

LUIZ HENRIQUE DORSA CRESTANA

INJEÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA FABRICAÇÃO DE  
AÇOS INOXIDÁVEIS EM AÇO LÍQUIDO VISANDO À RECICLAGEM

Trabalho de Graduação apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção de graduação em  
Engenharia

São Paulo  
2008

LUIZ HENRIQUE DORSA CRESTANA

## INJEÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA FABRICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM AÇO LÍQUIDO VISANDO À RECICLAGEM

Trabalho de Graduação apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção de graduação em  
Engenharia

Área de Concentração: Engenharia  
Metalúrgica

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Denise Croce  
Romano Espinosa

São Paulo  
2008

**Crestana, Luiz Henrique Dorsa.** *Injeção de resíduos provenientes da fabricação de aços inoxidáveis em aço líquido visando à reciclagem.* São Paulo : Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, 2008.

# ERRATA

| Página | Objeto    | Onde se lê                       | Leia-se                                                                       |
|--------|-----------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 10     | Figura 1  | -                                | No eixo da produção, os números estão expressos em 10 <sup>3</sup> toneladas. |
| 19     | Linha 16  | 18 a 25 kg de resíduos           | 18 a 25 kg de resíduos por tonelada de aço produzida                          |
| 44     | Figura 28 | “Cromo para os ensaios a 1600°C” | “Cromo para os ensaios a 1650°C”                                              |

## RESUMO

Embora a pesquisa em torno da recuperação de resíduos, mais especificamente os finos e lamas provenientes de aciarias, esteja evoluindo rapidamente com o tempo, em função de necessidades ambientais e industriais, ainda não foi possível estabelecer um método que possa ser aplicado em escala industrial para promover a recuperação de elementos importantes presentes nestes resíduos no próprio processo.

Isto faz com que, no Brasil, estes resíduos tenham que ser descartados em aterros controlados, de forma a evitar uma contaminação. Isto é um duplo prejuízo, visto pelo lado da matéria prima que se deixa de utilizar, na forma dos metais pesados, e também pelo custo de disposição destes em locais apropriados.

Neste estudo, busca-se analisar o processo de recuperação de cromo presente em poeiras retiradas do sistema de filtragem dos fumos de fornos elétricos de aciarias de indústrias siderúrgicas brasileiras, através de injeção com agente redutor e controle de basicidade em aço carbono, e a influência de alguns parâmetros de processo, como temperatura e taxa de injeção.

## ABSTRACT

Although the research on the recovery of metallurgical wastes, specifically fines and dusts from steelmaking, has been increasing quickly lately, motivated by ambient and industrial necessities, it was not possible yet to establish a method to recover important elements within this wastes that can be applied in large scale.

As a result, in Brazilian case, these wastes have to be discarded in controlled landfills, avoiding this way some kind of contamination. This represents double prejudice, as they can be considered raw material for some processes and are not used; and also because it has associated costs to the appropriated disposal.

This research intends to analyze the process for recovering the chromium within dusts from the gas straining systems of iron and steelmaking Brazilian plants by injection in carbon steel, with reducing agent and controlling the basicity of the slag beyond other process parameters, like temperature and injection rate.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Evolução da produção mundial de aço bruto em função da evolução nos continentes..(1).....                             | 10 |
| Figura 2. Evolução da produção mundial de aço inoxidável no mundo, por região. (2) .....                                        | 10 |
| Figura 4. Produção Brasileira de Aço Inoxidável(2) .....                                                                        | 11 |
| Figura 3 Consumo Aparente de Aço inoxidável - Brasil (t) (2).....                                                               | 11 |
| Figura 5. Divisão da produção de resíduos de siderurgia em função do tipo de rejeito. (6) .....                                 | 13 |
| Figura 6. Quantidade de resíduos de siderurgia reaproveitados tanto no processo quanto por terceiros. (6) .....                 | 13 |
| Figura 7. Geração específica de Resíduos e Co-Produtos (t/t de aço bruto) 2007 (6). .....                                       | 14 |
| Figura 8. Geração específica de Lamas (t/t) de aço bruto (6) .....                                                              | 15 |
| Figura 9. Geração específica de Finos e Pós (t/t de aço bruto) (6).....                                                         | 15 |
| Figura 10. Variação com o tempo dos preços do níquel, da liga ferro-cromo, e das ligas inoxidáveis AISI 316 e 304. (7; 8) ..... | 16 |
| Figura 11. Formação do filme fino pela ascensão da bolha à superfície.....                                                      | 22 |
| Figura 12. Rompimento do filme e liberação de partículas finas provenientes dele..                                              | 22 |
| Figura 13. Representação da cavidade restante após a liberação do gás no interior da bolha.....                                 | 22 |
| Figura 14. Projeção causada pelo refluxo do metal líquido.....                                                                  | 22 |
| Figura 15. Arranjo experimental utilizado nos ensaios de fusão. ....                                                            | 26 |
| Figura 16. Efeito da temperatura na concentração de cromo contido na escória em equilíbrio com metal. ....                      | 33 |
| Figura 17. Efeito da basicidade e da temperatura na concentração de cromo contido na escória em equilíbrio com metal.....       | 34 |
| Figura 18. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 1.....                                        | 37 |
| Figura 19. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 2.....                                        | 38 |

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 3.....                                            | 38 |
| Figura 21. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 4.....                                            | 39 |
| Figura 22. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 5.....                                            | 40 |
| Figura 23. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 6.....                                            | 40 |
| Figura 24. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 7.....                                            | 41 |
| Figura 25. Efeito da temperatura na redução de 10 % de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ contido em escória na basicidade unitária (23) ..... | 42 |
| Figura 26. Efeito da temperatura na incorporação de Cromo.....                                                                      | 43 |
| Figura 27. Efeito da basicidade na incorporação de Cromo para os ensaios a $1570^\circ\text{C}$ . .....                             | 44 |
| Figura 28. Efeito da basicidade na incorporação de Cromo para os ensaios a $1600^\circ\text{C}$ . .....                             | 44 |
| Figura 29. Influência da basicidade da escória na redução da cromita a $1600^\circ\text{C}$ (21) .....                              | 45 |
| Figura 30. Influência da adição de sílica na redução de minério de cromita (25).....                                                | 45 |
| Figura 31. Efeito da taxa de injeção na incorporação de Cromo.....                                                                  | 46 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Intervalo de composição de poeiras geradas em aciarias elétricas.....                                                                                   | 12 |
| Tabela 2. Dimensão dos componentes utilizados nos ensaios. ....                                                                                                   | 25 |
| Tabela 3. Composição química das misturas realizadas, em massa. ....                                                                                              | 28 |
| Tabela 4. Composição química das misturas realizadas, em porcentagem.....                                                                                         | 28 |
| Tabela 5. Composição.....                                                                                                                                         | 29 |
| Tabela 6. Temperaturas e basicidades .....                                                                                                                        | 29 |
| Tabela 7. Características e quantidades mássicas utilizadas .....                                                                                                 | 30 |
| Tabela 8. Temperatura teórica e temperatura real de realização dos ensaios.....                                                                                   | 30 |
| Tabela 9. Concentrações finais calculadas de Cromo no metal.....                                                                                                  | 32 |
| Tabela 10. Concentrações de cromo na escória final .....                                                                                                          | 32 |
| Tabela 11. Resultado das Análises Químicas das amostras dos ensaios.....                                                                                          | 35 |
| Tabela 12. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 1. .... | 37 |
| Tabela 13. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 2. .... | 37 |
| Tabela 14. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 3. .... | 38 |
| Tabela 15. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 4. .... | 39 |
| Tabela 16. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 5. .... | 39 |
| Tabela 17. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 6. .... | 40 |
| Tabela 18. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 7. .... | 41 |

## SUMÁRIO

|      |                                                     |    |
|------|-----------------------------------------------------|----|
| 1.   | Introdução .....                                    | 9  |
| 1.1. | Apresentação e revisão da literatura .....          | 9  |
| 1.2. | Produção de Aço e geração de resíduos .....         | 12 |
| 1.3. | Fabricação do aço inoxidável .....                  | 16 |
| 1.4. | Processos de reciclagem de poeiras de aciaria ..... | 18 |
| 1.5. | Formação da poeira .....                            | 19 |
| 1.6. | Normas brasileiras .....                            | 22 |
| 2.   | Metodologia .....                                   | 24 |
| 2.1. | Introdução .....                                    | 24 |
| 2.2. | Procedimentos .....                                 | 24 |
| 2.3. | Preparo das Misturas de Resíduo .....               | 27 |
| 2.4. | Realização dos ensaios. ....                        | 29 |
| 2.5. | Análise Termodinâmica .....                         | 31 |
| 3.   | Resultados e Discussão .....                        | 32 |
| 3.1. | Termodinâmica computacional .....                   | 32 |
| 3.2. | Análise Química .....                               | 34 |
| 3.3. | Efeito da temperatura .....                         | 43 |
| 3.4. | Efeito da basicidade .....                          | 43 |
| 3.5. | Efeito da velocidade de injeção .....               | 46 |
| 4.   | Conclusões .....                                    | 47 |
| 5.   | Referências Bibliográficas .....                    | 48 |

## 1. Introdução

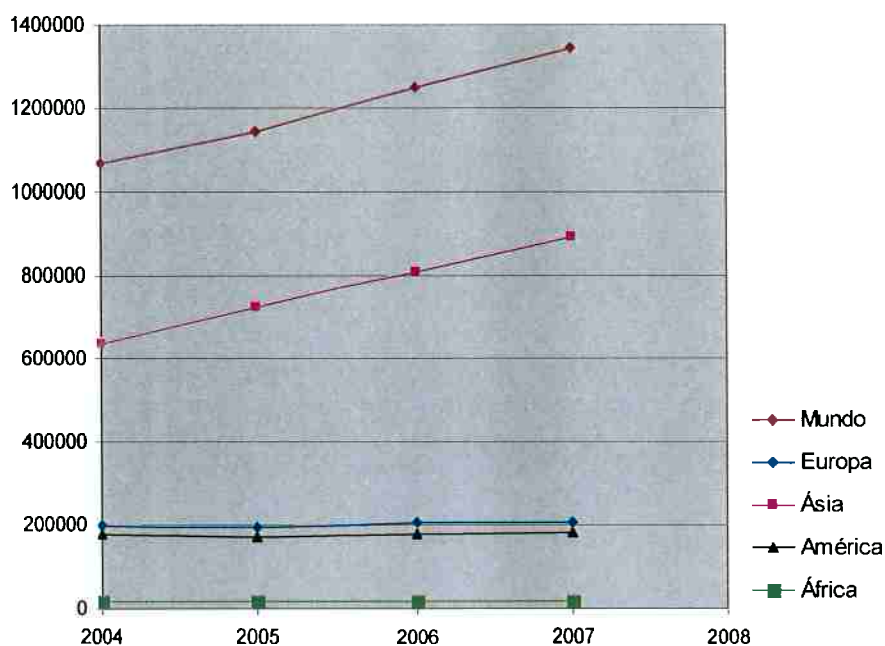
### 1.1. Apresentação e revisão da literatura

O atual crescimento e o desenvolvimento da sociedade de modo geral, unido à crescente tendência de implementar processos, aliando maior rentabilidade a uma maior sustentabilidade principalmente no que diz respeito ao meio ambiente faz com que surja a busca cada vez maior por processos de reciclagem e reaproveitamento nos métodos atualmente aplicados. Na indústria siderúrgica esta situação também acontece. A busca por processos em que se consiga recuperar qualquer material que possa ser reutilizado e antes seria descartado é uma redução tanto para os gastos com matéria prima quanto para os descartes de resíduos, que geram problemas ambientais diretamente.

Este lado financeiro entra como uma das grandes tendências de qualquer processo industrial: reduzir as despesas para aumentar os resultados. No caso da reciclagem de resíduos, trata-se de utilizar algo que seria descartado – e para tanto possuiria um custo – e utilizar como matéria prima, evitando assim algum gasto que seria feito com a compra de material. A economia acontece nas duas ocasiões, ao evitar a compra de um adicional de matéria-prima que pode ser compensado pelo resíduo reaproveitado, e evitando os gastos de descarte adequado deste rejeito.

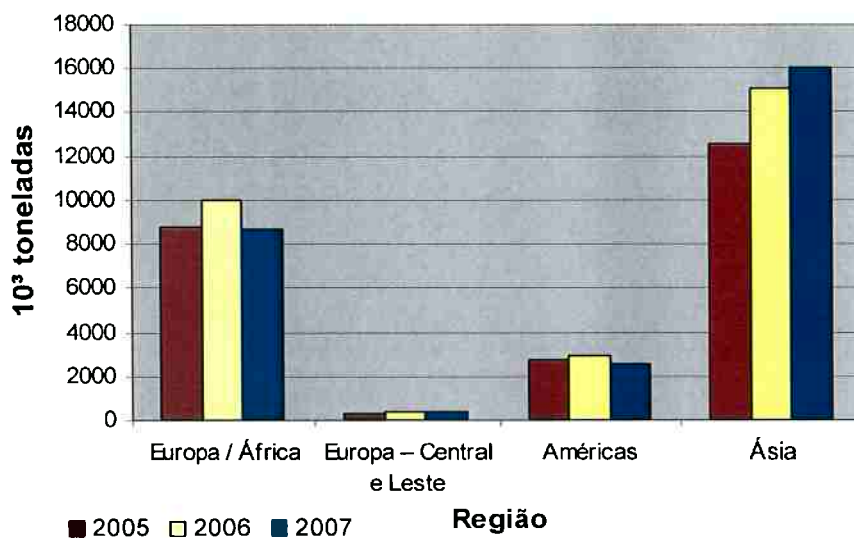
A questão da sustentabilidade ambiental surge não apenas como uma necessidade para a sobrevivência harmoniosa da raça humana neste planeta, e mais por uma imposição da legislação ambiental, que vem sendo aprimorada nos últimos anos, indicando maior rigidez no controle de resíduos descartados, podendo causar, caso descumprida, diversas implicações financeiras ao infrator, entrando novamente no fator anterior.

Esta se torna uma questão de importância e destaque cada vez maiores, posto que a produção de aço bruto cresce de forma acentuada (Figura 1). Com isto, cresce também a produção e emissão de resíduos de uma forma geral e, naturalmente, a necessidade de gerenciamento deste, de acordo com as exigências mais rígidas com relação aos danos ambientais. Pode-se verificar pelo gráfico (Figura 1) que o grande aumento na produção mundial de aço é impulsionada quase que exclusivamente pela explosão produtiva na Ásia, mais especificamente na China.



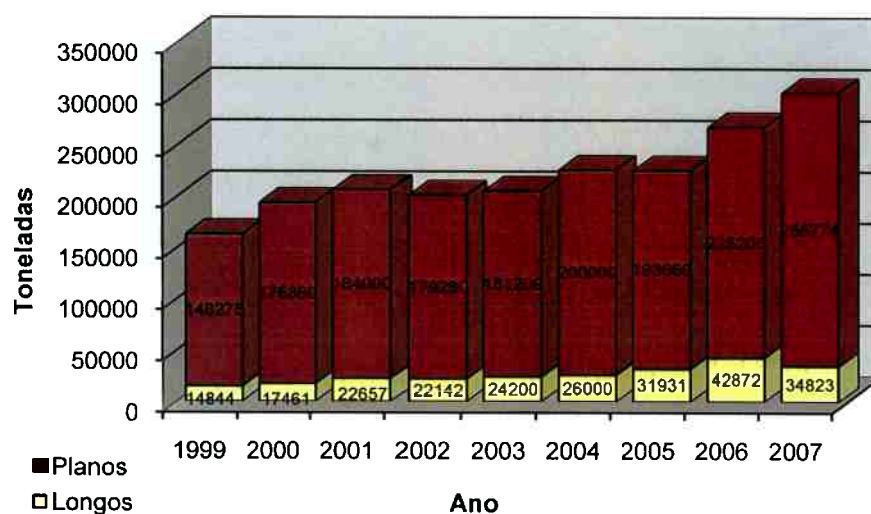
**Figura 1. Evolução da produção mundial de aço bruto em função da evolução nos continentes.<sup>(1)</sup>**

Na indústria do aço inoxidável, que é o que se objetiva focar aqui, também é observado um grande aumento na produção ocorrido na Ásia (Figura 2). Frente a este fato, aumenta a importância financeira de recuperar os resíduos, cuja produção aumenta conforme a do aço. Esta importância pode ser observada pelo grande teor de metais nobres como níquel e cromo presentes em alguns deles e pela possibilidade de reaproveitamento destes.

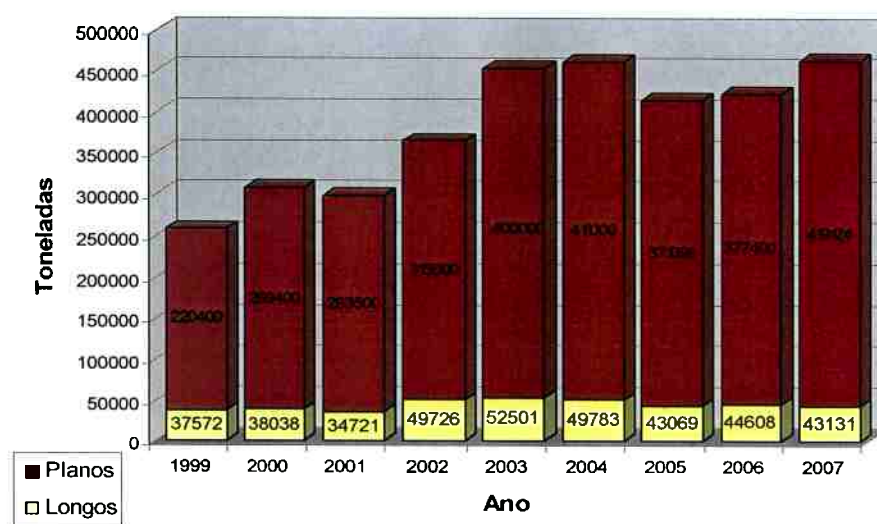


**Figura 2. Evolução da produção mundial de aço inoxidável no mundo, por região.<sup>(2)</sup>**

Pode-se observar também, pelas Figura 3 e Figura 4, a tendência de crescimento no Brasil do consumo de aço inoxidável, chegando no ano de 2007 a aproximadamente 300000 toneladas. No entanto, a produção de aço inoxidável no Brasil, embora tenha experimentado um aumento significativo no início dos anos 2000, apresenta desde o ano de 2003 certa estabilidade, oscilando próximo à quantidade de 450.000 toneladas produzidas.



**Figura 3 Consumo Aparente de Aço inoxidável - Brasil (t) <sup>(2)</sup>**



**Figura 4. Produção Brasileira de Aço Inoxidável<sup>(2)</sup>**

De modo geral, as poeiras extraídas dos sistemas de fumos dos fornos de aciaria possuem teor elevado dos elementos de liga utilizados nos aços. A concentração destes elementos como, por exemplo, cromo, zinco, níquel e

molibdênio, varia na poeira de acordo com a composição do aço produzido. Portanto, para a produção de aços inoxidáveis, espera-se uma poeira mais rica em elementos como cromo e níquel, ao passo que para os aços carbono, é esperado, tanto pela sucata alimentada quanto pela volatilidade do metal, um maior teor de zinco. Estes dados podem ser verificados pela Tabela 1 <sup>(3; 4)</sup>

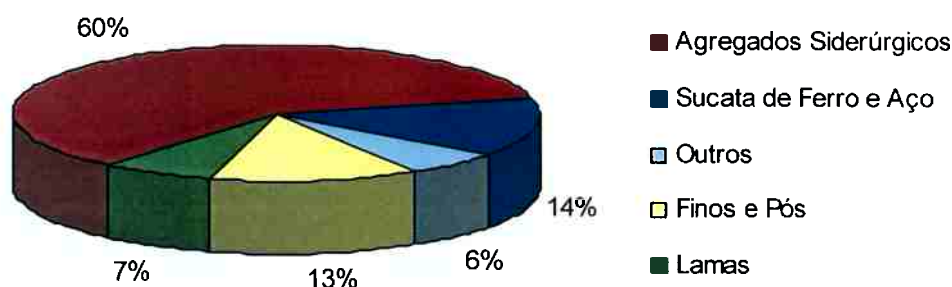
**Tabela 1. Intervalo de composição de poeiras geradas em aciarias elétricas <sup>(4)</sup>**

| Elementos | Poeira de aciaria elétrica  |                                |
|-----------|-----------------------------|--------------------------------|
|           | Aço carbono<br>(% em massa) | Aço inoxidável<br>(% em massa) |
| Fe        | 24,9 - 46,9                 | 22,2 - 35,9                    |
| Zn        | 11,12 - 26,9                | 1,77 - 6,22                    |
| Pb        | 1,09 - 3,81                 | 0,23 - 0,78                    |
| Cd        | 0,03 - 0,15                 | 0,006 - 1,79                   |
| Cr        | 0,06 - 0,58                 | 2,01 - 10,1                    |
| Ni        | 0,01 - 0,12                 | 0,15 - 3,34                    |
| Mo        | 0,02 - 0,08                 | 0,37 - 1,46                    |
| Mn        | 2,46 - 4,60                 | 2,36 - 4,59                    |
| Mg        | 0,77 - 2,93                 | 1,70 - 4,74                    |
| Cu        | 0,06 - 2,32                 | 0,09 - 1,26                    |
| Ca        | 1,85 - 10,0                 | 1,76 - 6,93                    |
| Si        | 1,35 - 2,49                 | 1,36 - 4,83                    |
| Cl        | 0,51 - 2,36                 | 0,47 - 1,17                    |
| F         | 0,01 - 0,88                 | 1,36 - 4,83                    |
| K         | 0,06 - 1,12                 | 0,80 - 5,07                    |
| Na        | 0,29 - 2,31                 | 0,47 - 4,60                    |

## 1.2. Produção de Aço e geração de resíduos

Os resíduos de siderurgia podem ser classificados, basicamente, em quatro grupos <sup>(5)</sup>: Agregados siderúrgicos, aonde se encaixam as escórias vindas de alto-forno, forno elétrico e aciaria; Sucatas, vindas principalmente dos processos de fusão, fundição e lingotamento; Finos e pós, oriundos dos processos de filtragem de

fumos; E lamas, provenientes das estações de tratamento de águas e efluentes. A proporção que rege atualmente <sup>(6)</sup> esta divisão pode ser observada na Figura 5:



**Figura 5. Divisão da produção de resíduos de siderurgia em função do tipo de rejeito. (6)**

Na categoria “outros” estão inclusos resíduos como restos de óxidos e carepas vindos dos processos de conformação mecânica. A quantidade de resíduos produzidos para a obtenção de uma tonelada de aço foi, no ano de 2007 no Brasil, de 613 Kg <sup>(7)</sup>. A Figura 6 indica a destinação destes resíduos de modo geral. Pode-se observar que em sua grande maioria, os resíduos são reaproveitados, e esta operação inclui reaproveitamento e reciclagem, tanto interna quanto externa à usina geradora. O restante é encaminhado basicamente para incineração ou disposição em aterros.



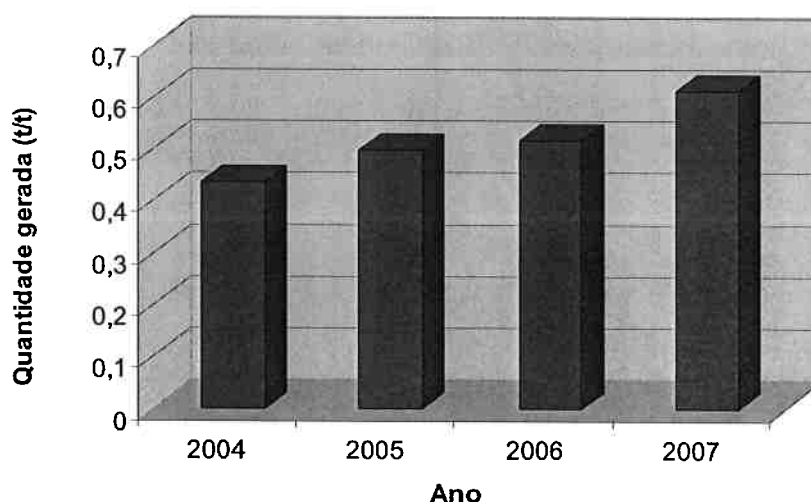
**Figura 6. Quantidade de resíduos de siderurgia reaproveitados tanto no processo quanto por terceiros. (6)**

A melhor forma de reciclagem para a indústria é a reciclagem interna. Isto por que com esta situação são evitados gastos com transporte e com alguma operação intermediária inerente ao processo de beneficiamento a ser utilizado. Na reciclagem interna, são utilizadas as próprias instalações da indústria para reaproveitar os resíduos, podendo ser utilizados, neste caso, a máquina de sinter, para óxidos e

finos oxidados, o alto forno para estes sinterizados e outros óxidos de maior porte, ou mesmo os fornos elétricos e conversores, para as sucatas de processo e outros produtos como finos e lamas. Isto é possível porque nestes equipamentos são gerados excedentes energéticos devido às condições do processo e, portanto há energia suficiente para fundir e reduzir estes espécimes oxidados.

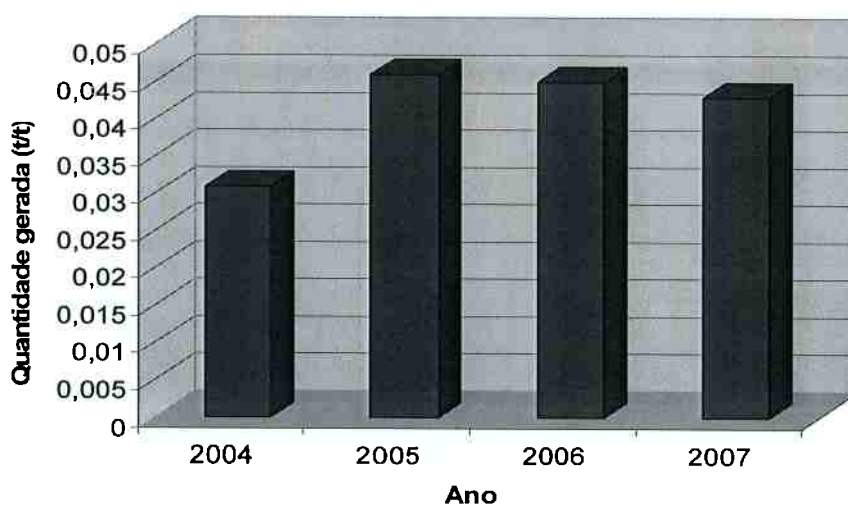
Com a tendência de haver matérias-primas cada vez menos puras, devido à escassez de oferta das outras, surge também a tendência de haver cada vez mais resíduos agregados à produção de aço. Mesmo com a otimização de processos e o reaproveitamento de matérias primas ainda dentro dele, a quantidade relativa de resíduos associada à produção tende a aumentar.

Isto pode ser verificado pelos dados apresentados abaixo. A Figura 7 representa a produção de resíduos associados à produção de aço. Nota-se que em um período de quatro anos a geração relativa de resíduos pela indústria do aço aumentou cerca de 40%.

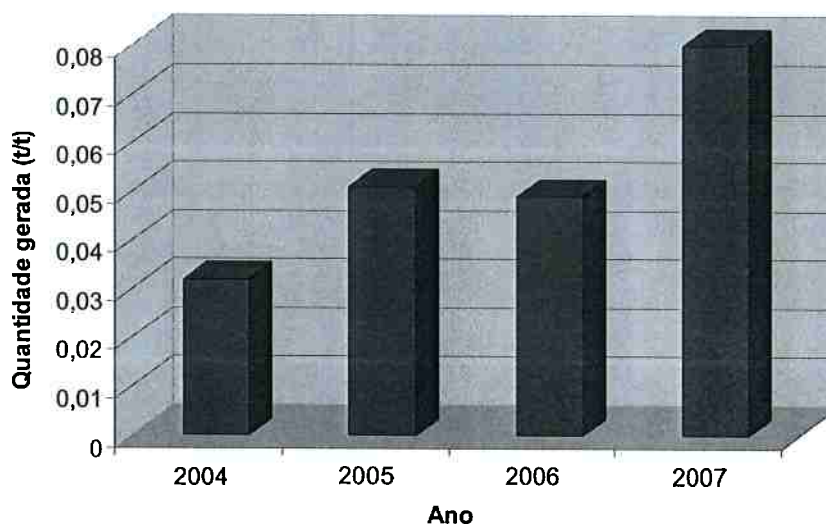


**Figura 7. Geração específica de Resíduos e Co-Produtos (t/t de aço bruto) 2007 <sup>(6)</sup>.**

Focando simplesmente o setor de aciaria, desconsiderando assim a escória produzida no forno elétrico, a participação principal nos resíduos gerados é das poeiras e lamas provenientes dos sistemas de exaustão, além dos agregados siderúrgicos associados aos fornos. A produção associada de poeiras e lamas também sofreu aumento nos últimos anos <sup>(7)</sup>. É possível verificar esta informação nas Figura 8 Figura 9:

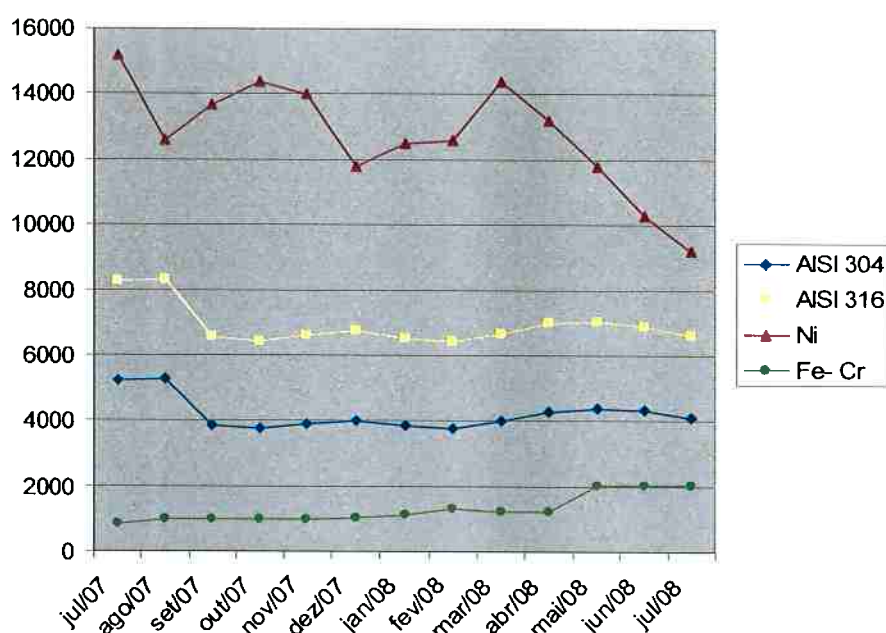


**Figura 8. Geração específica de Lamas (t/t) de aço bruto <sup>(6)</sup>**



**Figura 9. Geração específica de Finos e Pós (t/t de aço bruto) <sup>(6)</sup>**

Estas poeiras são um grande problema visto pelos dois lados acima descritos. Do ponto de vista ambiental, trata-se de um resíduo de difícil disposição, por se tratarem de finos, e que possui em sua composição diversos metais pesados como cromo e níquel, contendo também teores consideráveis de cádmio e chumbo. E exatamente por possuir teores elevados de cromo e níquel na composição, trata-se de um desperdício financeiro o fato de ser este resíduo simplesmente descartado. A Figura 10 apresenta a variação do preço do níquel <sup>(8)</sup> e da liga ferro-cromo, matérias primas essenciais na produção de aço inoxidável, e do preço de duas ligas correntes de aços inoxidáveis, o AISI 316 e o AISI 304, em uma das formas mais simples produzidas, de bobina laminada a quente.



**Figura 10. Variação com o tempo dos preços (USD/ton.) do níquel, da liga ferro-cromo, e das ligas inoxidáveis AISI 316 e 304.** <sup>(7; 8)</sup>

É possível verificar pelo gráfico acima, não somente o alto custo, sobretudo do níquel, com relação ao aço inoxidável simples, como também a influência do custo dos elementos de liga no preço da liga final. Considerando-se um teor entre 8 e 10% de níquel nestas ligas, o reflexo do preço deste elemento pode ser claramente observado no comportamento dos preços do aço nos meses subsequentes.

Este alto preço associado a estes metais, presentes em teor considerável nestes resíduos, torna interessante financeiramente o estudo da recuperação destes elementos.

### 1.3. Fabricação do aço inoxidável <sup>(11; 12)</sup>

A fabricação de aços inoxidáveis pode partir de duas matérias primas diferentes. Nas usinas siderúrgicas integradas, o material usado para o início das atividades de refino para a obtenção do aço inoxidável é o ferro gusa, vindo do alto-forno, aonde o minério de ferro foi reduzido a ferro metálico. No caso das usinas semi-integradas, que são a maioria das produtoras de aço inoxidável, a produção é feita a partir de sucata de aço, tanto carbono quanto inoxidável.

Este material é fundido em forno elétrico, ou no caso de usinas integradas já vem fundido dos processos anteriores, e passa por um processo de oxigenação em conversor, visando à redução do carbono excessivo (sobretudo no caso de ferro gusa como matéria-prima) e de outros elementos ligados ao aço visando à limpeza do produto metalúrgico final. Em grande parte dos casos, o processo de descarbonetação é feito por conversor AOD.

O conversor AOD consiste de um recipiente refratário aonde é alimentado o fundido proveniente da etapa anterior, e é injetada pela parte de baixo uma mistura gasosa, de composição variável de argônio e oxigênio (de onde surge o nome Argon Oxygen Decarburization - AOD). O oxigênio soprado irá reagir com o carbono do banho, ocasionando a evolução de bolhas de CO – composto mais estável de carbono e oxigênio à temperatura de operação do forno (maior que 1000°C) – proporcionando a agitação do banho não somente pela força do sopro inicial, mas pelas bolhas formadas no processo.

Na medida em que a descarbonetação do banho ocorre, a proporção de oxigênio e argônio – inicialmente em três partes de oxigênio para uma de argônio<sup>(3)</sup> – vai diminuindo até um ponto em que a injeção pode chegar a 100% de argônio. Neste momento, o oxigênio injetado é suficiente para o desenrolar da reação, e a injeção de argônio é mantida por razões de termodinâmica, para que a reação de formação do gás CO não tenha que superar a barreira energética de nucleação de uma nova bolha no banho, posto que a interface gás-líquido já está criada na bolha de Ar.

Nesta etapa do processo também é realizado um ajuste inicial da composição química, com a possibilidade de adição de elementos de liga para um controle primário da composição final que se deseja obter.

Devido à agitação causada pela injeção de gases e pelo borbulhamento causado pela formação de gases devido às reações e à alta temperatura, existe nesta fase uma grande geração de poeiras e finos que são levados pelo sistema de exaustão e ficam retidos nos filtros deste sistema. Devido à presença dos elementos de liga já nesta fase, esta poeira é rica nestes elementos, contendo grandes teores de elementos interessantes ao processo e danosos ao ambiente, como se disse no início.

Geralmente se segue à etapa de refino primário no conversor AOD uma etapa de ajuste fino de composição realizada em forno panela. Nesta etapa, o fundido fica

em um forno aonde a temperatura é mantida, e é injetado um gás geralmente inerte, para efetuar a agitação do banho, e favorecer – da mesma forma que ocorria no conversor AOD – a formação de gases da reação de descarbonetação do aço e desoxidação de outros elementos. Nesta etapa de forno panela, são feitas, após análise química anterior, o ajuste fino da composição através de nova adição de elementos de liga, agora de forma mais controlada, visando à composição final do aço desejado.

Além do refino por conversor AOD, existe outra forma de descarburizar o aço, através de conversor a vácuo, VOD. A idéia deste processo é semelhante à do processo AOD. Trata-se de proporcionar a reação do oxigênio injetado com o carbono do banho, visando a um menor teor no final. Neste caso, a retirada dos gases do forno, originando uma atmosfera com baixa pressão, desloca o equilíbrio das reações no sentido da formação dos gases. Desta forma, como no AOD, a formação do CO é estimulada, e assim favorecida a descarbonetação do banho.

Quando o teor final de carbono é obtido, há adição de elementos que possuem grande afinidade com o oxigênio, como Si e Al, para que estes possam atuar como agentes redutores, favorecendo a redução do óxido de cromo – que inevitavelmente é formado com a injeção do oxigênio no banho – e a conseqüente recuperação do cromo metálico antes na escória.

#### **1.4. Processos de reciclagem de poeiras de aciaria**

Os processos de reaproveitamento de poeiras atualmente utilizados possuem, na maior parte dos casos, operações de aglomeração de partículas visando à facilidade de incorporação dos reaproveitados. As principais formas utilizadas atualmente são <sup>(13; 3)</sup> a briquetagem, com ou sem ligante, a pelotização com a utilização de ligantes e a injeção de resíduos através de lança de injeção. A vantagem de se praticar a injeção diretamente é que se poupa a operação unitária de aglomeração.

Além disto, com o processo de injeção, pode-se otimizar o reaproveitamento através de injeção localizada na região de maior interesse, dependendo da temperatura ótima de injeção para reaproveitamento. Em adição, pode-se controlar outros fatores de processo, como a taxa de injeção, que influenciará o resultado final de recuperação e influenciará na agitação do banho, fato que é impossível com a

adição de briquetes, que também necessitarão de agitação adicional para o bom rendimento.

### **1.5. Formação da poeira**

Caracterização de poeiras de aciaria <sup>(13; 5)</sup> demonstra que a origem principal destas partículas está no colapso de bolhas de gases que são liberados no processo, dentro do FEA. Através de analogia com o sistema ar-água, foi possível verificar que quando uma bolha, formada por um fino filme de líquido separando a bolha de ar da atmosfera, se rompe, há liberação de partículas que faziam parte do filme e, quando o líquido ocupa novamente o espaço anteriormente ocupado pelo ar da bolha, são liberadas novas partículas pelo chamado refluxo. Trata-se este último de quando o líquido se encontra ao ocupar o espaço que antes era ocupado pelo ar da bolha. A alta velocidade do líquido em direções opostas faz com que o líquido seja projetado para cima. Foi comprovado <sup>(13)</sup> também que a maior parte das partículas formada pelo estouro de bolhas de gás dentro do metal é vinda do rompimento do filme que se forma na interface bolha-atmosfera.

O processo de produção em Forno Elétrico a Arco (FEA) de ligas Ferro-Cromo gera, em média, de 18 a 25 kg <sup>(5)</sup> de resíduos, entre poeiras e lamas. Este número pode chegar a 33 kg nos processos produtivos de aço inoxidável. No caso das lamas, estas quantidades ficam em torno de 5 a 30kg por tonelada produzida, sendo que em alguns casos já se registrou até 80 kg de lamas produzidas na obtenção de 1 tonelada de aço <sup>(14)</sup>.

A poeira formada durante a fusão e o refino do aço no forno elétrico é carregada pelos fumos que são produzidos no processo que ocorre dentro do FEA. Isto faz com que os fumos tenham que ser filtrados nos chamados filtros de mangas, onde passam através de panos na forma de rolos (semelhantes a mangas de camisa, de onde vem o nome do filtro) e desta forma a poeira fica retida e o restante dos gases é expelido para posterior tratamento ou liberação.

Esta poeira possui em sua composição diversos metais e outros elementos que são tóxicos ou danosos ao meio ambiente ou à população que convive com ele. Dependendo da composição química do aço a ser produzido, pode haver, em diferentes teores, zinco, chumbo, cobre e, no caso dos aços inoxidáveis, cromo e níquel, que além de danosos ainda geram um gasto maior à produtora, posto que

são materiais de alto custo para aquisição. Isto faz com que, não só por questões ambientais como também econômicas, o controle da formação e a possibilidade de reaproveitamento destas poeiras sejam assuntos de vital importância.

A caracterização microestrutural e morfológica das partículas de poeira fornece muitos dados a respeito da formação delas. Na caracterização foram separadas as partículas maiores, de tamanho variando de algumas dezenas a alguns milhares de micrometros, e menores, de tamanho menor que 20  $\mu\text{m}$ .

As maiores se dividem em três tipos:

Partículas de carvão e óxido de cálcio, que são provenientes destes materiais quando injetados no forno, e de acordo com a morfologia delas, estas partículas na poeira do filtro provêm diretamente da operação de carregamento, pois elas não possuem tamanho fixo e nem tendência regular de forma.

Partículas de composição química semelhante à da escória, com presença principal de Ca, Al, Fe e Si, que provavelmente surgem de pontos de impacto do arco ou de espirros causados pelo oxigênio injetado no banho.

A terceira morfologia indica partículas aglomeradas de tamanho variável (20 – 1000  $\mu\text{m}$ ), frágeis e quebradiças, o que indica formação de aglomerado em baixa temperatura (no filtro, por exemplo).

As partículas menores, de tamanho, como dito, inferior a 20 $\mu\text{m}$ , constituem a maior parte da poeira formada no FEA. Além de monocristais facetados de óxido de zinco, encontra-se neste grupo mais três tipos de partículas, esféricas:

Partículas homogêneas, com a composição do banho ou da escória, podendo ser enriquecida em Zinco, e podendo ser oca no caso de diâmetros maiores que 2 a 3  $\mu\text{m}$ .

Partículas heterogêneas compostas de uma mistura de escória com metal do banho, enriquecidos, também, em zinco.

Esferas de dimensões menores, de óxido de zinco puro, provenientes da condensação de vapores de zinco contidos nos fumos.

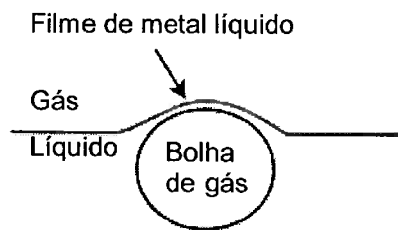
As partículas mais finas, com diâmetros menores que 2 a 3  $\mu\text{m}$  tendem a se aglomerar, ou aderirem à superfície de partículas maiores, formando assim aglomerados maiores que têm de 5 a 50  $\mu\text{m}$  em média, podendo apresentar algum sinal de sinterização. Este processo ocorre ainda no forno, ou nos sistemas de coleta de poeiras, devido à alta temperatura dos fumos passantes pelos filtros.

Pode-se determinar a formação das poeiras de aciaria através da divisão em duas etapas: A formação dos “precursores” da poeira, como por exemplo projeções de metal e vapores, e a segunda etapa, a de formação da poeira propriamente dita, com a solidificação destas partículas e a aglomeração de algumas delas, resultando na morfologia final que é observada. A formação dos precursores pode ser resumida em volatilização nas regiões mais aquecidas do forno, projeção de gotículas nos pontos de impacto do arco ou de injeção de oxigênio, projeções finas de metal pelo rompimento de bolhas de CO, decorrentes da descarbonetação do banho, e arraste direto de material sólido particulado alimentado no forno (sucata, carvão, aditivos, etc.).

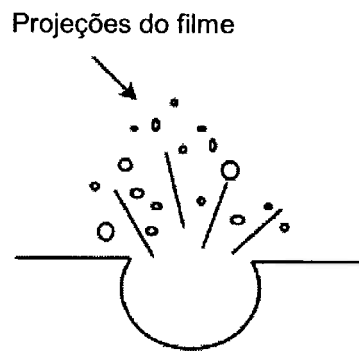
Desta forma, o mecanismo principal que precede a formação da poeira é o de projeções geradas pelo rompimento de bolhas de gás, sobretudo CO. Por esta razão, foi desenvolvido um estudo detalhado sobre este comportamento, visando à melhor compreensão, possibilitando reduzir o efeito destas perdas.

Fazendo analogia ao sistema ar-água, fato que os autores <sup>(13)</sup> mostraram possível pela realização de vídeos de alta velocidade que mostravam o processo de rompimento das bolhas, pode-se dividir o processo em três fases, que originam dois diferentes tipos de projeção.

Quando uma bolha de gás se forma no interior do banho metálico, esta bolha se direciona para a superfície, fazendo com que se forme um filme entre a bolha e a atmosfera que, na medida em que a bolha se aproxima da superfície, mais fino fica (Figura 11). Quando este filme atinge uma espessura crítica, a bolha se rompe, fazendo com que o filme se desintegre em finas partículas (Figura 12), que são projetadas para o interior do forno, e possuem diâmetros variando entre 3 e 500  $\mu\text{m}$ . Após o rompimento da bolha, a cavidade anteriormente preenchida pelo gás (Figura 13), tende a ser rapidamente preenchida pelo metal líquido. Este refluxo apresenta um comportamento instável podendo gerar o choque do metal em diferentes direções, causando uma projeção deste metal (Figura 14), que pode se romper em gotas lançadas na atmosfera do forno. Estas gotas surgem em pequeno número (não maior que dez) e com diâmetro geralmente maior do que aquele das projeções do filme.



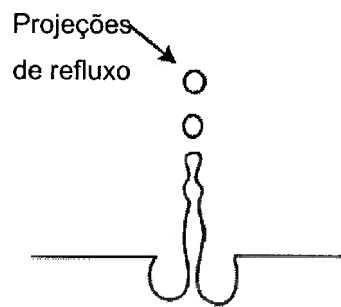
**Figura 11. Formação do filme fino pela ascensão da bolha à superfície**



**Figura 12. Rompimento do filme e liberação de partículas finas provenientes dele.**



**Figura 13. Representação da cavidade restante após a liberação do gás no interior da bolha.**



**Figura 14. Projeção causada pelo refluxo do metal líquido.**

## 1.6. Normas brasileiras

A classificação de resíduos é realizada, no Brasil, de acordo com a determinação da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. A norma NBR 10004/04<sup>(15)</sup>, que substituiu a NBR10004/87 de forma mais abrangente e clara, trata da classificação dos resíduos sólidos. De acordo com esta norma, são definidos como resíduos sólidos<sup>(16)</sup> aqueles em estado sólido ou semi-sólido, resultantes de atividades da comunidade ou industrial, incluindo lodos provenientes de instalações de tratamento de água, gerados em sistemas de controle de poluição. Também entram nesta definição certos líquidos que, devido a características peculiares, não podem ser lançados diretamente na rede de esgotos ou corpos d'água em geral ou,

para isto, necessitem de tratamento especial. A norma classifica os resíduos sólidos em dois grupos<sup>(17; 16)</sup>:

Classe I – Perigosos.

Classe II – Não Perigosos.

A norma ainda indica que os de Classe II devem ser divididos entre:

II A- Não inertes

II B – Inertes.

Para a classificação correta dentro destas classes, a norma menciona seus anexos, onde estão descritas as quantidades limite aceitáveis para as substâncias importantes e às normas associadas, que descrevem os processos e ensaios para a determinação: NBR 10005 <sup>(16)</sup>, relativa ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, NBR 10006 <sup>(17)</sup>, relativa ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, e a NBR 10007 <sup>(18)</sup>, referente à amostragem de resíduos sólidos. De acordo com a Norma NBR 10005, através de ensaios de lixiviação, obtendo o extrato lixiviado do resíduo, é possível determinar se um resíduo é perigoso ou não. A periculosidade é aí apresentada como a característica apresentada por um resíduo, que, em função de suas propriedades, apresente risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento da mortalidade ou incidência de doenças, ou riscos ao meio ambiente, no caso de destinação incorreta ou manuseio equivocado do resíduo <sup>(3)</sup>. A periculosidade de um resíduo é designada se este apresentar alguma propriedade das seguintes <sup>(15; 16)</sup> : corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade.

Metais como cromo, níquel, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo são os chamados metais pesados, e representam grande preocupação no que diz respeito a questões de saúde, por se tratarem de contaminantes químicos que não se degradam e apresentam tendência de acúmulo nos tecidos vivos, causando efeitos tóxicos a curto e longo prazo aos organismos, diretamente e indiretamente. Isto ocorre porque o metal acumulado diretamente em determinado ser é indiretamente ingerido pelo animal presente no degrau seguinte da cadeia alimentar, e assim sucessivamente o acúmulo aumenta a cada etapa.

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1. Introdução**

Os ensaios se basearam em uma fusão de aço e posterior injeção de tubo de aço contendo mistura com a poeira residual de aciaria, o óxido de cálcio para controle de basicidade da escória e o redutor para os óxidos presentes na poeira, no banho formado. O redutor utilizado nos experimentos foi o FeSi75, e as misturas foram feitas de forma a haver massa de redutor suficiente para reduzir totalmente os óxidos  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  presentes no resíduo. Também foi adicionado óxido de cálcio (CaO com pureza 99,5%) para o controle da basicidade da escória final. Desta forma, ao entrar em contato com o banho metálico, ocorrem as reações de redução dos óxidos, formação da escória (principalmente com o  $\text{SiO}_2$  proveniente das reações de redução e com o CaO adicionado) e incorporação do cromo no metal base após a redução de seus óxidos.

O aço usado para a fusão foi do tipo AISI 1020, sendo que eram utilizados em torno de 420 gramas para a fusão. Após a fusão deste aço, ocorria a injeção de um tubo de aço tipo AISI 1005 preenchido com a mistura contendo o resíduo a ser utilizada no ensaio. O tubo metálico fundia e a mistura de resíduo, assim, entrava em contato direto com o aço fundido e se dissolvia no banho, proporcionando as reações de redução e a formação da escória sobre o banho metálico. A massa de aço injetada e a massa de resíduo, bem como a composição química da mistura utilizada em cada ensaio serão detalhadas mais adiante. Serão descritos também os procedimentos e equipamentos utilizados para o andamento dos ensaios.

### **2.2. Procedimentos**

O aço a ser fundido nos ensaios foi pesado e colocado dentro de um cadinho de alumina, que foi por sua vez posto dentro de um susceptor de grafite, e o conjunto colocado no cadinho de um forno de indução INDUCTOTHERM, modelo VIP-PT 100, de potência 30KW e 9 kHz de frequência. Neste cadinho era alimentado argônio de alta pureza a fim de manter a atmosfera livre de oxigênio, evitando a oxidação do banho metálico. Foram utilizadas, também, barras auxiliares de grafite, entre o susceptor e as paredes do forno, com a finalidade de melhorar a indução no

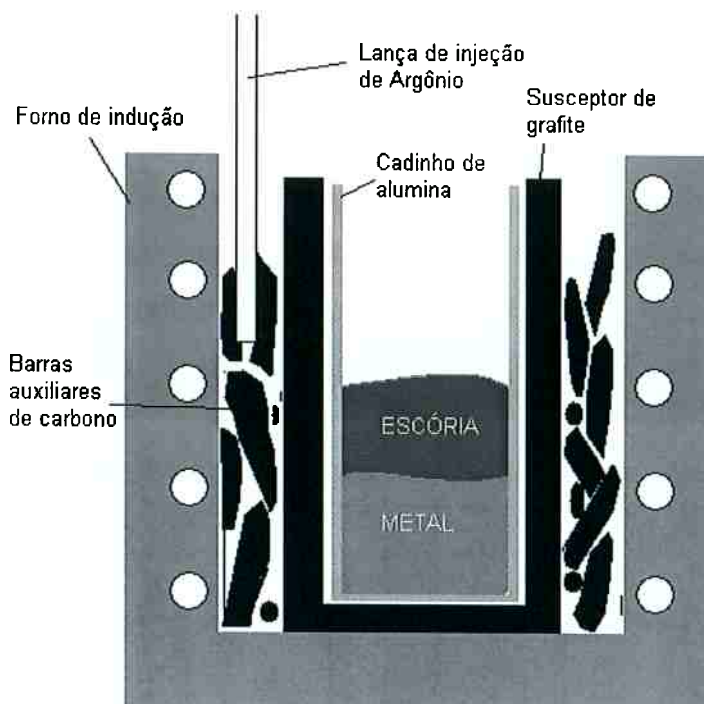
interior do forno e diminuir as perdas de calor durante os ensaios e entre diferentes ensaios. As dimensões dos equipamentos usados nesta etapa estão na Tabela 2, onde a linha “Cadinho” se refere às dimensões do cadinho de alumina, a linha “Susceptor” às dimensões do susceptor de grafite, e a linha “Forno” às dimensões do forno de indução. A coluna altura representa a medida da base da peça até seu ponto mais alto, enquanto a altura interna é medida no interior da peça, da base até o mesmo ponto mais alto.

**Tabela 2. Dimensão dos componentes utilizados nos ensaios.**

| Peça      | Diâmetro interno<br>(mm) | Diâmetro externo<br>(mm) | Altura<br>(mm) | Altura interna<br>(mm) |
|-----------|--------------------------|--------------------------|----------------|------------------------|
| Cadinho   | 75                       | 81                       | 100            | 97                     |
| Susceptor | 85                       | 90                       | 130            | 120                    |
| Forno     | 130                      | -                        | 400            | -                      |

O aço foi pesado em balança eletrônica com precisão de 0,1g e então carregado no cadinho de alumina. Foram utilizados aproximadamente 420g de metal para cada ensaio, as quantidades exatas estão na

Tabela 7. O cadinho foi então colocado dentro do susceptor e este, por sua vez, posto no forno. O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 15.



**Figura 15. Arranjo experimental utilizado nos ensaios de fusão.**

Após este arranjo estabelecido, foi iniciada a injeção de argônio à vazão de 4 litros por minuto, e esta foi mantida constante até o final do ensaio. O forno foi, então, ligado, e sua potência estabilizada em 10KW. A partir daí, a cada 5 minutos a potência era aumentada em 2 kW, até que se atingisse a potência de 22KW. Após 10 minutos operando sob esta potência, o forno era levado à carga máxima, operando próximo a 27KW. Este gradiente de potências era necessário para não sobrecarregar o forno ainda frio e, também, para evitar choque térmico no cadinho de alumina que, caso contrário, pode trincar, comprometendo o andamento dos experimentos. Durante este período o forno era mantido fechado por uma tampa refratária, que possuía apenas dois orifícios. Em um deles, de menor diâmetro, era colocado o tubo por onde passava o fluxo de argônio, e no outro era feita a injeção do tubo contendo o resíduo e, posteriormente, a retirada das amostras. Este orifício por onde entravam o tubo e o amostrador era mantido fechado, quando nenhuma destas operações era realizada, com a finalidade de manter a temperatura no interior do forno, evitando as perdas térmicas.

As amostras de aço líquido foram retiradas através de amostradores a vácuo, de sílica, colocados em um alicate específico. Os amostradores consistem de tubos cilíndricos pré-fabricados, com 132 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro em média, fechados nas duas extremidades e com o interior mantido com vácuo. Estes

amostradores foram introduzidos a cerca de 25 mm de profundidade no banho metálico e, após o rompimento da extremidade imersa e seu preenchimento pela diferença de pressão, eram retirados contendo a amostra do metal.

Após resfriamento ao ar, o amostrador era quebrado, restando a amostra cilíndrica de aço. Esta amostra possuía em média, 118 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro, sendo que em alguns casos os amostradores não foram completamente preenchidos, resultando em amostras mais curtas, ou ocas. Isto gerava uma massa média de 4 a 6,5 gramas para cada amostra. Estas amostras eram limpas para que não restassem resíduos do amostrador de sílica, e em seguida eram cortadas em, no mínimo, duas partes. Isto possibilitou que uma amostra de cerca de 30 mm fosse enviada para análise química enquanto a outra parte da amostra fosse guardada caso houvesse necessidade de fazer uma segunda análise.

Foi retirada uma amostra no tempo zero, ou seja, antes do início do ensaio, a fim de se obter a composição inicial exata do aço utilizado para cada ensaio. Após o início do ensaio, as amostras foram retiradas com os tempos corridos de 30, 60, 90 e 120 segundos, e depois de 5 e 10 minutos do início da injeção. O tempo de injeção do tubo também foi considerado para que se pudesse analisar a eficiência na recuperação dos elementos desejados.

### **2.3. Preparo das Misturas de Resíduo**

As amostras foram compostas pelo resíduo a ser estudado, uma quantidade fixa de redutor Fe-Si, estimada através de cálculos para reduzir toda a quantidade de óxidos, e uma quantidade variável de CaO, que definia a basicidade da escória de cada ensaio. Todos os componentes foram peneirados a 60# e em seguida a 100# separadamente, a fim de se obter uma uniformidade granulométrica. Depois disto, as amostras de cada substância foram pesadas em balança eletrônica com precisão de 0,0001. As quantidades de cada componente para a mistura final foram calculadas a fim de se obter a basicidade desejada no final, através da relação  $\text{CaO/SiO}_2$ , considerando os óxidos presentes no resíduo, os que seriam formados pelas reações de redução e o CaO que seria injetado, integrante da mistura. Em seguida os componentes foram colocados em um recipiente que foi agitado centrifugamente até a completa homogeneização da mistura. As Tabela 3 e Tabela 4 mostram a

composição das misturas feitas, com as quantidades absolutas, em massa (Tabela 3), composição em porcentagem mássica (Tabela 4) e a basicidade final calculada para a escória. A basicidade de 0,02 indica a mistura que foi realizada sem adição de cal, resultando, portanto, na basicidade natural da escória formada pelo conteúdo do resíduo injetado, e que não sofre redução, e pelo óxido de silício formado pela reação do redutor injetado.

Através de simulações no programa THERMO-CALC foi possível determinar as fases em equilíbrio dependendo da temperatura e da composição do banho e da escória. Desta forma, observou-se que às temperaturas utilizadas, a maior basicidade possível, sem haver comprometimento do ensaio pela presença de fases sólidas na escória, impedindo assim a retirada de amostras, seria 1, ou seja, mesma quantidade mássica de óxido de cálcio e óxido de silício na escória final.

**Tabela 3. Composição química das misturas realizadas, em massa.**

| Mistura | Resíduo | CaO (g) | Resíduo (g) | Redutor (g) | TOTAL (g) | Basicidade |
|---------|---------|---------|-------------|-------------|-----------|------------|
| 1       | LV      | 0       | 99,9993     | 31,8363     | 131,8356  | 0,02       |
| 2       | LV      | 25,7913 | 100,0026    | 31,8357     | 157,6296  | 0,5        |
| 3       | LV      | 52,5352 | 100,0052    | 31,8358     | 184,3762  | 1          |

**Tabela 4. Composição química das misturas realizadas, em porcentagem.**

| Mistura | Resíduo | CaO,% | Resíduo,% | Redutor,% | TOTAL,% | Basicidade |
|---------|---------|-------|-----------|-----------|---------|------------|
| 1       | LV      | 0,00  | 75,85     | 24,15     | 100     | 0,017709   |
| 2       | LV      | 16,36 | 63,44     | 20,20     | 100     | 0,5        |
| 3       | LV      | 28,49 | 54,24     | 17,27     | 100     | 1          |

A composição do resíduo utilizado está apresentada na Tabela 5. Este resíduo foi previamente classificado<sup>(9)</sup>. Após definidas as composições das misturas, foram definidas as temperaturas a serem trabalhadas com cada resíduo e cada basicidade. Estas temperaturas e basicidades estão mostradas na Tabela 6, onde a primeira coluna indica a basicidade na qual se pretende realizar o ensaio às temperaturas nas quais existe um círculo na tabela.

**Tabela 6. Temperaturas e basicidades a serem ensaiadas.**

| Temperaturas | 1550 | 1600 | 1650 |
|--------------|------|------|------|
| Bb = 0       | O    | O    | O    |
| Bb = 0,5     | O    | O    | O    |
| Bb = 1,0     |      |      | O    |

**Tabela 5. Composição do resíduo LV.**

|             |       |
|-------------|-------|
| Ca          | 0,38  |
| Ca          | 1,20  |
| Cl          | 0,95  |
| Cr          | 13,40 |
| F           | 0,01  |
| Fe total    | 51,30 |
| Fe metálico | 0,10  |
| Mg          | 0,05  |
| K           | 2,66  |
| Mn          | 9,38  |
| Na          | 2,05  |
| Ni          | 2,93  |
| P           | 0,03  |
| Pb          | 0,15  |
| Si          | 0,93  |
| Si          | 0,10  |
| Zn          | 0,31  |

#### 2.4. Realização dos ensaios.

Após definidas as temperaturas, os ensaios foram preparados. O processo foi iniciado com o corte dos tubos no comprimento adequado para comportar a quantidade de resíduo correspondente ao experimento. O tubo utilizado possuía diâmetro externo de  $\frac{1}{2}$ " e espessura de parede 1 mm. Em seguida foi feito o fechamento de uma das extremidades do tubo com fita adesiva e o preenchimento do tubo com a mistura previamente preparada. A fim de minimizar o comprimento do tubo a ser injetado, minimizando assim a perda de temperatura e a possibilidade de congelamento do banho, o resíduo foi comprimido dentro do tubo ao máximo possível, utilizando um arame metálico de diâmetro aproximado de 4 mm. O comprimento do tubo utilizado, a massa de mistura utilizada na injeção, a massa inicial de aço e a temperatura teórica de trabalho para cada experimento estão descritos na tabela BB. Os ensaios 7 e 8 foram realizados nas mesmas condições do ensaio 0, isto porque se alterou a quantidade de mistura injetada, a fim de estudar a variação de reaproveitamento com a quantidade e a velocidade de mistura injetada.

**Tabela 7. Características e quantidades mássicas utilizadas**

| Ensaio | Mistura | Basicidade | Massa do tubo | Massa da mistura | Massa de aço | Temperatura teórica |
|--------|---------|------------|---------------|------------------|--------------|---------------------|
| 1      | 2       | 0,5        | 77,0          | 31,5151          | 415,3        | 1650                |
| 2      | 2       | 0,5        | 77,0          | 31,5196          | 415,0        | 1550                |
| 3      | 2       | 0,5        | 76,4          | 31,5244          | 414,3        | 1600                |
| 4      | 1       | 0,0177     | 72,6          | 26,3662          | 414,2        | 1650                |
| 5      | 1       | 0,0177     | 80,8          | 26,3682          | 414,2        | 1550                |
| 6      | 3       | 1          | 95,4          | 36,8727          | 313,2        | 1650                |
| 7      | 2       | 0,5        | 124,6         | 47,2751          | 413,3        | 1650                |

Algumas dificuldades puderam ser observadas no decorrer da realização dos ensaios. A falta de precisão na variação da temperatura do banho através da potência do forno e também do monitoramento da temperatura pelo pirômetro óptico não possibilitou a realização dos ensaios na temperatura almejada em todos os casos. A Tabela 8 mostra a temperatura real na qual foram realizados os ensaios e a temperatura planejada.

**Tabela 8. Temperatura teórica e temperatura real de realização dos ensaios.**

| Ensaio | T teor | T real |
|--------|--------|--------|
| 1      | 1650   | 1670   |
| 2      | 1550   | 1580   |
| 3      | 1600   | 1600   |
| 4      | 1650   | 1650   |
| 5      | 1550   | 1580   |
| 6      | 1650   | 1670   |
| 7      | 1650   | 1650   |

## **2.5. Análise Termodinâmica**

Visando obter uma referência para os valores que seriam obtidos dos dados experimentais, foi feita uma análise termodinâmica dos equilíbrios existentes no sistema através da utilização de termodinâmica computacional. Para a realização destes cálculos, utilizou-se o modelo do Duplo Sub-reticulado para oxi-sulfetos líquidos, definido dentro do software Thermo-Calc como modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye para óxidos líquidos. O desenvolvimento dos cálculos foi feito diretamente no software Thermo-Calc, em sua versão L. Foi utilizado o banco de dados SLAG (denominado IRSID na versão L do Thermo-Calc), uma compilação de dados de escórias em equilíbrio com ferro líquido, realizados pelo IRSID.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Termodinâmica computacional

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos pelo cálculo termodinâmico dos equilíbrios do sistema. Nela estão, para cada ensaio, a temperatura de realização, a basicidade final da escória utilizada e a porcentagem final de cromo que foi calculada.

Os cálculos demonstram redução quase total do cromo do sistema, independente de basicidade e temperatura. Isto pode ser verificado, também, pela Tabela 10, que apresenta o teor de cromo residual na escória para cada ensaio. Este teor é muito baixo, indicando a reação de redução bastante acentuada.

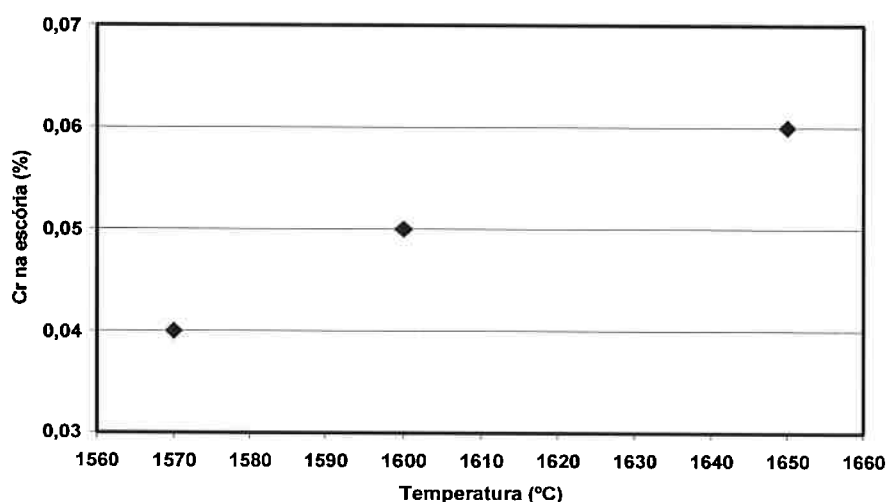
**Tabela 9. Concentrações finais calculadas de Cromo no metal**

| Ensaio | Temperatura (°C) | Basicidade | %Cr final no aço |
|--------|------------------|------------|------------------|
| 1      | 1650             | 0,5        | 0,54             |
| 2      | 1570             | 0,5        | 0,54             |
| 3      | 1600             | 0,5        | 0,55             |
| 4      | 1650             | 0,02       | 0,55             |
| 5      | 1570             | 0,02       | 0,54             |
| 6      | 1650             | 1          | 0,75             |
| 7      | 1650             | 0,5        | 0,66             |

**Tabela 10. Concentrações de cromo na escória final**

| Ensaio | Temperatura (°C) | Basicidade | %Cr na escória |
|--------|------------------|------------|----------------|
| 1      | 1650             | 0,5        | 0,05           |
| 2      | 1570             | 0,5        | 0,04           |
| 3      | 1600             | 0,5        | 0,05           |
| 4      | 1650             | 0,02       | 0,3            |
| 5      | 1570             | 0,02       | 0,3            |
| 6      | 1650             | 1          | 0,015          |
| 7      | 1650             | 0,5        | 0,06           |

É possível através dos dados das Tabela 9 e Tabela 10 analisar a previsão dos resultados a serem obtidos pelo procedimento experimental. Estes dados foram processados para facilitar a análise de influência de parâmetros do processo na recuperação do cromo. Isto pode ser visto na Figura 16, que mostra para sistemas com a mesma basicidade binária (0,5), a variação da concentração final de cromo em função da temperatura.

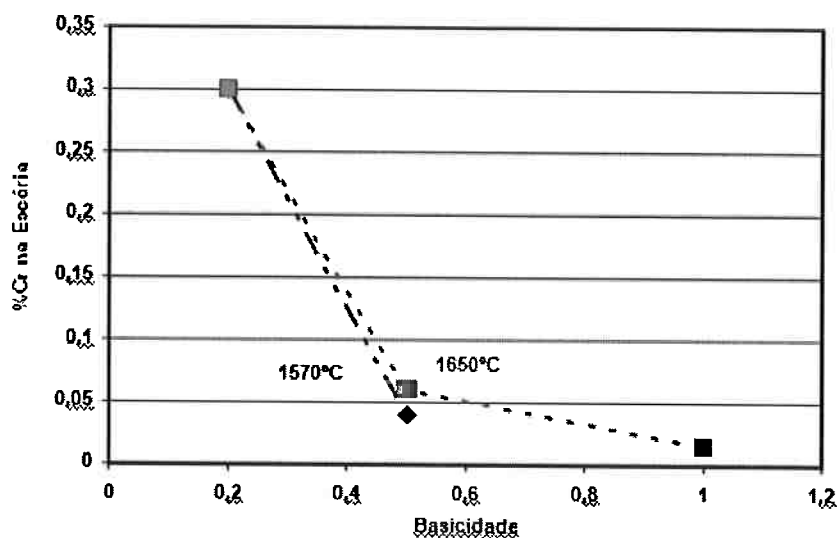


**Figura 16. Efeito da temperatura na concentração de cromo contido na escória em equilíbrio com metal.**

Nota-se pelo gráfico que a maior concentração de cromo na escória, se mantida a basicidade constante, é causada pelo aumento de temperatura. Isto é, o aumento de temperatura causa um deslocamento no equilíbrio metal-escória de forma a favorecer a oxidação do cromo e, assim, sua migração para a camada de escória.

Este deslocamento no equilíbrio, no entanto, não representa uma perda significativa para o resultado esperado do processo. Ou seja, considerando-se que no processo a recuperação de cromo pelo metal é quase total, um pequeno deslocamento na quantidade absoluta de cromo recuperada – indicado no gráfico por maior quantidade de cromo na escória – não significa que o processo venha a ser menos eficiente em temperaturas maiores, dado que a quantidade de cromo na escória, em todas as temperaturas estudadas, é muito pequena com relação à quantidade de cromo recuperada (Tabela 9, Tabela 10).

Pode-se ver pela Figura 17 o efeito exercido pela basicidade binária final da escória no teor de cromo recuperado.



**Figura 17. Efeito da basicidade e da temperatura na concentração de cromo contido na escória em equilíbrio com metal.**

Estudos feitos <sup>(3; 21; 22)</sup> em torno do efeito da basicidade da escória na recuperação de cromo pelo metal indicam que o aumento da basicidade faz com que a concentração de cromo na escória diminua. Sendo assim, tende a aumentar a concentração de cromo no banho metálico. Os cálculos realizados via Thermo-Calc indicam, no entanto, que a adição excessiva de CaO (Que pela relação  $Bb = \%CaO/\%SiO_2$  faz com que a basicidade binária aumente) faz com que surjam fases sólidas na escória em equilíbrio, e isto inviabilizaria a realização dos ensaios de injeção. A maior adição de CaO – e portanto maior basicidade – só seria possível para os ensaios realizados a uma temperatura mais alta.

Os cálculos termodinâmicos indicam que, para este sistema, a recuperação de cromo pelo banho metálico é favorecida pelas altas basicidades e baixas temperaturas. Isto, no entanto, gera uma situação paradoxal, aonde quanto maior a basicidade, maior deve ser a temperatura de trabalho sem que haja presença de fases sólidas no sistema. E quanto menor a temperatura, menor também deve ser a basicidade para que se consiga trabalhar com o banho.

### 3.2. Análise Química

As amostras foram enviadas para análise química por absorção atômica, e obteve-se, assim, para cada amostra retirada em um determinado tempo de cada

ensaio, um valor de porcentagem de cromo, que está expresso na tabela RT. Nota-se que, embora os tempos dos ensaios fossem bem definidos e a retirada de amostras estivesse prevista para ser realizada com o tempo apresentado no tópico 2.2 alguns problemas impediram a retirada de algumas amostras ou causaram atraso na retirada, alterando o tempo de retirada. Isto, no entanto, não causou grandes dificuldades em se tratando de análise de resultados, posto que se buscava uma curva de tendência de recuperação em função do tempo, e o deslocamento de algum ponto ou mesmo a omissão de um deles não comprometeu o resultado final.

Os principais problemas ocorridos com a retirada de amostras foram: Amostradores falhos que não eram preenchidos por não possuírem vácuo; Retenção do amostrador pela camada de escória do banho, causando a exposição do amostrador a uma temperatura muito alta (entre 1500 e 1700°C, a temperatura do banho) por um tempo maior, causando o amolecimento do amostrador e a falha na coleta da amostra; Congelamento da camada de escória impossibilitando a penetração do amostrador.

**Tabela 11. Resultado das Análises Químicas das amostras dos ensaios**

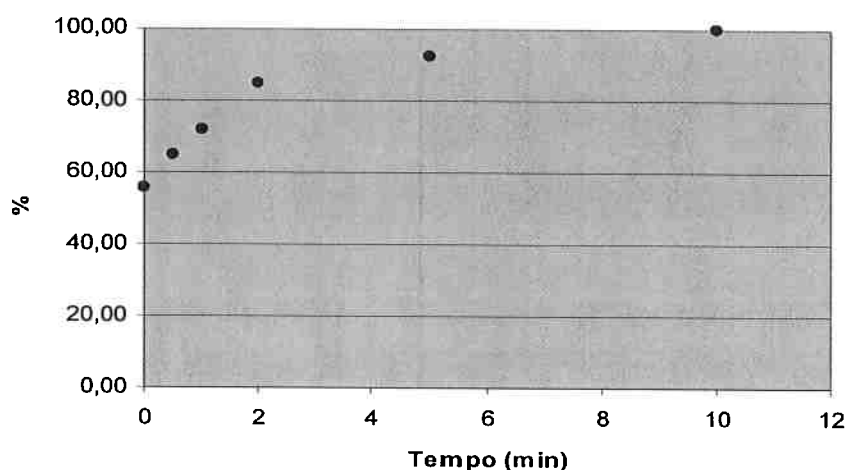
| Ensaio | Temperatura (°C) | Basicidade | Tempo (min.) | % Cr |
|--------|------------------|------------|--------------|------|
| 1      | 1670             | 0,50       | 0,0          | 0,30 |
| 1      | 1670             | 0,50       | 0,5          | 0,35 |
| 1      | 1670             | 0,50       | 1,0          | 0,39 |
| 1      | 1670             | 0,50       | 2,0          | 0,46 |
| 1      | 1670             | 0,50       | 5,0          | 0,50 |
| 1      | 1670             | 0,50       | 10,0         | 0,54 |
| 2      | 1580             | 0,50       | 0,5          | 0,42 |
| 2      | 1580             | 0,50       | 1,3          | 0,45 |
| 2      | 1580             | 0,50       | 1,8          | 0,49 |
| 2      | 1580             | 0,50       | 2,0          | 0,48 |
| 2      | 1580             | 0,50       | 5,0          | 0,50 |
| 2      | 1580             | 0,50       | 10,0         | 0,53 |
| 3      | 1600             | 0,50       | 0,5          | 0,36 |
| 3      | 1600             | 0,50       | 1,5          | 0,42 |
| 3      | 1600             | 0,50       | 2,0          | 0,49 |
| 3      | 1600             | 0,50       | 5,0          | 0,53 |
| 3      | 1600             | 0,50       | 10,0         | 0,55 |

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| 4 | 1650 | 0,02 | 0,5  | 0,33 |
| 4 | 1650 | 0,02 | 1,5  | 0,39 |
| 4 | 1650 | 0,02 | 2,0  | 0,45 |
| 4 | 1650 | 0,02 | 5,0  | 0,51 |
| 4 | 1650 | 0,02 | 10,0 | 0,55 |
| 5 | 1580 | 0,02 | 0,5  | 0,38 |
| 5 | 1580 | 0,02 | 1,0  | 0,45 |
| 5 | 1580 | 0,02 | 1,5  | 0,47 |
| 5 | 1580 | 0,02 | 2,0  | 0,49 |
| 5 | 1580 | 0,02 | 5,0  | 0,52 |
| 5 | 1580 | 0,02 | 10,0 | 0,53 |
| 6 | 1650 | 1,00 | 1,0  | 0,39 |
| 6 | 1650 | 1,00 | 1,5  | 0,48 |
| 6 | 1650 | 1,00 | 2,0  | 0,56 |
| 6 | 1650 | 1,00 | 5,0  | 0,63 |
| 6 | 1650 | 1,00 | 10,0 | 0,74 |
| 7 | 1650 | 0,50 | 0,5  | 0,33 |
| 7 | 1650 | 0,50 | 1,0  | 0,39 |
| 7 | 1650 | 0,50 | 1,5  | 0,48 |
| 7 | 1650 | 0,50 | 2,0  | 0,56 |
| 7 | 1650 | 0,50 | 5,0  | 0,62 |
| 7 | 1650 | 0,50 | 10,0 | 0,65 |

De posse destes dados, foi possível fazer o cruzamento deles com os dados obtidos pelos cálculos termodinâmicos. Assim, pôde-se fazer as Tabela 12Tabela 18, com a quantidade de resíduo recuperada, em função do tempo, com relação à quantidade máxima passível de recuperação. Destes dados, fez-se gráficos (Figura 18 a Figura 24) aonde é possível a visualização da porcentagem de resíduo a ser recuperado que de fato o foi. Para cada ensaio, portanto, são apresentados estes resultados:

**Tabela 12. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 1.**

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|------|--------------|
| Ensaio           | 1     | 0            | 0,30 | 55,45        |
|                  |       | 0,5          | 0,35 | 64,70        |
| Temperatura (°C) | 1670  | 1            | 0,39 | 72,09        |
| Basicidade       | 0,5   | 2            | 0,46 | 85,03        |
| %Cr máxima       | 0,541 | 5            | 0,50 | 92,42        |
| % recuperada     | 99,8  | 10           | 0,54 | 99,82        |



**Figura 18. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 1.**

**Tabela 13. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 2.**

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|------|--------------|
| Ensaio           | 2     | 0,5          | 0,42 | 77,06        |
|                  |       | 1,25         | 0,45 | 82,57        |
| Temperatura (°C) | 1580  | 1,75         | 0,49 | 89,91        |
| Basicidade       | 0,5   | 2            | 0,48 | 88,07        |
| %Cr máxima       | 0,545 | 5            | 0,5  | 91,74        |
| % recuperada     | 97,2  | 10           | 0,53 | 97,25        |

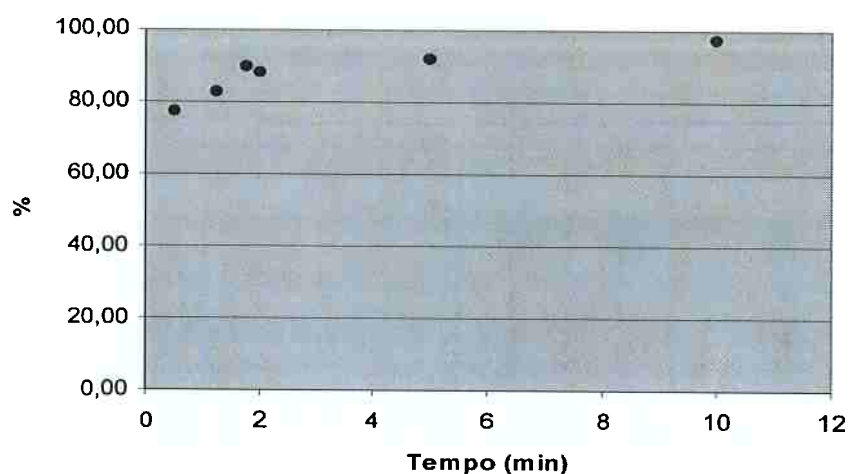


Figura 19. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 2.

Tabela 14. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 3.

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr  | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|-------|--------------|
| Ensaio           | 3     | 0,5          | 0,36  | 65,92        |
| Temperatura (°C) | 1600  | 1,5          | 0,42  | 76,91        |
| Basicidade       | 0,5   | 2            | 0,49  | 89,73        |
| %Cr máxima       | 0,546 | 5            | 0,530 | 97,05        |
| % recuperada     | 100,7 | 10           | 0,550 | 100,71       |

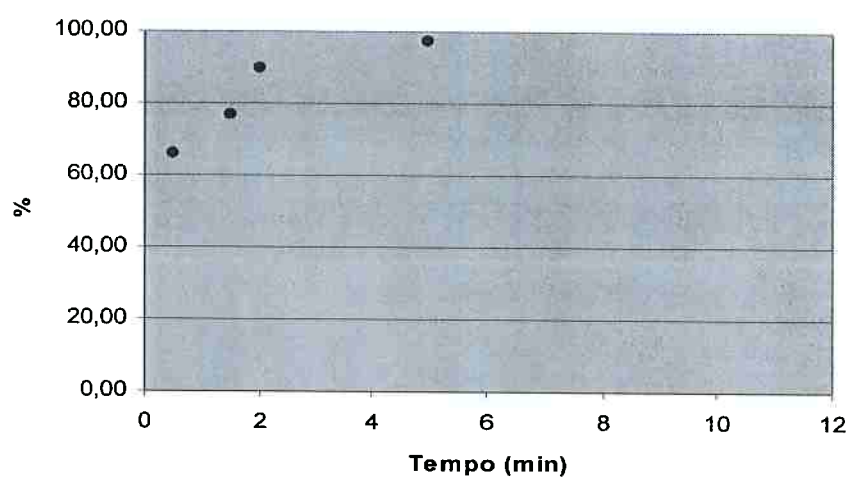
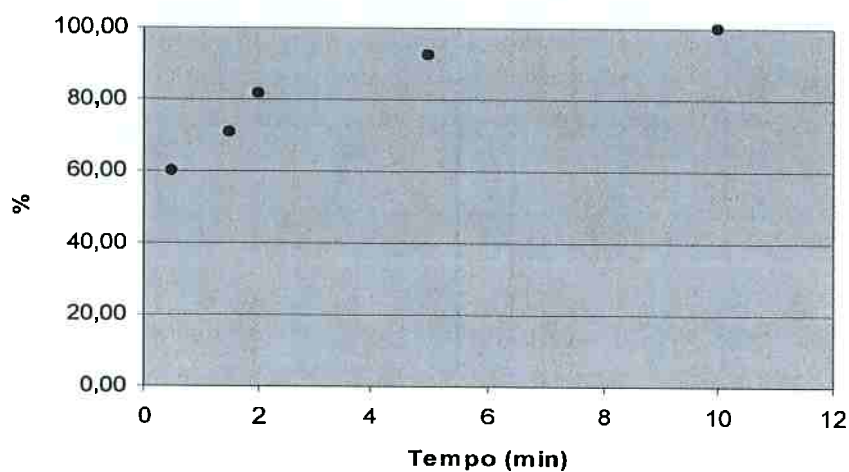


Figura 20. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 3.

**Tabela 15. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 4.**

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr  | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|-------|--------------|
| Ensaio           | 4     | 0,5          | 0,33  | 59,95        |
| Temperatura (°C) | 1650  | 1,5          | 0,39  | 70,84        |
| Basicidade       | 0,02  | 2            | 0,45  | 81,74        |
| %Cr máxima       | 0,551 | 5            | 0,510 | 92,64        |
| % recuperada     | 99,9  | 10           | 0,550 | 99,91        |



**Figura 21. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 4.**

**Tabela 16. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 5.**

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|------|--------------|
| Ensaio           | 5     | 0,5          | 0,38 | 70,24        |
|                  |       | 1            | 0,45 | 83,18        |
| Temperatura (°C) | 1580  | 1,5          | 0,47 | 86,88        |
| Basicidade       | 0,02  | 2            | 0,49 | 90,57        |
| %Cr máxima       | 0,541 | 5            | 0,52 | 96,12        |
| % recuperada     | 98,0  | 10           | 0,53 | 97,97        |

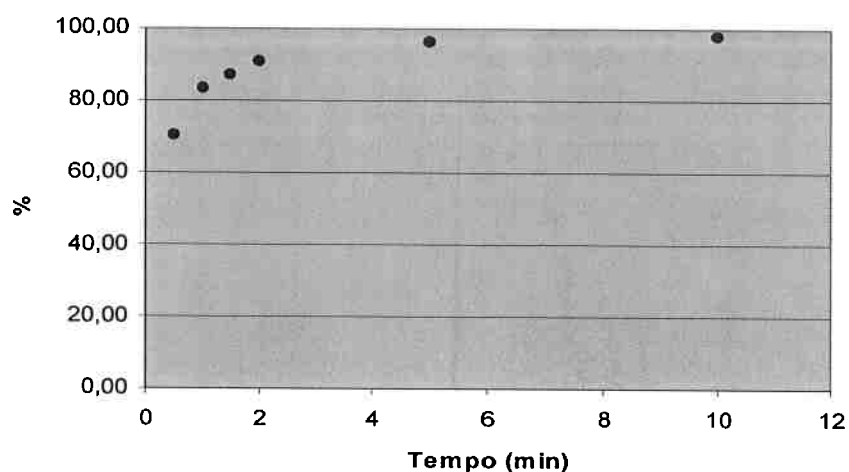


Figura 22. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 5.

Tabela 17. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 6.

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr  | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|-------|--------------|
| Ensaio           | 6     | 1            | 0,39  | 52,20        |
| Temperatura (°C) | 1670  | 1,5          | 0,48  | 64,25        |
| Basicidade       | 1     | 2            | 0,56  | 74,96        |
| %Cr máxima       | 0,747 | 5            | 0,630 | 84,33        |
| % recuperada     | 99,0  | 10           | 0,740 | 99,05        |

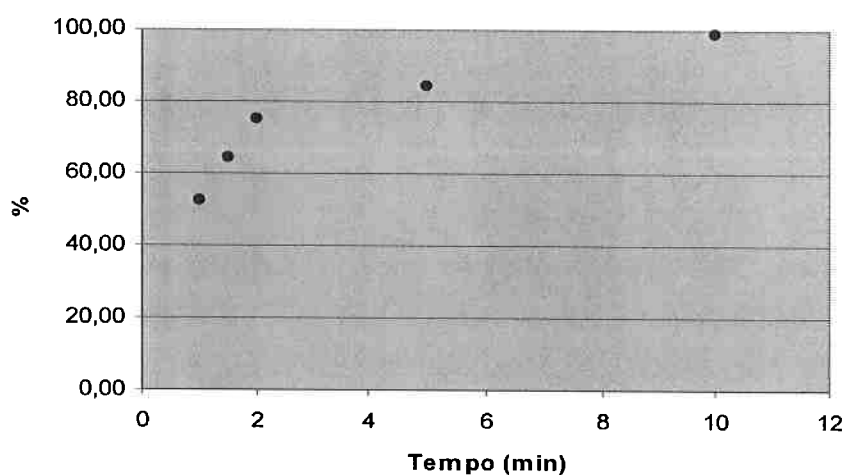
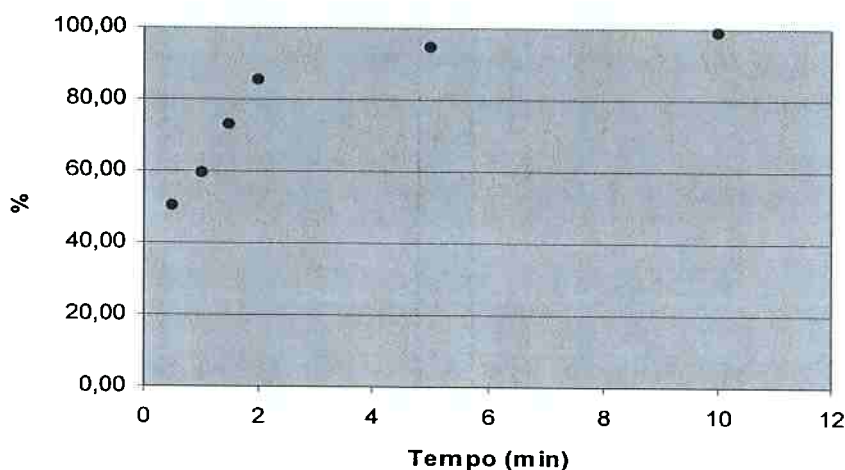


Figura 23. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 6.

**Tabela 18. Resultado da análise química e cálculo de porcentagem recuperada com relação ao máximo possível, determinado pela termodinâmica, para o ensaio 7.**

| Condições        |       | Tempo (min.) | % Cr | % Recuperada |
|------------------|-------|--------------|------|--------------|
| Ensaio           | 7     | 0,5          | 0,33 | 50,30        |
|                  |       | 1            | 0,39 | 59,45        |
| Temperatura (°C) | 1650  | 1,5          | 0,48 | 73,17        |
| Basicidade       | 0,5   | 2            | 0,56 | 85,37        |
| %Cr máxima       | 0,656 | 5            | 0,62 | 94,51        |
| % recuperada     | 94,5  | 10           | 0,65 | 99,09        |



**Figura 24. Representação gráfica da porcentagem de cromo recuperada para o ensaio 7.**

Pode-se observar que, em todos os ensaios apresentados, quando a amostra é retirada aos 2 minutos de injeção, a quantidade de cromo recuperada supera os 80% do total possível de ser recuperado. Isto indica que a reação ocorre rapidamente após a injeção da mistura com o resíduo. Nota-se também que ao final do ensaio, o teor de cromo recuperado para a maioria dos ensaios é muito próximo da totalidade, o que representa uma independência, de modo geral, do teor final de recuperação de cromo para este sistema com relação à temperatura do banho e à basicidade da escória.

Foi demonstrado<sup>(22)</sup> que no caso de redução da cromita, o processo de redução carbotérmica necessita de um maior tempo para que seja atingido o equilíbrio final do sistema com relação à redução silicotérmica, que foi utilizada nestes ensaios. Tsomondo e colaboradores<sup>(23)</sup> demonstraram em estudo a influência da temperatura na redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Isto pode ser verificado pela Figura 25, aonde

o teor de óxido de cromo é expresso, em função do tempo, para cada temperatura. O experimento foi feito em escória inicialmente com 10% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e basicidade unitária.

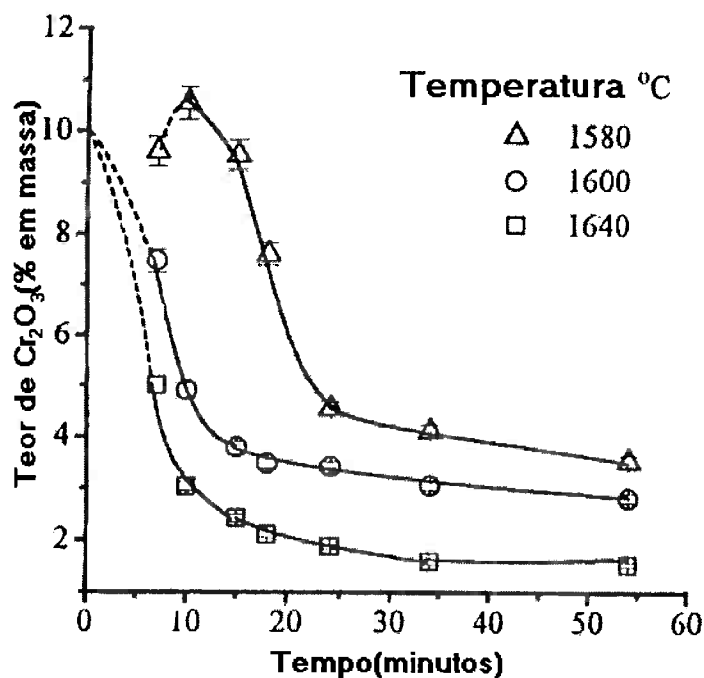


Figura 25. Efeito da temperatura na redução de 10 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido em escória na basicidade unitária <sup>(23)</sup>

Os autores <sup>(23)</sup> também verificaram que a redução do óxido de cromo ocorre em velocidade mais acentuada em temperaturas mais elevadas. Para um mesmo teor de redução, uma reação que demora em torno de 10 minutos a temperaturas entre 1600 e 1640°C chega a cerca de 20 minutos em temperatura próxima a 1580°C.

Comparando-se os dados aqui obtidos com os dados vistos na literatura, são observados tempos de incorporação do cromo no banho metálico muito inferiores aos apresentados. Isto indica notavelmente que o processo de incorporação por este método é mais rápido que os outros utilizados. Uma possível razão para que isto ocorra é que, devido à injeção no interior do banho, ocorre a dissolução do redutor ferro-silício no banho e, em contato com o resíduo, este é reduzido ainda no banho, antes mesmo de atingir a escória, causando um tempo de redução bem menor do que o ocorrido antes.

### 3.3. Efeito da temperatura

A análise da influência da temperatura na velocidade de recuperação e no teor final de cromo pode ser realizada nos ensaios de mesma basicidade e mesma taxa de adição. Estes resultados podem ser observados na Figura 26, aonde se observam os valores de incorporação de cromo para os ensaios com basicidade final de escória 0,5.

Pela Figura 26, a influência da temperatura na incorporação do cromo praticamente não é notada. Este fato vai de encontro ao observado na literatura, bem como à análise termodinâmica realizada anteriormente (Figura 16). O que ocorre nesta situação é que em todos os ensaios, o rendimento da incorporação de cromo é muito alto independente da temperatura. E considerando-se o baixo teor absoluto de cromo no metal, as diferenças de concentração que seriam observadas no final seriam relativamente pequenas, estando, portanto, dentro dos erros esperados para os processos analíticos.

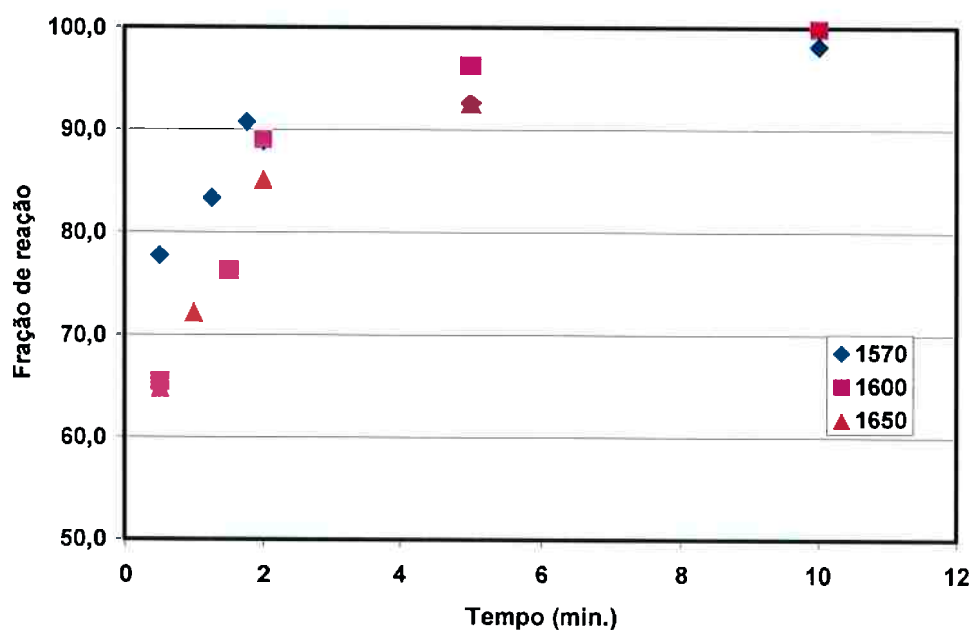


Figura 26. Efeito da temperatura na incorporação de Cromo

### 3.4. Efeito da basicidade

O efeito da basicidade, assim como o da temperatura apresentado em 3.3, não pode ser observado de forma significativa nos resultados obtidos dos ensaios. É

possível observar este fato pelas Figura 27 e Figura 28, apresentando os dados obtidos para as temperaturas de 1570 e 1650°C.

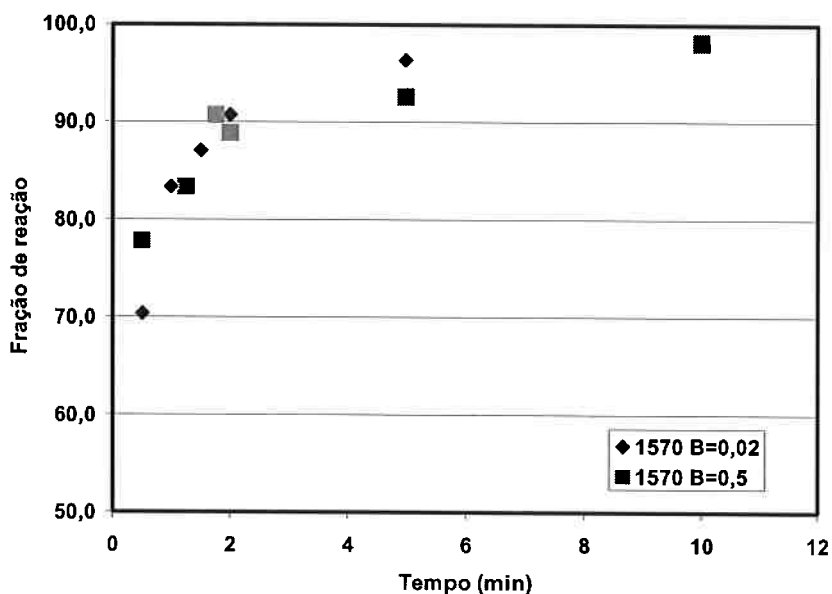


Figura 27. Efeito da basicidade na incorporação de Cromo para os ensaios a 1570°C.

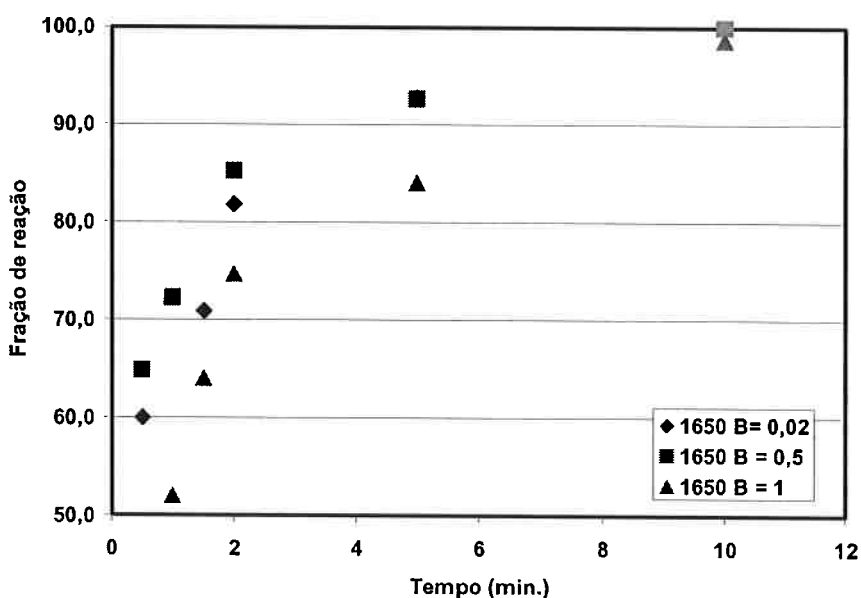
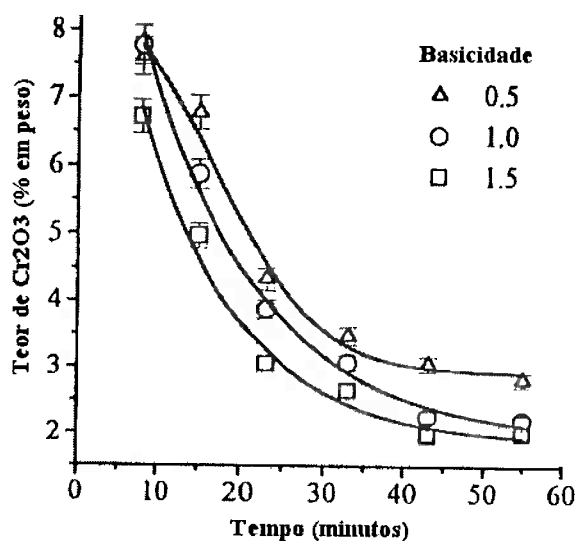


Figura 28. Efeito da basicidade na incorporação de Cromo para os ensaios a 1600°C.

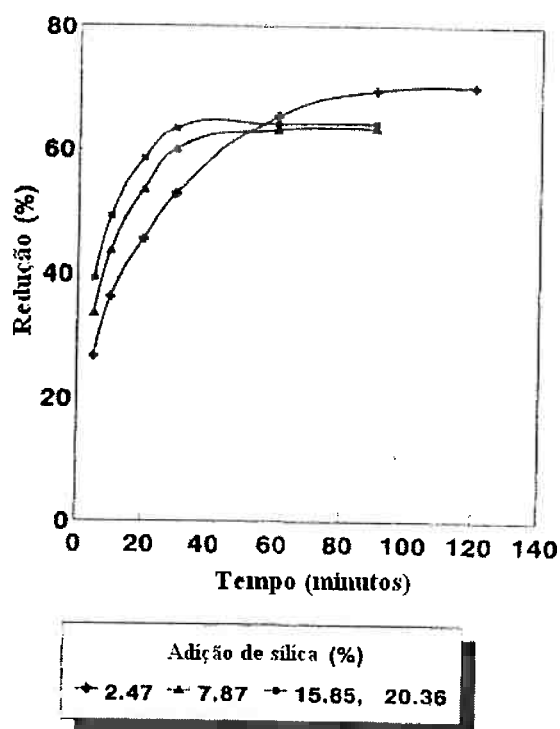
Estudos realizados<sup>(21)</sup> demonstraram a influência da basicidade da escória no teor de cromo reduzido do óxido da escória. Novamente para o caso de 10% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na escória, é demonstrado na Figura 29, conforme se esperava de acordo com os dados apresentados na (Figura 16), uma tendência a apresentar maior redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quanto maior a basicidade.



**Figura 29. Influência da basicidade da escória na redução da cromita a 1600°C <sup>(21)</sup>**

Também foi demonstrado<sup>(24)</sup> que a redução máxima de cromo para este sistema ocorreu com basicidade binária (também calculada pela relação %CaO/%SiO<sub>2</sub>) de 1,5, à temperatura de 1650 °C.

Ensaio<sup>(25)</sup> demonstram a variação da redução de óxido de cromo com relação ao teor de sílica adicionado à temperatura de 1400°C. Pode-se verificar pela Figura 30 a influência positiva da adição de sílica na redução de minério de cromita.



**Figura 30. Influência da adição de sílica na redução de minério de cromita <sup>(25)</sup>**

### 3.5. Efeito da velocidade de injeção

A diferença de velocidade de injeção da mistura de resíduos causa uma leve diferença na velocidade de incorporação do cromo nos instantes iniciais. Percebe-se que, para uma menor taxa de injeção (32g de resíduo por minuto), o teor de recuperação é maior no princípio, sendo que após os dois minutos, o teor de recuperação com relação à maior taxa de injeção (42 gramas por minuto) se iguala com relação ao outro, e os teores se equivaleram até o fim dos ensaios. Estes dados estão expressos na Figura 31.

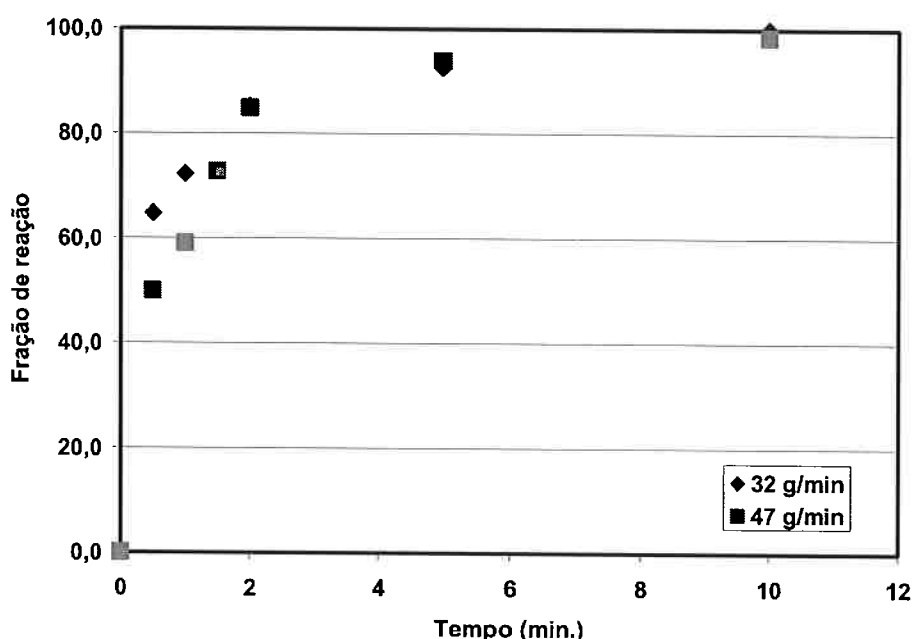


Figura 31. Efeito da taxa de injeção na incorporação de Cromo.

Estas taxas de injeção foram calculadas com base na produção de poeira por tonelada de aço, ou seja, são baseadas em quantidades que permitiriam toda a recirculação das poeiras geradas no processo de conversão e fusão para o forno em uma usina produtora de aço.

Os resultados obtidos demonstram, ainda que de forma não conclusiva, que deve existir um limite máximo para a taxa de material injetado, a partir do qual a recuperação do cromo é prejudicada ou inibida. Este limite, no entanto, parece estar muito acima dos valores necessários de injeção de resíduos para reaproveitar toda a poeira produzida pelas aciarias das indústrias que funcionam atualmente.

#### 4. Conclusões

Foi possível concluir deste estudo que a adição da mistura de resíduos e redutor por injeção é bastante efetiva, considerando-se que para todos os ensaios o rendimento da adição ficou próximo da totalidade, acima de 95%.

Também é possível verificar que, ao contrário dos processos pela superfície, como no caso de adição por briquetes, o processo de injeção faz com que a reação ocorra rapidamente, impulsionada pelo fato de a reação acontecer ainda no banho metálico, antes da participação efetiva da fase escória. Isto se mostra no fato de que 80% da redução já estar completada com 2 minutos de reação, e esta estava quase completa quando o tempo atingia 5 minutos, enquanto pela literatura observava-se tempos da ordem de 10 minutos ou maiores para os outros casos.

Ao contrário do que mostra toda a literatura os resultados alcançados neste estudo não confirmam o efeito da variação da temperatura e do aumento da basicidade na recuperação do Cromo. Este fenômeno provavelmente deve-se ao fato de que no caso da injeção o que ocorre é a redução das partículas pelo metal sem interação com a fase escória, ocasionando um incremento na velocidade de reação e no teor final de cromo recuperado.

De modo geral, a taxa de injeção não influencia a recuperação final do cromo. Esta diferença pode ser notada nos primeiros minutos, quando para uma maior taxa, há uma pequena redução na velocidade de recuperação de cromo.

## 5. Referências Bibliográficas

1. Sítio da World Steel Association. [Online] World Steel Association. [Citado em: 29 de outubro de 2008.] [http://www.worldsteel.org/?action=stats\\_search](http://www.worldsteel.org/?action=stats_search).
2. Sítio do Núcleo Inox. [Online] Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável - Núcleo Inox. [Citado em: 27 de outubro de 2008.] <http://www.nucleoinox.org.br/>.
3. **Nolasco-Sobrinho, Pedro José.** *Reciclagem de Poeiras e Lamas Provenientes da Fabricação de Aço inoxidável*. São Paulo : Escola Politécnica - USP, 2004. p. 144. Tese de Doutorado.
4. **Nyrenda, R. L.** The processing of steelmaking flue-dust: a review. *Mineral Engineering*. 1991, Vol. 4, 7-11, pp. 1003-1025.
5. **Ma, G. e Garbers-Craig, A.M.** Cr (IV) Containing electric furnace dusts and filter cake from a stainless steel waste treatment plant: Part 2 - Formation Mechanisms and Leachability. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006, Vol. 33, 3, pp. 238-244.
6. **IBS, Instituto Brasileiro de Siderurgia -.** *Siderurgia Brasileira: Relatório de Sustentabilidade 2008*. s.l. : AMCE Negócios Sustentáveis, 2008.
7. **The London Metal Exchange Limited** . *Página da London Metals Exchange na Internet*. [Online] [Citado em: 29 de outubro de 2008.] <http://www.lme.co.uk/>.
8. Home Page da London Metal Exchange. [Online] London Metal Exchange. [Citado em: 27 de outubro de 2008.] <http://www.lme.co.uk/>.
9. MEPS (International) Ltd - Independent Steel Industry Analysts, Consultants, Steel Prices, Reports and Publications. *WORLD STAINLESS STEEL PRICES (\$US/tonne)* . [Online] MEPS International Ltd. [Citado em: 2008 de outubro de 28.] <http://www.meps.co.uk/Stainless%20Prices.htm>.
10. **Engh, T.A.** Cap. 6: Stainless Steelmaking in Converter. *Principles of Metal Refining*. New York : Oxford University Press, 1992, pp. 281-301.
11. **Taylor, C.R.** *Electric Furnace Steelmaking*. Warrendale : Iron and Steel Society, 1985.

12. *Zinc management and recycling within the iron and steel industry.* Sauert, F., et al. s.l. : ABM, 1999. 3º Seminário De Meio Ambiente. pp. 83-94.
13. **Guezennec, Anne Gwénaëlle, et al.** Dust fotation in electric arc furnace: birth of the particles. *Powder Technology*. 157, 2005, Vols. 1-3, pp. 2-11.
14. **Nolasco-Sobrinho, Pedro José e Tenório, Jorge Alberto Soares.** Geração de resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço. *Congresso anual da ABM*. Rio de Janeiro : s.n., 2000.
15. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT).** NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro : s.n., 2004.
16. **Universo Ambiental.** Resíduos Sólidos Industriais . *Sítio da Universo Ambiental*. [Online] 20 de junho de 2007. [Citado em: 03 de novembro de 2008.] [http://www.universoambiental.com.br/novo/artigos\\_1er.php?canal=2&canallocal=2&canalsub2=4&id=26](http://www.universoambiental.com.br/novo/artigos_1er.php?canal=2&canallocal=2&canalsub2=4&id=26).
17. **Castro, Fernando de.** AMBIENTE. *Sítio da Revista Química e Derivados*. [Online] Editora QD Ltda. [Citado em: 03 de novembro de 2008.] <http://www.quimica.com.br/revista/qd433/atualidades2.htm>.
18. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT).** NBR 10005: Lixiviação de Resíduos - Procedimento. Rio de Janeiro : s.n., 1987.
19. —. NBR 10006 - Solubilização de Resíduos - Procedimento. Rio de Janeiro : s.n., 1987.
20. —. NBR 10007: Amostragem de Resíduo - Procedimento. Rio de Janeiro : s.n., 1987.
21. **Tsomondo, M.B.C., Simbi, D. J. e Navarra, E.** Isothermal reduction of chromite fines by carbon saturated chromium melt. 1997, Vol. 24, 5, pp. 386-1997.
22. **Simbi, D. J. e Tsumondo, B.M.C.** Aspects of smelting reduction of chromite ore fines in CaO-FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system by carbon dissolved in high carbon ferrochromium alloy bath. 2002, Vol. 29, 4, pp. 271-275.
23. **Tsumondo, M.B.C. e Simbi, D. J.** Kinetics of chromite ore reduction from MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system by carbon dissolved in high carbon ferrochromium alloy bath. *Ironmaking and Steelmaking*. 2002, Vol. 29, 1, pp. 22-28.

24. **Görnerup, M. e Lahiri, K.** Reduction of Electric Arc Furnace Slags in Stainless Steelmaking - Part 2: Mechanism of CrOx reduction. *Ironmaking and Steelmaking*. 1998, Vol. 25, 4, pp. 317-322.
25. **Lekatou, A. e Walker, R. D.** Effect of SiO<sub>2</sub> addition on solid state reduction of chromite concentrate. *Ironmaking and Steelmaking*. 1997, Vol. 24, 2, pp. 133-143.
26. **Machado, Janaina G. M. S., et al.** Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of hazardous materials* 2006. 136, Vol. 3, pp. 953-960.
27. **Ma, G. e Garbers-Craig, A.M.** Cr (IV) Containing electric furnace dusts and filter cake from a stainless steel waste treatment plant. Part 1 - Characteristics and microstructure. *Ironmaking and steelmaking*. 2006, Vol. 33, 3, pp. 229-237.