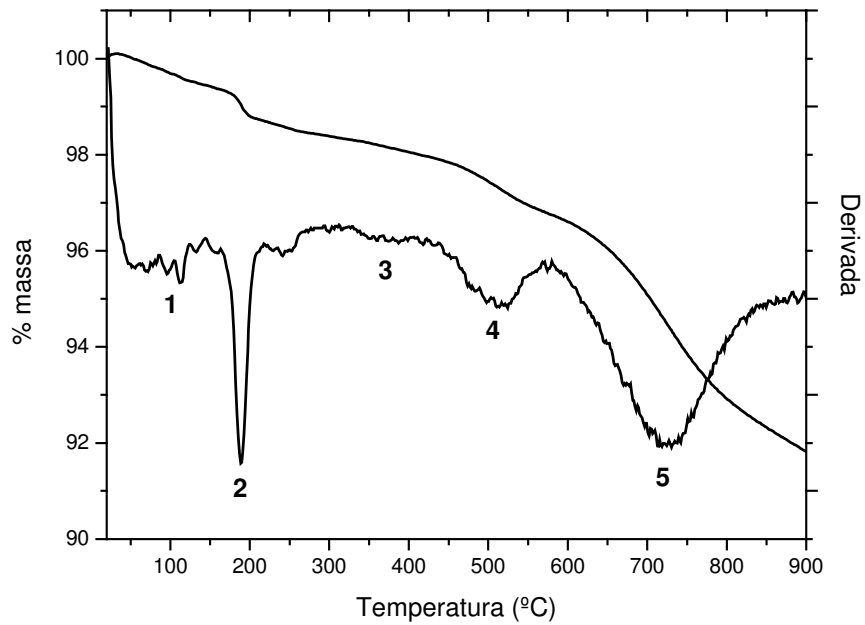


Figura 20- Curvas TG/DTG para o pó pelotizado (A-PA-PL) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.3 Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A Figura 21 traz os espectros de infravermelho para os pós pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL), amostras in natura. A amostra A-PA-PA apresenta bandas adicionais, pouco intensas, em relação a amostra A-PA-PL, em 3694 e 3620 cm^{-1} , características de vibrações de O-H livre de pontes de hidrogênio.

Em ambas amostras, são observadas bandas próximas a 2900 cm^{-1} atribuídas à vibrações de deformação axial de C-H alifático de matéria orgânica. As bandas próximas a 1440 cm^{-1} , são atribuídas à vibrações de carbonato (CO_3^{2-}). As bandas intensas na região de 1100 a 932 cm^{-1} são atribuídas à vibrações Si-O. As bandas em 574, 465 e 433 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de óxidos simples e espinélios (AB_2O_4). O pó A-PA-PL, também pode ter bandas relativas ao sulfato (SO_4^{2-}), 1100 e 617 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1970) que estariam superpostas às bandas de Si-O e espinélio.

As bandas de O-H⁻ e as bandas Si-O, encontradas nas regiões atribuídas, são características de argilominerais. Estas bandas e as bandas relativas ao carbonato, estão mais resolvidas no pó A-PA-PA, podemos supor que este pó apresenta maior evidência destes compostos do que o pó A-PA-PL.

3.3 Caracterização das carepas (A-CR-PE, A-CR-PL, A-CR-FL e A-CR-LC)

Os métodos físico-químicos utilizados para a caracterização das carepas foram: fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica TG/DTG e espectroscopia de infravermelho.

3.3.1 Análises Química e Mineralógica

Na Tabela 10, com dados de varredura química, observa-se a presença majoritária de Fe, em todas as amostras, quantidades pequenas de Mn, Si e Cu e quantidades ainda menores de outros metais. Os valores de perda ao fogo apresentaram-se negativos para todas as amostras. Isto é interpretado como um ganho de massa devido à oxidação de ferro metálico e ou de Fe^{II}.

A amostra A-CR-PL chegou a ter impressionantes 35,35 % de ganho de massa que correspondem a um teor de Fe metálico de cerca de 82,26% na amostra pulverizada assumindo a reação $2 \text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$. A Tabela 11 tem as possíveis

reações de oxidação de Fe, FeO e Fe₃O₄ que podem explicar o aumento de massa observado nas quatro carepas.

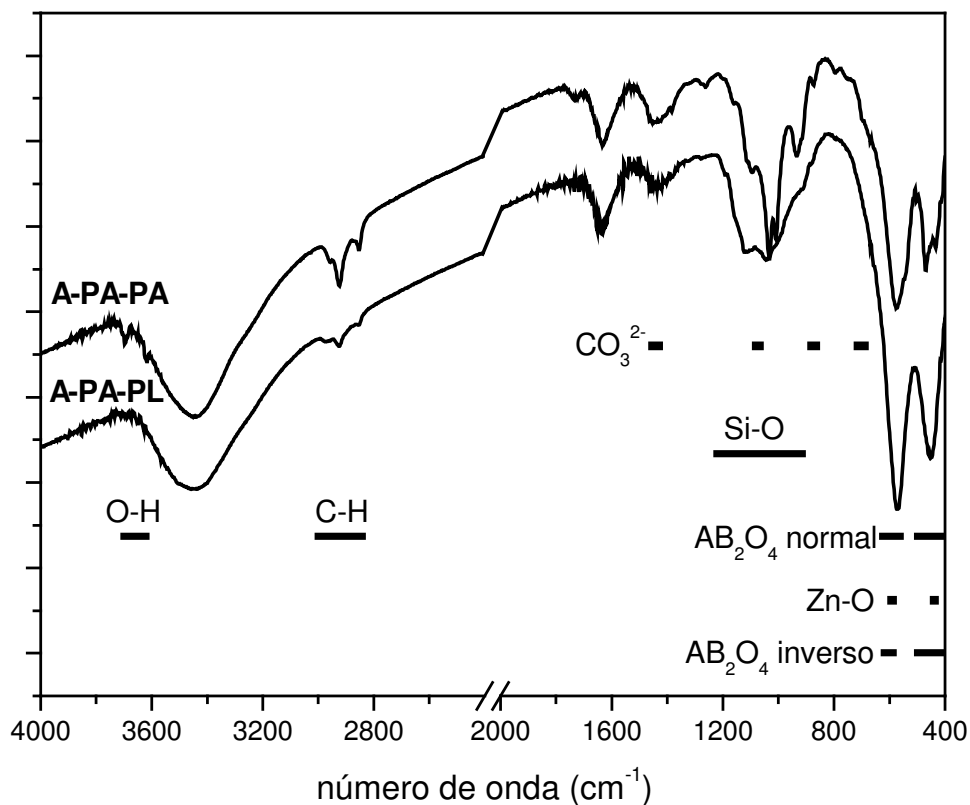


Figura 21- Espectros de infravermelho dos pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL), amostras in natura, preparadas em pastilha de KBr. Regiões do espectro de infravermelho para os compostos: C-H (SILVERSTEIN, 1979), AB₂O₄ (ALLEN AND PAUL, 1995), Zn-O (HOFMEISTER et al, 2003), OH⁻, CO₃²⁻ e Si-O (WILSON, 1994).

Tabela 10 - Composição química das carepas peneirada (A-CR-PE), prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC) obtida por Fluorescência de Raios X e análise de perda ao fogo. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa).

Elementos	Carepa (% em massa)			
	A-CR-PE	A-CR-PL	A-CR-FL	A-CR-LC
Fe	68,10	68,40	68,55	68,21
Si	0,47	0,18	0,17	0,22
Mn	0,71	0,62	0,62	0,85
Cu	0,15	0,24	0,19	0,13
Ca	0,10	0,10	0,06	0,12
Al	0,06	0,02	0,01	0,03
Cr	n.d	n.d	0,07	0,10
S	0,04	0,04	0,01	0,02
Mg	0,05	n.d	n.d	n.d
P	0,03	0,16	0,15	0,16
Ni	0,04	0,08	0,08	n.d
Cl	0,02	n.d	n.d	n.d
Mo	0,01	0,01	0,01	0,01
Zn	n.d*	0,06	n.d	n.d
Sn	n.d	n.d	n.d	0,02
Nb	n.d	n.d	n.d	0,01
O	30,22	30,10	30,07	30,12
perda ao fogo	-5,71	-35,35**	-6,95	-6,01

* n.d.= não detectado ** este valor foi reavaliado após a análise térmica (seção 3.3.2)

Tabela 11- Possíveis reações de oxidação de Fe, FeO e Fe₃O₄ com os respectivos ganhos de massa assumindo amostras com 100% de Fe, FeO e Fe₃O₄.

Reações	% de O ganho na oxidação
$\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$	28,64
$2 \text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	42,97
$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	38,2
$2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	11,13
$3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	7,42
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,79

A Figura 22 tem os difratogramas das carepas, amostras in natura. As carepas apresentam grande semelhança em suas mineralogias, os compostos encontrados foram: magnetita (Fe^{II}Fe^{III}₂O₄), maghemita (γ-Fe₂O₃), hematita (Fe₂O₃) e wustita (FeO), todos devidos à oxidação do ferro e ou Fe^{II}. Os picos de difração de maiores intensidades devem-se às fases de magnetita e maghemita. As posições dos picos de difração da magnetita e da maghemita são quase idênticos, a maior diferença é

observada nos ângulos altos. Tendo em vista que os picos de difração observados, em ângulos altos, estão mais próximos dos picos de difração da magnetita do que dos da maghemita, podemos supor que há mais magnetita que maghemita. Não foram encontrados picos de difração de ferro metálico. A composição mineralógica das carepas é altamente dependente da composição química do aço, da história térmica do material e das condições de oxidação do ambiente. Uma técnica que permite localizar o ferro metálico nas carepas é a difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) (BIROSCA et al, 2004 e West et al, 2005). A técnica mössbauer também permite identificar Fe^0 , Fe^{II} e Fe^{III} .

A Figura 23 tem os difratogramas para as carepas calcinadas. As carepas apresentaram grande semelhança em suas mineralogias, com picos de difração característicos da fase de hematita (Fe_2O_3), o óxido de ferro mais estável termodinamicamente nestas condições.

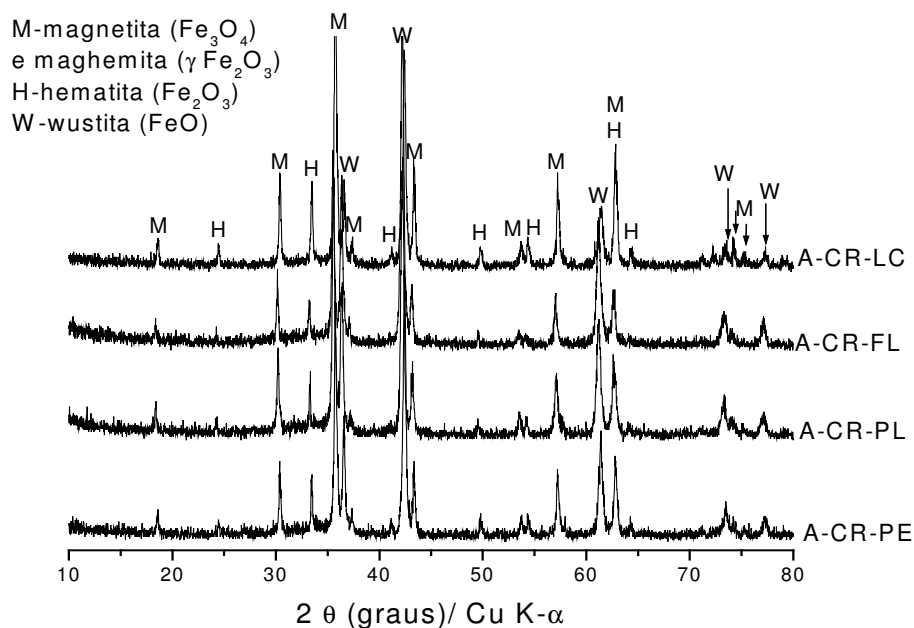


Figura 22- Difratogramas das carepas: peneirada (A-CR-PE), prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC), amostras in natura, após secagem a 70°C.

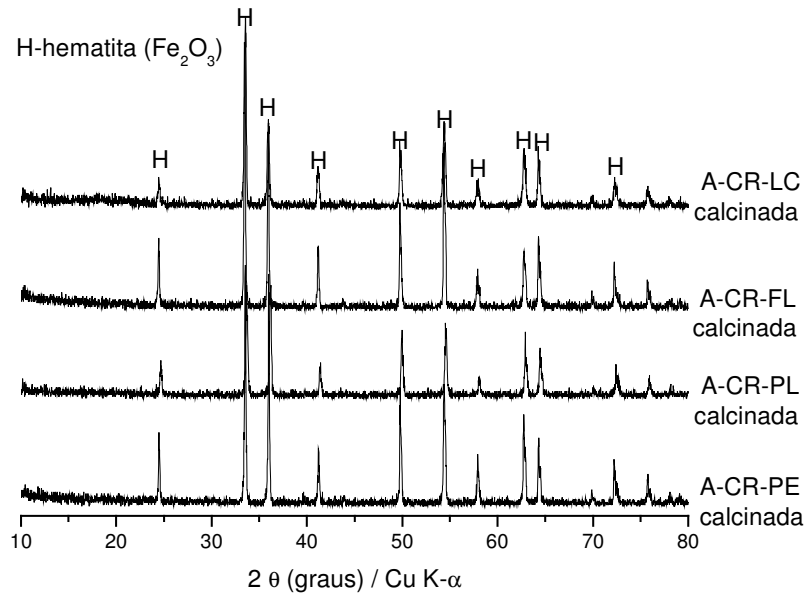


Figura 23- Difratogramas das carepas calcinadas: carepa peneirada (A-CR-PE), carepa prensada da laminação (A-CR-PL), carepa do forno da laminação (A-CR-FL) e carepa do lingotamento contínuo (A-CR-LC).

3.3.2 Análise térmica

Nas Figuras 24, 25, 26 e 27, observa-se as curvas TG/DTG para as carepas: prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL), peneirada (A-CR-PE) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC), respectivamente. As quatro carepas apresentam comportamento semelhante, com uma pequena perda de massa na temperatura próxima de 250°C, seguida por dois processos de ganho de massa. A carepa A-CR-LC, tem apenas um ganho de massa. As atribuições das variações de massa são mostradas na Tabela 12. A análise térmica foi realizada cinco meses após a análise de perda ao fogo, como as carepas são reativas e oxidam ao ar, apresentaram porcentagem de ganho de massa menor do que a observada no experimento de perda ao fogo.

Na curva DTG observa-se a ocorrência de três processos: 1) centrado em torno de 250°C referente à perda de água adsorvida, absorvida ou de constituição de hidróxidos amorfos de ferro, 2) centrado em torno de 350°C com ganho de massa de cerca de 0,2% decorrente da oxidação do óxido de ferro II (da wustita) a ferro II e III (da magnetita) e 3) ganho de massa de cerca de 3,5% no intervalo de temperatura de

342 a 890°C que deve-se à oxidação do ferro II (da magnetita) a ferro III (da hematita).

A carepa A-CR-LC também tem FeO, mas que por estar em pequena quantidade (ver DRX), o pico 2 fica menos evidente (Figura 27).

A carepa A-CR-PL apresentou ganho de massa total de 4,57%; diferente do ganho de 35,35% observado no experimento de perda ao fogo. Podemos concluir que houve falha experimental na determinação da perda ao fogo para esta amostra.

Tabela 12-Eventos determinados na TG/DTG para as carepas: prensada da laminação (A-CR-PL), forno da laminação (A-CR-FL), peneirada (A-CR-PE) e do lingotamento contínuo (A-CR-LC).

Código dos resíduos	Eventos	*Intervalo de T.(°C)	**Tp (°C)	Perda de massa (%)
A-CR-PL	1) perda de água***	100-290	250	0,5
	2) FeO _(s) → Fe ₃ O _{4(s)}	290-420	360	-1,1
	3) Fe ₃ O _{4(s)} → Fe ₂ O _{3(s)}	420-890	550	-3,47
	Total			-4,57
A-CR-FL	1) perda de água***	100-290	251	0,14
	2) FeO _(s) → Fe ₃ O _{4(s)}	290-410	350	- 0,2
	3) Fe ₃ O _{4(s)} → Fe ₂ O _{3(s)}	410-890	410 a 890	-3,69
	Total			-3,89
A-CR-PE	1) perda de água***	100-330	250	0,35
	2) FeO _(s) → Fe ₃ O _{4(s)}	330-430	380	-0,22
	3) Fe ₃ O _{4(s)} → Fe ₂ O _{3(s)}	430-890	430 a 890	-2,99
	Total			-3,21
A-CR-LC	1) perda de água***	100-430	256	0,38
	3) Fe ₃ O _{4(s)} → Fe ₂ O _{3(s)}	430-890	430 a 890	-2,3
	Total			-2,3

* intervalo de temperatura usado para calcular a perda de massa.

** valor da temperatura de pico na curva DTG. ***água adsorvida, absorvida ou de constituição de hidróxidos amorfos de ferro.

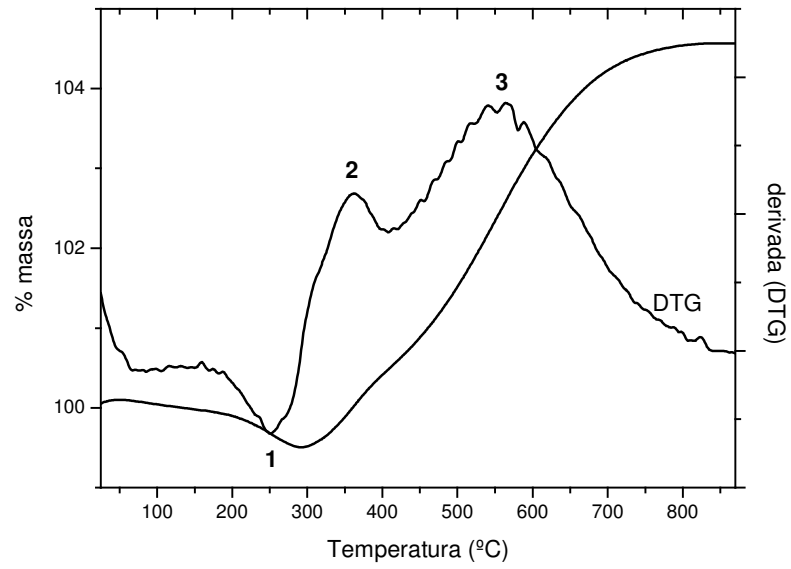


Figura 24- Curvas TG/DTG da carepa prensada da laminação (A-CR-PL) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

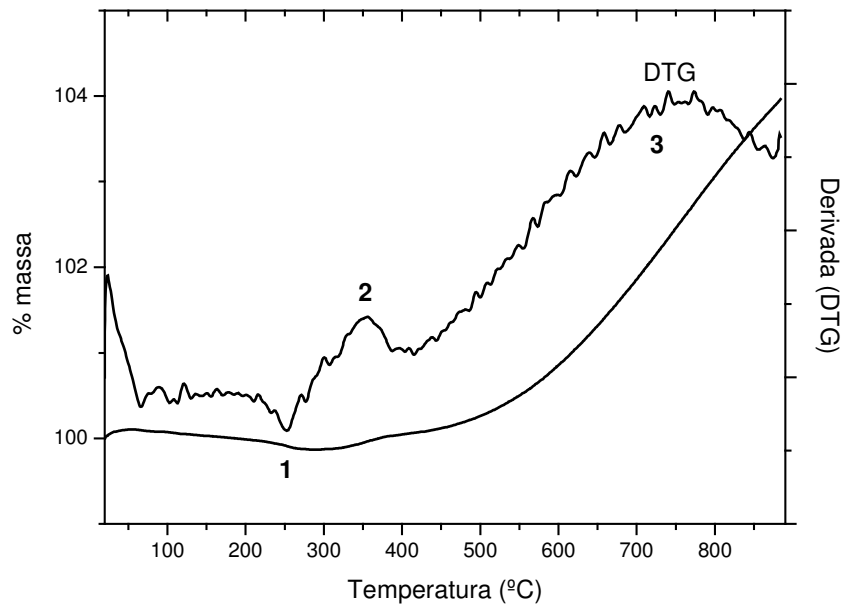


Figura 25- Curvas TG/DTG da carepa do forno da laminação (A-CR-FL) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

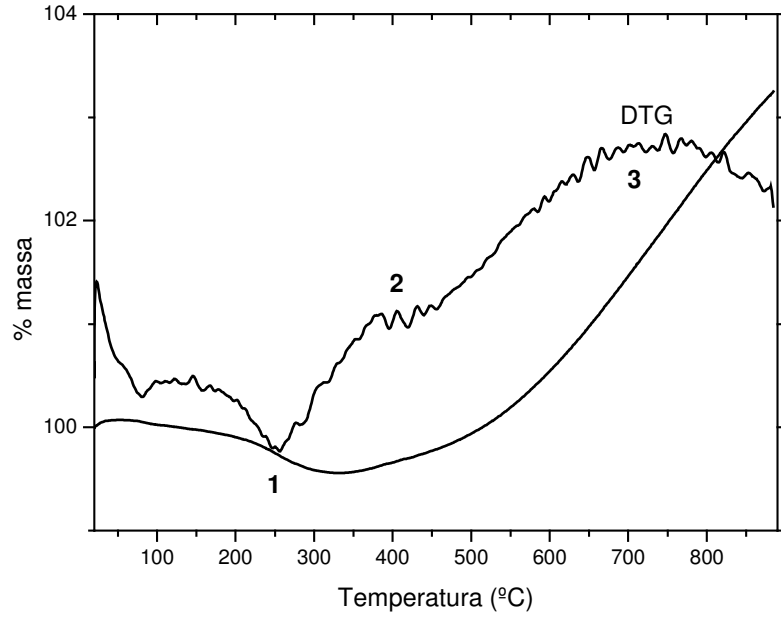


Figura 26- Curvas TG/DTG da carepa peneirada (A-CR-PE) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$.

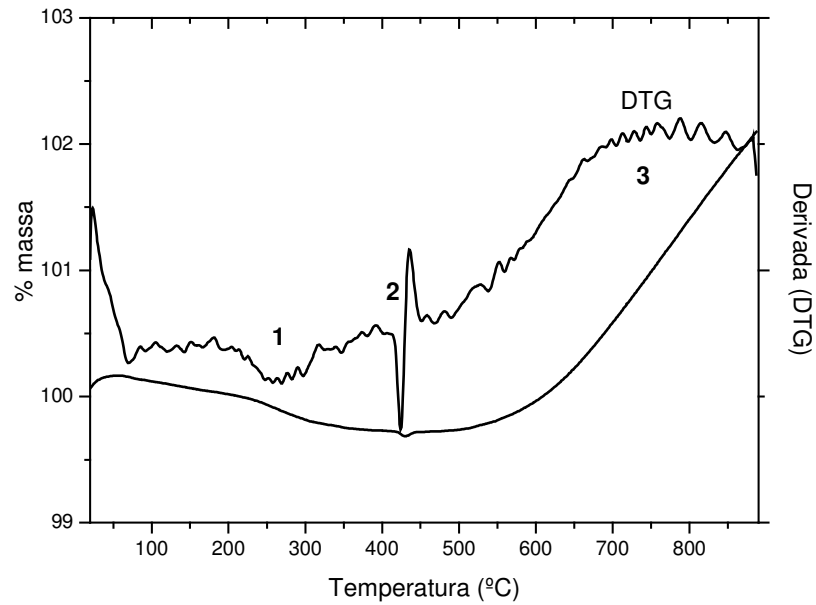


Figura 27- Curvas TG/DTG da carepa do lingotamento contínuo (A-CR-LC) sob atmosfera dinâmica de O_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$.

3.3.3 Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Na Figura 28, podem ser vistos os espectros de infravermelho das carepas, amostras in natura. Os espectros apresentam grande semelhança. As duas bandas próximas de 2900 cm^{-1} devem-se a vibrações de deformação axial de C-H de matéria orgânica. As bandas em 667 , 560 e 464 cm^{-1} são características de vibrações de óxidos de ferro. As carepas apresentam também bandas pouco intensas próximas de 1160 e 1060 cm^{-1} atribuídas às vibrações de Si-O.

SILVERSTEIN, 1979 atribui bandas de deformação axial de C-H de matéria orgânica para alcanos na região de 3000 a 2840 cm^{-1} . A hematita (Fe_2O_3) sintética apresenta três principais bandas de absorção, 562 , 480 e 352 cm^{-1} , na maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), as principais bandas de absorção ocorrem em 692 , 636 , 562 , 476 e 445 cm^{-1} , WILSON, 1994. ALLEN AND PAUL atribui duas bandas de absorção para a magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$): ν_1 em 585 cm^{-1} atribuída a vibração ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$) no sítio octaédrico e ν_2 em 400 cm^{-1} atribuída a vibrações ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$) nos sítios octaédricos e tetraédricos. WILSON, 1994 atribui bandas em 1168 e 1085 cm^{-1} para o SiO_2 .

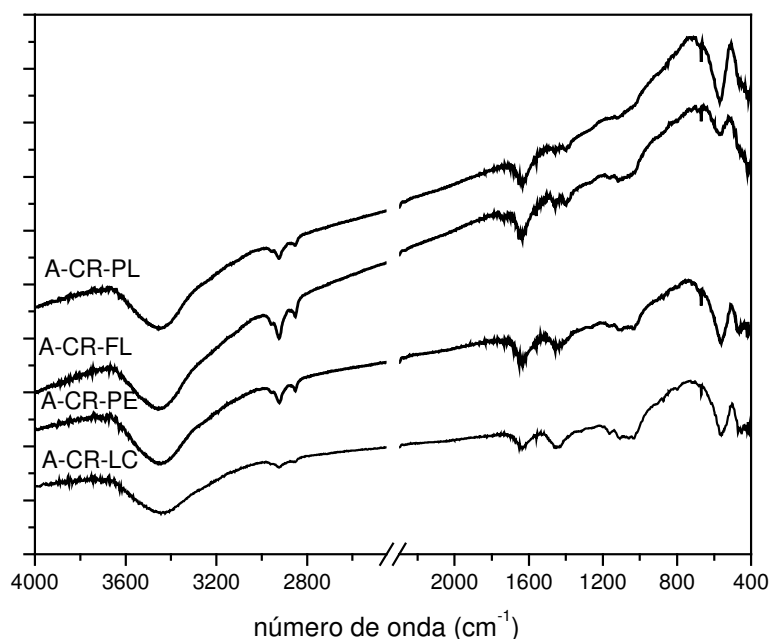


Figura 28- Espectros de infravermelho das carepas do ligotamento contínuo (A-CR-LC), peneirada (A-CR-PE), forno da laminação (A-CR-FL) e prensada da laminação (A-CR-PL), amostras in natura, preparadas em pastilha de KBr.

3.4 Caracterização do lodo de ETE (B-LE) e do Pó de Rebaixadeira (B-PR)

Estes resíduos são constituídos predominantemente por matéria orgânica que foi removida por calcinação. A fração mineral resultante da calcinação foi analisada por fluorescência de raios X e difração de raios X. Os resíduos in natura foram analisados por difração de raios X.

3.4.1 Análises Química e Mineralógica

Foi feita a análise química para o lodo de ETE e para o pó de rebaixadeira após secagem a 70°C e observou-se que os teores dos elementos metálicos para ambas amostras estavam muito baixos. O lodo apresentou valor de perda ao fogo de 88,55% e o pó de 94,94%, demonstrando que a maior parte da amostra refere-se a matéria orgânica. Devido a isto decidiu-se por interpretar a varredura química para os materiais calcinados. Na Tabela 13, observa-se a análise química semi-quantitativa do lodo de ETE e do pó de rebaixadeira, obtidos após calcinação.

Pode-se observar quantidades maiores de alumínio e cromo, quantidades intermediárias de titânio, silício e sódio e valores menores de outros elementos, para o lodo calcinado. As quantidades de alumínio, cromo e sódio são devidas ao uso de sais destes elementos nos setores de curtimento e recurtimento do couro (Apêndice 1). Ocorre também a adição de sais de Al^{III} na estação de tratamento (Fluxograma 1B). O titânio provém do TiO₂ de pastas pigmentadas que são usadas para tingimento do couro. O valor de perda ao fogo de 88,55% inclui perda de matéria orgânica. A quantidade estimada de cromo, presente no lodo seco, é de 1,49%.

O pó de rebaixadeira calcinado apresentou teor de cromo elevado e quantidades menores de outros elementos. A grande quantidade de cromo é esperada, devido ao pó ter sido gerado do couro curtido ao cromo (couro "wet blue"). O valor de perda ao fogo de 94,94% inclui perda de matéria orgânica do material seco. A quantidade estimada de cromo presente no pó de rebaixadeira seco é de 3,28%.

As Figuras 29 e 30 mostram os difratogramas do lodo de ETE, in natura e calcinado, respectivamente. A amostra in natura (Figura 29) apresentou um grande halo amorfo na região de 2θ entre 10 e 25° e três picos de difração mais intensos nas

posições de 27,7, 36,27 e 54,44°. Até o momento não foi possível identificar as fases mineralógicas responsáveis por estas difrações.

Na amostra calcinada (Figura 30), foram identificadas as seguintes fases minerais: anidrita (CaSO_4), cal (CaO), noselita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$)(SO_4), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de alumínio e cromo ($\text{Al,Cr}_2\text{O}_3$), rutilo (TiO_2) e zincita (ZnO). Assumindo como correta a atribuição das fases, o alumínio foi identificado no mineral silicato noselita e nos óxidos Al_2O_3 e ($\text{Al,Cr}_2\text{O}_3$). O titânio está no mineral rutilo. O cálcio está presente nos minerais anidrita e óxido de cálcio.

Tabela 13 - Composição química do Lodo de ETE (B-LE) e do pó de rebaixadeira (B-PR), amostras calcinadas, obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa).

Espécies químicas	B-LE	B-PR
O	37,33	32,21
Al	18,08	
Cr	13,02	64,88
Si	8,53	
Ti	7,61	
Na	5,68	
Fe	3,60	0,57
Ca	2,22	0,92
K	1,70	0,22
S	0,83	0,62
Mg	0,69	0,11
Zn	0,44	
Sr	0,27	
P	n.d*	0,42

* n.d= não detectado

As Figuras 31 e 32 mostram os difratogramas do pó de rebaixadeira in natura e calcinado. A amostra in natura (Figura 31) apresentou um halo amorfo na posição de 2θ entre 10 e 30°, e outros três picos de difração mais intensos nas posições de 44,0, 64,4, e 77,6°. Não foi possível identificar a fase ou fases responsáveis por estes picos de difração, supõe-se ser um novo mineral com cromo que tenha formado na superfície do couro (ver Figura 1). A amostra calcinada (Figura 32) apresentou como fase mineralógica dominante eskolaita (Cr_2O_3), óxido de cromo III, também apresentou magnetita (Fe_3O_4).

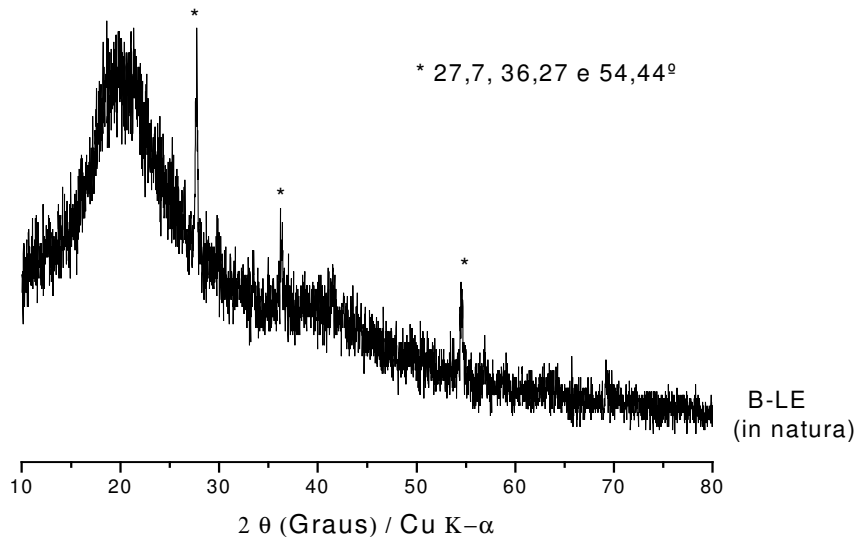


Figura 29-Difratograma do lodo de ETE (B-LE), amostra in natura.

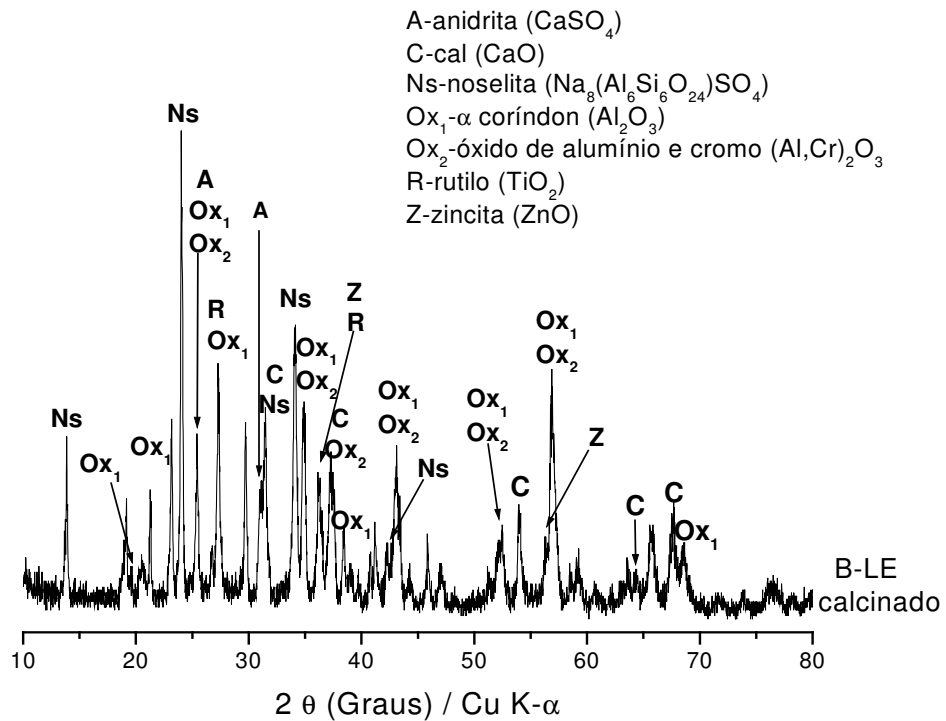


Figura 30-Difratograma do lodo de ETE (B-LE), amostra calcinada.

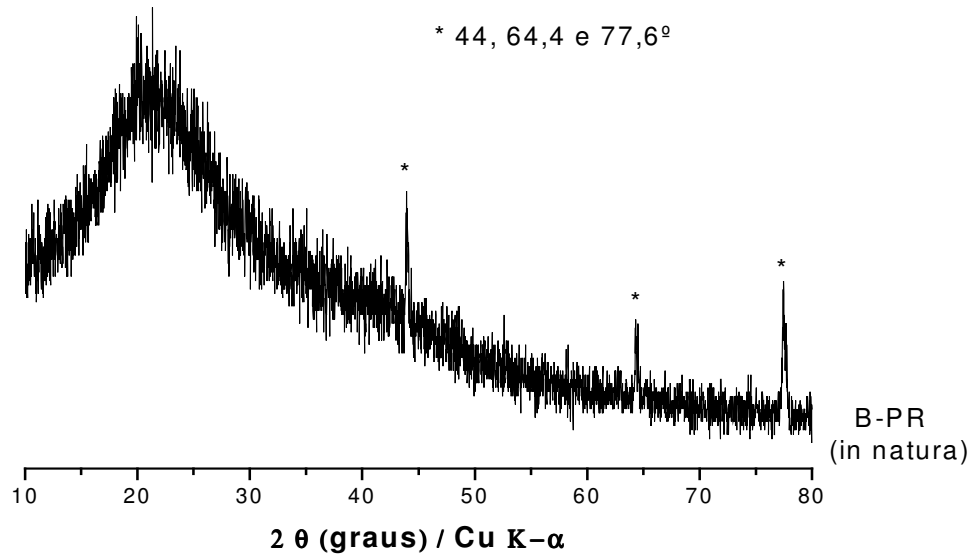


Figura 31 -Difratograma do pó de rebaixadeira (B-PR), amostra in natura.

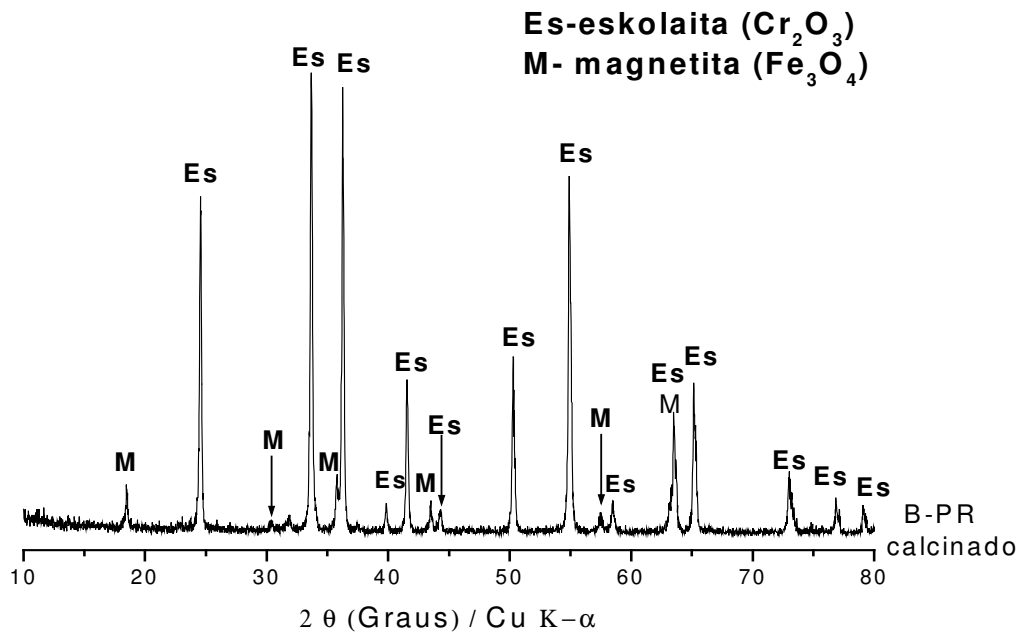


Figura 32 -Difratograma do pó de rebaixadeira (B-PR), amostra calcinada.

3.5 Caracterização do Lodo de anodização (C-LD)

Os métodos físico-químicos utilizados para a caracterização do lodo de anodização foram: fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica TG/DTA e espectroscopia de infravermelho.

3.5.1 Análises Química e Mineralógica

Na Tabela 14, observa-se a análise química semi-quantitativa e a perda ao fogo para o lodo de anodização. Pode-se comparar os resultados obtidos com os valores relatados por CORREIA et al, 2005, MAGALHÃES et al, 2004 e MAGALHÃES et al, 2005. O alumínio foi o elemento obtido com maior concentração, 21,09%. Ele origina-se principalmente na decapagem durante o processo de tratamento de superfície. Pode-se observar ainda, em menores concentrações, enxofre, sódio e silício e quantidades traços de outros elementos. Os teores elementares presentes na amostra estão próximos aos teores relatados por CORREIA para três amostras de lodos de anodização, coletadas de três empresas Portuguesas diferentes.

Há vários aditivos, cuja composição não é revelada, que são adicionados durante o processo de tratamento de superfície (Fluxograma 1C). O valor da perda ao fogo de 42,75%, será comentado na análise térmica (seção 3.5.2).

Pelos dados da Tabela 14, podemos perceber que os teores elementares de lodo de banhos de eletrodeposição sofrem variações. Estas variações devem-se à mistura de efluentes de processos distintos, como por exemplo, zincagem, fosfatização, anodização, cromagem e niquelagem.

Tabela 14- Composição química do Lodo de anodização (C-LD) obtida por Fluorescência de Raios X. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa). Teores de lodos de outras empresas são mostrados para comparação.

Espécies químicas	C-LD	Correia et al, 2005 (lodo anodização)			Magalhães et al, 2004 (lodo galvânico)	Magalhães et al, 2005 (lodo anodização)
O	27,98					
Al	21,09	22,0	18,0	24,0	15,7	38,5 a 40,2
S	4,59	4,67	10,68	4,34		
Na	1,50	0,17	1,0	3,3		
Si	1,43					
Ca	0,23	0,06	10,0	0,18	4,0	0,99 a 1,22
Sn	0,14	5,0	< 0,1	< 0,1		
Fe	0,12	0,34	0,13	0,02	0,37	0,09 a 0,25
Cl	0,08					
Mg	0,06					
Mn	0,02	0,01	0,003	< 0,003		
P	0,01					
Ni	0,01	0,003	0,001	0,001	7,12	0,01 a 0,02
Cu	n.d*	0,007	0,004	< 0,004	1,03	n.d a 0,06
Cr	n.d*	0,01	< 0,01	n.d	2,2	0,47 a 3,23
Zn	n.d				1,36	
Perda ao fogo	42,75	37,0	40,0	9,8		

* n.d= não detectado

A Figura 33 tem os difratogramas do lodo in natura e calcinado. A amostra in natura apresentou baixa cristalinidade. Os constituintes minerais encontrados foram: gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2). O pico de maior intensidade foi referente à fase quartzo, $2\theta = 26,71^\circ$. Assumindo a atribuição das fases como correta, o alumínio está na fase de gibsita e o cálcio foi encontrado na fase de gipsita. A presença de gibsita está de acordo com as regras de solubilidade de sais minerais em água, já que todos os hidróxidos são insolúveis, exceto os de metais alcalinos e os hidróxidos de magnésio, cálcio e bário, que são parcialmente solúveis. Obedecendo as mesmas regras, a presença de gipsita no lodo é coerente, já que todos os sulfatos são solúveis exceto os de chumbo, cálcio, estrôncio e bário.

O íon alumínio, por apresentar pouca mobilidade, apresenta baixa tendência de formar fases cristalinas. A baixa cristalinidade observada no difratograma é provavelmente devida ao sulfato de alumínio e ao hidróxido de alumínio que precipitam na forma de gel.

Na amostra calcinada os cristais apresentaram baixa cristalinidade e/ou pequeno tamanho, observado no difratograma pelos picos de difração largos. Os minerais encontrados nesta amostra foram: anidrita (CaSO_4), óxido de alumínio (Al_2O_3) que apresenta grupo espacial Fd3m e corundum (Al_2O_3) que apresenta grupo espacial R-3c.

MAGALHÃES et al, 2005, estudou a composição mineralógica para sete amostras de lodo de anodização calcinadas a 1000°C . Estes lodos foram obtidos de diferentes empresas Portuguesas. Os principais compostos mineralógicos encontrados nas amostras foram: Al_2O_3 , CaSO_4 , SiO_2 , $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$.

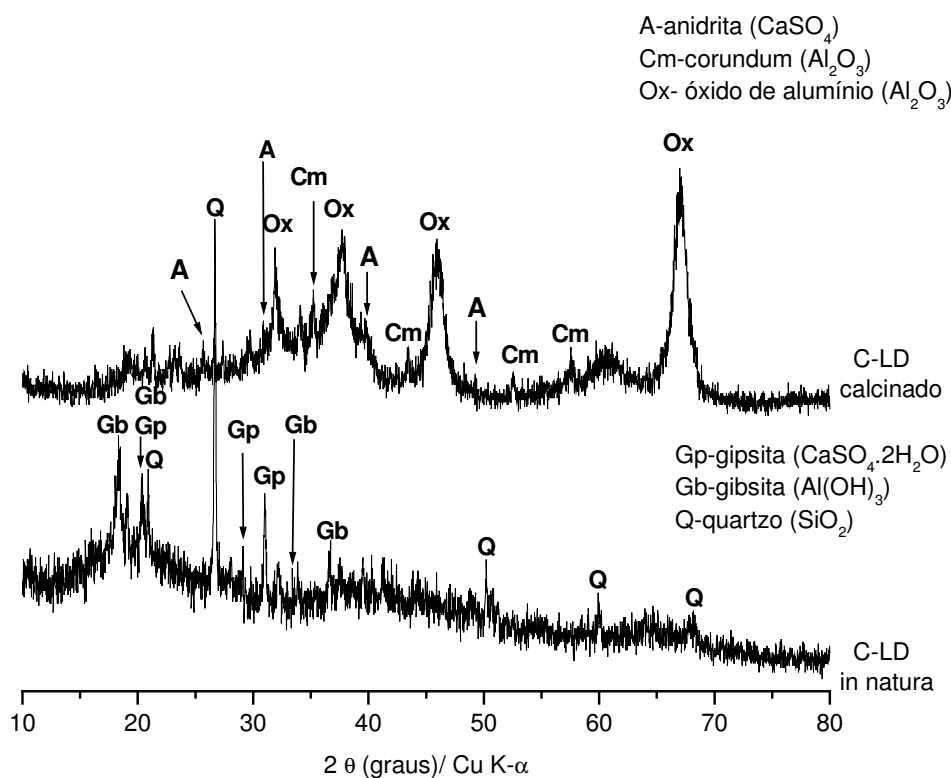


Figura 33 -Difratograma do lodo de anodização (C-LD), amostras in natura e calcinada.

3.5.2 Análise Termogravimétrica

Na Figura 34 , observa-se as curvas TG/DTA não simultâneas para o lodo de anodização (C-LD). A faixa de aquecimento foi de 33 a 1050°C sob ar estático. As atribuições das principais variações de massa são mostradas na Tabela 15. O lodo apresenta perda de massa total de 42,4%, coerente com o valor da perda ao fogo (Tabela 14).

Na curva DTA observa-se a ocorrência de três principais processos: dois endotérmicos e um exotérmico. O equipamento de TG/DTA utilizado fornece dados com baixa resolução, observado pelos picos de difração largos do DTA (Figura 34). Aqui serão dadas interpretações tentativas para os eventos. Para atribuições mais robustas serão necessários mais experimentos.

O primeiro e o segundo processo endotérmico, que ocorre no intervalo de temperatura entre 33 a 580°C, foi interpretado como desidratação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e desidrações/desidroxilações de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O processo exotérmico, 4, pode ser de cristalização da alumina.

A curva TG tem ainda um pequeno ganho de massa no intervalo de temperatura entre 780 a 970 °C, interpretado como possível oxidação de Fe^{II} para Fe^{III} e uma pequena perda de massa no intervalo de temperatura de 970 a 1050 °C, não atribuído.

Tabela 15-Eventos determinados na TG/DTA para o Lodo de anodização (C-LD).

evento	atribuição	* Intervalo de T.(°C)	% Perda de massa
1, 2, 3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s) + x\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + (3+y)\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	33-580	37,3
4	pode ser cristalização da Al_2O_3	580-780	4,3
5	$2 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} \rightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	780-970	-0,36
6	não atribuído	970-1050	0,77
Total			42,4

* intervalos na temperatura usados para calcular a perda de massa.

1) desidratação total da gipsita ocorre acima de 450°C (STRYDOM et al,1995).

2) $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ocorre em 320°C (CLEMENT,1963).

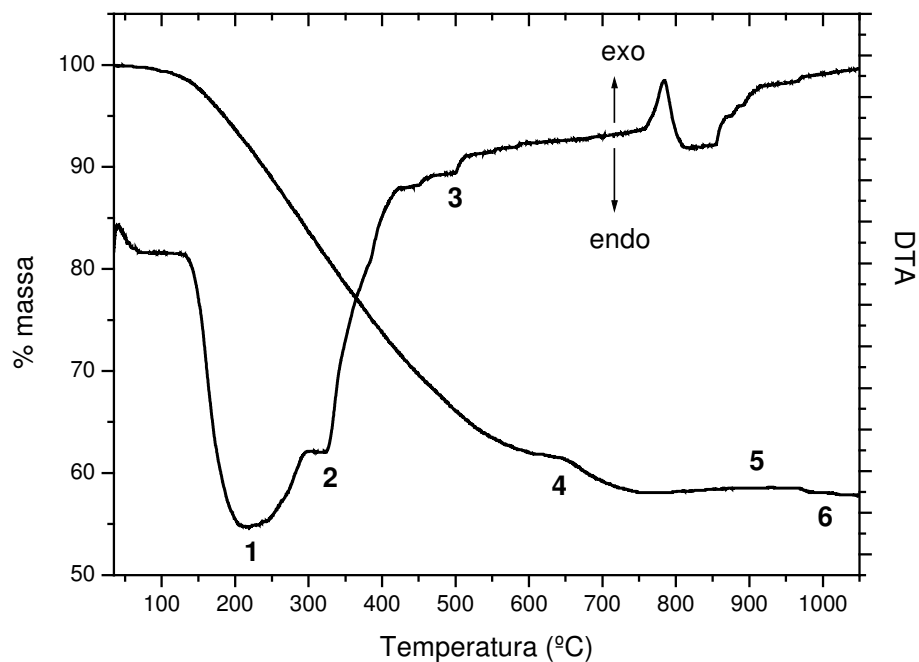


Figura 34 - Curvas TG/DTA não simultâneas para o lodo de anodização (C-LD) com taxa de aquecimento de 12,7°C/min e ar estático.

3.5.3 Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR).

Na Figura 35, observa-se o espectro Infravermelho do lodo de anodização (C-LD). No espectro observa-se uma banda larga em 3450 cm^{-1} com um ombro em 3521 cm^{-1} , estas bandas são características de vibrações de deformação O-H em ligações de hidrogênio intermolecular. Estas vibrações podem estar associadas à estrutura da gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, mineral identificado na difração de raios X. De acordo com WILSON, 1994 a estrutura da gibsita exibe um quarteto de bandas em 3620 , 3527 , 3464 e 3380 cm^{-1} .

As duas bandas pouco intensas próximas de 2900 cm^{-1} devem-se a vibrações de deformação axial de C-H de alcanos. SILVERSTEIN, 1979 atribui bandas de deformação axial de C-H de matéria orgânica para alcanos na região de 3000 a 2840 cm^{-1} . As bandas intensas em 1100 e 618 cm^{-1} devem-se a vibrações do ânion sulfato (SO_4^{2-}) e a vibrações de Si-O e O-Si-O. As vibrações do ânion sulfato ocorrem em 1105 e 611 cm^{-1} , as vibrações de Si-O variam na região de 900 a 1100 cm^{-1} e as vibrações de O-Si-O variam na região de 500 a 650 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1970).

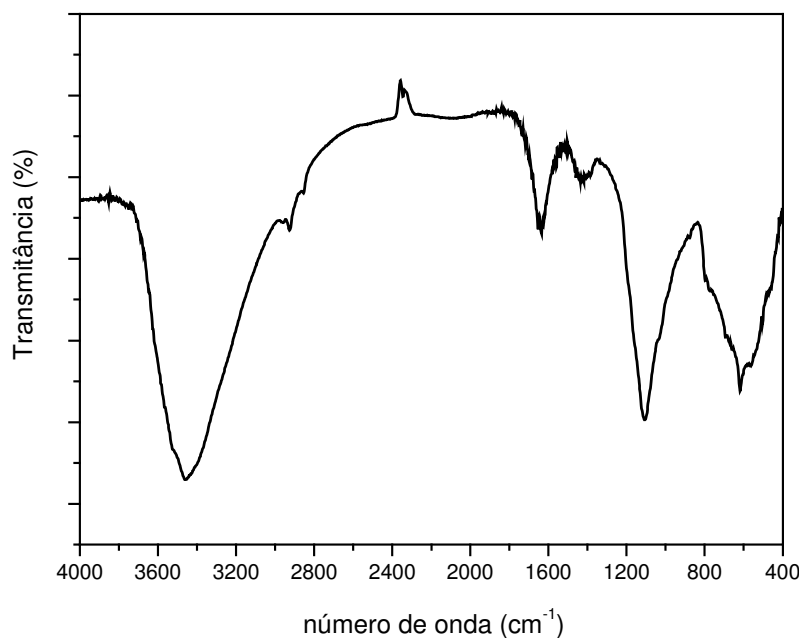


Figura 35 -Espectro de infravermelho do lodo de anodização (C-LD), amostra in natura preparado em pastilha de KBr.

3.6 Caracterização do *Dregs* (D-DG), Lodo de Cal (D-LC), *Grits* (D-GT) e Cinza da Caldeira (D-CC).

Os métodos físico-químicos utilizados para a caracterização do *Dregs*, lodo de cal, *Grits* e da Cinza da caldeira foram: fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica TG/DTG e espectroscopia de infravermelho.

3.6.1 Análises Química e Mineralógica

Na Tabela 16, observa-se a análise química semi-quantitativa e a perda ao fogo para as amostras de *Dregs*, Lodo de cal, *Grits* e Cinza da caldeira. Pode-se comparar os resultados obtidos do *Dregs* com os valores relatados por DELCOLLI et al, 2002, JORDAN et al, 2002 e LANDIM, 1995 e para a amostra de lodo de cal o trabalho encontrado foi OLIVEIRA et al,1999.

A composição química do *Dregs* e o lodo de cal é semelhante, com teores mais elevados de cálcio e quantidades menores de magnésio e sódio. O *Grits* apresenta teores mais elevados de sódio, silício, alumínio e enxofre em relação ao *Dregs* e lodo de cal. O teor mais elevado de cálcio nas amostras do lodo de cal e do

Grits é uma característica do processo. O *Grits* é gerado na etapa de apagamento da cal. Nesta etapa o licor verde clarificado ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaCO}_3$) reage com a cal para formação ($\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$), reações 1b e 2b, página 21. O lodo de cal é o precipitado obtido do clarificador do licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$)_(aq) + CaCO_3 (s).

Já o teor elevado de cálcio no *Dregs* é uma característica particular deste processo. Antes de ser descartado, o *Dregs* é lavado com água de lavagem do lodo de cal, arrastando assim íons cálcio para o *Dregs* (Fluxograma 1F).

As pequenas quantidades de sódio, silício, alumínio, enxofre, magnésio e ferro para o *Dregs* e para o lodo de cal apresentam diversas procedências, tais como: sais de reposição (Na_2SO_4), silicatos e aluminatos dos refratários da caldeira de recuperação, corrosão do digestor e partículas de combustão incompleta. O *Grits* apresenta teor mais elevado de sódio em relação ao *Dregs* e ao lodo. Isto é devido à precipitação da pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na etapa da caustificação (ver reação 2b); silício, alumínio, magnésio, ferro e enxofre são provenientes dos refratários dos fornos de cal, corrosão dos digestores e do smelt da caldeira de recuperação.

Para a cinza da caldeira (D-CC) pode-se observar teor mais elevado de Si e menores teores de Al e Fe. O teor de silício origina-se da madeira. A caldeira recebe as cascas e os finos provenientes da classificação dos cavacos para queima com conseqüente geração de energia, resultando no resíduo cinza da biomassa. O valor da perda ao fogo de 78,81% deve-se à queima de matéria orgânica.

A Figura 36 , tem os difratogramas para a cinza da caldeira, amostras in natura e calcinada. O difratograma da amostra in natura, apresentou dois halos amorfs com fase mineralógica dominante de quartzo (SiO_2). O formato e posição dos halos amorfs é semelhante aos de carvões minerais (Nover et al, 2005). O quartzo permaneceu como principal mineral também na amostra calcinada.

A Figura 37 , tem os difratogramas do *Dregs*, lodo de cal e do *Grits*, amostras in natura. Pode-se observar a grande semelhança nos difratogramas do *Dregs* e do lodo de cal. A principal fase mineralógica presente em ambas amostras, é calcita em solução sólida com magnésio ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x$) CO_3 . Esta fase mineral está coerente com o teor de magnésio próximo de 1,3% (Tabela 16) para ambas amostras. No difratograma do *Grits*, as fases mineralógicas principais são: calcita (CaCO_3), pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e wustita (FeO). A presença de larnita (Ca_2SiO_4) não pode ser descartada.

Tabela 16 - Composição química do *Dregs* (D-DG), *Grits* (D-GT), Lodo de cal (D-LC) e Cinza da caldeira (D-CC) obtida por Fluorescência de Raios X e análise de perda ao fogo. Teores dos elementos expressos em % (massa/massa).

Espécies químicas	D-DG	Delcolli et al, 2002	Jordan et al, 2002	Landim, 1995 **	D-LC	Oliveira et al, 1999	D-GT	D-CC
Ca	32,39	27,66	30,0	43,81	36,12	38,04	34,16	0,27
O	17,94				17,9		26,04	15,61
Na	1,15	12,54		9,58	0,82	0,55	6,35	traços
Si	0,79	0,85		1,51	0,37	0,14	3,79	3,21
Al	0,38	0,43		0,7	0,4	1,04	1,7	0,92
S	0,97	1,12		1,86	0,54	0,01	1,6	0,07
Mg	1,39	1,21	0,49	3,23	1,3	0,5	0,91	0,13
Fe total	1,0	0,35	0,05	0,76	0,37	0,06	1,02	0,65
P	0,14		0,46		0,35		0,46	n.d*
K	0,15	0,63	0,5	0,51	traços	0,03	0,42	0,27
Mn	0,85	0,57	0,06	0,46	0,45		0,35	traços
Sr	n.d*				0,16		0,31	n.d*
Ti	traços				traços		0,21	0,07
Cl	traços		0,8	0,47	n.d		0,14	n.d*
Ba	traços				traços		traços	traços
Zn	n.d*	0,06	0,004		n.d*		n.d*	n.d*
Perda ao fogo	42,4	33,53		37,3***	41,22	42,72	22,55	78,81

* n.d= não detectado

** análise elementar após calcinação a 900°C.

*** Perda ao fogo à 900°C.

A Figura 38 , tem os difratogramas das amostras calcinadas do *Dregs*, lodo de cal e do *Grits*. Os difratogramas são semelhantes, as fases identificadas nas três amostras são: portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e periclásio (MgO). O *Dregs* e o lodo apresentam também óxido de cálcio e magnésio ($(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$) e o *Grits*, óxido de cálcio (CaO). A portlandita presente nas amostras é o resultado da alta velocidade de hidratação do óxido de cálcio, a análise de DRX foi realizada dois dias após a calcinação destes materiais.

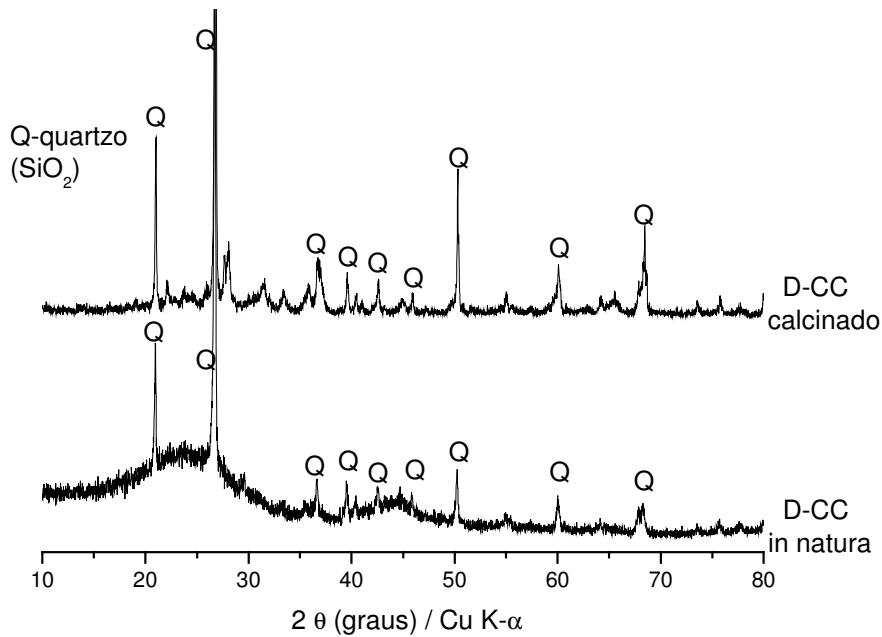


Figura 36 -Difratogramas da cinza da caldeira (D-CC), amostras in natura e calcinada.

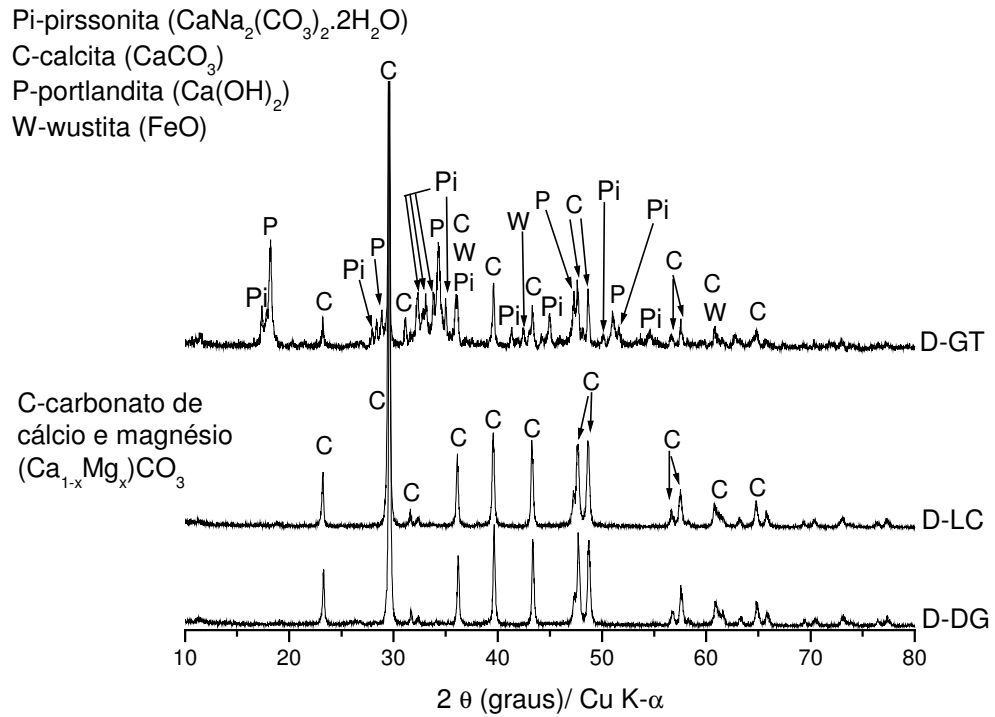


Figura 37 -Difratogramas dos resíduos *Dregs* (D-DG), Lodo de cal (D-LC) e *Grits* (D-GT), amostras in natura.

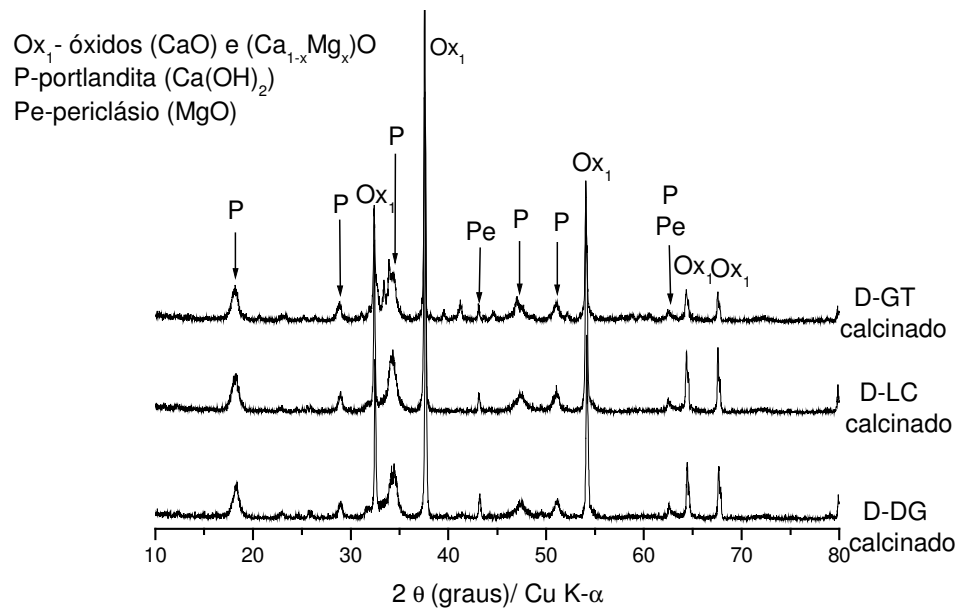


Figura 38 -Difratogramas do *Dregs* (D-DG), Lodo de cal (D-LC) e *Grits* (D-GT), amostras calcinadas.

3.6.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).

Nas Figuras 39, 40, 41 e 42 observa-se as curvas termogravimétricas (TG/DTG) para o *Dregs*, Lodo de cal, *Grits* e Cinza da caldeira. A faixa de aquecimento foi de 25 a 1000°C para todas as amostras. As atribuições dos principais processos de perda de massa são mostrados na Tabela 17.

Observa-se que a perda de massa total para o *Dregs* foi de 42,1%, coerente com a perda ao fogo indicada na Tabela 16. Na curva DTG observa-se a ocorrência de três processos: 1) centrado em 190°C, com perda de massa de 0,6%, atribuído à desidratação parcial de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2) um leve decaimento, no intervalo de temperatura entre 300 e 710°C atribuído à desidratação total de gipsita e a outras perdas não identificáveis, e 3) centrado em 890°C, com perda de massa de 33,5% atribuído à decomposição do carbonato de cálcio e magnésio ($(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$).

A perda de massa na curva TG do lodo de cal, tem perda de massa total de 42,6%, coerente com a perda ao fogo indicada na Tabela 16. Na curva DTG observa-se a ocorrência de três processos: 1) centrado em 208°C, com perda de massa de 1,0%, atribuído a desidratação parcial de gipsita, 2) centrado em 400°C, com perda de massa de 2,0%, atribuído a desidratação total de gipsita e a outras perdas não identificáveis, e 3) centrado em 900°C, com perda de massa de 39,6%, que deve-se à decomposição do carbonato de cálcio e magnésio ($(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$).

Na curva TG para o *Grits*, observa-se perda de massa total de 21,7%, coerente com a perda ao fogo indicada na Tabela 16. Na curva DTG observa-se a ocorrência de quatro processos: 1) centrado em 205°C, com perda de massa de 2,2%, atribuído a desidratação da pirssonita, 2) centrado em 340°C, com perda de massa de 1% que deve-se à desidroxilação da brucita; 3) centrado em 490°C, com perda de massa de 4%, que deve-se à desidroxilação da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e 4) centrado em 840°C, com perda de massa de 14,5%, que deve-se à decomposição da calcita (CaCO_3) e da ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$).

Na curva TG da cinza da caldeira observa-se perda de massa total de 76,0% coerente com o valor da perda ao fogo indicada na Tabela 16. Na curva DTG observa-se a ocorrência de três processos de pirólise de matéria orgânica, não atribuídos, com perda de massa de 76,0%.

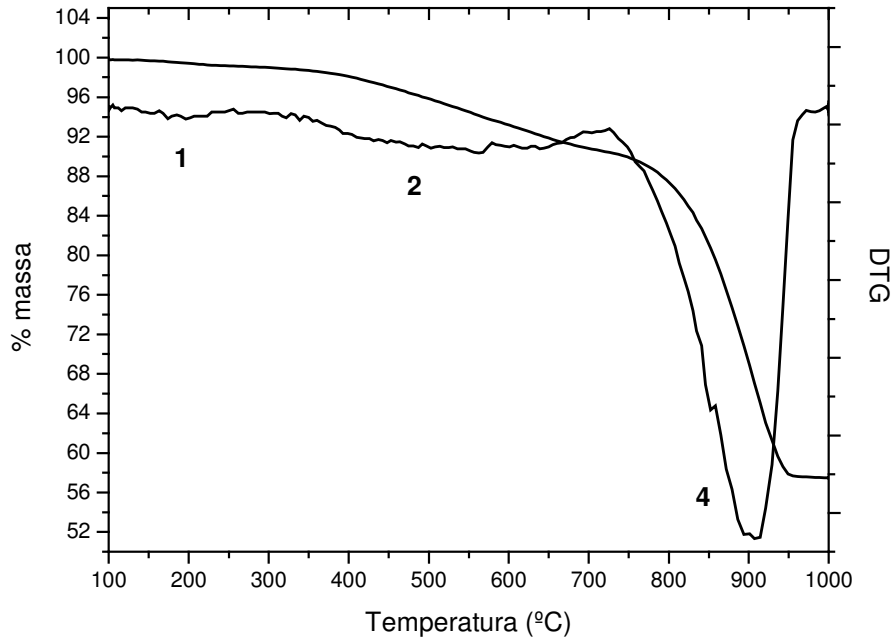


Figura 39 - Curvas TG/DTG do Dregs (D-DG) sob atmosfera dinâmica de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

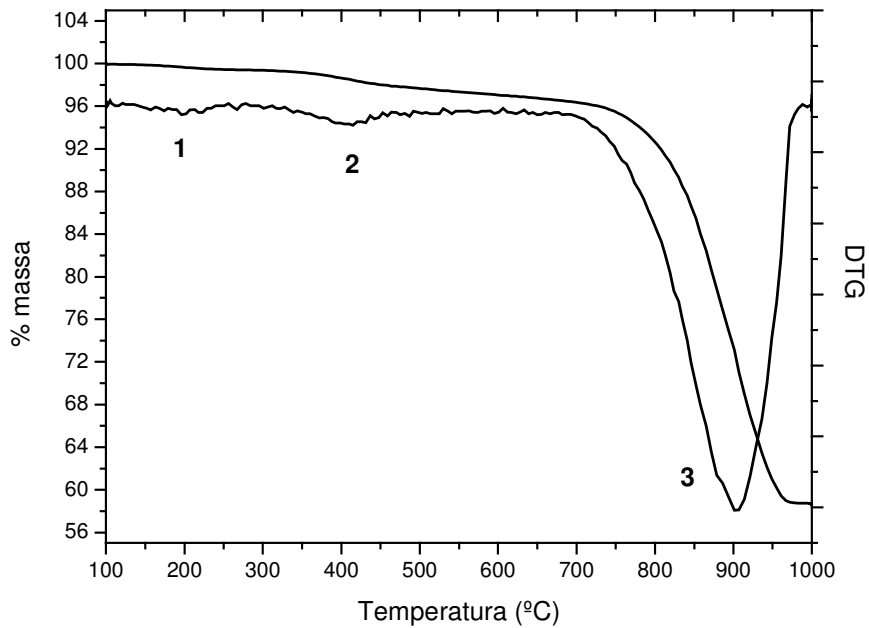


Figura 40- Curvas TG/DTG do lodo de cal (D-LC) sob atmosfera dinâmica de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

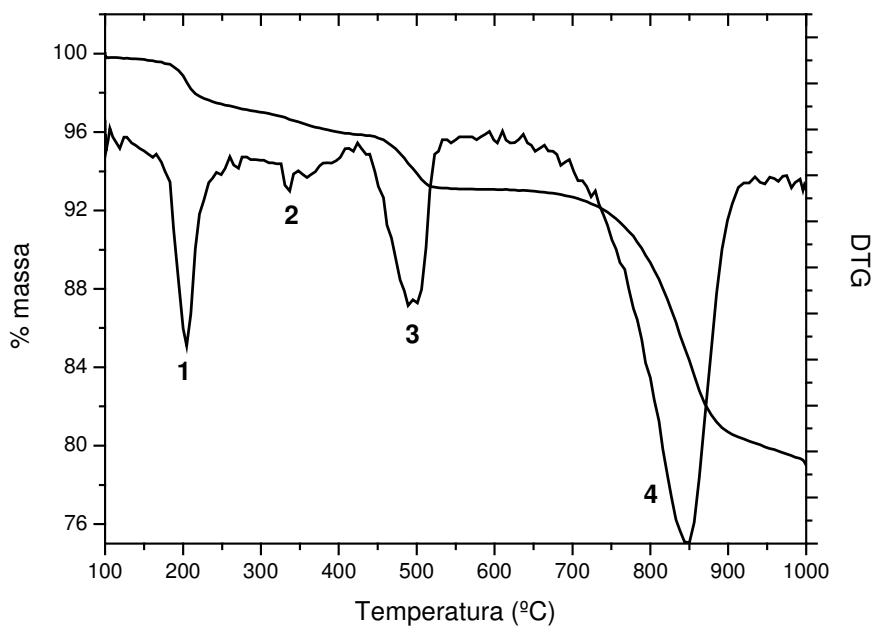


Figura 41- Curvas TG/DTG do *Grits* (D-GT) sob atmosfera dinâmica de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

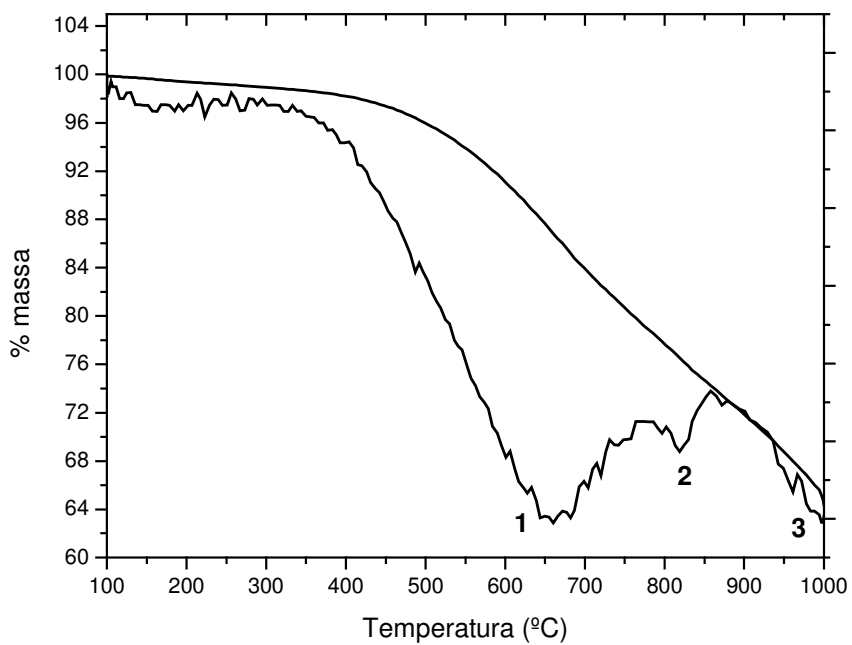


Figura 42- Curvas TG/DTG da cinza da caldeira (D-CC) sob atmosfera dinâmica de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 17-Eventos determinados na TG/DTG para os resíduos Dregs (D-DG), Grits (D-GT), Lodo de cal (D-LC) e Cinza da caldeira (D-CC).

Código dos resíduos	Eventos	*Intervalo de T.(°C)	**T.(°C)	Referência	Perda de massa (%)
D-DG	1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	100-260	190	95-170*** (STRYDOM et al,1995)	0,6
	2) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)} + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ e mais outras perdas não identificadas			> 450*** (STRYDOM et al,1995)	8,0
	3) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3(s) \rightarrow (\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	710-1000	890	750-800 (BARCINA et al,1997)	33,5
	Total				42,1
D-LC	1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	100-280	208		1,0
	2) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)} + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ e mais outras perdas não identificadas	280-500	400	> 450*** (STRYDOM et al,1995)	2,0
	3) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3(s) \rightarrow (\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	500-1000	900	750-800 (BARCINA et al,1997)	39,6
	Total				42,6
D-GT	1) $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	100-270	205	200 (ZSAKÓ and Hints,1998)	2,2
	2) $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	270-410	340	240-420 (ZSAKÓ and Hints,1998)	1,0
	3) $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	410-580	490	425-534 (CLEMENT,1963)	4,0
	4) $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	580-990	890	750-800 (BARCINA et al,1997)	14,5
	Total				21,7
D-CC	pirólise de Matéria orgânica	330-1000	663 e 990		76,0
		Total			

* intervalo de temperatura usado para estimar a perda de massa. ** valor da temperatura de pico na curva DTG. *** STRYDOM et al,1995 estudou a desidratação térmica de gipsita sintética a taxa de aquecimento de 5°C/mim em atmosfera de nitrogênio.

3.6.3 Análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR).

Na Figura 43, observa-se o espectro Infravermelho dos resíduos: Cinza da caldeira (D-CC), *Dregs* (D-DG), Lodo de cal (D-LC) e *Grits* (D-GT). No espectro da CC observa-se bandas em 3300 cm^{-1} atribuídas à vibrações de deformação axial de C-H de alquinos, 2917 e 2848 cm^{-1} atribuídas à deformação axial de C-H de alcanos, 1641 cm^{-1} atribuída à vibrações de deformação axial de C=C de matéria orgânica e bandas em 1162 e 1082 cm^{-1} atribuídas à vibrações Si-O de SiO_2 .

Os espectros do D-DG e do D-LC apresentam grande semelhança, podemos observar bandas em 1790 , 1441 , 877 e 710 cm^{-1} que são atribuídas a carbonato de cálcio e magnésio, $((\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3)$. Também são observadas bandas pouco intensas ao redor de 2900 cm^{-1} atribuídas à vibrações de deformação axial de C-H de alcanos, bandas em 2500 cm^{-1} atribuídas à vibrações S-H e bandas em 1111 e 617 cm^{-1} que são atribuídas à vibrações do ânion sulfato (SO_4^{2-}).

No Espectro do D-GT, observa-se uma banda intensa em 3642 cm^{-1} , característica de estiramento OH livre de pontes de hidrogênio, interpretada como vibrações de OH da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); bandas mais intensas em 1489 , 1421 e 872 cm^{-1} e bandas menos intensas em 1068 , 710 e 660 cm^{-1} que são atribuídas a uma fase pouco cristalina da calcita (CaCO_3). Também são observadas bandas pouco intensas ao redor de 2900 cm^{-1} atribuídas à vibrações de deformação axial de C-H de alcanos, uma banda pouco intensa em 2500 cm^{-1} atribuída à vibrações S-H e uma banda em 512 cm^{-1} atribuída a compostos de óxidos de ferro (Fe-O). O espectro do D-GT pode conter também vibrações relativas ao ânion sulfato, mas não é possível confirmar a presença deste no espectro, por apresentar apenas uma banda pouco intensa em 1115 cm^{-1} relativa a este ânion.

A presença de bandas de C-H de matéria orgânica nas amostras deve-se a traços de lignina e/ou celulose que restaram após o cozimento dos cavacos do processo Kraft. A presença de bandas de sulfato nos resíduos origina-se possivelmente da reação entre o sal de Na_2SO_4 , presente no smelt (Fluxograma 1E), com íons de Ca^{2+} em solução aquosa, formando $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Já a presença de bandas S-H origina-se da presença de sais de SH^- que, por sua vez, origina-se na hidrólise do Na_2S , presente no smelt, quando este se dissolve em água.

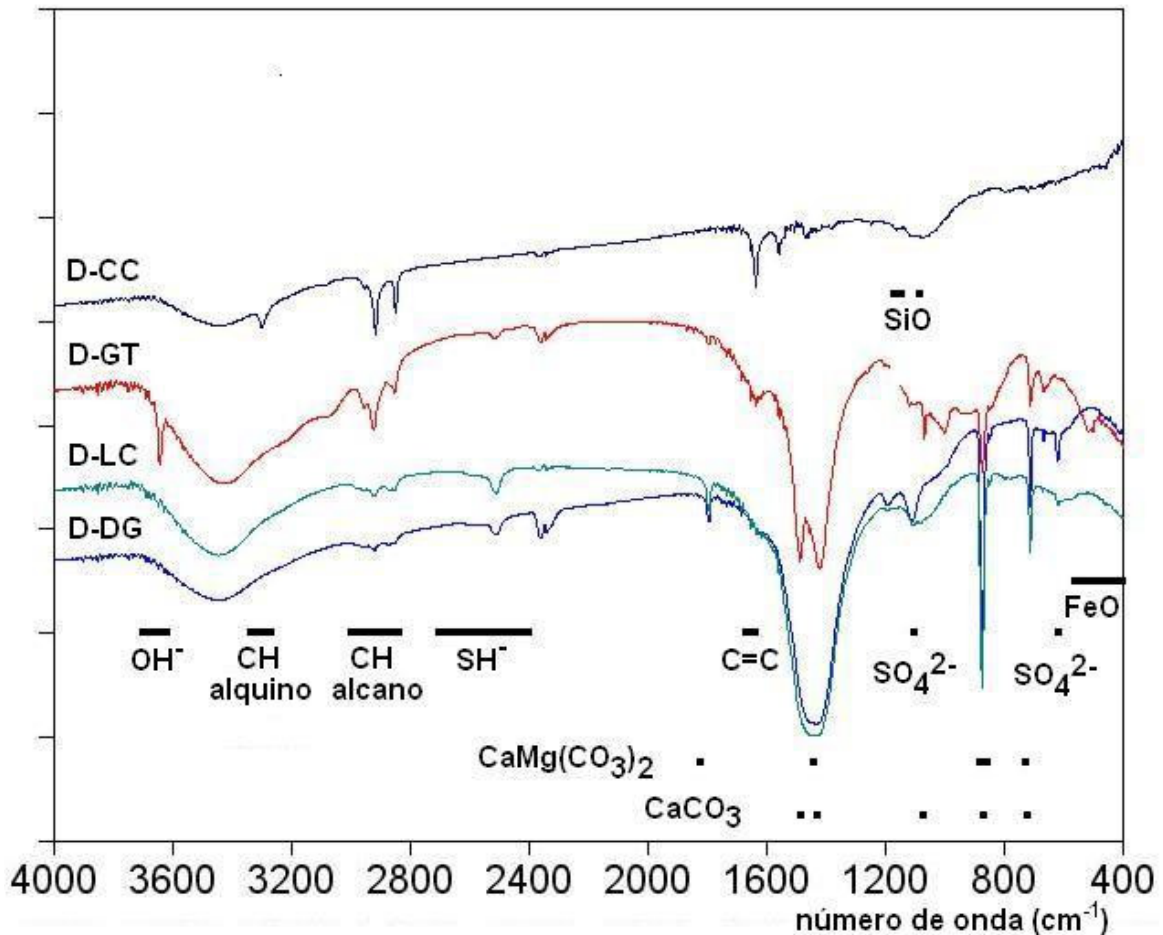


Figura 43-Espectros de infravermelho do resíduos: Cinza da caldeira (D-CC), *Dregs* (D-DG), Lodo de cal (D-LD) e *Grits* (D-GT), amostras in natura, preparados em pastilhas de KBr. Regiões vibracionais para os compostos: C-H, C=C e O-H (SILVESTEIN,1979), SiO, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, CaCO_3 e Fe-O (WILSON,1994), SO_4^{2-} e S-H (NAKAMOTO,1970).

CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES

Nesta seção serão apresentadas, para cada resíduo, as conclusões sobre a sua caracterização e as sugestões de uso. As sugestões são baseadas nas características de cada resíduo, nas idéias que surgiram durante a realização do trabalho e nos trabalhos publicados na literatura científica e técnica.

4.1.1 Caracterização das Escórias

A Tabela 18 traz os principais compostos atribuídos para escória A-ES-FO e a estimativa percentual de cada um deles. As classes principais atribuídas consistem

de nesossilicatos, espinélios, óxidos binários e carbonatos. A estimativa foi feita com base nos dados de FRX assumindo que: 1) todo o Si está na forma de SiO_4^{4-} ; 2) os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} estão todos na fase de nesossilicatos, 3) o restante do ânion silicato, que não está ligado com Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} , está ligado com o cátion Fe^{2+} 4) O restante do cátion ferro, que não está ligado a silicato, está na forma de espinélio; 4) os demais cátions presentes estão na forma de óxidos ou carbonatos. O teor de carbonato não pôde ser estimado separadamente pois não foram coletados dados que permitem esta estimativa. Os silicatos da tabela estão expressos em base de membros extremos, mas as fases observadas são soluções sólidas destes membros extremos tais como: $(\text{Mn,Ca})_2\text{SiO}_4$ e $(\text{Ca,Mg})_2\text{SiO}_4$.

Para a escória A-ES-FP não foi ainda possível estabelecer um modelo quantitativo de composição de fases. Quando vistos em conjunto, o teor de cálcio total (determinado por FRX), o teor de cal livre (determinado pelo método da cal livre) e a perda ao fogo negativa não permitiram uma quantificação consistente para as fases que contêm cálcio, a saber: Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 . Além disto, o flúor apesar de não ter sido identificado por FRX, foi identificado no DRX na fase fluorita, CaF_2 . Para solucionar este problema são necessárias mais análises.

Tabela 18 - Compostos atribuídos nas escórias do forno elétrico (A-ES-FO).

Código do resíduo	Compostos	Nome	% (massa/massa)
A-ES-FO	Ca_2SiO_4	nesossilicato	32,6
	Mg_2SiO_4	nesossilicato	15,3
	Fe_2SiO_4	nesossilicato	17,32
	Mn_2SiO_4	nesossilicato	6,86
	$\text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$, outros óxidos e carbonatos		27,9
		Total	99,98

Sugestões de uso para as escórias

Pavimentação asfáltica

As escórias atualmente são muito utilizadas para o preenchimento de camadas inferiores na pavimentação asfáltica. A estabilidade volumétrica "in situ" é um dos fatores importantes a ser verificado nas escórias para esta finalidade. A escória A-

ES-FO parece apresentar melhor condição de ser utilizada em pavimentação asfáltica, por não conter altos teores de compostos que causam expansão como MgO e CaO livres. Análises posteriores, como análise petrográfica (determinação de impurezas nocivas ao desempenho final do material), hidratação em autoclave (avaliação rápida do potencial de expansividade), expansão volumétrica (avaliação da expansibilidade em condições de submersão em água) e imersão em mistura asfáltica (verificação da estabilidade da mistura asfáltica quente) devem ser feitas para verificar o verdadeiro potencial de aplicação da escória para este fim (MACHADO, 2000).

Recuperação de metais ferrosos

As duas escórias possuem teores elevados de óxidos de ferro. Estes óxidos podem ser alimentados nos fornos de siderúrgicas íntegras. Em geral a recuperação consiste na moagem do material, classificação e separação magnética. A separação magnética é um método usado para separar o ferro metálico e minerais ferrosos da escória. A separação magnética pode ser feita via seca ou úmida. Na via seca, o material é posto em uma esteira ou tambor rotativo e submetido a um campo magnético fixo de 6000 gauss. Na via úmida o campo magnético é feito por um eletroímã com campo induzido de 10000 gaus, os campos permante ou induzido retêm os compostos predominantemente magnéticos, separando-os do restante do material (SENAI-Ponta Grossa-PR, 2006).

4.1.2 Caracterização dos Pós de aciaria

A Tabela 19 traz uma estimativa percentual da composição dos principais compostos atribuídos para os pós pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL). As fases dominantes, em ambos, são os espinélios franklinita ($ZnFe_2O_4$), magnetita ($Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$) e zincita (ZnO). A estimativa dos teores destas fases foi feita a partir dos teores elementares dos cátions, ferro e zinco determinados por FRX. Levou-se em conta que todo o zinco da amostra está na forma de franklinita e zincita na proporção 1/1 (LECLERC et al, 2003) e que todo o ferro restante está na forma de franklinita e magnetita.

O pó A-PA-PA apresenta também: minerais de chumbo e de zinco intemperizados: hidrocerrussita ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), laurionita ($Pb(OH)Cl$) e hidrozincita ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$); e argilomineral.

A presença de argilominerais no resíduo é interpretada como uma contaminação oriunda da camada de impermeabilização do solo.

O pó A-PA-PL apresenta, além das fases franklinita, zincita e magnetita, laurionita ($Pb(OH)Cl$) e possível matéria orgânica. A decomposição térmica de matéria orgânica, (tintas, plásticos) no forno EAF originou as cinzas volantes, material carbonáceo, estimado no pó de aciaria pela perda de massa em sua queima no experimento de TG. É também possível que haja matéria orgânica adsorvida no resíduo advinda do ambiente industrial vizinho e/ou da ação de máquinas (tratores, caminhões) que operam o aterro.

O pó A-PA-PA, armazenado por vários anos no aterro, sofreu grande ação de intemperismo. Por outro lado o pó A-PA-PL, quando coletado, havia sido recentemente gerado e pelotizado. O intemperismo é o principal responsável pelas diferenças observadas nas suas composições de fases "termoativas".

Tabela 19- Compostos atribuídos nos pós de aciaria pastoso (A-PA-PA) e pelotizado (A-PA-PL).

Código do resíduo	Compostos	Nome	% (massa/massa)
A-PA-PA	$ZnFe_2O_4$	franklinita	44,6
	ZnO	zincita	15,1
	Fe_3O_4	magnetita	22,6
	hidroxicarbonatos de Pb e de Zn, argilominerais, outros ?		16,5
	H_2O	água/umidade	1,2
	Total		
A-PA-PL	$ZnFe_2O_4$	franklinita	53,8
	ZnO	zincita	18,1
	Fe_2O_3	maghemita	17,8
	laurionita, outros ?		9,8
	H_2O	água/umidade	0,5
	Total		

Sugestões de uso para os pós de aciaria

Recuperação dos metais Zn e Ferro

Existem dois principais processos para a recuperação de ferro e zinco do pó de aciaria: processo pirometalúrgico e o hidrometalúrgico. No processo pirometalúrgico o zinco é vaporizado e recuperado como óxido de zinco ou zinco metálico. No processo hidrometalúrgico o zinco é lixiviado com ácido ou solução básica e recuperado da solução eletroliticamente.

YAMADA et al, 1998, fizeram testes em uma planta piloto para a recuperação simultânea de ferro e zinco do pó do forno EAF. A Figura 44 tem uma ilustração do forno utilizado. O forno contém pellets de coke (agente redutor) e dois sopradores de ar. Os sopradores de ar são muito importantes para a redução de fundidos de materiais mais difíceis de reduzir, como minério de cromo.

O pó é injetado através dos sopradores superiores e é imediatamente fundido. Desde que o forno vertical garanta uma boa troca de calor entre o gás ascendente e o descendente, forma-se uma região altamente redutora e de alta temperatura entre os dois sopradores de ar. As condições testadas no forno foram: volume do forno 900-1200 Nm³/hr, injeção de oxigênio 80-150 Nm³/hr, temperatura entre 750-800°C e injeção de pó 200-550 Kg/hr. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com recuperação de zinco próxima de 60%. O chumbo é concentrado no produto de zinco recuperado. O ferro metálico recuperado apresentou baixos teores de zinco e chumbo (0,005 e 0,001%), respectivamente.

S. ISOZAKI et al, 2002, apresentou uma nova tecnologia para separação e recuperação de ferro e zinco dos gases exaustos do forno EAF. Consiste em um filtro com leito de coke, adaptado diretamente no forno EAF. A Figura 45 ilustra o princípio do processo de recuperação. Os gases exaustos do forno EAF passam através do filtro com coke, cuja temperatura deve ser mantida entre 900 a 1000°C. O pó e a fumaça dos gases exaustos são coletados no filtro. Gases passam através do filtro contendo vapores de zinco e chumbo. Os vapores de zinco e chumbo são condensados e separados no condensador seguinte, que rapidamente resfria o gás de 1000°C até cerca de 450°C. Os metais condensados de zinco e chumbo são coletados no estado líquido na parte baixa do condensador.

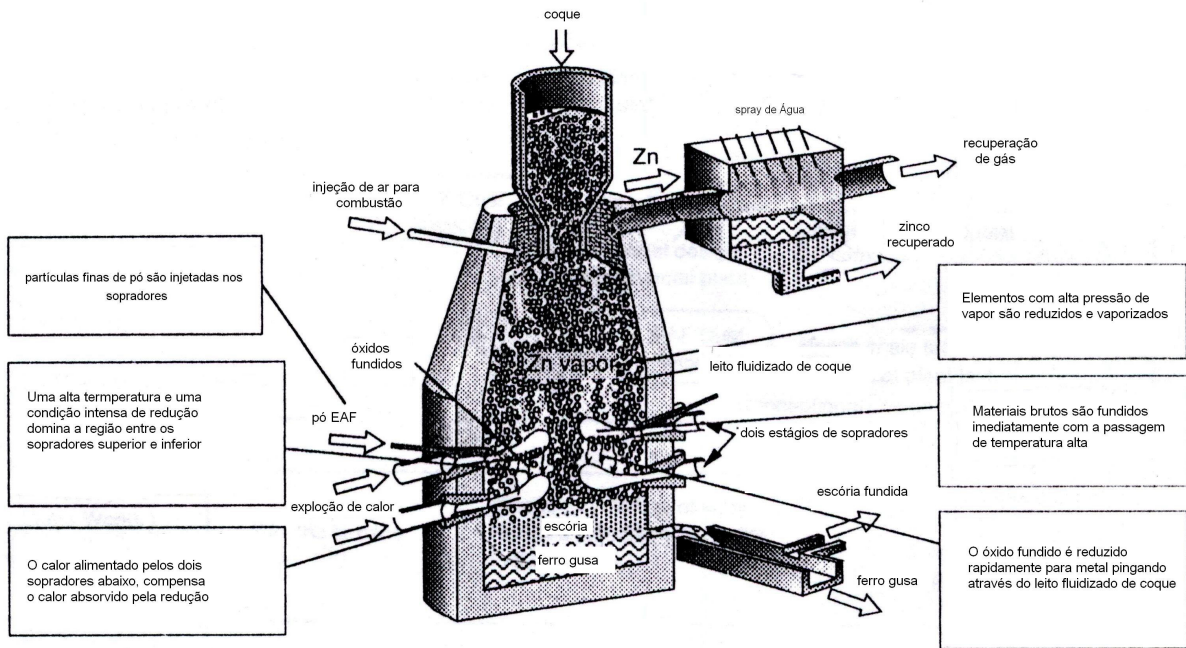


Figura 44 -Forno vertical para recuperação de Zn e Fe do pó de aciaria adaptado de (YAMADA AND HARA, 1998).

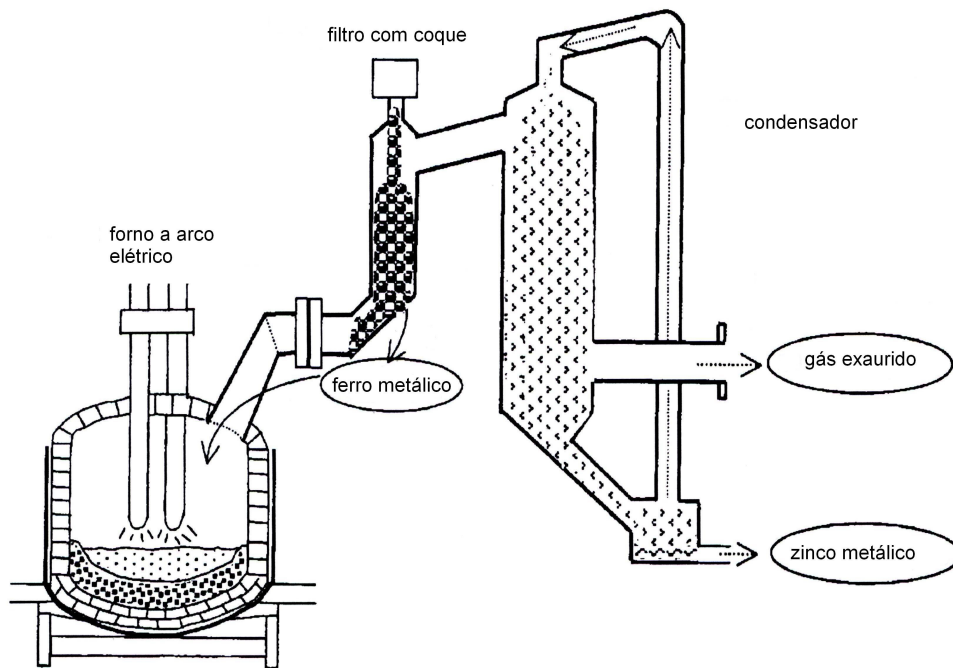
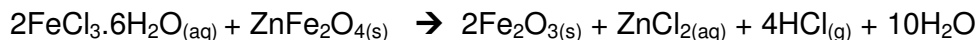


Figura 45 - Esquema para recuperação do Zn do pó de aciaria adaptado de (ISOZAKI et al, 2002)

LECLERC et al, 2003 extraiu Zn presente na forma de franklinita (ZnFe_2O_4) do pó de aciaria do forno EAF. O processo consiste em um tratamento hidrometalúrgico do resíduo baseado na dissolução total da estrutura cristalina da franklinita. Para isto a franklinita é tratada com cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A reação consiste na troca do íon O^{2-} acceptor e do íon Cl^- doador, seguida da recuperação do zinco como ZnCl_2 e ferro como hematita (Fe_2O_3), conforme reação abaixo.



Foram estudados três parâmetros que afetam a reação: tempo de reação, temperatura e razão molar $\eta\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \eta\text{ZnFe}_2\text{O}_3$. A dissolução total da franklinita contendo 24% de Zn foi realizada após 8h de tratamento a temperatura de 150°C na razão molar de 10. Este trabalho não estuda os processos de separação de $\text{ZnCl}_2/\text{FeCl}_3$ presentes na água lixiviada, sugere técnicas de separação como: troca iônica, extração por solvente ou precipitação da hematita.

4.1.3 Caracterização das Carepas

A composição mineralógica das quatro carepas é bem semelhante. Apresentam como fases dominantes os óxidos de ferro: magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) e hematita (Fe_2O_3). Pela observação das intensidades dos picos de difração nos difratogramas de raios X, a magnetita e a wustita parecem estar em maior quantidade nas amostras in natura. Não foi evidenciada a presença de ferro metálico.

Os dados coletados não permitem estimar os teores dos óxidos de ferro presentes em cada amostra.

As amostras calcinadas mostram apenas uma fase dominante hematita, o óxido de ferro termodinamicamente mais estável nestas condições.

Também é revelado presença de óxido de silício (SiO_2), com cerca de 0,38%. O óxido de silício presente nas carepas seria um contaminante, possivelmente trazido por fatores externos como vento e poeira, depositando-se nas amostras no pátio a céu aberto.

Sugestão de uso para as carepas

Matéria Prima para a fabricação do aço

As carepas in natura secas podem substituir, todo ou em parte, o minério de ferro natural, que é adicionado nos altos fornos siderúrgicos para a obtenção do ferro gusa na fabricação do aço (processo integrado). A Empresa A pode trocar as carepas por ferro gusa, por exemplo.

Pigmentos

As carepas após serem calcinadas, transformam-se em hematita (Fe_2O_3). A hematita sintética substituiria os óxidos de ferro de ocorrência natural, utilizados na produção de pigmentos. A amostra calcinada é a melhor forma de utilização para este fim.

4.2 Caracterização de Lodo de ETE e Pó de Rebaixadeira

A amostra calcinada do lodo de ETE (B-LE) apresentou altos teores de alumínio, cromo, silício e titânio, coerente com o processo do curtimento ao couro e com o tratamento da estação de efluentes. A quantidade de cromo estimada para o lodo seco é de 1,49%.

As principais fases minerais na amostra calcinada são: anidrita (CaSO_4), cal (CaO), noselita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$) SO_4 , óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de alumínio e cromo ($\text{Al,Cr}_2\text{O}_3$), zincita (ZnO) e rutilo (TiO_2).

A amostra calcinada do pó de rebaixadeira (B-PR) apresentou elevado teor de cromo de 64,88%. A quantidade de cromo estimada no material seco é de 3,28%. A principal fase mineral presente na amostra calcinada é eskolaita (Cr_2O_3), também apresenta magnetita (Fe_3O_4).

Até o momento não foi possível identificar fases minerais presentes em ambas amostras in natura, pois elas possuem cristalinidade muito baixa.

Sugestões de uso para o pó de rebaixadeira

Recuperação do sal de cromo

A principal utilização para o pó de rebaixadeira, consiste em sua transformação e reutilização na própria indústria coureira como matéria prima. O pó de rebaixadeira, após ser calcinado, transforma-se em óxido de cromo (Cr_2O_3). Este óxido deve ser

oxidado a dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), que é então reduzido a sulfato básico de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$), principal sal curtente utilizado pela indústria coureira. Uma empresa do Rio Grande do Sul, desenvolveu em 2005, um incinerador para queima de resíduos sólidos da indústria coureira. O incinerador funciona por autocombustão, o querosene ou gás natural é usado apenas para a partida do equipamento, pois após esta etapa inicial a reação de combustão ocorre por meio do calor gerado das aparas incineradas, forma-se um sistema auto-sustentável (CASTRO, 2005).

4.3 Caracterização do Lodo de Anodização

A Tabela 20 tem as atribuições dos compostos do lodo de anodização (C-LD) e a estimativa dos teores de cada um. Os compostos dominantes são: sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e gipsita ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) está presente em menor quantidade.

Para a estimativa dos teores das diversas fases foram feitas as seguintes suposições: 1) todo enxofre (quantificado por FRX) está na forma de sulfato, 2) todo cálcio (quantificado por FRX) está na forma de gipsita; 3) o sulfato restante está na forma de sulfato de alumínio; 4) o alumínio restante está na forma de hidróxido de alumínio; 5) os teores de sulfato de alumínio hidratado e de hidróxido de alumínio não podem ser determinados, pois o grau de hidratação não é conhecido, portanto, foram estimados os teores dos resíduos após a calcinação, sulfato de alumínio anidro e óxido de alumínio, respectivamente; 6) a perda de massa que ocorreu entre 33 e 580°C corresponde às desidratações e desidroxilações de todos os sais e hidróxidos presentes na amostra in natura; 7) o resíduo fixo (calcinado), consiste de todos os sais e óxidos resultantes das desidratações e desidroxilações mencionadas no item 6.

Tabela 20- Compostos atribuídos para o lodo de anodização (C-LD). Estimativa dos teores dos compostos calculada em % (massa/massa).

Código do resíduo	Compostos	Nome	% (massa/massa)
C-LD	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	sulfato de alumínio hidratado	15,6 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)
	$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	hidróxido de alumínio	4,13 (Al_2O_3)
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gipsita	0,78 (CaSO_4)
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot w\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	hidróxido de ferro e de estanho, quartzo, carbonato de cálcio.	37,1 (Fe_2O_3 , SiO_2 , SnO , Na_2O e outros fixos)
	perda de água de hidratação e de desidroxilação dos diversos sais e hidróxidos		37,3
	outras perdas não atribuídas		5,1
		Total	100,0

Sugestões de uso para o lodo de anodização

Matéria-prima para tratamento de água

O lodo de anodização é constituído predominantemente por sulfato de alumínio e por hidróxido de alumínio. O sulfato de alumínio é o principal agente coagulante utilizado no tratamento de água convencional.

O ácido sulfúrico pode ser adicionado no lodo com o objetivo de converter o hidróxido à sulfato de alumínio.

4.4 Caracterização de *Dregs*, *Grits*, Lodo de cal e Cinza da Caldeira.

A Tabela 21 traz os compostos atribuídos para o *Dregs* (D-DG), Lodo de cal (D-LC), *Grits* (D-GT) e cinza da caldeira (D-CC) e a estimativa dos teores de cada composto. As estimativas, para *dregs*, *grits* e lodo de cal, foram feitas usando as seguintes suposições: todo CO_2 perdido na decomposição de carbonatos corresponde ao carbonato de cálcio e magnésio mas foi quantificado assumindo a fórmula CaCO_3 ;

Dregs: 1) o teor de CaCO_3 foi estimado pela perda de CO_2 da pirólise; 2) o teor de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi estimado a partir da perda de água de hidratação;

Lodo de cal: 1) o teor de CaCO_3 foi estimado pela perda de CO_2 da pirólise; 2) o teor de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi estimado a partir da perda de água de hidratação da gipsita.

Grits: 1) O teor de pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi estimado a partir do teor de Na da FRX; 2) o teor de CaCO_3 foi estimado pela diferença, entre o número de mols de CO_2 perdido na pirólise do carbonato e o número de moles de ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a quantidade de Ca_2SiO_4 foi estimada pela diferença molar entre o teor de Ca total da FRX e o da soma $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3) o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi estimado a partir da perda de água de desidroxilação da portlandita e 4) o teor de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi estimado a partir da perda de água de desidroxilação da brucita.

Cinza: a quantidade de SiO_2 foi estimada a partir do teor de Si da FRX; 2) o teor de matéria orgânica foi estimado pela perda de massa total no experimento de perda ao fogo.

As fases não identificadas no Dregs e na Cinza foi estimada subtraindo 100 do teor total das fases atribuídas.

O *Dregs* apresenta como principais compostos, solução sólida de carbonato de cálcio e magnésio ($(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Para o lodo de cal, o principal composto presente é carbonato de cálcio e magnésio em solução sólida ($(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$) com 90%. Também está presente gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

O *Grits* apresenta como principais compostos: calcita (CaCO_3), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Também apresenta brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e larnita (Ca_2SiO_4).

A cinza da caldeira é constituída basicamente de matéria orgânica, cerca de 78,8% e material fixo, no qual o quartzo (SiO_2) é a fase dominante.

Tabela 21- Compostos identificados nos resíduos Dregs (DG), Lodo de cal (LC), Grits (GT) e cinza da caldeira (D-CC). Estimativa dos teores dos compostos expressos em % (massa/massa), base seca.

Código dos resíduos	Compostos	Nome	% (massa/massa)
D-DG	$(Ca_{1-x}Mg_x)CO_3$	carbonato de cálcio e magnésio	76,2*
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	gipsita	2,1
	outras perdas não identificáveis		7,3
		fixos não identificados	14,4
		Total	100,0
D-LC	$(Ca_{1-x}Mg_x)CO_3$	carbonato de cálcio e magnésio	90,0*
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	gipsita	6,4
	outras perdas não identificáveis		1,7
		fixos não identificados	1,9
		Total	100,0
D-GT	$CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	pirssonita	34,3
	$Ca(OH)_2$	portlandita	16,5
	$CaCO_3$	calcita	14,8
	$Mg(OH)_2$	brucita	3,27
	Ca_2SiO_4	larnita	31,2
		Total	100,1
D-CC	Matéria orgânica		78,8
	SiO_2		6,85
		outras fases não identificadas	14,4
		Total	100,0

* Estimativa feita usando a fórmula $CaCO_3$.

Sugestões de uso

Matéria Prima para a fabricação do cimento

O *Dregs*, lodo de cal e o *Grits* podem ser utilizados em substituição à matéria prima da farinha do cimento.

Combustível

A cinza da caldeira pode ser utilizada como combustível da própria caldeira na qual ela foi gerada ou em fornos de cimentos adequados ao co-processamento de resíduos. Para esta utilidade, a cinza precisa passar por um processo de secagem, no momento ela está sendo gerada úmida, e verificar seu poder calorífico.

Neutralização de efluentes

O *Dregs*, lodo de cal e o *Grits* podem ser utilizados em substituição do hidróxido de cálcio, neutralizante geralmente utilizado para o tratamento do efluente do branqueamento ácido do processo Kraft. LANDIM, 1995 estudou a adição do *Dregs* e do lodo de cal ao efluente do branqueamento ácido. O volume dos resíduos adicionados correspondia a 10 vezes o valor adicionado na prática industrial. Os resultados mais satisfatórios compreendiam na adição da mistura de *Dregs* mais hidróxido de cálcio como neutralizante. A adição do *Dregs* reduziu em aproximadamente 50% da quantidade de Ca(OH)_2 .

Substituição do calcáreo

Os resíduos *dregs* e lodo de cal podem substituir os calcáreos naturais em suas diversas aplicações.

CONCLUSÃO FINAL

A Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos é um instrumento importante e fundamental. Com uma caracterização concisa, passamos a ter uma nova visão de resíduos industriais; que deixam de ser sinônimo de periculosidade à saúde humana e ao meio ambiente e passam a ser sinônimo de Matéria-prima. Vistos como Matéria-prima, os chamados resíduos trazem vantagens para o meio ambiente, pois os recursos naturais são escassos e já dão sinais de exaustão e vantagem para a indústria geradora, que pode recuperá-los ou comercializados.

A caracterização também traz informações sobre o processo de produção da empresa (por exemplo: estudando o resíduo, temos informações de perdas de matéria-prima utilizada em uma produção).

Para o sucesso deste novo contexto, é necessário que as empresas tratem seus resíduos como Matéria-prima.

Espera-se que este trabalho tenha contribuído para esta nova visão e para uma aproximação maior entre a academia e a indústria.

CAPÍTULO 5 REFERÊNCIAS

- ACCIOLY, A.M.A.; NETO, A. E.F.; MUNIZ, J.A.; FAQUIN, V.; GUEDES, G.A.A.** Pó de Forno Elétrico de Siderurgia como Fonte de Micronutrientes e de Contaminantes para Plantas de Milho. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.35, n.7, p.1483-1491, jul. 2000.
- ALICEWEB.** Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet. Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>. Consulta em agosto de 2006.
- ALLEN, G.C.; PAUL, M.** Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-Type Oxides by Infrared Spectroscopy. Applied Spectroscopy, vol. 49, p 451-458, number 4, 1995.
- ARAÚJO, E.B.; NARDON, F.** Análise da formação de multicamadas de óxido de ferro durante a oxidação do ferro puro. Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43^o, 1999, Florianópolis.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR 10005: Lixiviação de Resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR 10006: Solubilização de Resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR 10007: Resíduos Sólidos – Amostragem. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR 5019: Produtos e Ligas de Cobre -Terminologia. Rio de Janeiro, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR 7227: Cimento Portland- Determinação de cal livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 1989.
- ASSOCIAÇÃO PARANAENSE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE-APETS.** Disponível em: www.apets.com.br, consulta em: apets@apets.com.br, 09 nov. 2005.
- BALL, C.M. and CASSON, J .M.** The Decomposition of Laurionite, Lead(II) Hydroxide Chloride. Thermochemica Acta,v.17, p.361-367,1976.

- BARCINA, L.M.; ESPINA, A; SUÁREZ, M.; GARCÍA, J.R.; RODRÍGUEZ, J.** Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG,DTG and DSC). *Thermochimica Acta*, v.290, p. 181-189, 1997.
- BELLOTE, A.F.J.; SILVA, H.D.; FERREIRA, C.A.; ANDRADE, G.C.** Resíduos da Indústria de Celulose em Plantios Florestais. *Boletim de Pesquisa Florestal*, Colombo, n. 37, p. 99-106, Jul./Dez, 1998.
- BIROSCA, S.; DINGLEY, D.; HIGGINSON, R. L.** Microstructural and microtextural characterization of oxide scale on steel using electron backscatter diffraction. *Journal of Microscopy*, v. 213, p. 235–240, March, 2004.
- BRACELPA- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL.** Disponível em: www.bracelpa.org.br, consulta em: faleconosco@bracelpa.org.br, 03 out. 2005.
- BRANCO, V. T. F. C.** Caracterização de Misturas Asfálticas com o Uso de Escória de Aciaria como Agregado. Rio de Janeiro, 2004. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Setor de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- CAIJUN SHI.** Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research*, v. 32 , p.459–462, 2002.
- CASTRO, F.** Gaúchos reaproveitam sal de cromo. *Química e Derivados*, p 56-58, fevereiro, 2005.
- CLEMENT, D.** *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1963.
- COMPLEMENTAÇÃO DO INVENTÁRIO ESTADUAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS DO ESTADO DO PARANÁ.** Relatório Final, dezembro, 2003.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA.** Resolução Nº 313, de 29 de outubro de 2002.
- CORREIA, A.; CHAMBINO, T.; GONÇALVES, L.; FRANCO, A.; GONÇALVES, R.; GONÇALVES, A.; LIMPO, V.; DELMAS, F.; NOGUEIRA, C.; BARTOLOMEU, F.** Municipal wastewater treatment with anodizing solid waste. *Desalination*, v.185, p.341–350, 2005.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.** Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. *Química Nova*, v.28, nº 3, p.433-437, 2005.

- DELCOLLI, J.S.; OLIVEIRA, H.A.; OLIVEIRA, G.A.; TOFFOLI, S.** A Influência do Resíduo Dregs da Fabricação de Papel na Produção de Argila Expandida. Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica, 46^º, 2002, São Paulo.
- DUKE, D.A.; STEPHENS, J.D.** Infrared Investigation of the Olivine Group Minerals. *The American Mineralogist*, v.49, p. 1388-1406, september-october, 1964.
- ESTRELLA, S. P.** Diagnóstico de Resíduos Sólidos Industriais em Santa Catarina- Perspectivas de Uso na Construção Civil. Florianópolis, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina.
- FARRAND, B.; EMERY, J.** Recent Improvements in Quality of Steel Slag Aggregate. *Transportation Research Record*, 1995.
- FERRACIN, L.C.** Coordenador Químico do Centro Técnico-Votorantim Cimentos. Contato pessoal, 26 julho 2005.
- FERREIRA, E.B; ZANOTTO, E.D.** Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria. *Química Nova*, V. 25, n. 5, p.731-735, 2002.
- FLEMMING, J.N.; LOPATA, J.V.; SANIPELLI, L.B.; TAYLOR, P.** Thermal Decomposition of Basic Lead Carbonates: A Comparison of Hydrocerussite and Plumbonacrite. *Thermochimica Acta*, v.81, p.1-8, 1984.
- GEMELLI, E.; CAMARGO, N.H.A.; BRESCANSIN, J.** Evaluation of Paper Industry Wastes in Construction Material Applications. *Materials Research*, São Carlos, S.P, v.4, n.4, oct. 2001.
- GOMES, V.; NEVES, E.; RIELLA, H.G.** Material Vitrocerâmico obtido a partir da Escória de Aciaria. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43^º, 1999, Florianópolis.
- GOTOR, J.F.; MACÍAS, M.; ORTEGA, A.; CRIADO, M.J.** Simultaneous Use of Isothermal, Nonisothermal, and Constant Rate Thermal Analysis (CRTA) for Discerning the Kinetics of the Thermal Dissociation of Smithsonite. *Journal Chem. Kinet.*, v30, p.647-655, 1998.
- GUGGENHEIM, S. and GROOS, V.K.F.A.** Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis. *Clays and Clay Minerals*, v.49, n.5, p. 433-443, 2001.
- GUOZHU, Y.; BURSTROM, E.; KUHN, M.; PIRET, J.** Reduction of steel-making slags for recovery of valuable metals and oxide materials. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.32, p.7-14, 2003.

- HOFMEISTER, A. M.; KEPPEL, E.; SPECK, A. K.** Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, v.345, p.16-38, 2003.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Consulta em: agosto de 2006.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA-IBS.** Disponível em: www.ibs.org.br. Consulta entre: novembro de 2005 a agosto de 2006.
- INVENTÁRIO ESTADUAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS DO ESTADO DO PARANÁ.** Relatório Final para Divulgação- Diagnóstico, dezembro, 2002.
- ISOZAKI, S.; FURUKAWA, T.; TAKAHASHI, R.; SASAMOTO, H.** The technology for direct separation and recovery of iron from EAF exhaust gases. *La Revue de Métallurgie*, p.31-39, 2002.
- JCPDS-ICDD** - International Center for Diffraction Data, June 2001.
- JORDAN, M.; SÁNCHEZ, M. A.; PADILLA, L.; CESPEDES, R.; OSSES, M.; GONZALEZ, B.** Kraft Mill Residues Effects on Monterey Pine Growth and Soil Microbial Activity. *Journal Environ. Qual.* v.31, p.1004-1009, 2002.
- KESLER, S. E.** Mineral Resources, Economics and the Environment. New York: Macmillan College Publishing Company, 1994. p. 306-307.
- KLEIN, C.; HURLBUT, A.S.JR., AFTER J.D. DANA.** Manual of Mineralogy. 21^ª edition. New York: Wiley, 1999.
- KONZEN, C.R.; RAMIRES, M.V.V.; BERGAMANN, C.P.** Estudo do Comportamento de argilas aditivadas com rejeitos industriais frente a Ciclos de Gelo/Degelo. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43^º, 1999, Florianópolis.
- LANDIM, A.B.** Reciclagem de Resíduos Sólidos-Parte I: Adição de Dregs ao Efluente do Branqueamento Ácido. *O Papel*, p 32-36, fevereiro de 1995.
- LECLERC, N.; MEUX, E.; LECUIRE, J.M.** Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitrotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials*, B91, p 257–270, 2002.
- LECLERC, N.; MEUX, E.; LECUIRE, J.M.** Hydrometallurgical Extraction of Zinc from Zinc Ferrites. *Hydrometallurgy*, v.70, p 175-183, 2003.
- MACHADO, A.T.** Estudo Comparativo dos Métodos de Ensaio para Avaliação da Expansibilidade das Escórias de Aciaria. São Paulo, 2000. Dissertação

(Mestrado em Engenharia), Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica- Universidade de São Paulo.

- MAGALHÃES, J. M.; SILVA, J.E.; CASTRO, F.P.; LABRINCHA, J.A.** Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. *Journal of Hazardous Materials*, v.106B, p.139–147, 2004.
- MAGALHÃES, J. M.; SILVA, J.E.; CASTRO, F.P.; LABRINCHA, J.A.** Physical and chemical characterization of metal finishing industrial wastes. *Journal of Environmental Management*, v. 75, p.157–166, 2005.
- MAGELLA, M.A.; NEVES, E.; RIELLA, H.G.** Utilização de escória de aciaria na obtenção de fases vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43º, 1999, Florianópolis.
- MAIA, J.N.** ISCTE, Processo Tecnológico II, Indústria Siderúrgica. Lisboa, 2002.
- MANSO, J.M.; LOSANEZ, M.; POLANCO, J.A.; GONZALEZ, J.J.** Ladle Furnace Slag in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, september/october, p. 513-518, 2005.
- MANTOVANI, M.C.; TAKANO, C.; BUCHLER, P.M.** Electric arc furnace dust-coal composite pellet: effects of pellet size, dust composition, and additives on swelling and zinc removal. *Ironmaking and Steelmaking*, v.29, number 4, 2002.
- MARKO, M.** Converting raw materials into the products– Road base material stabilized with slag-based binders. Oulu, Finland 2004. Academic Dissertation to be presented with the assent of the Faculty of Technology - Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu.
- MASUERO, A. B., DAL MOLIN, D.C.C.; VILELA, A. F.** Caracterização de Escórias de Aciaria como Material Alternativo na Construção Civil. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 13º, p.4769-4778,1998.
- MASUERO, A. B., DAL MOLIN, D.C.C.; VILELA, A. F.** Emprego de Escórias de Aciaria Elétrica como Adição a Concretos. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais, São Paulo, 2000.
- MATTILA, R. A.; VATANEN, J. P.; HARKKI, J. J.** Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 31, p.241-245, 2002.

- MELLONI, R.; SILVA, F.A.M.; MOREIRA, F.M.S.; NETO, A.E.F.** Pó de Forno de Aciaria Elétrica na Microbiota do Solo e no Crescimento da Soja. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1547-1554, 2001.
- MINCRYST-** Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues. Disponível: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>. Consulta: fevereiro 2005 a junho 2006.
- MINERAL COMMODITY SUMMARIES-**USGS-Iron 2006. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron & steel/festemcs06.pdf>
- MOSTAFA, N.Y.; EL-HEMALY, S.A.S.; AL-WAKEEL, E.I.; EL-KORASHY, S.A.; BROWN, P.W.** Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air cooled-slag. Cement and Concrete Research, v.31, p.899-904, 2001.
- NAKAMOTO, K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Third Edition. New York : John Wiley & Sons, 1970.
- NORMAS TÉCNICAS-NTC-NM 48.** Cimento Portland-Determinação do conteúdo de escória granulada de alto forno por microscopia, 1996.
- NOVER, J.; STOLL, J.B.; GONNA, J. V.D.** Promotion of grafite formation by tectonic stress-a laboratory experiment. Journal Geophys Int. v.160, p.1059-1067, 2005.
- NURMESNIEMI, H.; POYKIO, R.I.; PERAMAKI, P.; KUOKKANEN, T.** The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. Chemosphere, v.61, p.1475–1484, 2005.
- OLIVEIRA, H.A.; CUNHA, E.S.; GIBO, R.M.; BRESSIANI, J.C.** Aproveitamento de Resíduo do Processo de Fabricação de Papel em Massas de Revestimento Tipo Semi Gres. Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43^o,1999, Florianópolis.
- ORTIZ, N.** Estudo da utilização de Magnetita como Material adsorvedor dos Metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em Solução. São Paulo, 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; PERRIS, E.; AMAHJOUR, F.** Thermogravimetric Methods for Determining Carbon Content in Fly Ashes. Cement and Concrete Research, v. 28, n. 5, p. 675–686, 1998.

- PIATAK, N. M.; ROBERT R. S.; HAMMARSTROM, J. M.** Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*, v. 19, p.1039–1064, 2004.
- POPOVI, A.; LESAR, A.; GUEK, M.; BENCZE, L.** Mass Spectrometric Investigation of the Evaporation Properties of Lead Oxide. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, volume 11, n. 5 , p. 459 - 468, 1997.
- PRADO, R.M.; COUTINHO, E.L.M.; ROQUE, C.G.; VILLAR, M.L.P.** Avaliação da Escória de Siderurgia e de Calcários como Corretivos da Acidez do Solo no Cultivo da Alface. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. Brasília, v. 37, n.4, p. 539-546, abr. 2002.
- RAY, S.K.; CHATTOPADHYAY, G.; RAY, A.K.** Evaluation of Dust Generated from Basic Oxygen Furnace Steel Making. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 47,1997.
- RAYMOND, J.** Infrared Spectra of Olivine Polymorphs: α , β Phase and Spinel. *Phys. Chem. Minerals*, v.5, p.327-341,1980.
- REHIM, A.M.A.** Thermal Analysis of Synthesis of Wulfenite. *Journal of Thermal Analysis*, v. 46, p.193-204, 1996.
- SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F.** Pó de Aciaria como Fonte de Zinco para o milho e seu efeito na Disponibilidade de Metais Pesados. *Bragantia*, Campinas, v. 61, n. 3, 257-266, 2002.
- SENAI-CETCEP** (Centro de Tecnologia de Celulose e Papel). Módulos de Fabricação de Matéria Prima apresentado em cd-rom, Telêmaco Borba-PR.
- SEKULA, R.; SELINGER, A.; WRÓBEL, M.** Electric arc furnace dust treatment: investigation on mechanical and magnetic separation methods. *Waste Management & Research*, v. 19, p.271-275, 2001.
- SHEN, H.; FORSSBERG, E.** An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, v. 23, p.933-949, 2003.
- SHEN, H.; FORSSBERG, E.; NORDSTRÖM, U.** Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery. *Resources, Conservation and Recycling*, v.40, p.245-271, 2004.
- SILVERSTEIN, R.M.** Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A, 1979.

- SMITH, P.L.** A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases - Based on the Seven Sampling Errors of Pierre Gy. Asa Siam, Phyladelphia, USA, 2001.
- SOFILIC, T.; RASTOVCAN-MIOC, A.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; NOVOSEL-RADOVIC, V.; JENKO, M.** Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials, v. B109, p.59-70, 2004.
- SOLID WASTE**-Method 9045D-Soil and Waste pH, revision 4, november 2004.
- STRYDOM, C.A. ; HUDSON-LAMB, D.L.; POTGIETER, J.H.; DAGG, E.** The thermal dehydration of synthetic gypsum. Thermochemica Acta, v.269/270, p.631-638, 1995.
- TULYAGANOV, D.U.; OLHERO, S.M.H.; RIBEIRO, M.J.; FERREIRA, J.M.F.; LABRINCHA, J.A.** Mullite-Alumina Refractory Ceramics Obtained from Mixtures of Natural Common Materials and Recycled Al-Rich Anodizing Sludge. Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 10, n. 6, november 2003.
- VASCONCELOS, E.** Petrologista Ígnea, Contato Pessoal, jun 2005.
- VICENZI, J.; BERGMANN, C. P.** Aproveitamento de um Resíduo Industrial em uma Massa Cerâmica para Pisos. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43^o, 1999, Florianópolis.
- VIDAK, B.; ARVANITIDIS, I.; JONSSON, P.G.; SJOBERG, P.** Observation on foaming of EAF slags in the production of stainless steel. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.31, p.321-327, 2002.
- WEBMINERAL**- Mineralogy Database. Disponível em: www.webmineral.com. Consulta: fevereiro a junho 2006.
- WEST, G. D.; BIROSCA, S.; HIGGINSON, R. L.** Phase determination and microstructure of oxide scales formed on steel at high temperature. Journal of Microscopy, v.217, p.122-129, February, 2005.
- WILSON, M.J.** Clay Mineralogy: Spectroscopic And Chemical Determinative Methods. First edition. Chapman & Hall, 1994.
- YAMADA, S.; HARA, Y.** Simultaneous recovery of zinc and iron from electric arc furnace dust with a coke-packed bed smelting-reduction process. Iron and Steel Engineer, p.64-67, august, 1998.
- ZSAKÓ, J. and HINTS, M.** Use of Thermal Analysis in the Study of Sodium Carbonate Causticization by Means of Dolomitic Lime. Journal of Thermal Analysis, v.53, p.323-331, 1998.

Apêndice 1-Produtos químicos utilizados no recurtimento do couro

WB- Wet blue

BL- Bio leather

NOME DO PRODUTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
RELUGAN D (WB)	Tanino resinoso (condensação a base de melanina) 96%
Basytan AN (BL)	Tanino sintético (Anfótero, de condensação na base de ácidos sulfônicos aromáticos) 93%
Relugan S	Tanino resinoso (condensação de fenol com formol e bases orgânicas nitrogenadas) 97%
Relugan GT 50 (BL)	Glutaraldeído 50%
Densotan A (BL e WB)	Polímero aquoso aniônico
Lipoderm LA-LSF (BL)	Óleo aniônico natural-sintético, mistura balanceada de graxas e base de alcanos parcialmente sulfoclorados
Luganil preto TSU (WB e BL)	Corante líquido
Lurazol castanho escuro BR (WB e BL)	Corante líquido
Lurazol verde escuro (WB e BL)	Corante líquido
Sellatan FL	Condensação de oxissulfonas aromáticas e ácidos sulfônicos
Sellasol NG líquido (BL)	Ácidos sulfônicos aromáticos e ácidos alifáticos dicarborxílicos
Borrow ANV (BL e WB)	Tensoativos
TanESCO HN (WB)	Condensação de ácidos sulfônicos fenólicos, contendo 9% de cromo
Coripol RB	Óleo (graxa natural selecionada)
Colpol RB	Óleo (graxa naturais e sintéticas)
Chromopol SG-A (WB)	Óleo de peixe sulfitado
Derminol Licker MCT-B (WB)	Óleo de mocotó
Sandoderm azul marinho RB (BL e WB)	Corante (complexo metálico)
Sandoderm Red G (BL e WB)	Corante (complexo metálico)
Letharim MK (WB e BL)	Tiometilcianotiobenzoatiazol 30% (fungicida)
Kromium, PPR (WB)	Cromo líquido 16%
Weibull black (WB e BL)	Tanino Vegetal
Tambit TA (BL)	Tanino
Bicarbonato de amônia (WB e BL)	-----
Bicarbonato de sódio (WB e BL)	-----
Formiato de sódio (WB e BL)	-----
Ácido fórmico (WB e BL)	-----
Sal grosso (BL)	-----

PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO ESTUCO

NOME DO PRODUTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
MELIO - Estuco	Produto a base de poliuretano

PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NA PINTURA E PESAGEM DE TINTA

NOME DO PRODUTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Roda Visk APS	Emulsão acrílica aquosa contendo dióxido de silício
Roda Fosco AS	Fosqueante a base de silício
Roda Filler BL	Emulsão aquosa de polímeros e fillers
Roda Cryl 155	Emulsão acrílica aquosa de elastômeros termoplásticos
Roda Cryl 8125	Emulsão acrílica aquosa de elastômeros termoplásticos
Roda Pur 323	Poliuretano alifático disperso em água
Roda Cor AS preto	Pigmento inorgânico
Roda Cor AS branco	Pigmento inorgânico
Neosan 2000 azul	Pigmento orgânico e inorgânico
Neosan 2000 bege	Pigmento inorgânico
Neosan 2000 castanho avermelhado	Pigmento inorgânico
Neosan 2000 amarelo	Pigmento inorgânico
Compacto Euderm CFN	Mistura de resinas de acabamento
Melio WF 5226	Dispersão aquosa, emulsão de silicone de alto peso molecular
Telaflex U55 Matt	Resina poliuretânica
Relcalack EW-743 BR	Solução de nitrocelulose
Harter U	Composto polefuncional de aziridina
Hydrolac	Top acrílico de carga aniônica
EX 53978	Dispersão aquosa de poliuretano alifático.
Etil glicol	

PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NA EXPEDIÇÃO COURO

NOME DO PRODUTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Cola profissional Tenaz	Acetato de polivinila

PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO LABORATÓRIO QUÍMICO

NOME DO PRODUTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Ácido nítrico	-----
Ácido sulfúrico	-----
Ácido perclórico	-----
Ácido acético	-----
Ácido clorídrico	-----
Álcool etílico hidratado	-----
Metil etil cetona	-----
Dimetilformamida	-----
Benzina	-----
Solução de suor básico	Histidina, cloreto de sódio, hidrogênio ortofosfato dissódico di-hidratado.
Solução de suor ácido	Histidina, cloreto de sódio, hidrogênio ortofosfato dissódico di-hidratado, ácido acético
Outros produtos em pequena escala.	-----

PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO LABORATÓRIO FÍSICO

NOME DO PRODUTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Gasolina	-----
Benzina	-----
Óleo lubrificante	-----
Fluido para freios	-----
Metanol	-----
Etanol	-----

Apêndice 2- Ficha de Coleta das amostras

nome do solicitante e sua instituição	
nome do coletor e sua instituição	
data e hora da coleta	
local da coleta (endereço ou coordenadas GPS)	
nome do gerador da amostra (organização, empresa, etc)	
origem (tipo) da amostra	
estado físico	
descrição do local da coleta	
instrumento e procedimento usado na coleta	
código da amostra	
determinações feitas no local da coleta (em campo)	
outras observações	

Apêndice 3- Interpretação da Análise de Fluorescência de Raios X

Prof. Carlos Jorge da Cunha (Depto de Química da UFPR) e Joaniel M. Martins (consultor do LAMIR).

Parece atrativo fazer análises elementares de sólidos, com mínimo preparo de amostra, e detectar quase toda a tabela periódica quantitativamente. No entanto, por detrás desta aparente simplicidade da FRX, encontram-se limitações, algumas das quais serão brevemente comentadas aqui.

Preparo de amostra

A amostra deve ser preparada como pastilha que pode ser feita pulverizando-se o material seco e prensando, dispersando o pó seco em cera, preparando uma pastilha vítrea pela dissolução da amostra em tetraborato de lítio fundido ou ainda como amostras integrais que podem ser moldadas em formato de pastilhas como materiais cerâmicos e ligas. Durante estes procedimentos os materiais voláteis, se houver, sairão da amostra alterando a composição. A possível oxidação térmica de metais, porventura presentes na amostra original, durante o preparo, também altera a composição da amostra.

Matriz e calibração

A Intensidade da fluorescência de raios X de um dado elemento depende da concentração do elemento na amostra, mas depende também da matriz na qual o elemento está (ex ligas, rochas), da natureza do elemento, e de interações entre elementos (ex. absorção da fluorescência de um elemento por outro). Para que a intensidade da fluorescência de um dado elemento permita a determinação da sua concentração, é necessário fazer uma calibração do equipamento com padrões de diversas concentrações, dentro de uma matriz semelhante à da amostra. O fator que, multiplicado pela intensidade, gera a concentração em massa, é chamado de sensibilidade.

Uma análise semiquantitativa por FRX usa uma calibração genérica com padrões em concentrações e matrizes diversas para obter a sensibilidade para cada elemento. Esta sensibilidade genérica dá valores aproximados de concentração, sendo o erro dependente dos fatores que diferem a amostra dos padrões usados. Por isso ela é denominada análise semiquantitativa.

Sobreposição de bandas

A intensidade da fluorescência de um dado elemento é obtida integrando-se a área abaixo de uma banda do elemento. Em geral usa-se uma banda característica do elemento correspondente a uma transição do nível L para o nível K, mas há vários elementos que são melhor quantificados por uma transição do nível M para o L (Ver Figura 6A). Em caso de sobreposições de bandas de elementos diferentes, o analista deve "manualmente" selecionar uma outra banda do elemento. Cada banda de cada elemento tem sua sensibilidade característica.

Elementos detectados

A FRX pode detectar um grande número de elementos, mas há alguns que não são detectados (Figura 6A) ou por limitações instrumentais ou pela própria natureza da fluorescência do elemento. A Figura 6B traz um exemplo de espectro de FRX com atribuições de bandas a transições eletrônicas de elementos que a originaram.

Expressão dos resultados

Uma vez calculadas as concentrações de cada elemento detectável, os resultados podem ser expressos de diversas formas, em geral normalizadas para 100%. Aqui serão dados alguns exemplos. Um erro estará presente, em qualquer método, se houver na amostra elementos não detectáveis pelo equipamento FRX tais como hidrogênio, berílio, lítio, boro e carbono (Figura 6 A).

Exemplo 1 - Ligas metálicas (onde todos os elementos sejam detectáveis)

Este é o caso mais simples pois os valores de concentração são diretamente proporcionais às concentrações normalizadas (percentagens) de cada elemento.

Tabela 6A - Cálculo de percentagem de elementos em uma liga hipotética.

elemento	linha usada	sensitividade (S)	intensidade medida (I)	concentração (S x I)	concentração normalizada em %
Fe	K-alfa 1	0,2462	132	32,5	67,8
Mn	K-alfa1,2	0,1267	11,0	1,39	2,90
Co	K-alfa 1	0,2730	23,0	6,28	13,1
Ni	K-alfa 1,2	0,2619	15,0	3,93	8,20
Cu	K-alfa 1	0,3452	11,1	3,82	7,97
			total	47,9	99,97

Na Tabela 6A os valores de concentração medida foram normalizados assumindo 47,9 como 100%.

Exemplo 2 - Minerais e rochas onde o óxido é o único ânion presente e que foram medidos em um equipamento que não detecta o oxigênio.

Neste caso as concentrações medidas não são diretamente proporcionais às porcentagens, pois o elemento oxigênio não é determinado. A concentração de oxigênio é avaliada somando-se o teor de oxigênio que está ligado a cada cátion no número de oxidação comum em minerais e rochas. As concentrações normalizadas em porcentagem de cada elemento, são então estimadas tomando como 100% a soma das concentrações dos cátions com a concentração total de oxigênio. Mineralogistas, Petrologistas, Engenheiros de minas, Pedólogos e Ceramistas costumam expressar os resultados de análises elementares como porcentagens em massa dos óxidos respectivos de cada elemento. Na Tabela 6B os valores de concentração medida foram normalizados assumindo 217,9 como 100%.

Tabela 6B - Cálculo de percentagens de elementos em uma amostra de uma rocha hipotética.

elemento M e nox	concentração (S x I)	concentração de oxigênio	concentração normalizada em % de elementos	concentração normalizada em % de óxidos
Si(IV)	38,4	61,56	17,62	45,87
Al(III)	41,1	36,56	18,86	35,64
Ca(II)	2,88	1,15	1,32	1,85
Na(I)	15,56	5,41	7,14	9,62
Mg(II)	9,24	6,08	4,24	7,03
	total O	110,8	50,82	
	total (M + O)	217,9	100,00	100,01

Problemas associados ao método de cálculo do exemplo 2

Estados de oxidação

Tendo em vista que a medida determina os teores totais de cada elemento, sem distinção de número de oxidação, a estimativa da concentração de oxigênio será errada se houver elementos com mais de um número de oxidação ou se houver elementos com números de oxidação incomuns em minerais e rochas. Um exemplo comum é dado pelos óxidos de ferro (II) e (III). Para contornar este problema pode-se determinar os teores de Fe(II) e de Fe(III) por análise química e aplicar a devida normalização. Pode-se também expressar o resultado do Fe na forma elementar.

Presença de outros ânions além do óxido

Tendo em vista que o método assume que o único ânion é o óxido, se houver outros ânions a estimativa da concentração de oxigênio será errada. Os exemplos mais comuns, em minerais e rochas, são sulfato, sulfeto, cloreto e fluoreto. O ânion hidróxido também é um problema pois o H não é quantificado pelo FRX. A alternativa para a correção é a determinação química dos teores destes ânions e proceder à devida normalização levando em conta que um ânion óxido corresponde a um ânion sulfato, ou a um ânion sulfeto, ou a dois ânions cloreto, ou a dois ânions fluoreto, ou a dois ânions hidróxido.

Exemplo 3 - Amostras com substâncias voláteis.

Neste caso o procedimento é normalizar os valores da análise final assumindo que todos os materiais fixos são quantificados por FRX e que os voláteis não são, e que a soma dos teores de fixos mais o teor de voláteis (obtido pela perda ao fogo) deve ser 100 %.

Erro associado à medida da intensidade da fluorescência do elemento na amostra

Este erro depende da natureza do processo de detecção do sinal de fluorescência. Quanto mais intenso o sinal de fluorescência mais contagens serão lidas pelo detector e menor o erro. Quanto maior for o tempo de integração das contagens associadas a uma banda de fluorescência (transição característica) menor será o erro. O erro associado à medida da fluorescência de cada banda é dado pela expressão

$$\text{Erro \%} = 100 / (\text{cps} \times \text{segundos})^{1/2}$$

onde cps = contagens por segundo

Tendo em vista que, quanto maior a concentração de um elemento mais intenso será o seu sinal de fluorescência, o erro associado às concentrações altas será menor que aquele associado às concentrações baixas. Um elemento com sinal de fluorescência intenso terá menor erro, associado à medida da intensidade, que o de outro elemento com sinal de fluorescência fraco, em igual concentração.

Podemos dizer que o erro na determinação da concentração de cada elemento depende da natureza da fluorescência do elemento, da concentração do elemento na amostra, da composição da amostra, e do tempo de integração usado pelo equipamento numa condição instrumental. Há erros associados ao equipamento tais como erro de integração do detector de radiação, erro de posicionamento de ângulos dos cristais padrão (LiF-200; LiF-220; LiF 420; Ge 110; InSb; Pe 002; Px1 e Px6), erro associado à instabilidade da fonte de raios-X durante uma medida. Felizmente estes três últimos podem ser mantidos a um mínimo com calibrações e manutenção rotineiras como as que são realizadas no equipamento do LAMIR.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
H				Pode ser medido com a rotina semi-Q do FRX Phillips PW-2400															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
		3F	4F	5F	6F	7F	8F	9F	10F	11F	12F	13F	14F	15F	16F				
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

Figura 6 A - Elementos Químicos quantificáveis com a rotina semi-Q do equipamento FRX Phillips PW-2400 do LAMIR.

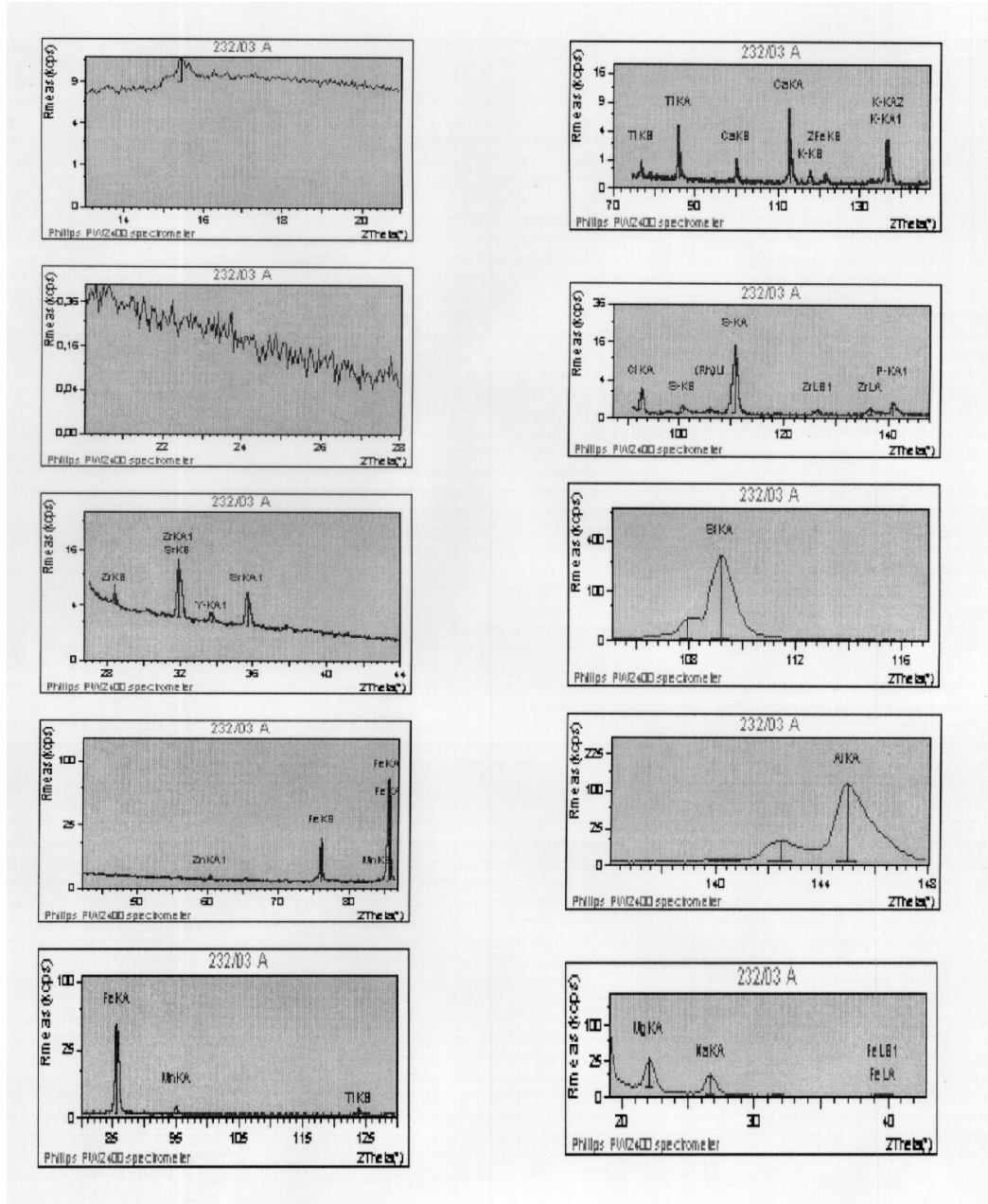


Figura 6B - Espectros de Fluorescência de Raios-X de uma amostra de bentonita. Cada um dos dez espectros corresponde a um intervalo de energia de radiação X, de modo a medir as emissões dos elementos detectáveis (ver Figura 6A). Cada um dos dez espectros é medido com a difração da radiação emitida em um plano definido de um cristal padrão. Os valores de 2 teta podem ser convertidos em comprimento de onda (ou em energia) usando-se o espaçamento interplanar do cristal padrão. Essas medidas deram origem aos resultados exibidos no laudo usado como exemplo.

Apêndice 4- Solução sólida (substituição de cátions)

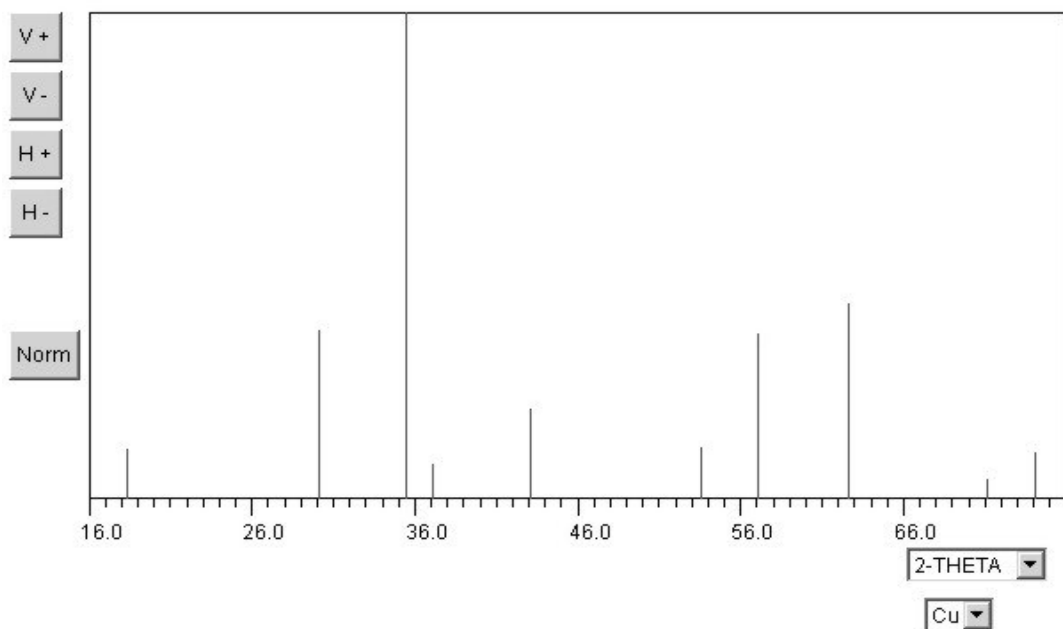
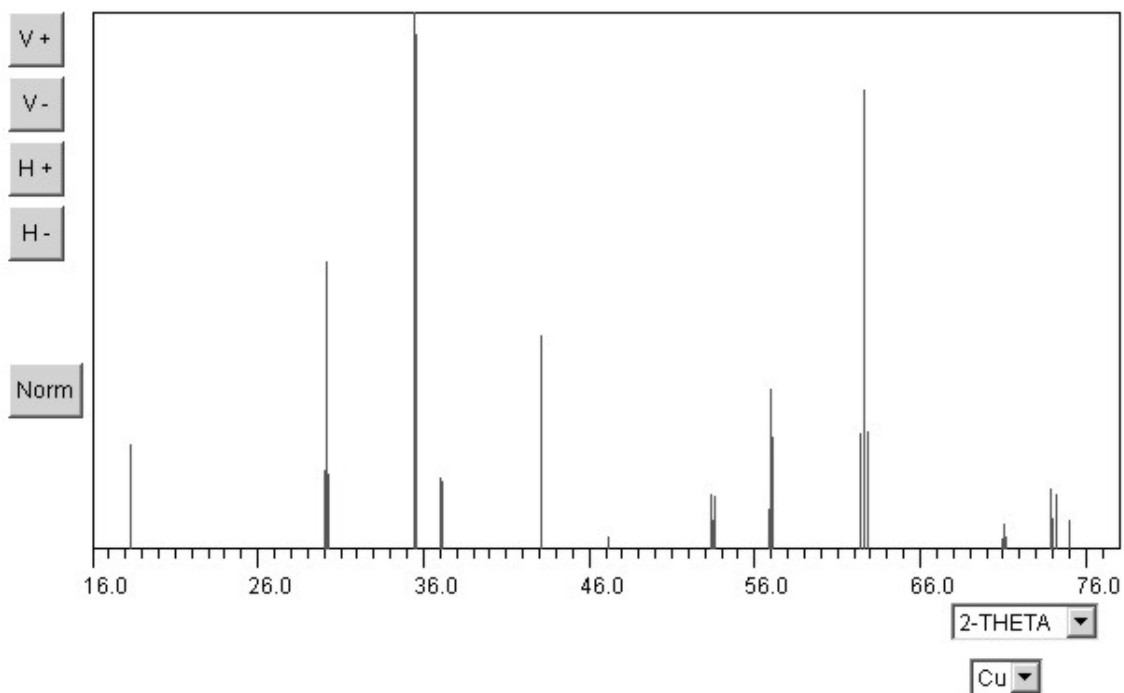
Solução sólida pode ocorrer entre minerais isoestruturais pela substituição de um íon por outro em sítios cristalográficos equivalentes (KLEIN, C., 1999).

Três fatores importantes são necessários para que ocorra substituição de cátions:

1. Substituições de íons com diferença de raios inferior a 15% são comuns e extensivas, com diferenças entre 15 e 30% são raras e limitadas, acima de 30% são muito improváveis.
2. Se as cargas dos íons que se substituem são iguais, ex: Mg^{II} e Fe^{II} ; a estrutura permanecerá eletricamente neutra, caso contrário, ex: Al^{III} e Si^{IV} , a estrutura deverá se modificar de modo a neutralizar as cargas.
3. A substituição iônica ocorre preferencialmente a temperaturas altas, quando as amplitudes de vibrações térmicas são altas e o tamanho dos sítios atômicos disponíveis é grande.
4. As duas fases minerais puras, que constituem uma solução sólida, são chamadas de membros extremos (ou finais) da solução. Como exemplo, a olivina $(Fe,Mg)_2SiO_4$ que tem a faialita Fe_2SiO_4 e a forsterita Mg_2SiO_4 como membros extremos. Uma solução sólida pode ser complexa com diversos membros extremos.
5. Em minerais a substituição de cátions é muito comum mas, em algumas estruturas, ânions também podem substituir-se respeitando as mesmas regras estabelecidas para os cátions, ex OH^- , F^- , Cl^- .

Na difração de raios X de pó de uma amostra contendo uma fase mineral composta por uma solução sólida, a posição (2θ) de cada pico, pode variar dentro dos limites estabelecidos pelos picos de difração respectivos dos membros extremos. Por exemplo, a posição dos picos de difração no difratograma de uma solução sólida contendo os espinélios cromita e magnetita, podem variar entre aqueles das fases puras dos membros extremos (Figura I). A fórmula da fase que representa esta solução sólida pode ser escrita como $Fe^{II}(Fe^{III},Cr^{III})_2O_4$.

Figura I - Difractogramas da cromita e magnetita, isomorfos em Fd3m.

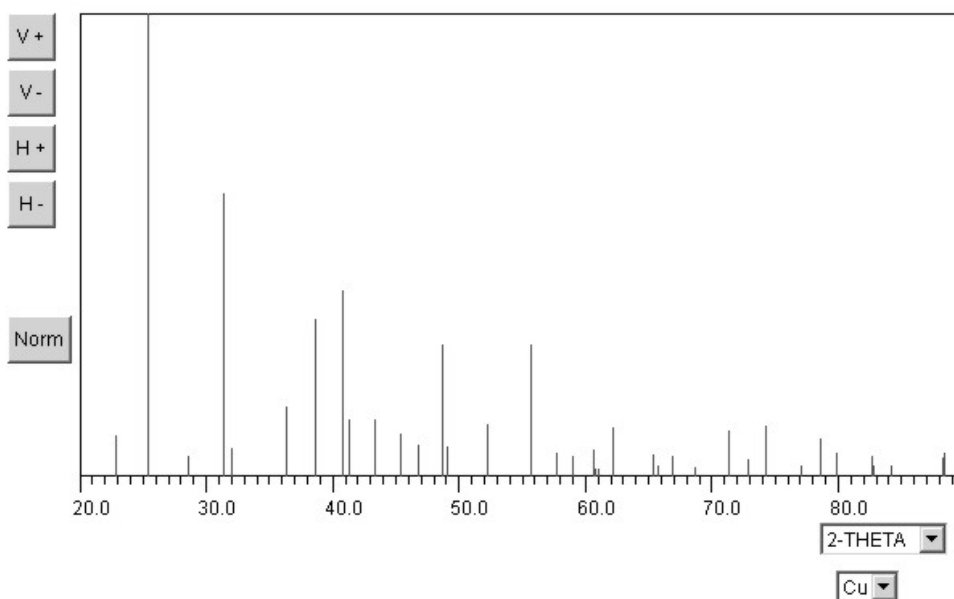
CHROMITE, [1], structure type - spinel, FeCr_2O_4 **MAGNETITE, [2], low temp., Fe_3O_4** 

Apêndice 5- Difratomogramas de raios X dos minerais identificados nos resíduos e de alguns minerais selecionados.

Os difratogramas foram retirados do site mincryst.

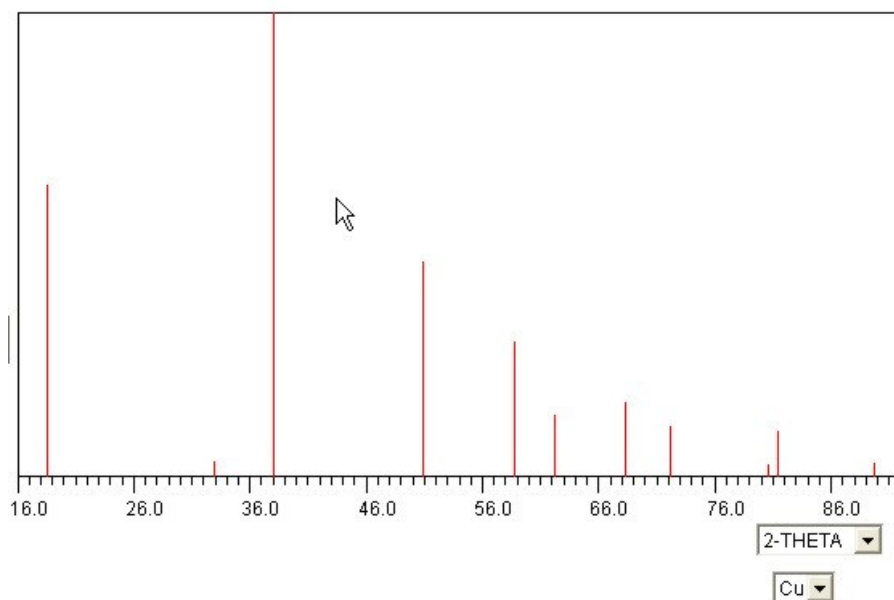
Anidrita (CaSO_4), número do card 288, grupo espacial Amma.

ANHYDRITE, [1], CaSO_4



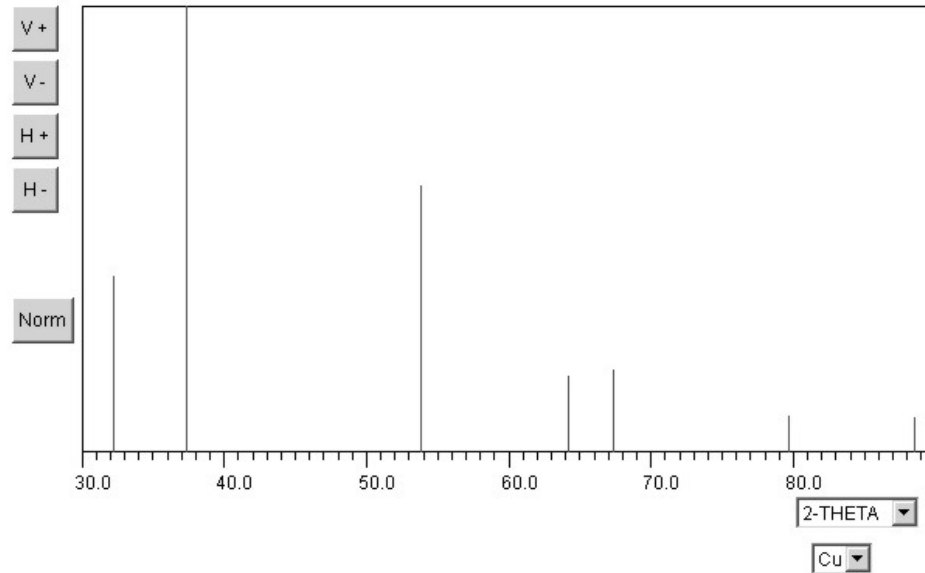
Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), número do card 659, grupo espacial $P3(-)m1$

BRUCITE, [1], structure type - brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$



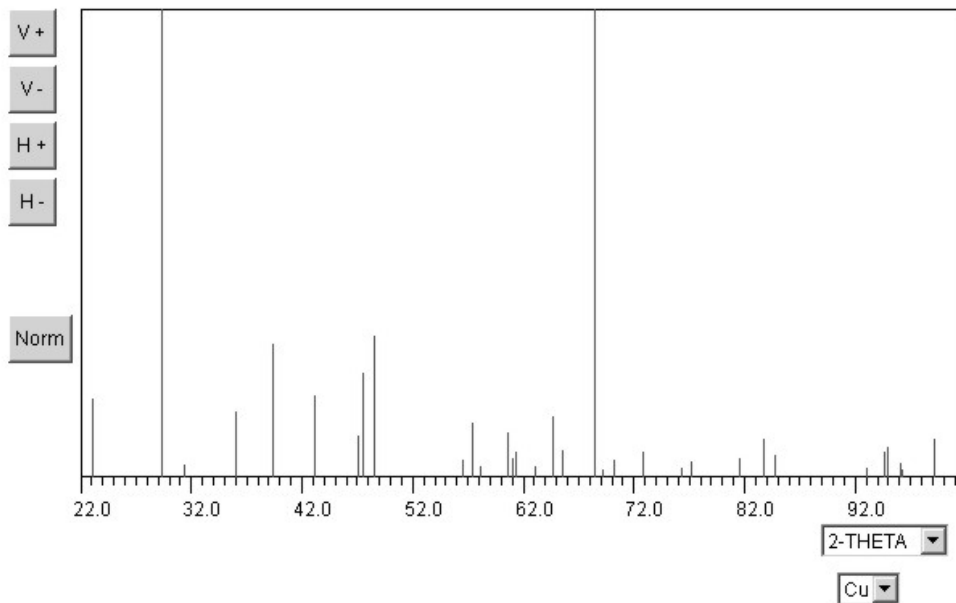
CaI (CaO), número do card 2591, grupo espacial Fm3m.

LIME, [1], structure type - halite, CaO



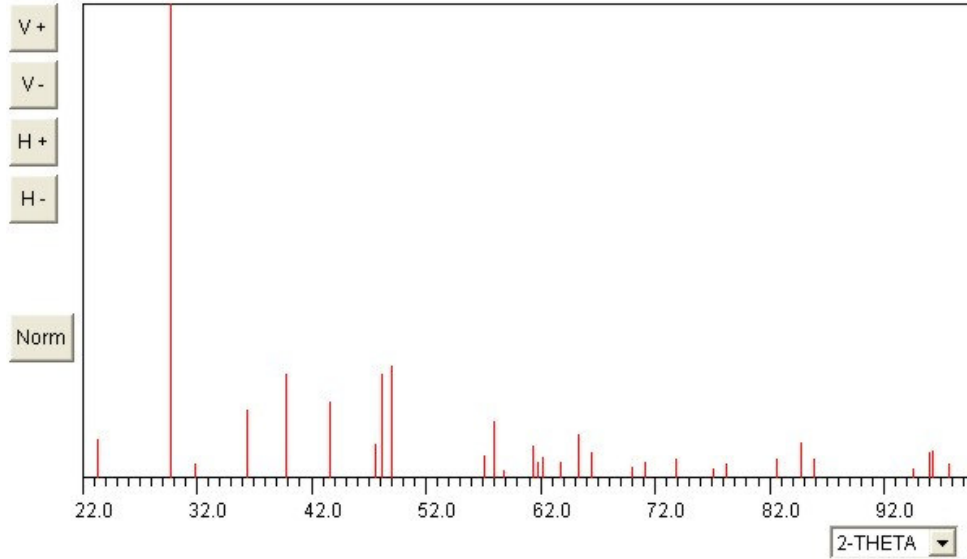
Calcita (CaCO₃), número do card 706, grupo espacial R 3(-)c

CALCITE, [1], CaCO₃



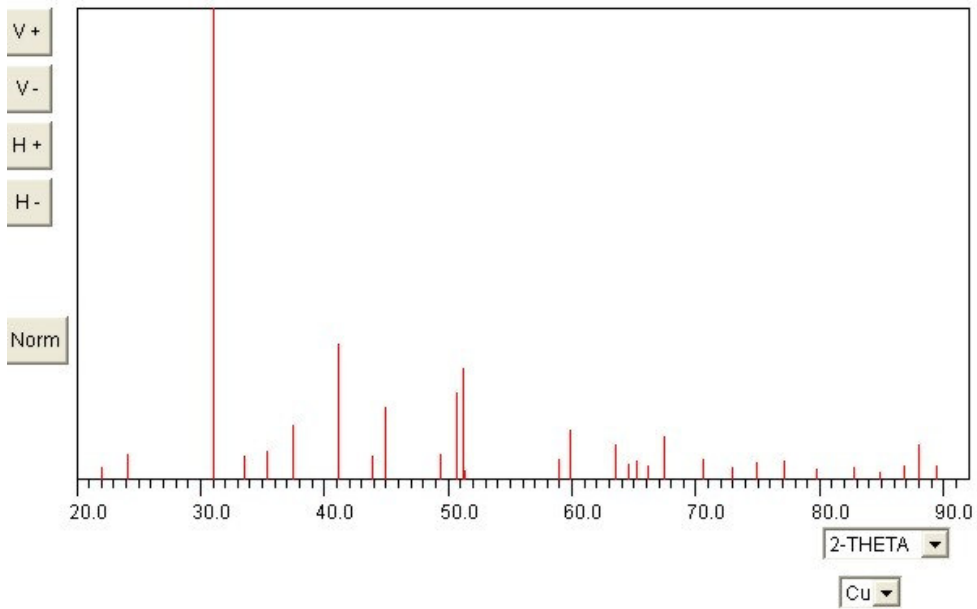
Calcita ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x$) CO_3 , número do card 707, grupo espacial R 3(-)c

CALCITE, [2], Mg, (Ca,Mg) CO_3



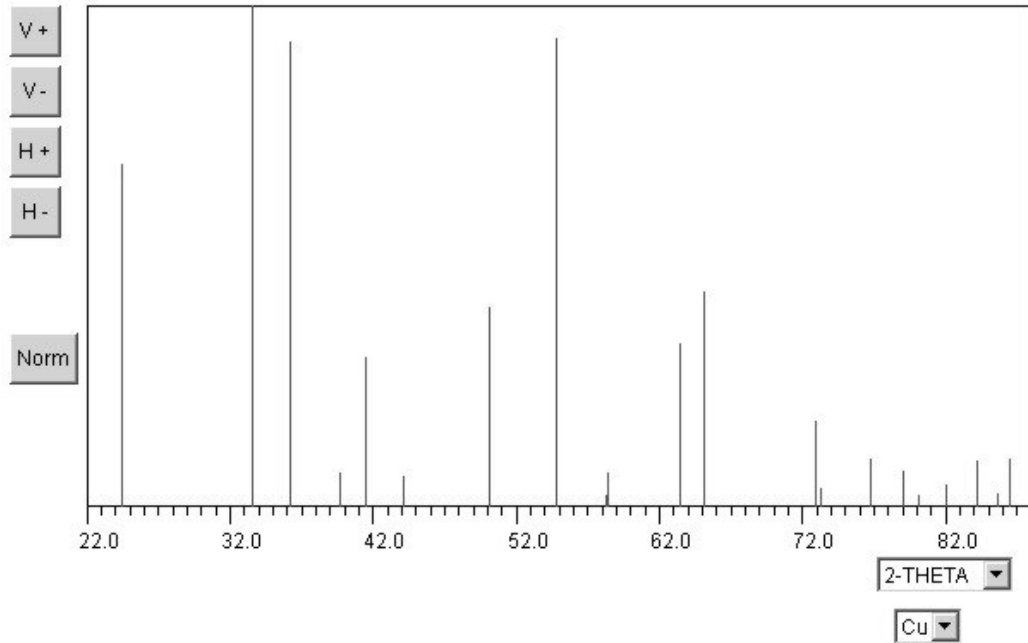
Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, número do card 1257, grupo espacial R 3(-)

DOLOMITE, [1], structure type - dolomite, $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$



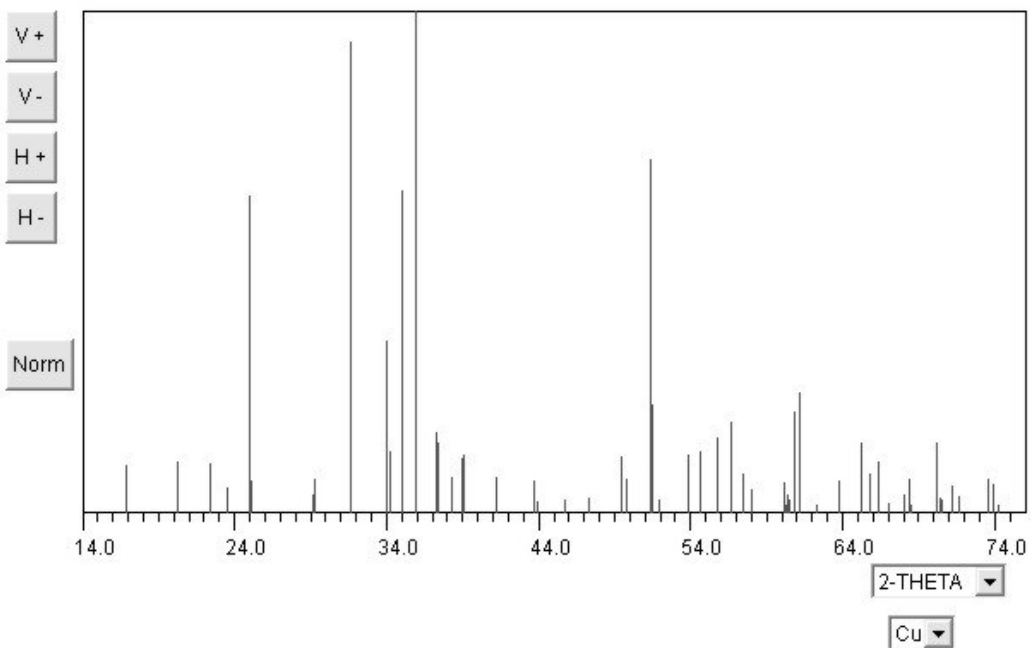
Eskolaite (Cr_2O_3), número do card 1383, grupo espacial R 3(-)c

ESKOLAITE, [1], structure type - corundum, Cr_2O_3



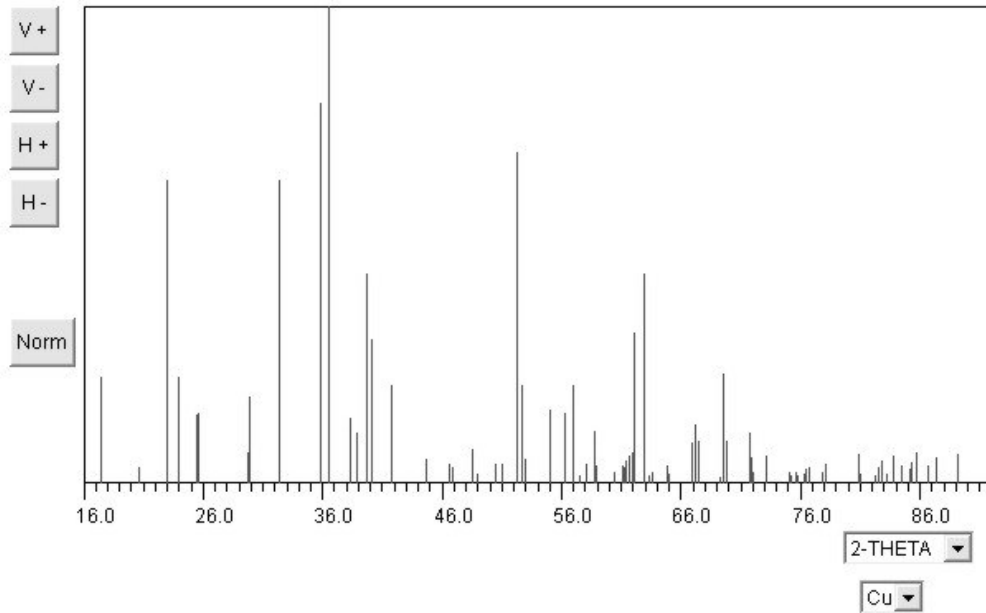
Faialita (Fe_2SiO_4), número do card 1433, grupo espacial Pmnb

FAYALITE, [2], structure type - olivine, at 23°C, Fe_2SiO_4



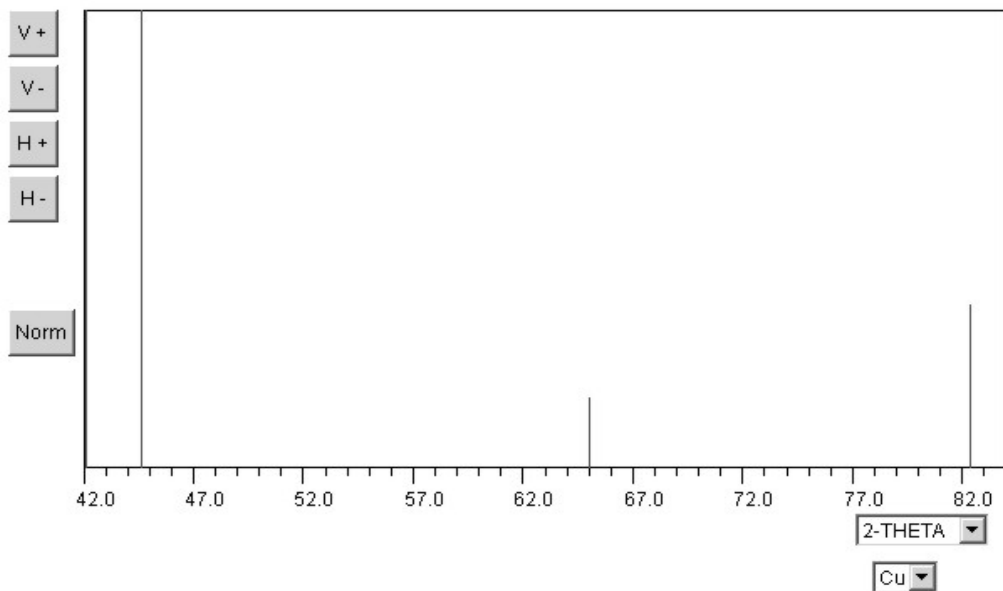
Forsterita (Mg_2SiO_4), número do card 1583, grupo espacial Pmnb

FORSTERITE, [1], structure type - olivine, Mg_2SiO_4



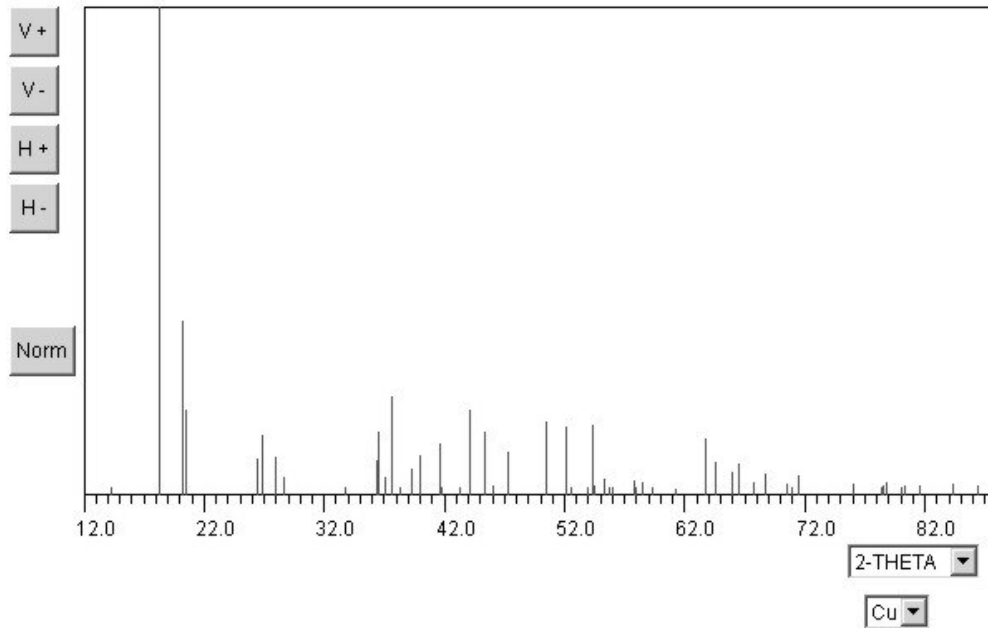
Ferro (Fe), número do card 2199, grupo espacial Im3m

IRON, [1], alpha, structure type - alpha-iron, at 25°C, Fe

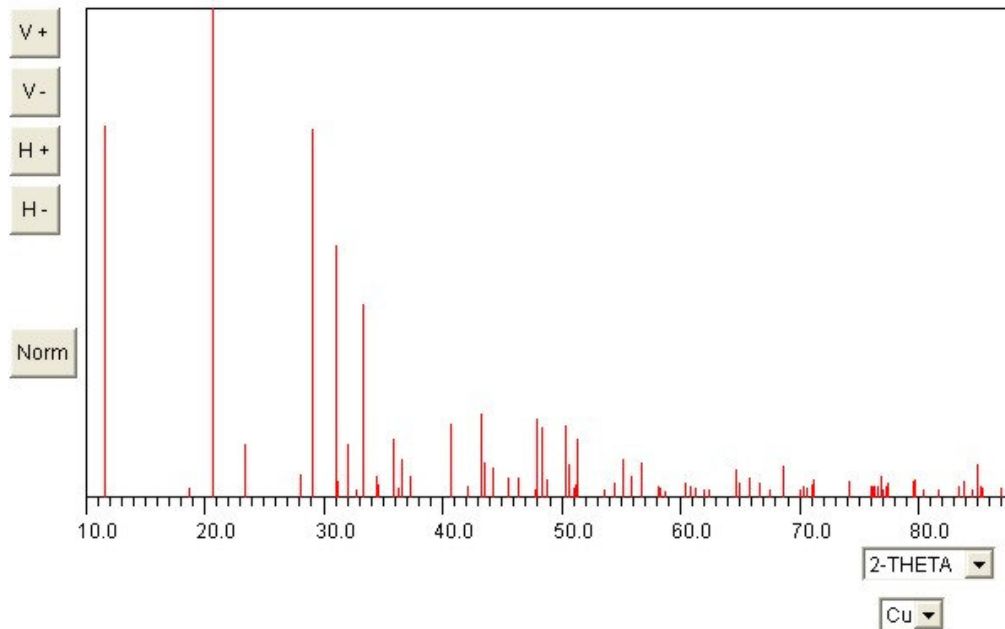


Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), número do card 1745, grupo espacial P 2(1)n.

GIBBSITE, [1], structure type - gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$

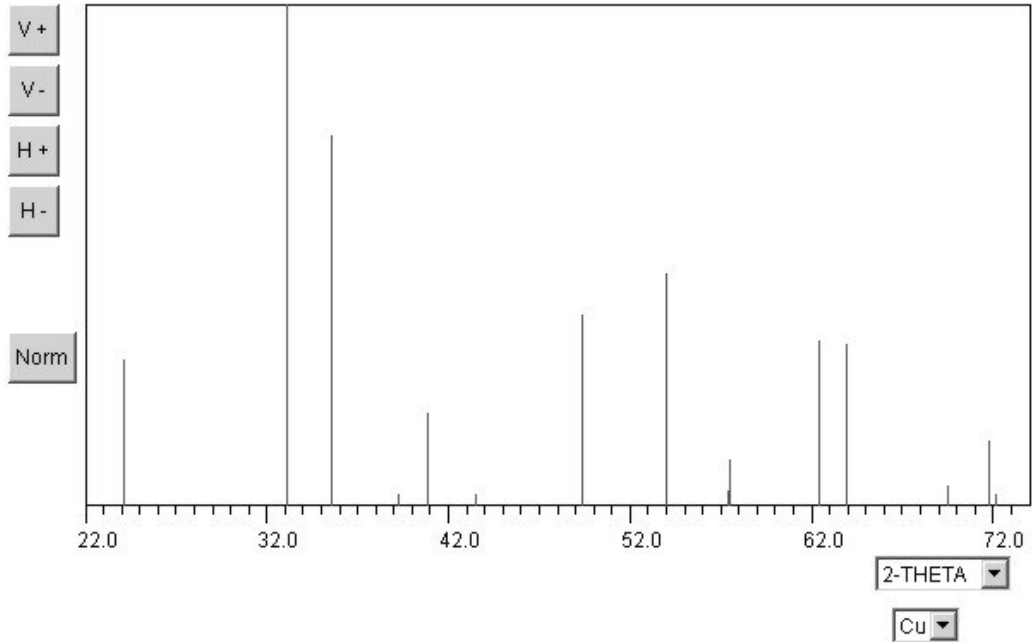


Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), número do card 1828, grupo espacial * I2/a
GYP SUM, [1], $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



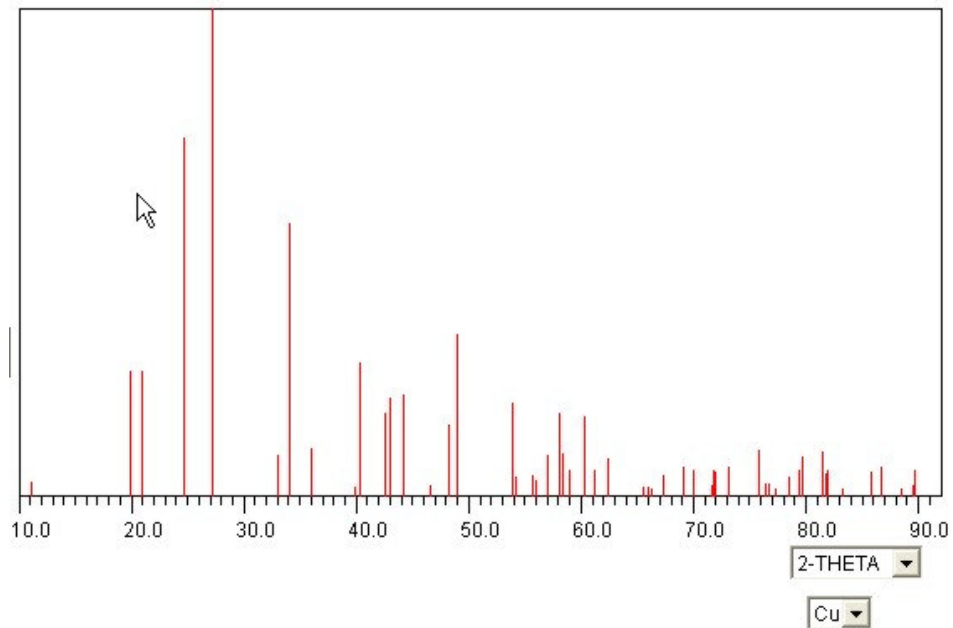
Hematita (Fe_2O_3), número do card 1919, grupo espacial R3(-)c.

HEMATITE, [1], structure type - corundum, Fe_2O_3



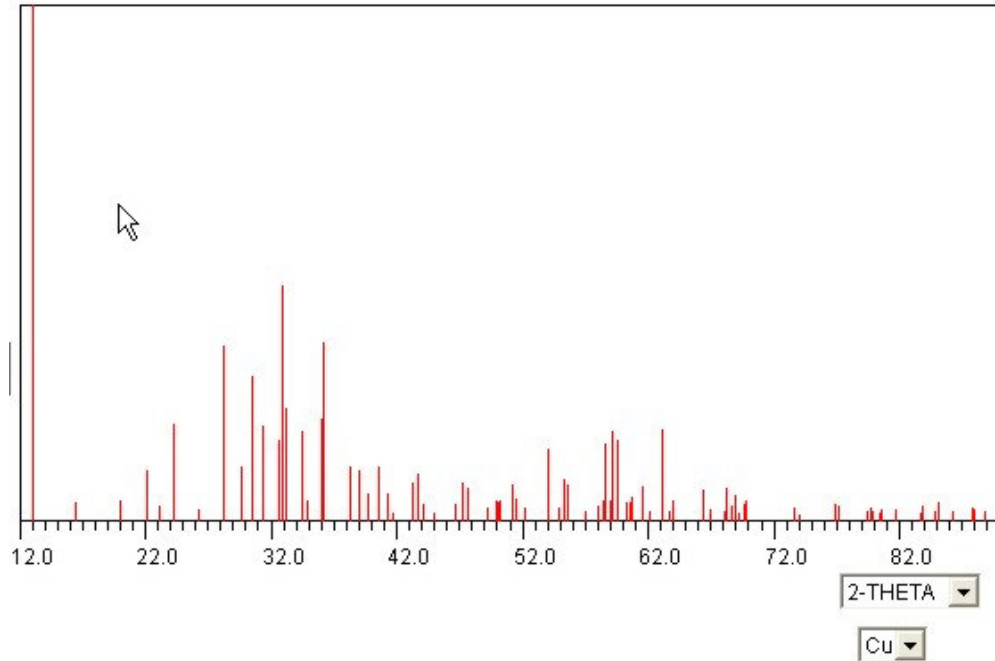
Hidrocerussita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), número do card 2062, grupo espacial R3(-)m

HYDROCERUSSITE, [2], syn, DN, $\text{Pb}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$



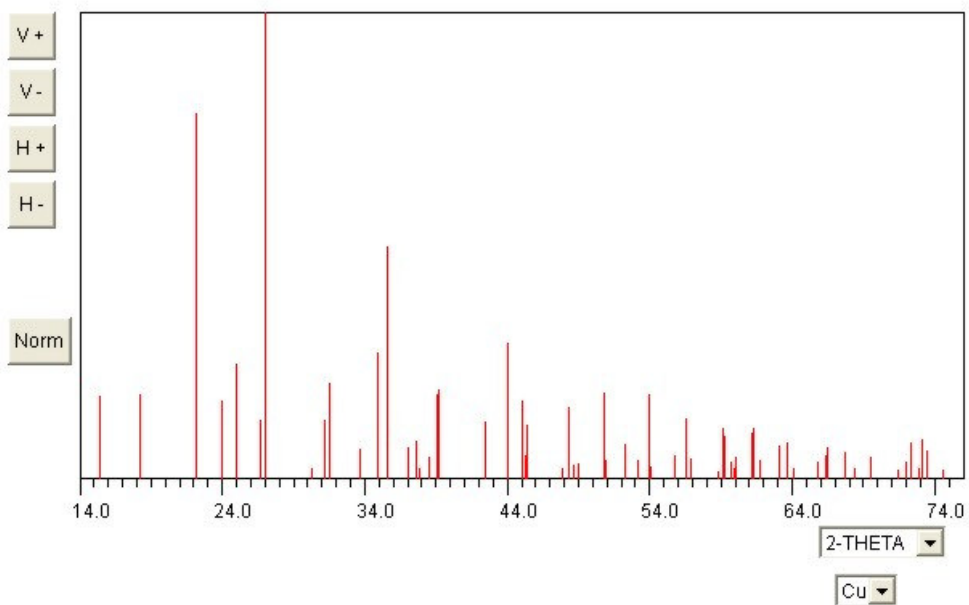
Hidrozinca (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂), número do card 2098, grupo espacial C2m

HYDROZINCITE, [1], Zn₅(OH)₆[CO₃]₂



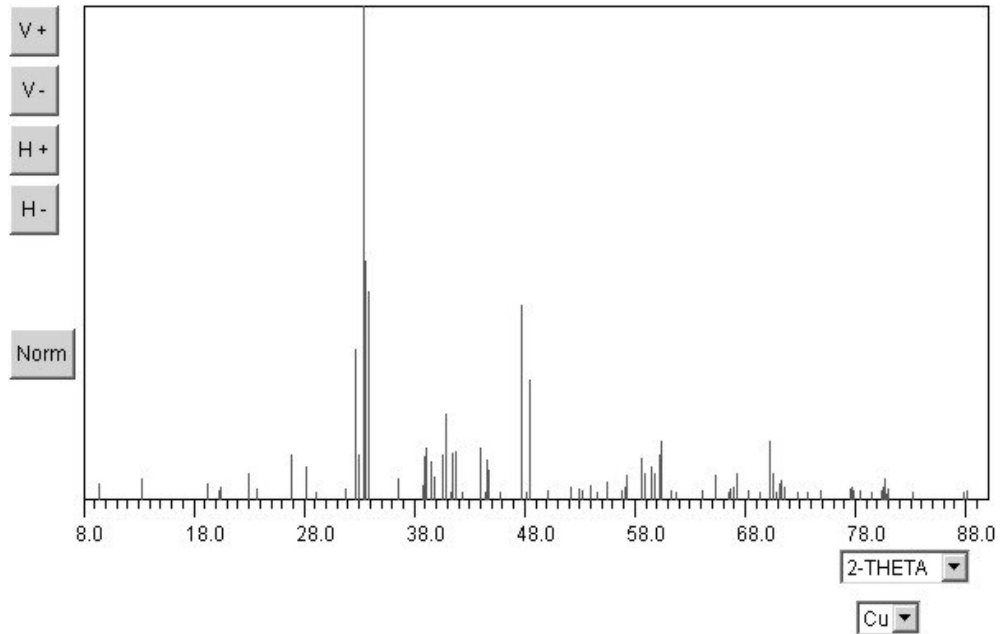
Laurionita (Pb(OH)Cl), número do card 2495, grupo espacial Pcmn

LAURIONITE, [1], distorted structure type - *matlockite*, Pb(OH)Cl



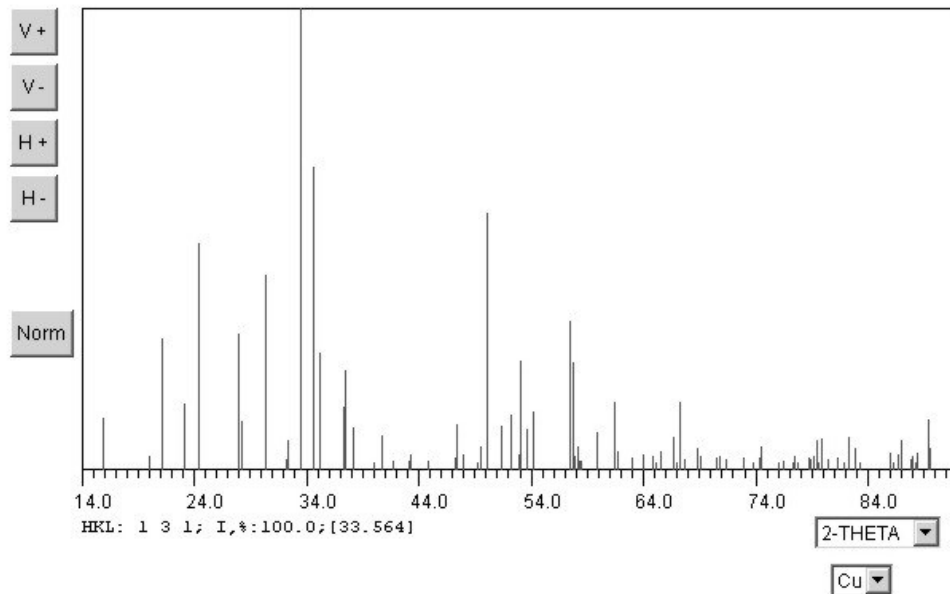
Merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_3$), número do card 2845, grupo espacial P 2(1)/a

MERWINITE, [1], $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_3$



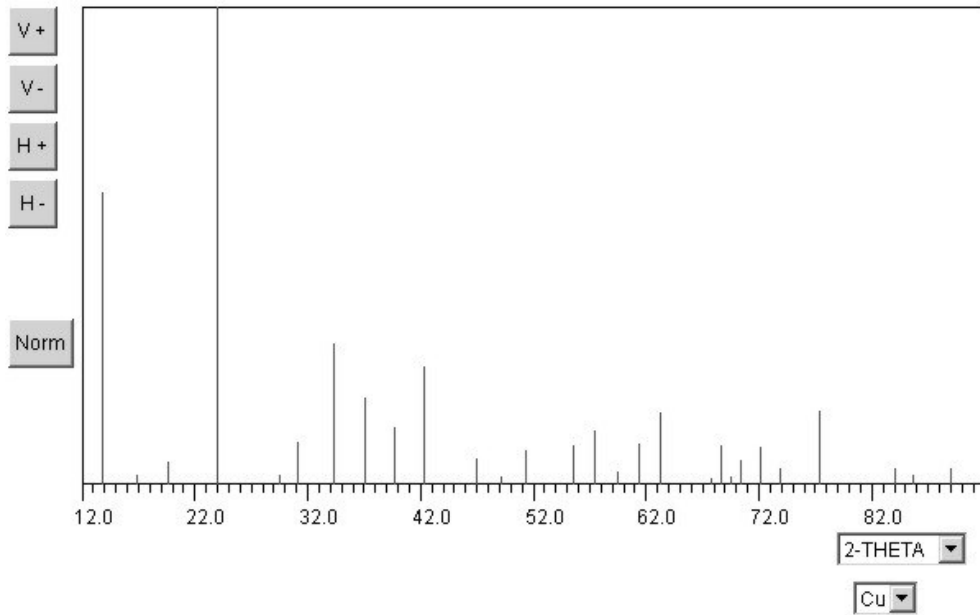
Monticellita (CaMgSiO_4), número do card 2963 apresenta grupo espacial Pb nm.

MONTICELLITE, [1], structure type - monticellite, MgCaSiO_4



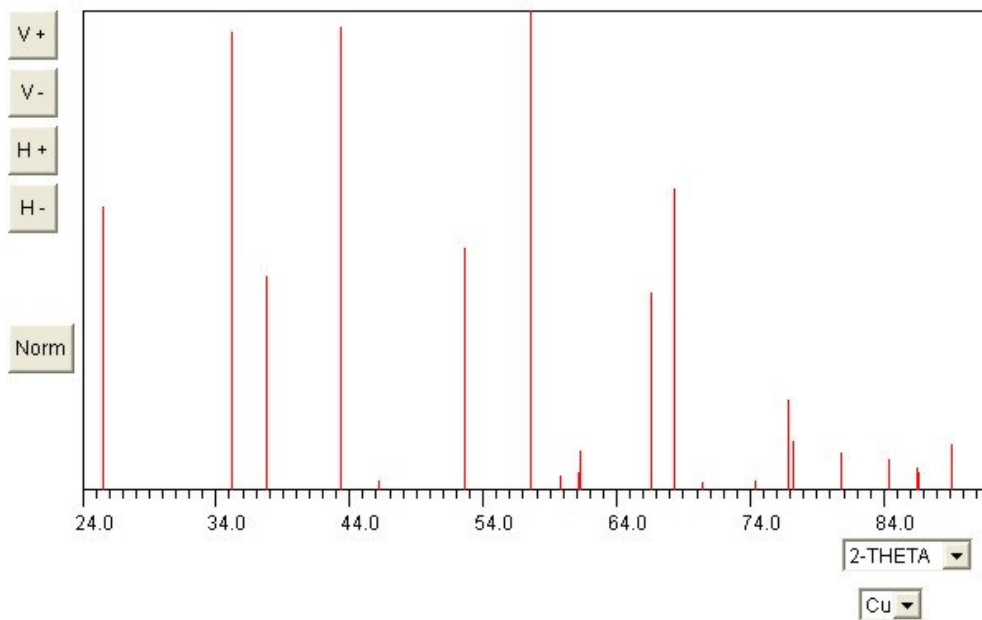
Noselita, número do card 3188, grupo espacial P(4)(-)3m.

NOSEAN, [1], DF, $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{SO}_4$



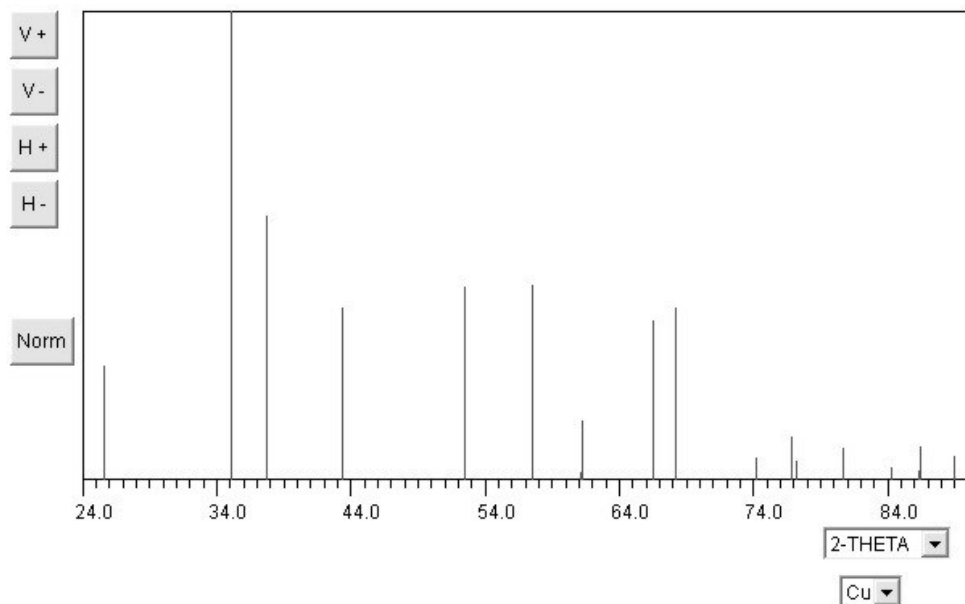
Óxido de Alumínio (Corindon (Al_2O_3)), número do card 1028, grupo espacial R 3(-)c

CORUNDUM, [1], alpha, structure type - corundum, Al_2O_3



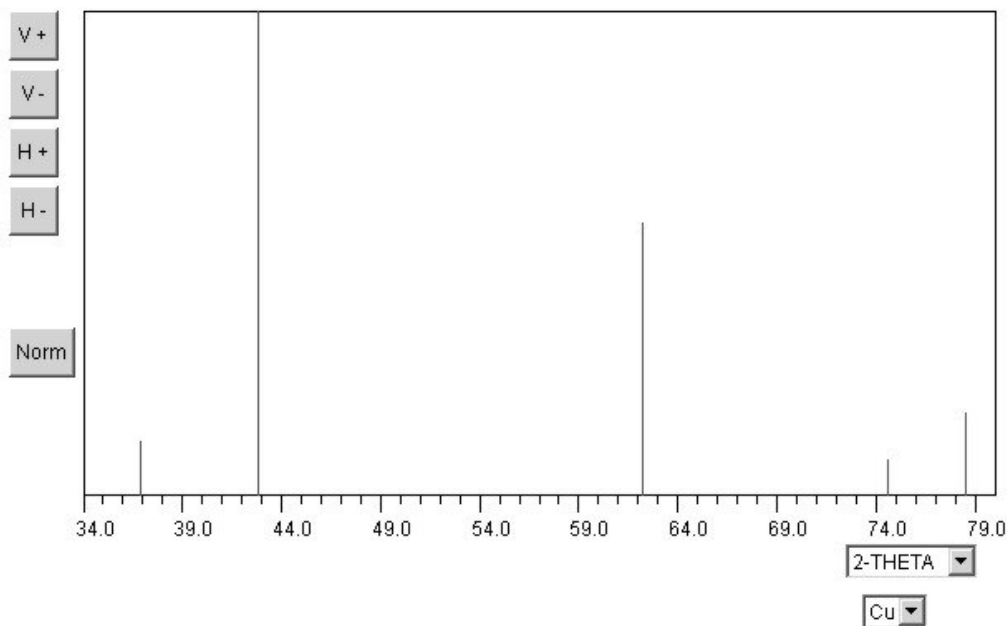
Óxido de alumínio e cromo (Al,Cr)₂O₃, número do card 3198, grupo espacial R 3(-)c.

OXIDE_Al_Cr, [1], alpha, distorted structure type - corundum, DF, AlCrO₃



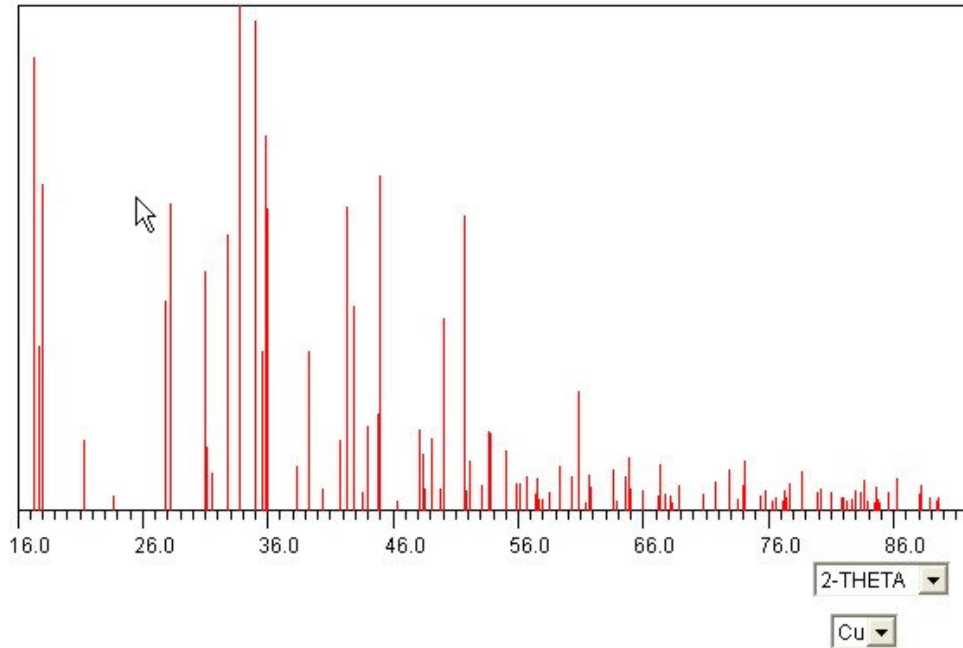
Periclásio (MgO), número do card 3533, grupo espacial Fm3m.

PERICLASE, [1], structure type - halite, MgO



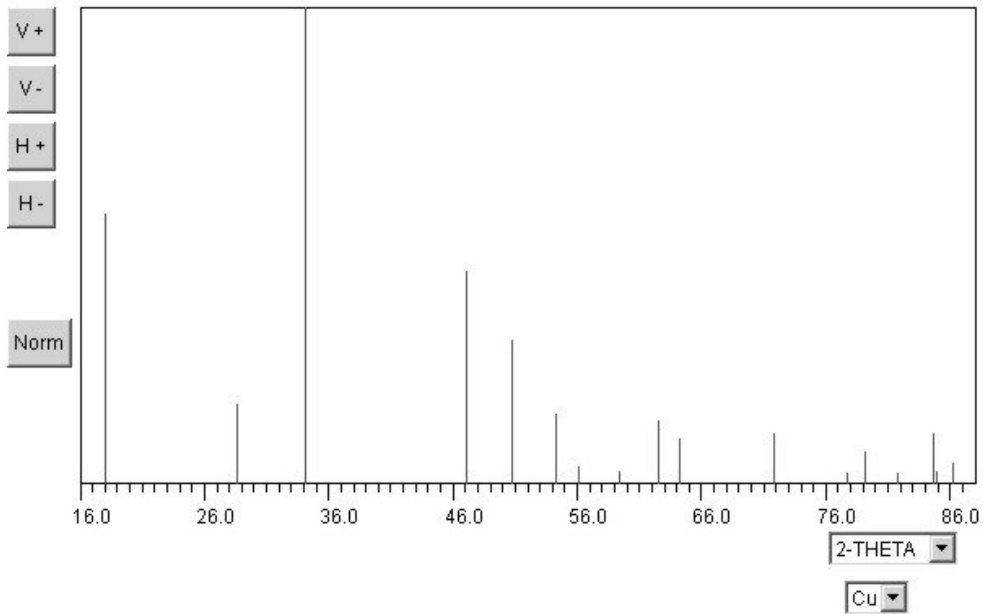
Pirssonita ($\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), número do card 3711, grupo espacial Fdd

PIRSSONITE, [1], $\text{CaNa}_2[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



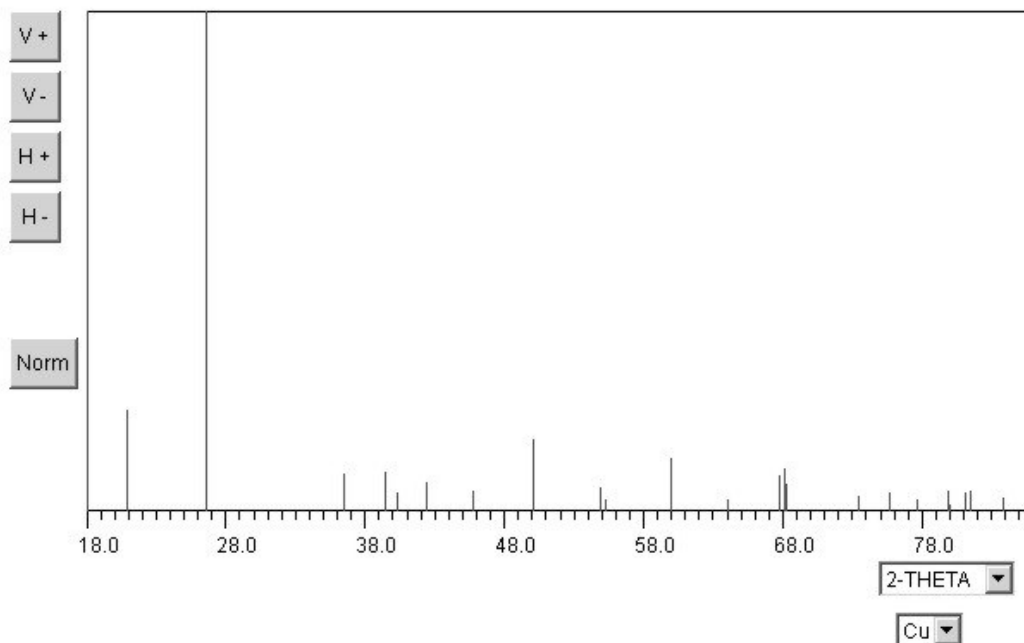
Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), número do card 3739, grupo espacial P 3(-)m1

PORTLANDITE, [1], structure type - brucite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$



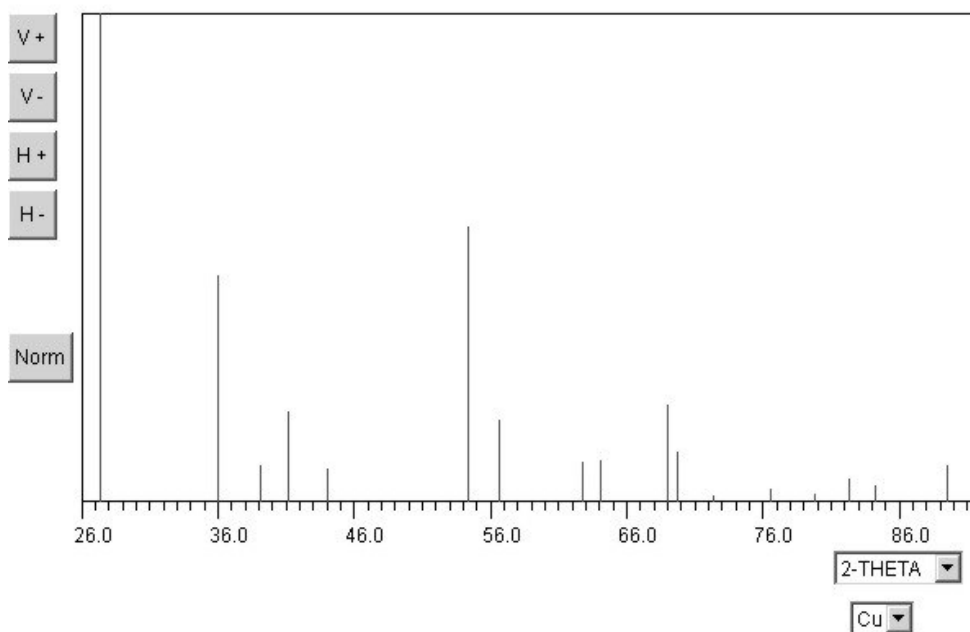
Quartzo (SiO₂), número do card 3895, grupo espacial P 3(2) 21.

QUARTZ, [1], alpha, structure type - alpha-quartz, SiO₂



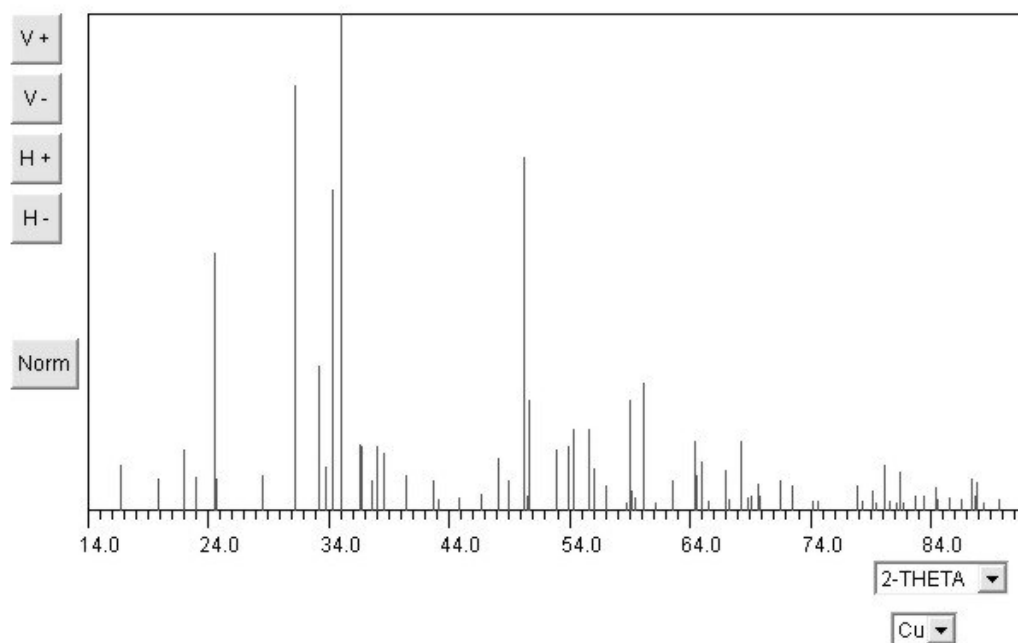
Rutilo (TiO₂), número do card 4028, grupo espacial P 4(2)/3m.

RUTILE, [1], structure type - rutile, at 25°C, TiO₂



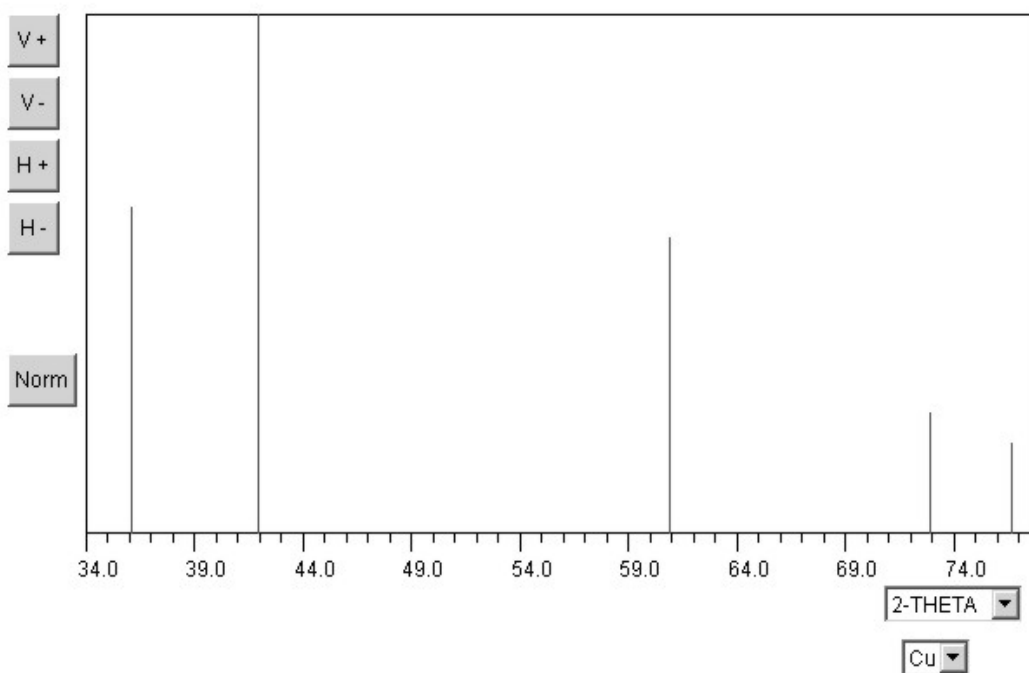
Tefroita (Mn_2SiO_4), número do card 4681, grupo espacial Pbnm.

TEPHROITE, [1], structure type - olivine, Mn_2SiO_4



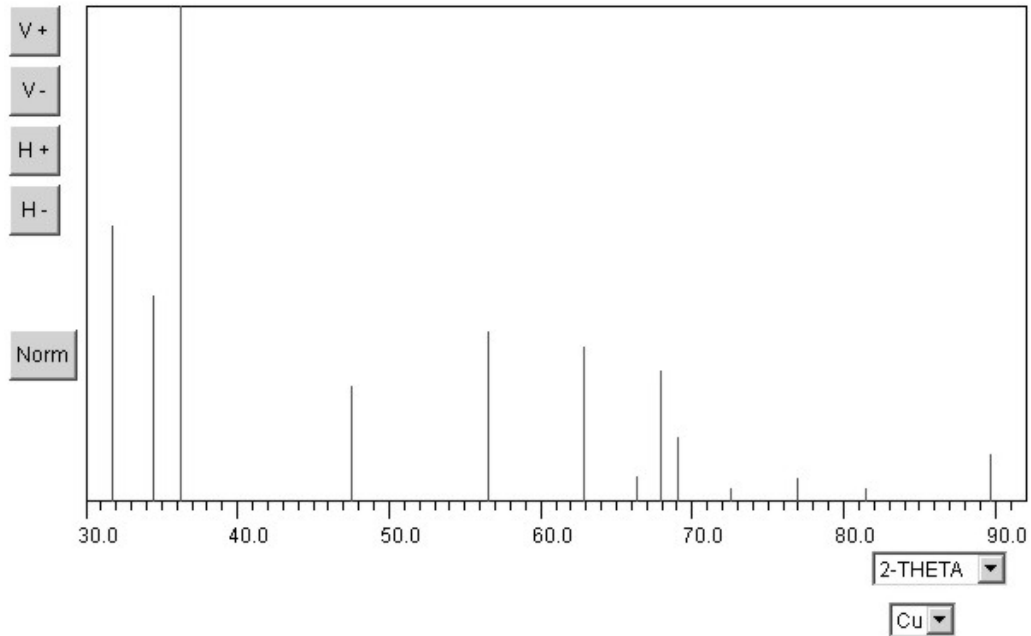
Wustita (FeO), número do card 5147, grupo espacial Fm3m.

WUSTITE, [1], structure type - halite, FeO



Zincita (ZnO), número do card 5250, grupo espacial P6(3)mc.

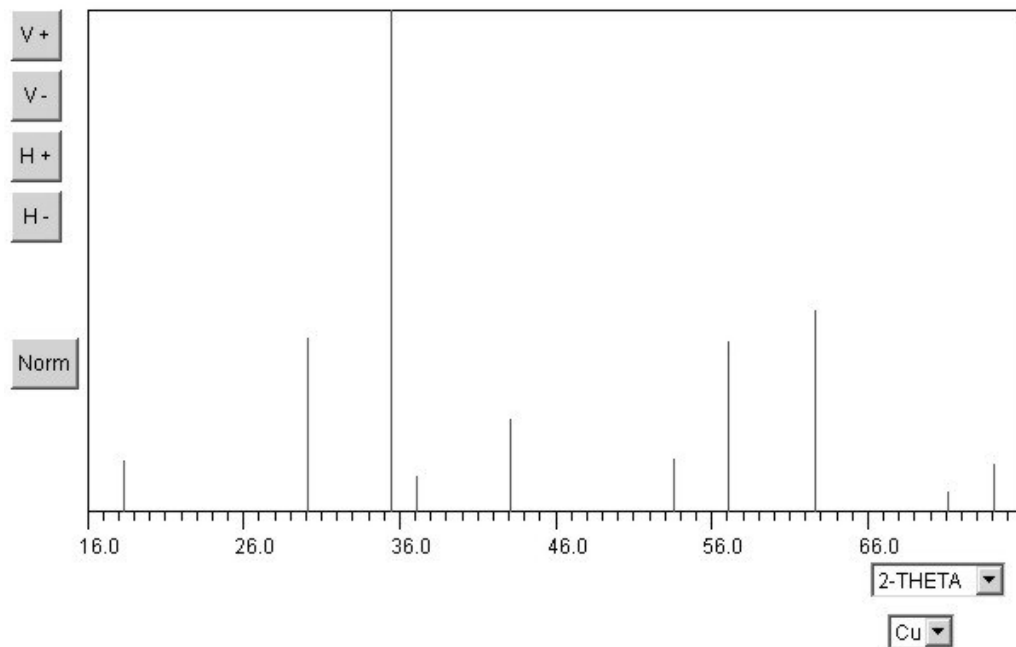
ZINCITE, [1], 2-c, at 293°K, ZnO



Espínélios de Cromita, Franklinita, Magnetita, Magnesiocromita e Maghemita.

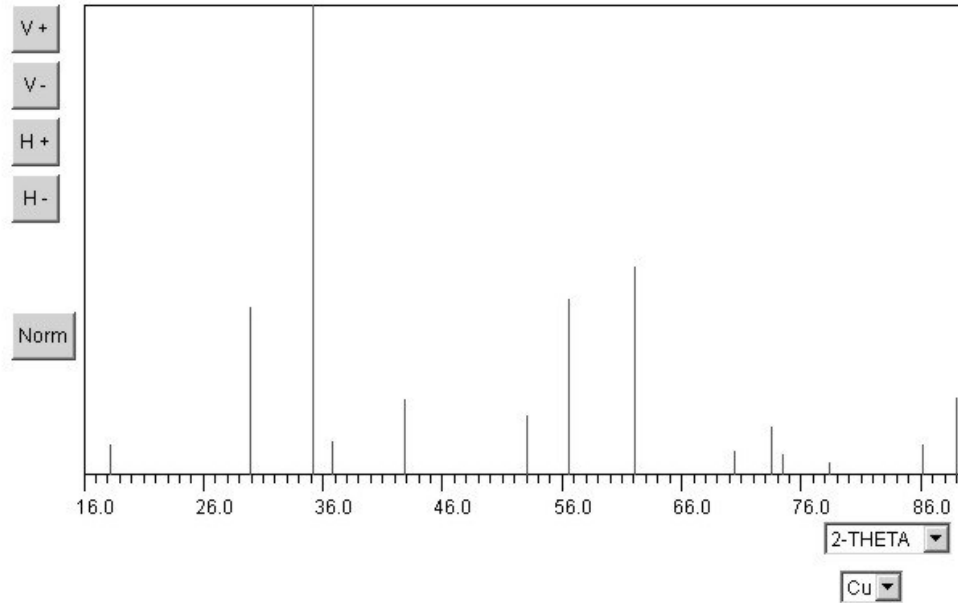
Cromita (FeCr₂O₄), número do card 890, grupo espacial Fd3m.

CHROMITE, [1], structure type - spinel, FeCr₂O₄



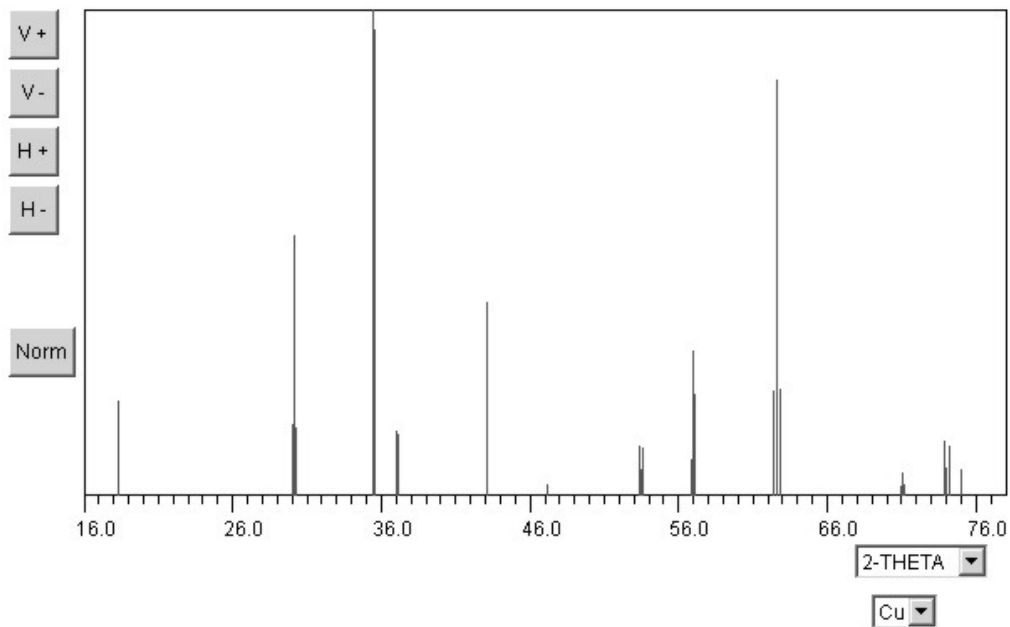
Franklinita (ZnFe_2O_4), número do card 1604, grupo espacial Fd3m.

FRANKLINITE, [1], structure type - spinel, ZnFe_2O_4



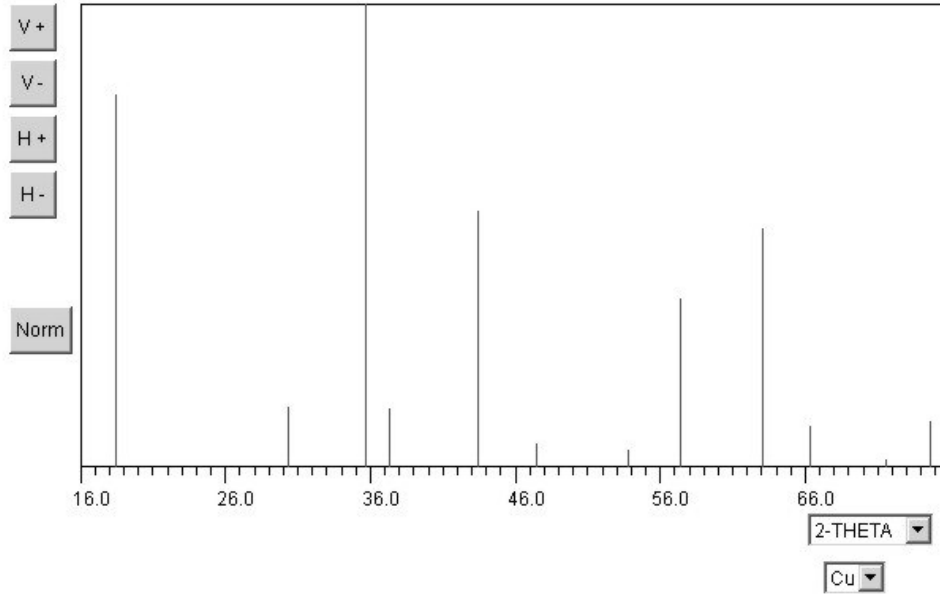
Magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$), número do card 2701, grupo espacial Fd3m.

MAGNETITE, [2], low temp., Fe_3O_4



Magnesiocromita (MgCr_2O_4), número do card 2685, grupo espacial Fd3m.

MAGNESIOCHROMITE, [1], structure type - spinel, MgCr_2O_4



Maghemita (Fe_2O_3), número do card 5964, grupo espacial P4(3) 32.

MAGHEMITE, [1], gamma, DN, Fe_2O_3

