



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

"Estudo da Viabilidade de Utilização de Lama de Aciaria como Matéria Prima para Produção de Materiais Magnéticos"



Autor: Rafael Witter Dias Pais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni



Fevereiro de 2010



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Rafael Witter Dias Pais

**“Estudo da Viabilidade de Utilização de Lama de Aciaria como
Matéria Prima para Produção de Materiais Magnéticos”**

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais


Ouro Preto – MG, Fevereiro de 2010





**“Estudo da Viabilidade de Utilização de Lama de Aciaria Como
Matéria-Prima Para a Produção de Materiais Magnéticos”**


Autor(a): Rafael Witter Dias Pais

Dissertação defendida e aprovada, em 26 de fevereiro de 2010, pela banca
examinadora constituída pelos professores:


Prof. Antônio Claret Soares Sabioni (Doutor) - Orientador
Univ. Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEFIS


Prof. Manoel Ribeiro da Silva (Doutor)
Universidade Federal de Itajubá


Prof. Wilmar Barbosa Ferraz (Doutor)
CDTN-Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear / CNEN


Prof. Danton Heleno Gameiro (Doutor)
Univ. Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEMET

*“Portanto, quer comais quer bebais, ou façais outra qualquer coisa,
fazei tudo para glória de Deus.” (ICor10:31)*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Antônio Claret Soares Sabioni, exemplo de profissionalismo e dedicação, pela tolerância e paciência ao longo dos últimos cinco anos.

Ao Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva do Departamento de Ciências da Universidade Federal de Itajubá pela atenção e cooperação com o Magnetometro de Amostra Vibrante.

Ao Eng. Dr. José Emanuel Lopes Gomes da Fundação Gorceix e ao Prof. Dr. Erivelto Luís de Souza por fornecer a lama fina de aciaria e as microesferas para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Wilmar Barbosa Ferraz do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear pela amizade durante os trabalhos desenvolvidos nos últimos anos no Laboratório de Difusão e por aceitar participar desta banca.

Ao Prof. Dr. Danton Heleno Gameiro do Departamento de Metalurgia da UFOP por aceitar participar desta banca.

Ao Prof. Dr. Geraldo Magela do Departamento de Química da UFOP pelas análises por difração de raios X, discussões e sugestões durante o projeto.

À empresa Höganäs Brasil por ter cedido o material Somaloy[®] 700 1P.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise pelas análises com o sistema MEV-EDS e ao Laboratório de Geoquímica Ambiental pelas análises OES/ICP, ambos, Laboratórios do Departamento de Geologia da UFOP.

Aos antigos e atuais amigos do Laboratório de Difusão em Materiais pela amizade, troca de experiências e incentivo durante os últimos anos. Em especial, ao meu amigo Antônio Márcio J. Mucci Daniel, que dividiu comigo durante os últimos cinco anos o extraordinário trabalho sobre a difusão do oxigênio em cerâmicas a base de ZnO.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de mestrado

À minha família

Sumário

AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 SIDERURGIA E A PRODUÇÃO DE REJEITO	4
3.1.1 <i>Atividade siderúrgica mundial e brasileira</i>	4
3.1.2 <i>Fluxo de produção de uma indústria siderúrgica e a produção de resíduos</i>	6
3.1.3 <i>Caracterização química, morfológica e térmica da lama de aciaria</i>	11
3.1.4 <i>Reciclagem</i>	17
3.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	19
3.2.1 <i>Origem do magnetismo nos materiais</i>	19
3.2.2 <i>Caracterização e classificação dos materiais magnéticos</i>	20
3.2.3 <i>Domínios magnéticos e histerese</i>	29
3.2.4 <i>Compósitos magnéticos macios</i>	32
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE ANÁLISES	35
3.3.1 <i>Difração de raios-X (método do pó)</i>	35
3.3.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva</i>	36
3.3.3 <i>Magnetometria de amostra vibrante</i>	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 MATÉRIA-PRIMA	40
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	41
4.2.1 <i>Produção das amostras</i>	41
4.2.2 <i>Caracterização</i>	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 LAMA FINA DE ACIARIA.....	50
5.1.1 <i>Caracterização granulométrica</i>	51
5.1.2 <i>Caracterização química (composição)</i>	52
5.1.3 <i>Presença de fases</i>	53
5.1.4 <i>Morfologia e microanálise química</i>	54
5.1.5 <i>Caracterização magnética</i>	66
5.2 MICROESFERAS DE FERRO	70
5.2.1 <i>Morfologia e microanálise química</i>	70
5.2.2 <i>Caracterização magnética</i>	82
5.3 ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS PÓS DE LAMA, LAMA TRATADA, MICROESFERAS E MICROESFERAS TRATADAS	84
5.4 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE 20% DE FERRITA DE MANGANÊS-ZINCO, Zn₄Mn₄Fe₁₆O₃₂ NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS MICROESFERAS.	86
5.5 INFLUÊNCIA DA COMPACTAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO EM AR NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS REJEITOS E DO COMPÓSITO MICROESFERA-FERRITA	90
5.5.1 <i>Caracterização microestrutural e microanálise química</i>	90
5.5.2 <i>Caracterização magnética</i>	94

5.6	ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS RESÍDUOS TRATADOS COM HCl, FERRO DE ALTA PUREZA (99,98%) E A MATÉRIA PRIMA COMERCIAL SOMALLOY® 700 1P	98
6	CONCLUSÕES	102
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	104

Lista de Figuras

FIGURA 3.1 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇO BRUTO NOS ÚLTIMOS ANOS (MILHÕES DE TONELADAS)[1]	4
FIGURA 3.2 - PRODUÇÃO NACIONAL NOS ÚLTIMOS ANOS[1]	5
FIGURA 3.3 - FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE AÇO DE UMA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA[15]	6
FIGURA 3.4 – PROCESSO DE REFINO EMPREGANDO O CONVERSOR LD	8
FIGURA 3.5 - PARTÍCULAS DE DIFERENTES MORFOLOGIAS FORMADAS DENTRO DO AMBIENTE DO CONVERSOR LD ARRASTADAS PELO FLUXO DE GÁS GERADO[16].....	10
FIGURA 3.6 - SISTEMA DE DESPOEIRAMENTO: (1) CONVERSOR LD; (2) SISTEMA DE ENTRADA DA LANÇA DE O ₂ ; (3) ESTRUTURA POR ONDE O GÁS É RETIRADO; (4) CANAL DE VENTURI – LAVAGEM DOS GASES; (5) SAÍDA DO GÁS LAVADO PARA ARMAZENAGEM OU QUEIMA; (6) DESCARGA DA LAMA RESIDUAL DA LAVAGEM DOS GASES[16]	10
FIGURA 3.7 – (A) PARTÍCULA ESFÉRICA ISOLADA DE LAMA DE ACIARIA LD (B) AGLOMERADO DE FINAS PARTÍCULAS DO MESMO REJEITO[5]	14
FIGURA 3.8 - COMPOSIÇÃO DA SECCÃO TRANSVERSAL DE UMA PARTÍCULA ESFÉRICA DA LAMA DE ACIARIA LD[5]	14
FIGURA 3.9 – AGLOMERADO DE PARTÍCULAS DE LAMA DE ACIARIA ELÉTRICA[7]	15
FIGURA 3.10 - PARTÍCULAS DE LAMA DE ACIARIA ELÉTRICA[20]	15
FIGURA 3.11 - DIAGRAMA TG/DTA/FTIR DA LAMA DE ACIARIA EM AR[22].....	16
FIGURA 3.12 – FIGURA MOSTRANDO AS LINHAS DO CAMPO APLICADO (H) E AS LINHAS DA MAGNETIZAÇÃO (M)[24].....	20
FIGURA 3.13 - CURVA TÍPICA DE MAGNETIZAÇÃO DE MATERIAIS (A) DIAMAGNÉTICOS, (B) PARAMAGNÉTICOS E ANTIFERROMAGNÉTICO[25]	22
FIGURA 3.14 – (A) NA AUSÊNCIA DE UM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO OS MOMENTOS MAGNÉTICOS SÃO DISTRIBUÍDOS DE FORMA ALEATÓRIOS RESULTANDO EM UM MOMENTO MAGNÉTICO TOTAL IGUAL A ZERO. (B) A APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO TENDE A ALINHAR UMA PEQUENA FRAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS NA DIREÇÃO DO CAMPO. (C) VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE (χ) COM A TEMPERATURA (T)[29]	24
FIGURA 3.15 – (A) EM MATERIAIS ANTIFERROMAGNÉTICOS OS MOMENTOS POSSUEM ALINHAMENTO ANTIPARALELO RESULTANDO EM UM MOMENTO MAGNÉTICO TOTAL IGUAL A ZERO. (B) DEPENDÊNCIA DA SUSCEPTIBILIDADE (χ) COM A TEMPERATURA (T) PARA UM MATERIAL ANTIFERROMAGNÉTICO. O MÁXIMO VALOR DE χ OCORRE NA TEMPERATURA DE NÉEL (T_N). (C) ORDENAMENTO ANTIPARALELO DE SPINS PARA O ÓXIDO DE MANGANÊS (MnO)[28, 29].....	24
FIGURA 3.16 –CURVA TÍPICA DE MAGNETIZAÇÃO DE MATERIAIS FERROMAGNÉTICO E FERRIMAGNÉTICO[25].....	26
FIGURA 3.17 - (A) ALINHAMENTO PARALELO DO MOMENTO MAGNÉTICO DE SPIN NO FERROMAGNETISMO E (B) SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (χ) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA MATERIAIS PARAMAGNÉTICOS[28, 29]	27
FIGURA 3.18 - MOMENTO EM MATERIAIS FERRIMAGNÉTICOS[29]	28
FIGURA 3.19 - CURVA DE HISTERESE[32]	31
FIGURA 3.20 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SMC[35]	32
FIGURA 3.21 - MOTOR COMERCIAL ABS (A) UTILIZANDO AÇO LAMINADO E (B) UTILIZANDO NÚCLEO DE COMPÓSITO MAGNÉTICO MACIO[36]	33
FIGURA 3.22 - MOTOR DE CORRENTE ALTERNADA COM NÚCLEO DE (A) AÇO LAMINADO E (B) COMPÓSITO MAGNÉTICO MACIO[37].	33
FIGURA 3.23 - MICROESTRUTURA DE SMC, PARTÍCULAS DE FERRO COM CAMADA DE FERRITA ZN-NI[38].....	34

FIGURA 3.24- PERMEABILIDADE DO FE E COMPÓSITO Fe-(NiZn)FERRITA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA[38].....	34
FIGURA 3.25 – SUPERFÍCIE DE FRATURA (A) UTILIZANDO O DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (SEI) E (B) A MESMA REGIÃO UTILIZANDO O DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (BEC), A PARTE BRANCA EVIDENCIA A DIFERENÇA DE COMPOSIÇÃO[40]	37
FIGURA 3.26 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DE UM MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)[42].....	39
FIGURA 4.1 - FLUXOGRAMA PARA A PRODUÇÃO DOS COMPACTOS.....	42
FIGURA 4.2 - FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DA FERRITA DE MANGANÊS-ZINCO	42
FIGURA 4.3 - FLUXOGRAMA PARA A PRODUÇÃO DO COMPÓSITO MICROESFERA-FERRITA DE Mn-Zn.....	43
FIGURA 4.4 - BALANÇA DE PRECISÃO DA MARCA SARTORIUS LOCALIZADA NO LABORATÓRIO DE DIFUSÃO EM MATERIAIS DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA (DEFIS) DA UFOP.....	43
FIGURA 4.5 - PRENSA HIDRÁULICA LOCALIZADA NO LABORATÓRIO DE DIFUSÃO EM MATERIAIS DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA (DEFIS) DA UFOP	44
FIGURA 4.6 - CICLO TÉRMICO EMPREGADO PARA PRODUÇÃO DAS FERRITA DE Mn-Zn COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 10°C/min E PATAMAR DE SINTERIZAÇÃO DE 3 HORAS.....	45
FIGURA 4.7 – CICLO TÉRMICO EMPREGADO PARA PRODUÇÃO DOS COMPACTOS COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 10°C/min E PATAMAR DE TRATAMENTO TÉRMICO DE 1 HORA	46
FIGURA 4.8 - FORNO TUBULAR COM RESISTÊNCIA DE DISSILICETO DE MOLIBDÊNIO LOCALIZADO NO LABORATÓRIO DE DIFUSÃO EM MATERIAIS DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA (DEFIS) DA UFOP	46
FIGURA 4.9 - POLITRIZ SEMI-AUTOMÁTICA LOCALIZADA NO LABORATÓRIO DE DIFUSÃO EM MATERIAIS DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA (DEFIS) DA UFOP	47
FIGURA 4.10 – SISTEMA MEV-EDS LOCALIZADO NO DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA (DEGEO) DA UFOP	49
FIGURA 4.11 - MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV) DA MARCA LAKE SHORE MODELO 7407 LOCALIZADO NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS CERÂMICOS DO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS (DCE) DA UNIFEI	49
FIGURA 5.1 - AMOSTRA DE LAMA FINA DE ACIARIA TAL COMO RECEBIDA DA FUNDAÇÃO GORCEIX.	51
FIGURA 5.2 - CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO REJEITO LAMA FINA DE ACIARIA APÓS MOAGEM EM ALMOFARIZ DE PORCELANA	52
FIGURA 5.3 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REJEITO LAMA FINA DE ACIARIA.....	54
FIGURA 5.4 - LAMA FINA DE ACIARIA; (A) AGLOMERADO DE PARTÍCULAS FINAS E (B) PRESENÇA DE PARTÍCULAS GROSSEIRAS	55
FIGURA 5.5 - ANÁLISE EDS DA LAMA FINA DE ACIARIA; (A) REGIÃO ANALISADA COM RESPECTIVOS ESPECTROS REFERENTES AO (B) PONTO 1; (C) PONTO 2; (D) PONTO 3; (E) PONTO 4; (F) PONTO 5; (G) PONTO 6; (H) PONTO 7; (I) PONTO 8	57
FIGURA 5.6 - ANÁLISE EDS DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA PARTÍCULA ESFÉRICA GROSSEIRA PRESENTE NO AGLOMERADO; (A) REGIÃO ANALISADA; (B) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 1; (C) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 2; (D) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 3; (E) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 4	60
FIGURA 5.7 – LAMA FINA DE ACIARIA; MICROGRAFIA EM MODO (A) ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E (B) ELÉTRONS RETROESPALHADOS, EVIDENCIANDO AS DIFERENTES COMPOSIÇÕES QUÍMICAS ENTRE O NÚCLEO DE FERRO E O AGLOMERADO DE PARTÍCULAS	61
FIGURA 5.8 – ANÁLISE EDS LINEAR MOSTRANDO A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO, CÁLCIO E OXIGÊNIO ENTRE O NÚCLEO DE FERRO E O AGLOMERADO DE FINAS PARTÍCULAS; (A) REGIÃO ANALISADA E (B) PERFIL DE CONTAGEM RELATIVA AOS ELEMENTOS OXIGÊNIO, CÁLCIO E FERRO.	63
FIGURA 5.9 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REJEITO APÓS O TRATAMENTO COM HCl	64

FIGURA 5.10 – ANÁLISE EDS DA LAMA FINA DE ACIARIA APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO A 10% EM VOLUME DE <i>HCl</i> : (A) REGIÃO ANALISADA; (B) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 1; (C) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 2; (D) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 3.....	65
FIGURA 5.11 - CURVAS DE HISTERESE DA LAMA FINA E LAMA FINA TRATADA DETERMINADAS A TEMPERATURA AMBIENTE.....	67
FIGURA 5.12 - MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (<i>MR</i>) E O CAMPO COERCIVO (<i>HC</i>) DO REJEITO LAMA FINA E LAMA FINA TRATADA REFERENTES AS CURVAS DE HISTERESE DA FIGURA 5.11.....	67
FIGURA 5.13 – MICROGRAFIAS DAS MICROESFERAS RESULTANTE DO PROCESSAMENTO DESENVOLVIDO PELA FUNDAÇÃO GORCEIX MOSTRANDO (A) A DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA E (B) PRESENÇA DE PARTÍCULAS IRREGULARES EM MEIO AS MICROESFERAS....	71
FIGURA 5.14 – ANÁLISE EDS DA SUPERFÍCIE DAS MICROESFERAS: (A) REGIÃO ANALISADA; (B) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 1; (C) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 2; (D) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 3.....	72
FIGURA 5.15 - SECÇÃO TRANSVERSAL DAS MICROESFERAS MOSTRANDO TANTO EM (A) QUANTO EM (B) UM NÚCLEO HOMOGÊNEO E ISENTO DE DEFEITOS MICROESTRUTURAIIS.....	74
FIGURA 5.16 - SECÇÃO TRANSVERSAL DAS MICROESFERAS ONDE OBSERVA-SE TANTO EM (A) QUANTO EM (B) A PRESENÇA DE UMA COMPLEXA MORFOLOGIA.	75
FIGURA 5.17 - ANÁLISE EDS DA FIGURA 5.16A MOSTRANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS DIFERENTES REGIÕES OBSERVADAS.....	76
FIGURA 5.18 – ANÁLISE EDS DA POROSIDADE OBSERVADA (A) NO INTERIOR DA MICROESFERA E NA (B) INTERFACE CAMADA DE OXIDAÇÃO-NÚCLEO DE FERRO	77
FIGURA 5.19 - DIFERENTES MORFOLOGIAS OBSERVADAS NO INTERIOR DAS MICROESFERAS: (A) PRESENÇA DE CAMADA DE OXIDAÇÃO E DEFEITOS MICROESTRUTURAIIS; (B) NÚCLEOS FUNDIDOS; (C) CAMADA DE OXIDAÇÃO E DEFEITOS MICROESTRUTURAIIS; (D) FRAGILIZAÇÃO DO NÚCLEO; (E) PORO NA INTERFACE CAMADA DE OXIDAÇÃO-NÚCLEO E (F) NÚCLEOS ENCAPSULADOS POR CAMADA DE OXIDAÇÃO E ALGOMERADO DE FINAS PARTÍCULAS.....	78
FIGURA 5.20 – ANÁLISE EDS DA SUPERFÍCIE DAS MICROESFERAS APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE <i>HCl</i> (10% VOLUME); (A) REGIÃO ANALISADA; (B) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 1; (C) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 2; (D) ESPECTRO REFERENTE AO PONTO 3	80
FIGURA 5.21 – AS MICROGRAFIAS (A) E (B) MOSTRAM AS DIFERENTES MORFOLOGIAS OBSERVADAS NA SUPERFÍCIE DAS MICROESFERAS APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE 10% EM VOLUME DE ÁCIDO CLORÍDRICO	81
FIGURA 5.22 - CURVA DE HISTERESE DAS MICROESFERAS E MICROESFERAS TRATADA COM SOLUÇÃO DE <i>HCl</i> DETERMINADAS A TEMPERATURA AMBIENTE.....	83
FIGURA 5.23 - MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (<i>MR</i>) E O CAMPO COERCIVO (<i>HC</i>) DAS MICROESFERAS E MICROESFERAS TRATADAS RELATIVA A CURVA DE HISTERESE DA FIGURA 5.22.	83
FIGURA 5.24 - MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO (<i>MS</i>) , CAMPO COERCIVO (<i>HC</i>) E MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (<i>MR</i>), DETERMINADAS A TEMPERATURA AMBIENTE DOS PÓS DE RESÍDUOS ANTES E APÓS O TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE 10% EM VOLUME DE <i>HCl</i>	85
FIGURA 5.25 – CURVA DE HISTERESE DOS RESÍDUOS; LAMA, LAMA TRATADA, MICROESFERAS E MICROESFERAS TRATADAS A TEMPERATURA AMBIENTE.....	85
FIGURA 5.26 – MICROGRAFIA MEV MOSTRANDO O COMPÓSITO MICROESFERAS-FERRITA(MnZn)	88
FIGURA 5.27 - LAÇO DE HISTERESE DOS RESÍDUOS MICROESFERAS, FERRITA (<i>Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄</i>) E COMPÓSITO MICROESFERA-FERRITA	89

FIGURA 5.28 – REGIÃO DO CAMPO COERCIVO E REMANESCENTE DOS RESÍDUOS LAMA FINA, MICROESFERAS, FERRITA FERRITA ($Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$) E COMPÓSITO MICROESFERA-FERRITA	89
FIGURA 5.29 – MICROGRAFIA MEV DA (A) SUPERFÍCIE DE FRATURA DO COMPACTO LAMA FINA COMPACTADA A 250 MPa E TRATADAS TERMICAMENTE A 900 °C POR 1 HORA EM AR E (B) AMPLIAÇÃO DA MICROGRAFIA (A) MOSTRANDO A PRESENÇA DE ESTRUTURA ACICULAR.....	91
FIGURA 5.30 - MICROGRAFIA MEV MOSTRANDO DUAS DIFERENTES REGIÕES, (A) E (B) DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA MICROESFERAS COMPACTADAS A 250 MPa E TRATADAS TERMICAMENTE POR 1 HORA EM AR	92
FIGURA 5.31 – MICROGRAFIA MOSTRANDO (A) SUPERFÍCIE DE FRATURA DO COMPÓSITO MICROESFERA-FERRITA (B) AMPLIAÇÃO MOSTRANDO A MICROESFERA ENCAPSULADA PELA CAMADA DE FERRITA	93
FIGURA 5.32 - INFLUÊNCIA DA COMPACTAÇÃO A 250 MPa E TRATAMENTO TÉRMICO A 900°C POR 1 HORA EM AR NA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO (MS) DO REJEITO.....	96
FIGURA 5.33 - INFLUÊNCIA DA COMPACTAÇÃO A 250 MPa E TRATAMENTO TÉRMICO A 900°C POR 1 HORA EM AR NO CAMPO COERCIVO (Hc) DOS RESÍDUOS.....	96
FIGURA 5.34 - CURVA DE HISTERESE (TEMPERATURA AMBIENTE) DAS AMOSTRAS DE LAMA FINA, LAMA FINA TRATADA, MICROESFERAS, MICROESFERAS TRATADAS E COMPÓSITO MICROESFERA-FERRITA, COMPACTADAS A 250 MPa E TRATADAS TERMICAMENTE A 900°C POR 1 HORA EM AR.....	97
FIGURA 5.35 - CAMPO COERCIVO (Hc) E MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (Mr) PARA CURVA DE HISTERESE DA FIGURA 5.34.....	97
FIGURA 5.36 - CURVA DE HISTERESE (TEMPERATURA AMBIENTE) COMPARATIVO DA LAMA FINA TRATADA, MICROESFERAS TRATADAS, SOMALOY® 700 1P E FERRO DE ALTA PUREZA.....	101
FIGURA 5.37 - CAMPO COERCIVO (Hc) E MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (Mr) DA CURVA DE HISTERESE REFERENTE A FIGURA 5.36	101

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - DEZ MAIORES PRODUTORES DE AÇO BRUTO (MILHÕES DE TONELADAS) (INSTITUTE)	5
TABELA 3.2 - ANÁLISE QUÍMICA DA LAMA DE ACIARIA (DAS, 2006)	12
TABELA 3.3 – FASES DETECTADAS POR DIFERENTES PESQUISADORES NOS RESÍDUOS PROVENIENTES DE ACIARIAS QUE EMPREGAM CONVERSORES LD (BOFD) E ACIARIAS QUE EMPREGAM FORNO ELÉTRICO A ARCO (EAFD)	13
TABELA 3.5 - MOMENTO MAGNÉTICOS DOS ÍONS DE ZN, MN E FE	29
TABELA 3.6 - DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS DE MN, ZN E FE ENTRE OS SÍTIOS INTERSTICIAIS OCTAÉDRICOS E TETRAÉDRICOS	29
TABELA 3.6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS SINAIS UTILIZADOS EM UM MEV	36
TABELA 4.1 - PROPRIEDADES DO SOMALOY® 700 1P	40
TABELA 5.1 – ANÁLISE OES-ICP DO REJEITO LAMA FINA DE ACIARIA.....	53
TABELA 5.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DOS PONTOS REFERENTES A ANÁLISE EDS DA FIGURA 5.5.	58
TABELA 5.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DOS PONTOS REFERENTES A ANÁLISE EDS DA FIGURA 5.6	60
TABELA 5.4 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA LAMA FINA E LAMA FINA TRATADA.	66
TABELA 5.5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DOS PONTOS REFERENTES A ANÁLISE EDS DA FIGURA 5.14	73
TABELA 5.6 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS MICROESFERAS E MICROESFERAS TRATADA	82
TABELA 5.7 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA FERRITA, MICROESFERAS E DA MISTURA MICROESFERAS-FERRITA	87
TABELA 5.8 - PROPRIEDADES DOS RESÍDUOS LAMA TRATADA, MICROESFERAS TRATADAS, SOMALOY® E FERRO (99.98%)	100

Resumo

A lama de aciaria é um rejeito sólido de complexa composição química e difícil disposição final. A busca por um via ambientalmente correta para a reciclagem deste rejeito tem motivado o desenvolvimento de diversos trabalhos. O presente estudo está inserido neste contexto e tem como objetivo, avaliar a viabilidade de utilização da lama de aciaria como matéria-prima para fabricação de materiais magnéticos. A fração fina da lama ($< 45 \mu\text{m}$) e microesferas extraídas da fração grossa ($> 45 \mu\text{m}$) foram tratadas com solução de HCl (10 % v/v). Os rejeitos tratados e não tratados foram submetidos a prensagem uniaxial a 250 MPa e tratamento térmico a 900°C por 1 hora em ar para avaliar o comportamento magnético do rejeito quando submetido a compactação e tratamento térmico. A caracterização química e o estudo da estrutura dos pós foram realizados por espectrofotometria de emissão atômica com fonte plasma (OES-ICP) e difratometria de raios X (DRX), respectivamente. A morfologia dos pós e a microestrutura dos compactos foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A caracterização magnética foi realizada empregando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV). As propriedades magnéticas dos rejeitos foram avaliadas comparativamente com pó de ferro de alta pureza (99,98%) e a matéria-prima comercial Somaloy® 700 1P. As análises OES-ICP mostraram que a lama fina de aciaria é composta por uma complexa composição química com a presença majoritária do elemento ferro seguido pelo elemento cálcio. As fases majoritárias detectadas na lama fina foram: ferro no estado metálico; wustita (FeO); magnetita (Fe₃O₄) e calcita (CaCO₃). De acordo com as análises MEV-EDS, as microesferas são constituídas majoritariamente por núcleos de ferro no estado metálico encapsulados tanto por camadas de oxidação quanto por aglomerados de complexa composição química. Nas condições empregadas neste trabalho, os compactos apresentaram campo coercivo classificados em uma faixa intermediária entre materiais magnético duros e macios. O estudo comparativo entre as propriedades magnéticas dos pós de rejeitos, ferro de alta pureza e da matéria-prima Somaloy® mostrou que a lama fina é, em função da complexa composição química, inadequada para a utilização como matéria-prima para a produção de materiais magnéticos. As microsferas tratadas com HCl, por outro lado, apresenta resultados satisfatórios e surgem como uma possibilidade na substituição parcial de matérias-primas comerciais que utilizam pós de ferro com tamanho de partícula semelhante ao da microesfera.

Abstract

The basic oxygen furnace sludge is a solid waste of complex chemical composition and difficult disposal. The search for an environmentally friendly way for their recycling has motivated the development of several works. The present study is inserted in this context and aims to evaluate the feasibility of using basic oxygen furnace sludge as raw material in the manufacture of magnetic materials. The fine fraction of sludge ($< 45 \mu\text{m}$) and microspheres extracted from coarse fraction ($> 45 \mu\text{m}$) were treated with HCl solution (10% v/v). Both treated and untreated waste was subjected to uniaxial strength of 250 MPa and heat treatment in air atmosphere at 900°C for 1 hour in order to evaluate the magnetic behavior of waste when subjected to strain and heat treatment. The chemical characterization and study of powder structure were performed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The morphology of the powders and microstructure of the compacts were examined by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Magnetic characterization was performed using a vibrating sample magnetometer (MAV). The magnetic properties of waste and high purity iron powder (99.98%) and commercial Somaloy® 700 1P raw material were comparatively evaluated. The ICP-OES analysis showed that fine steel sludge has a complex chemical composition, mostly iron followed by calcium. The major phases detected in the fine sludge were metallic iron, wustite (FeO), magnetite (Fe₃O₄) and calcite (CaCO₃). According to SEM-EDS analysis, the microspheres are composed of encapsulated metallic iron core both by layers of oxidation and by clusters of complex chemical composition. Under the conditions of the present study, the compacts had coercive field classified as intermediate between hard and soft magnetic materials. The comparative study of fine sludge, high purity iron and material Somaloy® 700 1P commercial raw material demonstrated that fine sludge is unsuitable for use as raw material for the production of magnetic materials due to its complex chemical composition. On the other hand, microspheres treated with HCl showed satisfactory results and can be used to partially replace commercial raw materials that use iron powders with particles of size similar to the microsphere.

1 Introdução

O acentuado crescimento da atividade siderúrgica mundial nos últimos anos tem sido acompanhado pela geração de uma grande quantidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas, proveniente das diversas etapas de processamento do aço[1,2].

Na etapa de refino do aço, denominada aciaria, o ferro gusa é convertido em aço através do processo conhecido como sopro de oxigênio. Neste processo, ocorre intensa agitação do banho metálico com ejeção de partículas que são capturadas por um sistema de exaustão de gases. O produto da lavagem desses gases é denominado lama de aciaria.

A lama de aciaria tem despertado grande preocupação ambiental devido a sua complexa composição química que abriga, inclusive, metais pesados e, portanto, possui difícil disposição final[3].

O interesse, do ponto de vista econômico - recuperação dos metais pesados - e a minimização do impacto ambiental causado por estes resíduos tem sido, portanto, de crescente preocupação mundial.

Entre as diversas pesquisas realizadas até o presente momento, grande parte concentra-se no processamento do rejeito através de rotas químicas - como a lixiviação - para recuperação de metais pesados [4-10]. Outras possibilidades investigadas incluem a reciclagem do rejeito como; (i) aditivo em cerâmicas vermelhas[11] (ii) aditivo em cimento[12], (iii) recuperação de hematita[13] e magnetita[14] através de tratamento térmico.

Este trabalho se enquadra neste contexto e busca avaliar a viabilidade da utilização de lama de aciaria como matéria prima para a produção de materiais magnéticos.

Os resíduos empregados neste trabalho são denominados; (i) fração fina ($< 45\mu\text{m}$) da lama oriunda do conversor de oxigênio e (ii) microesferas provenientes do processamento da fração grossa da lama ($>45\mu\text{m}$) desenvolvido pela Fundação Gorceix.

Após uma ampla caracterização química, morfológica e magnética, os resíduos tiveram suas propriedades comparadas com pós de ferro de alta pureza (99,98%) e pós da matéria-prima empregada para a produção de compósitos magnéticos macios, denominada comercialmente por Somaloy[®] 700 1P.

Além disso, foi avaliada a influência da adição de 20% em peso de ferrita de manganês-zinco ($\text{ZnMnFe}_2\text{O}_4$) nas propriedades magnéticas das microesferas. Tanto o compósito microesferas-ferrita quanto os resíduos foram submetidos à compactação a 250 MPa e

tratamento térmico a 900 °C por 1 hora em ar para verificar a influência do processamento sobre as propriedades magnéticas.

2 Objetivo

Avaliar a viabilidade de utilização de resíduos de aciaria como matéria-prima para produção de materiais magnéticos.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar os resíduos quanto à composição química, morfologia e propriedades magnéticas antes e após o tratamento com solução de 10% em volume de ácido clorídrico.
- ✓ Verificar a influência da mistura microesfera-ferrita (MnZn) nas propriedades magnéticas das microesferas.
- ✓ Produzir compactos a partir dos resíduos lama fina, microesferas e mistura microesfera-ferrita (MnZn)
- ✓ Verificar a influência das condições de fabricação dos compactos nas propriedades magnéticas do rejeito.
- ✓ Comparar as propriedades magnéticas dos resíduos com materiais de alta pureza e empregados comercialmente para a produção de materiais magnéticos.

3 Revisão Bibliográfica

Por considerações didáticas, esta revisão é dividida em três partes. Na primeira parte é mostrado um panorama mundial e nacional da produção de aço bruto nos últimos anos e a respectiva geração de resíduos sólidos nas principais etapas de uma indústria siderúrgica. A segunda parte trata da caracterização e reciclagem do rejeito denominado lama de aciaria. A terceira parte explora os conceitos básicos do magnetismo na matéria, investigando, principalmente, as diferentes respostas magnéticas dos materiais quando submetidos a um campo magnético aplicado.

3.1 Siderurgia e a produção de rejeito

3.1.1 Atividade siderúrgica mundial e brasileira

O gráfico da Figura 3.1 mostra a evolução na produção mundial de aço bruto nos últimos anos. Observa-se um contínuo crescimento da produção, com taxa média anual de crescimento entre os anos de 2000 e 2005 de 6,2%, alcançando 8,3% entre 2005 e 2007.

A Tabela 3.1 mostra os dez maiores produtores de aço bruto em 2006 e 2007. Neste período, todos os países, exceto os Estados Unidos e a Itália, apresentaram crescimento na produção. O crescimento neste período foi liderado pela China com taxa de 15,6% seguido pelo Brasil com crescimento de 9,4%. Com esse crescimento, o Brasil subiu uma posição no ranque em 2007, passando a ocupar a 9ª posição.

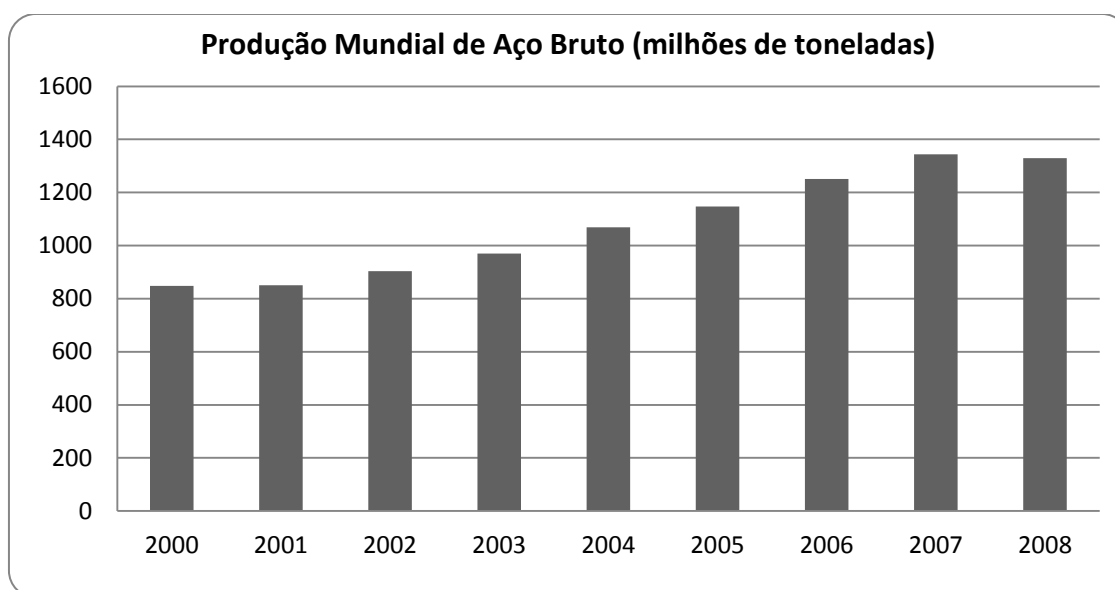


Figura 3.1 - Produção mundial de aço bruto nos últimos anos (milhões de toneladas)[1]

Tabela 3.1 - Dez maiores produtores de aço bruto (milhões de toneladas)[1]

<i>País</i>	<i>2007</i>		<i>2006</i>	
	Posição	Produção	Posição	Produção
China	1	489,2	1	423,0
Japão	2	120,2	2	116,2
Estados Unidos	3	98,2	3	98,6
Rússia	4	72,4	4	70,8
Índia	5	53,1	5	49,5
Coreia do Sul	6	51,4	6	48,5
Alemanha	7	48,6	7	47,2
Ucrânia	8	42,8	8	40,9
Brasil	9	33,8	10	30,9
Itália	10	31,5	9	31,6

O cenário nacional não é diferente. Nos últimos anos, conforme pode ser observado na Figura 3.2, a produção nacional de aço bruto, embora com algumas oscilações, alcançou valor recorde em 2007.

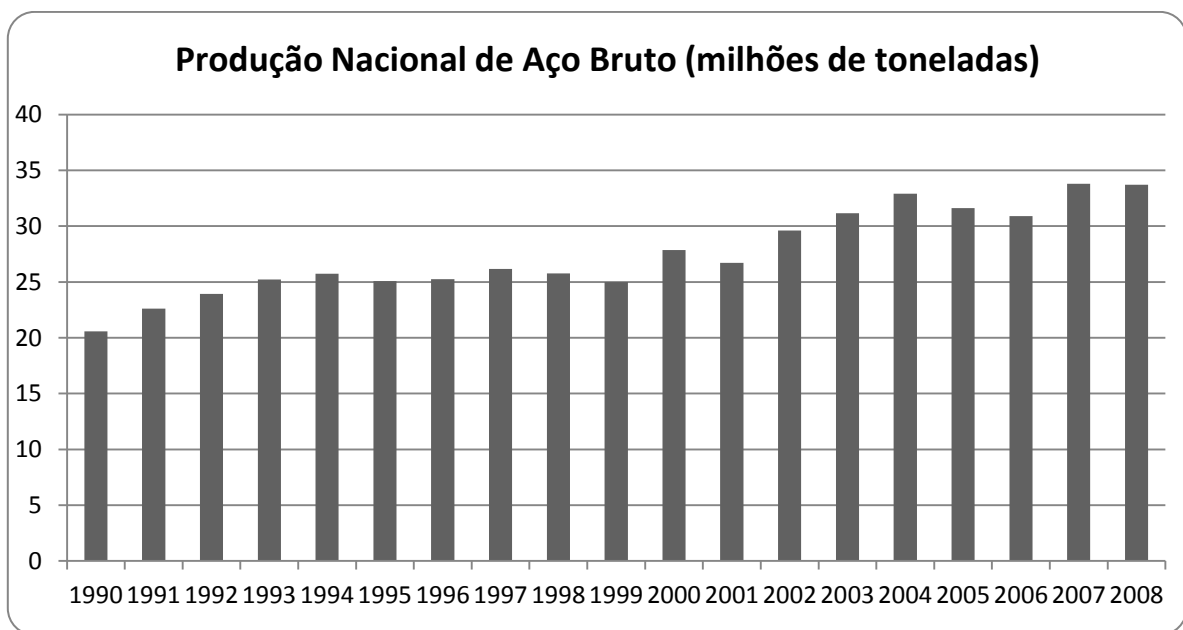


Figura 3.2 - Produção nacional nos últimos anos[1]

Com base nestes dados, fica claro, portanto, o acentuado aumento na produção mundial de aço. Este aumento é acompanhado pela geração de um grande volume de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas provenientes das diversas etapas de processamento do aço, conforme mostrado a seguir.

3.1.2 Fluxo de produção de uma indústria siderúrgica e a produção de resíduos

De modo geral, existem três rotas básicas para a produção de aço, (i) usina integrada, que contempla as três fases do processo, isto é, redução, refino e laminação, (ii) usina semi-integrada, que operam duas fases do processo; refino e laminação e (iii) usinas não integradas, que executam apenas uma fase do processo; redução ou laminação. A Figura 3.3 mostra, esquematicamente, a rota empregada para a produção de aço em uma siderúrgica do tipo integrada e semi-integrada.

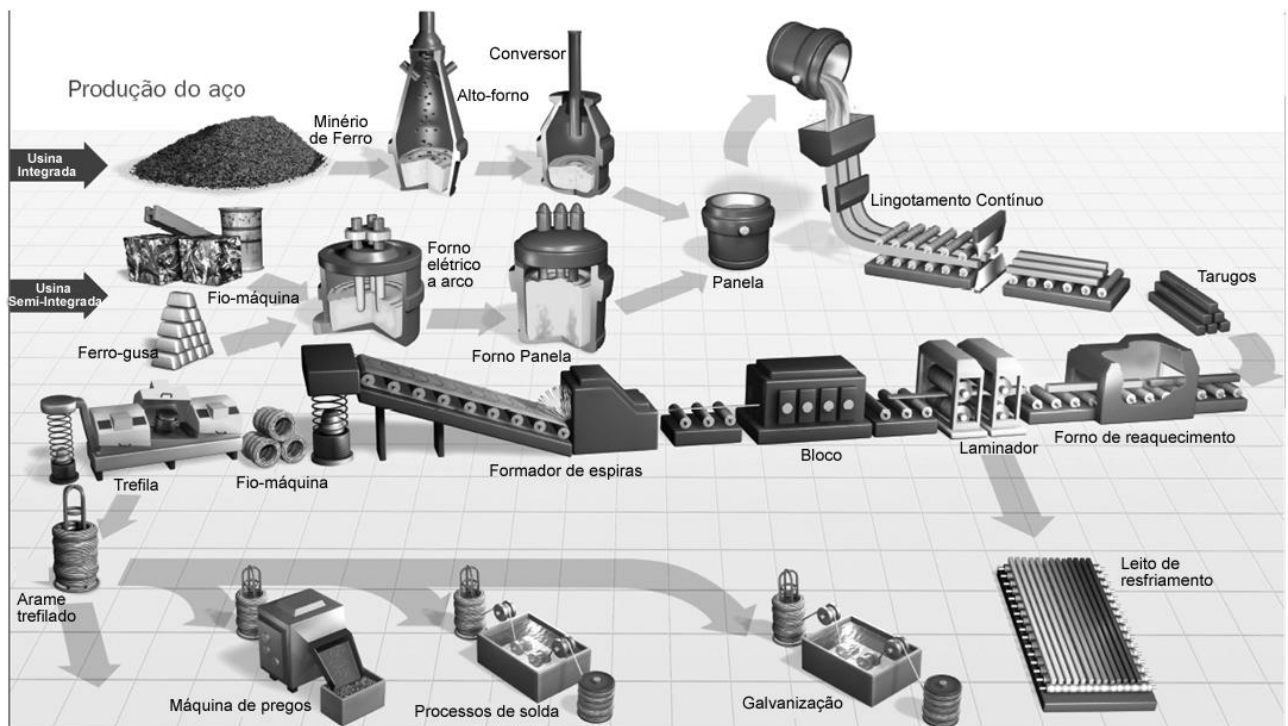


Figura 3.3 - Fluxograma de produção de aço de uma indústria siderúrgica[15]

Em uma usina do tipo integrada, a etapa inicial é o processamento da matéria-prima (preparação da carga). Nesta etapa, grande parte do minério de ferro¹ é aglomerado utilizando-se cal e finos de coque² resultando no material denominado sinter.

Após preparação, a matéria-prima é carregada no alto forno para a redução do minério de ferro. O processo de redução produz o ferro gusa (ferro no estado líquido a cerca de 1500°C), cuja composição está na faixa de 90% a 95% de ferro e de 3,0% a 4,5% de carbono e outras impurezas, como silício, manganês, fósforo, enxofre entre outros. Além do ferro

¹ As principais variedades do minério de ferro são: siderita ($FeCO_3$), limonita ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3)

² Produto da coqueificação, processo que tem por objetivo promover a destilação e melhoria das propriedades

gusa, outros subprodutos como escória, gás e lamas, proveniente da limpeza de gases são produzidos.

A escória de alto forno corresponde de 15 a 35% da produção de ferro gusa. Como sua composição química é semelhante a do cimento, a escória é amplamente empregada no enchimento de estradas. Pós e lamas correspondem a tipicamente de 1 a 4% do metal fundido. Em alguns casos, dependendo da viabilidade, este rejeito retorna ao processo através da planta de sinterização, mas, em outros casos é disposto em aterros. Encontrar uma solução para a utilização eficaz da lama e poeira de alto forno é um importante problema que requer mais pesquisas[3].

O ferro gusa, conforme mencionado acima, possui uma série de impurezas como excesso de carbono, silício, enxofre e manganês, que são extremamente prejudiciais as propriedades físicas do aço. É necessário, portanto, refinar sua composição.

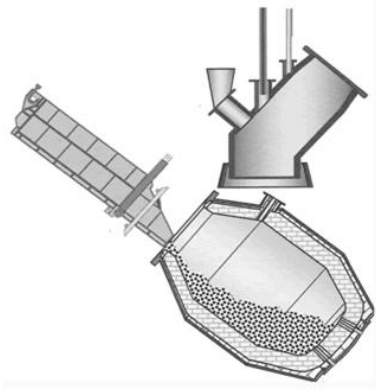
No processo de refino, as impurezas são oxidadas preferencialmente, formando a escória, cuja densidade é menor que a densidade do aço permitindo a sua separação do banho metálico. A instalação onde ocorre este processo é denominada aciaria.

Conforme pode ser observado no fluxograma da Figura 3.3, a aciaria pode empregar, para o refino do aço, dois tipos de instalações; (1) conversor LD³ no caso de uma usina integrada ou (2) forno elétrico a arco comum em usinas semi-integradas. Neste último, o ferro gusa sólido é misturado a sucata e fundido em um forno elétrico a arco.

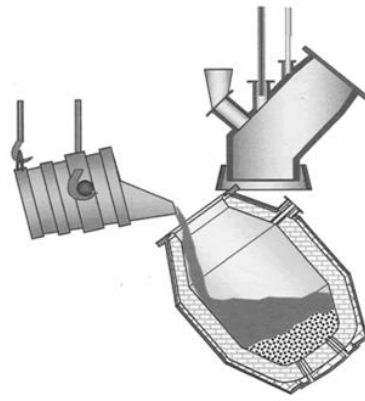
Em ambos os processo, ocorre a produção de uma série de resíduos sólidos como escória e lamas resultantes da intensa agitação do banho de aço durante as reações de redução. Nesta revisão, por ser de interesse deste trabalho, nos limitaremos a discutir o processo de produção da lama resultante das reações para purificação do aço que ocorrem nos conversor LD. O processo é representado esquematicamente na Figura 3.4.

Em um primeiro momento, o conversor LD é carregado com sucata sólida conforme mostra a Figura 3.4a. O ferro gusa líquido, à temperatura típica de 1300°C é vertido logo em seguida de acordo com a Figura 3.4b. No passo seguinte, mostrado pela Figura 3.4c, introduz-se a lança de oxigênio. Após a ignição do oxigênio, que ocorre segundos após a introdução da lança, é realizado a adição de fundentes, normalmente, cal. A pressão de oxigênio (99,5% de pureza) empregada no sobro varia de 10,5 a 12,6 *atm*. Nesta etapa ocorre uma série de reações químicas que provocam a oxidação preferencial das impurezas, formando a escória e

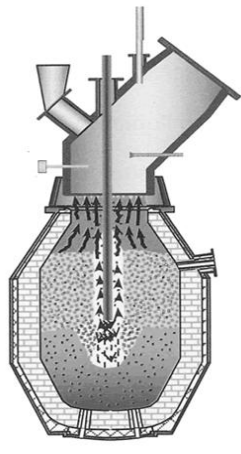
³ O termo “Conversor LD” neste contexto esta sendo utilizado para designar uma variedade de conversores que funcionam a base do processo de sopro de oxigênio. As siglas LD são uma referência a *Linz* e *Donawitz*, cidades da Áustria onde foi desenvolvido o processo.



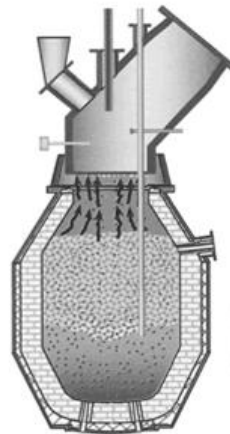
a) carregamento com sucata e/ou ferro-gusa sólido



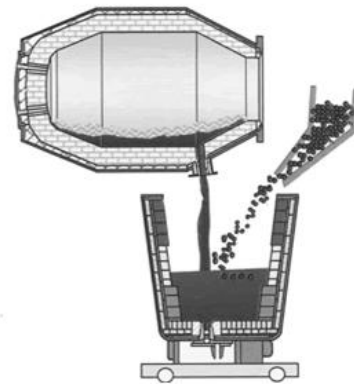
b) carregamento com ferro-gusa líquido



c) sopro de oxigênio e adição de fundentes



d) determinação da temperatura e retirada da amostra com a sublança



e) vazamento do aço líquido e adição de ferro-ligas, desoxidantes e recarburantes

Figura 3.4 – Processo de refino empregando o conversor LD

possibilitando o refino do aço. O tempo de sopro varia de 17 a 18 minutos.

Após a reação, grandezas físicas como temperatura e pressão parcial de oxigênio são mensuradas através da imersão de uma sublança que possui também a função de retirar uma amostra representativa do aço, mostrado esquematicamente na Figura 3.4d. Realizada a checagem dos parâmetros físico-químicos, o aço, no estado bruto, é vertido em uma panela para adição de outros elementos de acordo com Figura 3.4e, de acordo com as especificações do cliente.

Além da escória, outros resíduos sólidos são produzidos nesta etapa. Com a intensa agitação do banho, provocado pelo sopro de oxigênio que é injetado a uma velocidade supersônica, representado esquematicamente pela Figura 3.4c, ocorre a ejeção de partículas tal como mostrado pela Figura 3.5, que são capturadas pelo sistema de despoeiramento localizado imediatamente acima do conversor de acordo com a Figura 3.6. Essas partículas ejetadas solidificam formando o produto denominado lama de aciaria. Neste caso, como o processo de refino ocorreu em um conversor LD, o rejeito é denominado lama de aciaria LD. Em inglês este rejeito é denominado BOFD (*basic oxygen furnace dust*) ou BOF (*basic oxygen furnace*) *sludge*.

A taxa de produção da lama de aciaria depende do tipo de processo utilizado. De modo geral são gerados 18 kg deste rejeito por tonelada de aço produzido. Cerca de 30% da lama é composta por uma fração grosseira ($> 45 \mu m$) e os demais 70% por uma fração fina ($< 45 \mu m$)[16].

A disposição ou utilização da lama de aciaria é hoje um dos maiores problemas no setor siderúrgico. Esta questão é agravada pelo aumento na porção do aço galvanizado que é reciclado como sucata no sistema LD. A reciclagem desse tipo de aço resulta em maior concentração de zinco na lama, dificultando sua reutilização ou disposição final[4].

Na próxima seção, mostraremos detalhadamente a composição química, morfologia e comportamento térmico da lama de aciaria analisando diversos trabalhos da literatura. Além disso, discutiremos também o rejeito de aciaria que utilizada forno elétrico a arco denominado lama de aciaria de forno elétrico a arco. Embora não seja objeto deste estudo, a lama de aciaria proveniente do forno elétrico a arco possui morfologia e composição química majoritária semelhante à observada na lama oriunda dos conversores LD.

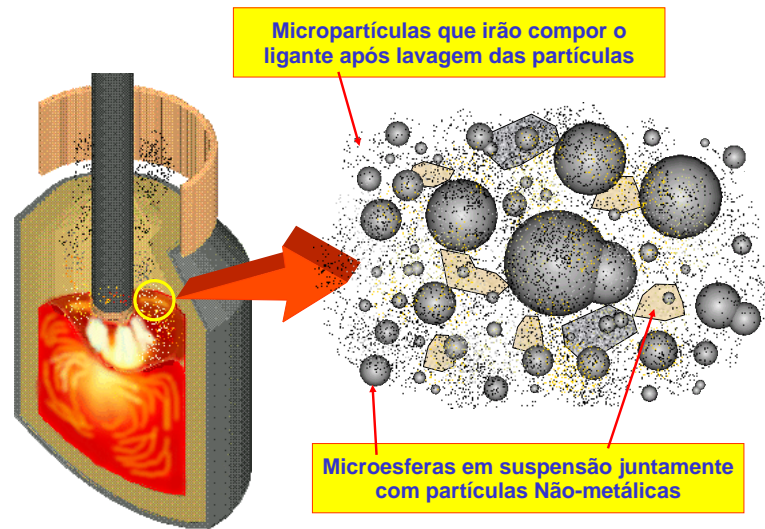


Figura 3.5 - Partículas de diferentes morfologias formadas dentro do ambiente do conversor LD arrastadas pelo fluxo de gás gerado[16]

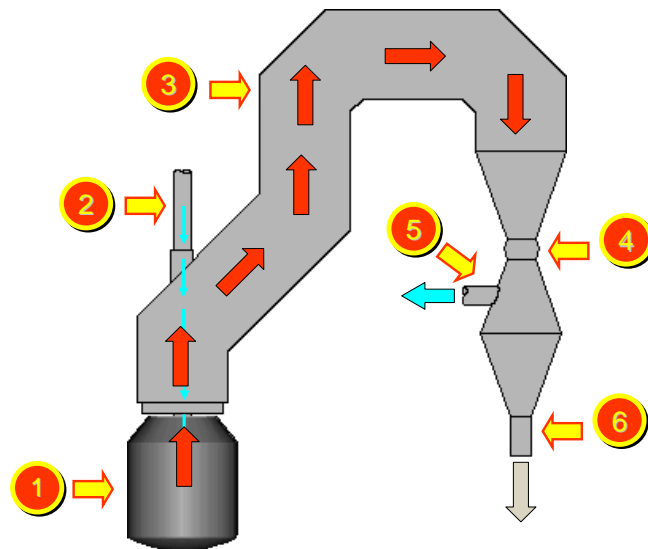


Figura 3.6 - Sistema de despoeiramento: (1) conversor LD; (2) sistema de entrada da lança de O_2 ; (3) estrutura por onde o gás é retirado; (4) canal de Venturi – lavagem dos gases; (5) saída do gás lavado para armazenagem ou queima; (6) descarga da lama residual da lavagem dos gases[16]

Após o ajuste de composição, o aço líquido é solidificado em equipamentos de lingotamento contínuo para produzir semi-acabados, lingotes e blocos que são processados por laminadores e transformados em uma grande variedade de produtos siderúrgicos conforme pode ser observado pelo fluxograma da Figura 3.3.[17]

Durante a operação dos laminadores são geradas carepas (tipicamente, óxido de ferro) e uma lama oleosa que resulta da lubrificação dos rolos laminadores. A quantidade varia na faixa de 5 a 40 *kg* por tonelada de aço para e de 2 a 30 *kg* por tonelada de aço de lama oleosa. Tanto a carepa quanto a lama oleosa podem ser reutilizada em plantas de cimento.[3]

3.1.3 Caracterização química, morfológica e térmica da lama de aciaria

Neste capítulo descreveremos resultados da composição química, presença de fases, morfologia e caracterização térmica obtidos por diferentes pesquisadores nos últimos anos. O objetivo é promover uma visão geral da constituição da lama de aciaria abrangendo, portanto, a aciaria elétrica e os conversores LD.

(1) Caracterização química e presença de fases

A Tabela 3.2 mostra a composição química de duas amostras de lama geradas no sistema LD obtidas por Das et. al.[18]. De acordo com o autor, o rejeito é composto predominantemente por ferro com cerca de 65% e cálcio (cerca de 10%). A concentração destes elementos por tamanho de partícula, na faixa de <45 a 1000 μm é praticamente constante[18].

Comparando a composição química obtida por Das et. al. com de demais trabalhos na literatura, observa-se que a composição minoritária varia fortemente. Esta variação é ainda mais intensa em aciarias elétricas.

Isto ocorre, principalmente, porque este tipo de aciaria geralmente é empregado para a reciclagem de uma grande variedade de sucata, resultando, portanto, em uma grande variedade de composição química. Por exemplo, a reciclagem de sucata galvanizada resulta no aumento da concentração de zinco na composição química da lama.[7]

Tabela 3.2 - Análise química da lama de aciaria[18]

Constituintes	Percentual	
	Amostra 1	Amostra 2
Fe(total)	64,12	61,0
FeO	79,58	76,93
Fe ₂ O ₃	2,79	1,43
CaO	8,9	10,59
MgO	0,38	0,38
SiO ₂	0,71	1,97
Al ₂ O ₃	0,32	0,95
P	0,101	0,126
MnO	0,10	0,24

A Tabela 3.3 mostra a composição majoritária de fases presentes na lama de aciaria obtida por diversos autores nos últimos anos. Há, tal como observado na composição química, uma grande variação, sobretudo, em aciarias que utilizam forno elétrico a arco (rejeito EAFD). Altas concentrações de zinco provenientes de aciarias que empregam sucata galvanizada são identificadas como o espinélio $ZnFe_2O_4$. A reciclagem de aços inox, que possuem elevados teores de Cr resultam em espinélios do tipo $FeCr_2O_4$.

Embora haja uma grande variabilidade na presença de fases, é característico, entre todos os resíduos, a presença majoritária dos elementos ferro e cálcio. O ferro é identificado no estado metálico (Fe) e na forma wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) e o cálcio aparece como carbonato ($CaCO_3$). A presença do elemento ferro em diversas fases pode ser explicada com base no mecanismo de oxidação do ferro a altas temperaturas[19]. A alta concentração de cálcio é devido, principalmente, a adição de cal para o controle do pH da escória durante o processo de refino do aço.

Tabela 3.3 – Fases detectadas por diferentes pesquisadores nos resíduos provenientes de aciarias que empregam conversores LD (BOFD) e aciarias que empregam forno elétrico a arco (EAFD)

Autores	Rejeito	Fases																	
		Ferro Metálico	Wustita	Hematita	Magnetita	Quartzo	Zincita	Franklinita	Calcita	Halita	Silvita	Cal	Grafita	Cromita	Periclase	Ausmanita	Ferrita de Zinco	Fluorita	losiderita
Bruckard et. al. [7]	EAFD ¹				X	X	X	X	X	X	X								
Cruells et. al. [8]	EAFD			X	X	X	X		X				X						
Machado et. al. [20]	EAFD				X	X	X	X						X	X	X			
Laforest et al. [6]	EAFD			X	X														
Kelebek et. al. [5]	BOFD ²		X	X													X		
Vieira et. al. [11]	BOFD	X	X		X				X										
Majuste et. al. [21]	BOFD			X	X				X					X					
Fu et. al. [13]	DUST	X		X	X				X				X					X	X

¹EAFD (*electric arc furnace dust*), lama de aciaria que emprega forno a arco elétrico.

²BOFD (*basic oxygen furnace dust*), lama de aciaria que emprega conversores LD

(2) Caracterização morfológica

Kelebek et. al.[5] observou, no rejeito de aciaria LD, partículas na faixa de 3 a 100 μm de diâmetro em formato esférico. As partículas são normalmente envolvidas por aglomerados de partículas da ordem de submicrons (Figura 3.7a).

O autor também observou a formação de aglomerados de pequenas partículas formando uma estrutura porosa conforme mostrado na Figura 3.7b. Analisando a seção transversal das partículas isoladas, o autor observou a presença de um núcleo de ferro encapsulado por uma camada de wustita (FeO) que por sua vez é encapsulada por uma camada de óxido com a presença de espinélio de zinco (ZnFe_2O_4) conforme mostra a Figura 3.8[5].

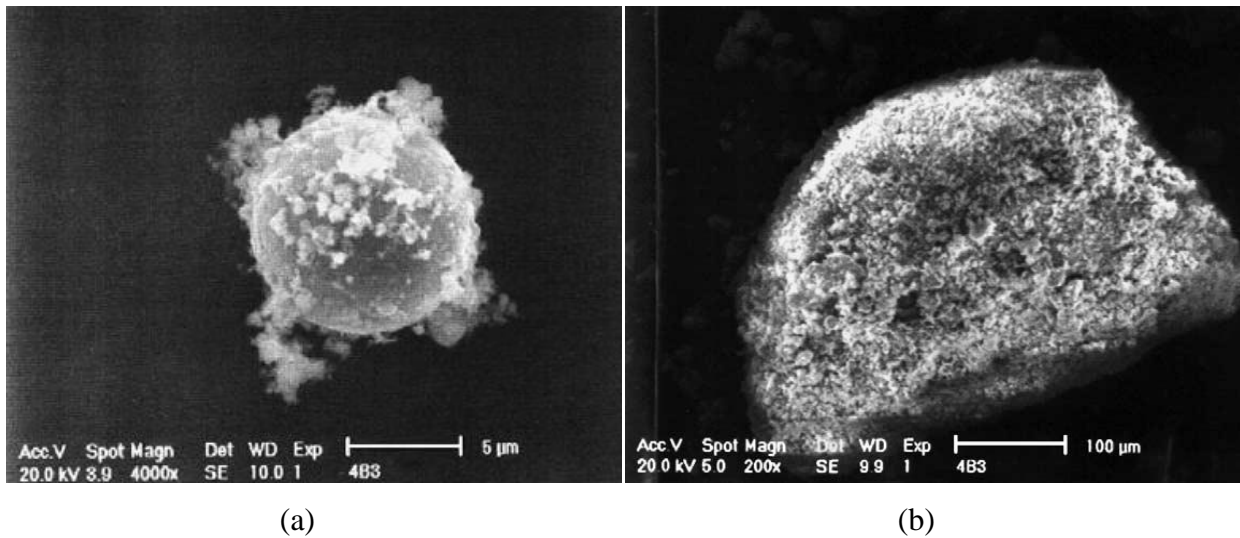


Figura 3.7 – (a) partícula esférica isolada de lama de aciaria LD (b) aglomerado de finas partículas do mesmo rejeito[5]

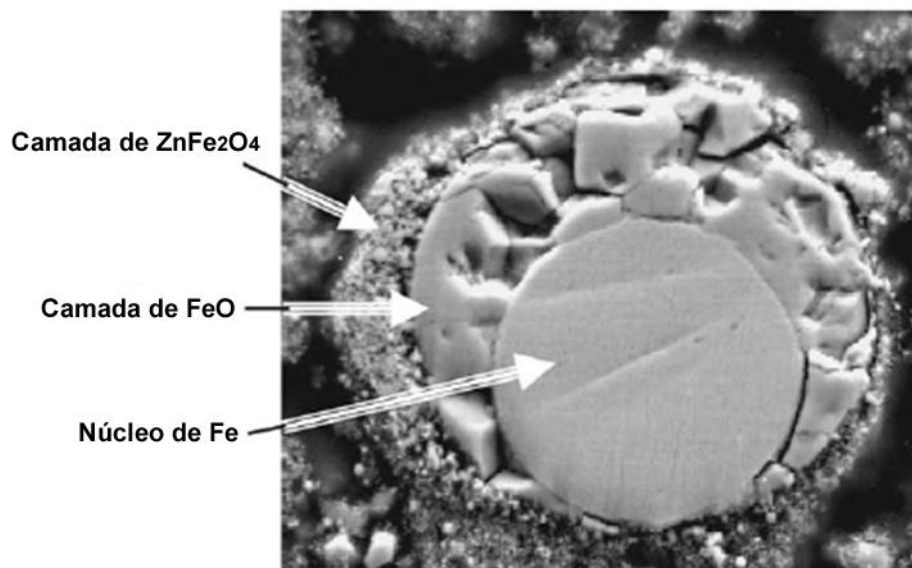


Figura 3.8 - Composição da secção transversal de uma partícula esférica da lama de aciaria LD[5]

Bruckard et. al. observou, no rejeito de aciaria elétrica que tanto partículas de granulometria fina ($0,1 \mu m$) quanto partículas de granulometria grosseira, acima de $300 \mu m$, estão presentes. As partículas grosseiras são compostas por aglomerados de partículas na faixa de $0,05 \mu m$ a $10 \mu m$ conforme mostra a Figura 3.9.

A micrografia da Figura 3.10, obtida por Machado et. al. mostra a distribuição geral das partículas de aciaria elétrica. Conforme observado pelo pesquisador, muitas destas partículas possuem geometria esférica.

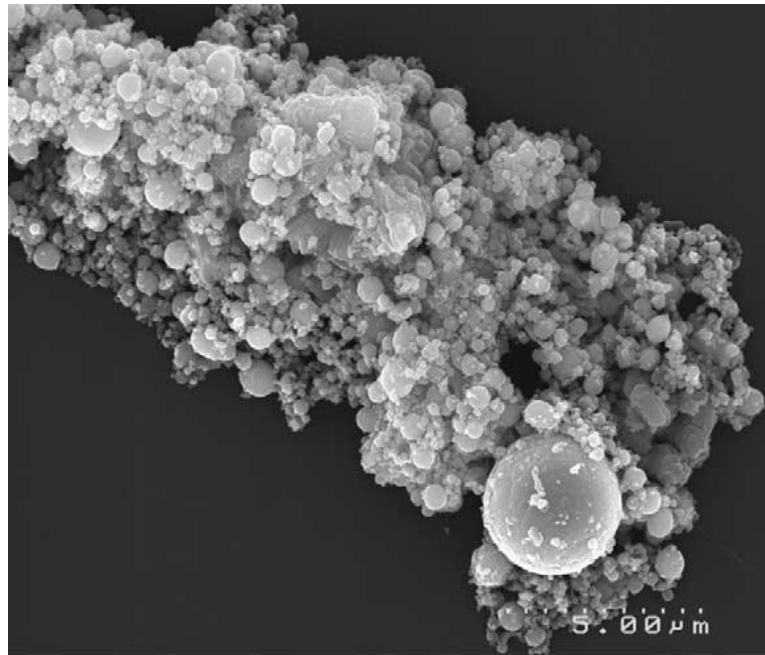


Figura 3.9 – Aglomerado de partículas de lama de aciaria elétrica[7]

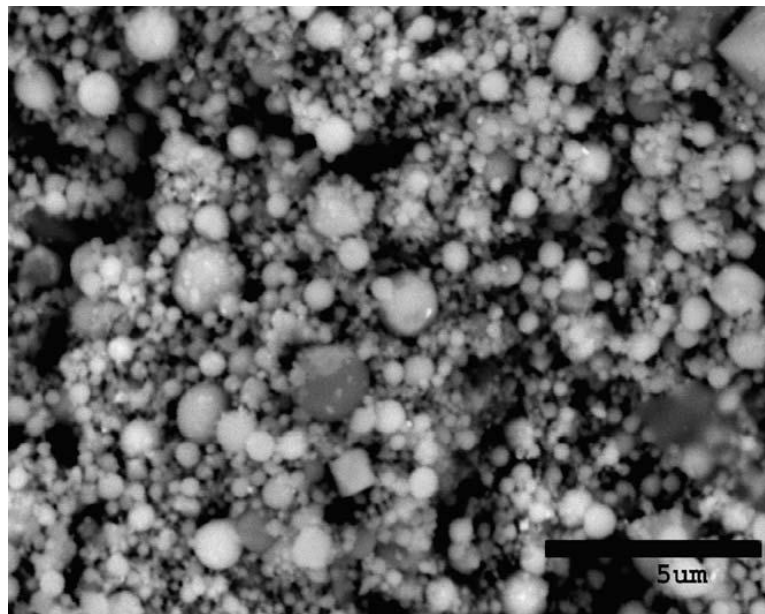


Figura 3.10 - Partículas de lama de aciaria elétrica[20]

Laforest et. al.[6] observou partículas esféricas, partículas irregulares e grãos alongados no rejeito de aciaria elétrica. Analisando a seção transversal das esferas de granulometria maior que $20 \mu m$, o autor notou que o interior da esfera é composto de Fe-Cr-Ni-O (magnetita com alguma variação em relação a fórmula padrão) encapsulado por uma camada de composição química complexa (sílica vítrea composta de Cr-Si-Fe-O).

Majuste et. al., analisando a fração fina da lama de aciaria LD, observou que o rejeito é composto por partículas muito finas (menores que $1 \mu m$)[21].

A presença de aglomerado de partículas finas (da ordem de $1 \mu m$) e a predominância da geometria esférica podem ser explicados pelo mecanismo de produção do rejeito e pela presença de fases magnética que contribuem fortemente para a formação do aglomerado.

(3) Caracterização térmica

A **Figura 3.11** mostra o diagrama de uma análise térmica empregando simultaneamente os módulos TG (análise termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial). A identificação da espécie gasosa liberada foi realizada com um equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier (FTIR). A análise foi realizada por Mikhail et. al.[22] em ar sintético.

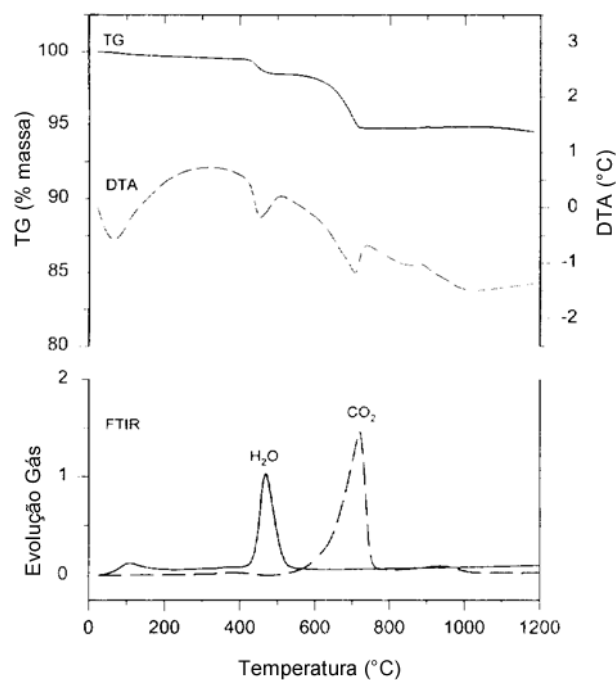


Figura 3.11 - Diagrama TG/DTA/FTIR da lama de aciaria em ar[22]

Conforme observado pelo autor, a primeira transição ocorre no intervalo de 400 a 500°C com perda de massa de cerca de 1% acompanhado por um pico endotérmico na curva de DTA. Esta transição corresponde a desidroxilação do hidróxido de cálcio. A segunda transição ocorre entre 500 e 720 °C com perda de massa de cerca de 4% acompanhado por um pico endotérmico e a evolução de CO_2 , correspondente a decomposição do carbonato de cálcio. A

perda de massa detectada nas duas transições indicam que o rejeito contém cerca de 4,3% de $Ca(OH)_2$ e 8,4% de $CaCO_3$. Acima de 1100 °C, uma perda gradual de massa foi observada. De acordo com o autor, esta perda pode se devido à volatilização de cloretos condensados de *Zn*, *Pb* e *K*. [22]

Comportamento similar foi verificado por Delalio et. al. [23]. O autor identificou que o grau de perda de massa na faixa de 400 a 600°C é altamente variável entre as amostras, apresentando uma diferença superior a 25%.

3.1.4 Reciclagem

Nos últimos anos, uma série de estudos visando o tratamento e a subsequente recuperação da lama de aciaria foram realizados. Em um primeiro momento, os estudos foram direcionados para a reciclagem direta⁴ da lama de aciaria.

Para a reciclagem direta, o rejeito é briquetado⁵ com óxidos de ferro e adicionado direto ao conversor. O composto é, então, reduzido pelos elementos silício e carbono da carga de metal líquido a altas temperaturas [4].

O processo de reciclagem direta, no entanto, tem sido inviabilizado devido à complexa composição química do rejeito, que contém elementos indesejáveis com zinco, chumbo e metais alcalinos, que podem causar problemas na operação de refino e aumentar o consumo de energia na aciaria. Outro fator que inviabiliza o processo é a alta umidade (35-40%) do rejeito, exigindo altas energias para secagem [18].

Com a inviabilidade da reciclagem direta, houve a necessidade de investigar o desenvolvimento de métodos para a reutilização da lama de aciaria e/ou recuperação de metais pesados como zinco e cromo presentes na lama

Neste contexto, tem sido empregada uma série de metodologias tais como; (1) métodos físicos de separação (hidrociclones, peneiramento e separação magnética), (2) processos de extração química, (3) redução térmica e (4) incorporação do rejeito em outros materiais como cerâmica tradicional e cimento.

Observa-se pela literatura, que os métodos físicos de separação tais como hidrociclones, peneiramento, separação magnética e flotação são inapropriados para esta classe de complexos materiais [5].

⁴ Reciclagem direta: retorno do rejeito ao processo siderúrgico

⁵ Briquetagem: processo de aglomeração de partículas finas com o auxílio de pressão

Conforme o leitor pôde observar no item anterior, os elementos estão distribuídos de forma dispersa em uma solução sólida complexa, o que dificulta a reciclagem por separação magnética. Além disso, observa-se que a concentração dos elementos por tamanho de partícula é praticamente constante o que dificulta a separação por peneiramento.

Processos de extração química, com o objetivo de recuperar metais pesados tais como *Zn* têm sido amplamente investigados. Uma série de dificuldades tem sido observadas principalmente na recuperação de metais pesados presentes nas frações menores que 38 μm [5]. Para uma discussão aprofundada dos processos de extração química, o leitor pode recorrer à referência[8].

Por ser de interesse deste trabalho, discutiremos a seguir outras duas rotas investigadas para a reciclagem do rejeito; a primeira possibilidade avalia a recuperação de hematita (Fe_2O_3) a partir da lama de aciaria[13] e segunda possibilidade investiga a influência da lama de aciaria quando utilizada como aditivo, nas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha[11].

Na primeira possibilidade, o rejeito, tal como recebido da indústria foi moído em um moinho de bolas por 45 minutos para separar grãos magnéticos do minério de argila. Após a moagem, o rejeito foi separado magneticamente com campo de intensidade igual a 63680 A/m . O concentrado magnético foi então moído e separado magneticamente novamente. O concentrado magnético final foi lixiviado com solução de *HCl* em concentrações que variaram de 1% a 5% em volume, entre temperaturas de 15°C a 40°C por certo período. Após a lixiviação o rejeito foi filtrado, secado e submetido a tratamento térmico em ar por tempos que variaram de 2 a 5 horas em temperaturas na faixa de 700 a 1000°C.

Através de diversas técnicas tais como difração de raios-x e análise química, o autor confirmou que os melhores resultados foram alcançados no rejeito lixiviado com 2% em volume de *HCl* e submetido a tratamento térmico de 2 horas à temperatura de 900°C. Segundo o autor, é possível produzir cerca de 0,54 toneladas de hematita para cada tonelada de rejeito[13].

Na segunda possibilidade, Vieira et. al.[11] verificou a incorporação de 0, 5, 10 e 20% em peso de lama fina de aciaria em cerâmicas vermelhas. Após a incorporação e mistura, o composto foi submetido à prensagem uniaxial em formato retangular à pressão de 18 *MPa*. As amostras foram secas a 110°C por 24 horas e sinterizadas a 900°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 3°C/*min*. Após a fabricação, a amostra foi submetida à uma série de testes mecânicos. Os resultados mostram que a incorporação de até 5% em peso do rejeito melhora as propriedades mecânicas da cerâmica vermelha (não há aumento da absorção de água,

aumentando a estabilidade dimensional durante a sinterização sem influenciar nas propriedades mecânicas). A adição acima de 5% em peso, no entanto, causa a deterioração nas propriedades mecânicas da cerâmica.

3.2 Materiais magnéticos

Neste capítulo, é apresentado de forma sucinta o conceito do magnetismo na matéria. Uma descrição detalhada destes conceitos envolve princípios de mecânica quântica que foge do escopo deste trabalho. O objetivo nesta revisão é fornecer a base necessária para o entendimento da caracterização magnética empregada neste estudo.

3.2.1 Origem do magnetismo nos materiais

Carga elétrica em movimento produz um campo magnético. Este é um fenômeno universal, ocorre para o movimento de carga em um fio assim como elétrons orbitando em um núcleo. Para entender a origem dos momentos magnéticos em átomos, moléculas ou sólidos é necessário analisar a sua estrutura atômica.

O momento magnético nuclear típico de um átomo corresponde a cerca de 10^{-3} do momento magnético do elétron e pode ser negligenciado. Para uma boa aproximação, o momento magnético no sólido pode, portanto, ser descrito apenas em termos da estrutura eletrônica.

Em 1913, Niels Bohr (1885-1962) propôs a teoria quântica da matéria. Segundo esta teoria, os elétrons giram em órbita ao redor do núcleo de um átomo, similar ao sistema planetário. O comportamento magnético de um átomo é considerado com sendo resultado do movimento orbital dos elétrons. O movimento do elétron pode ser descrito em unidades fundamentais chamadas de magnéton de Bohr.

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{Oersted}} = 9,27 \times 10^{-24} \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \quad 3.1$$

Em 1925, Goudsmit e Uhlenbeck postulou o spin eletrônico. Simultaneamente, Heisenberg em 1926 e Schrodinger em 1929, desenvolveram o mecanismo de onda que foi bem sucedido na explicação do fenômeno magnético. A partir destes trabalhos, constatou-se que além do momento magnético oriundo do movimento orbital do elétron, há também o

momento magnético de spin, que está associado à rotação do elétron em torno do seu próprio eixo.

Desta forma, cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que têm sua origem associada a duas fontes, (i) o momento magnético orbital e o (ii) momento magnético de spin.

Tanto teórico como experimentalmente, demonstrou-se, que o momento magnético associado com o spin também é igual a um magnéton de Bohr[24]. Desta forma, o momento magnético de spin é de $\pm\mu_B$ (sinal positivo para o spin para cima e negativo para o spin para baixo).

Em gases e líquidos a contribuição do momento orbital pode ser importante, mais na grande maioria sólidos magnético, o forte campo elétrico da estrutura cristalina dissipa a contribuição do momento magnético orbital. Portanto, consideramos o comportamento magnético do material como sendo resultado do momento magnético de spin que é expresso em unidades de magnéton de Bohr[24].

O momento magnético total, isto é, o número total de magnéton de Bohr (μ_B) líquido por unidade de volume é denominado magnetização (M). A magnetização (M) é mensurada aplicando um campo magnético H conforme discutido no próximo ítem.

3.2.2 Caracterização e classificação dos materiais magnéticos

A caracterização magnética dos materiais é freqüentemente realizada medindo a magnetização (M) produzida por um campo magnético aplicado (H).

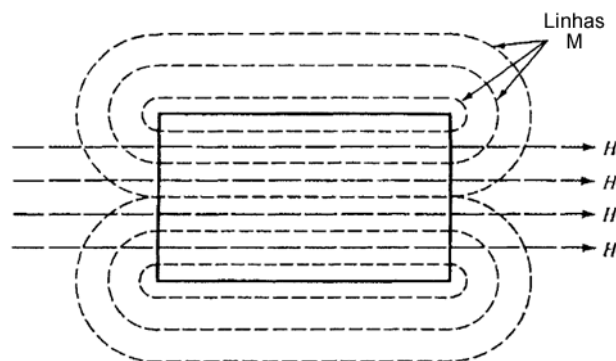


Figura 3.12 – Figura mostrando as linhas do campo aplicado (H) e as linhas da magnetização (M)[24]

A contribuição devido ao campo aplicado H somado a magnetização M é denominado fluxo magnético e é dado pela Equação 3.2.

$$B = H + 4\pi M \text{ (Cgs)}$$

3.2

Embora B , H e M tenham as mesmas unidades (*linhas ou maxwells/cm²*), diferentes nomes são dados a estas grandezas. Um *maxwell/cm²* é habitualmente chamado de Gauss (G) quando se refere a B e Oersted (Oe) quando se refere a H . Contudo, no espaço livre ou (para propósitos práticos) em ar, $M = 0$ e, portanto, $B = H$, H é muitas vezes expresso em Gauss (G). As unidades de B , H e M levantam ainda mais dificuldades porque são expressas em diferentes sistemas de medidas. Não é o propósito desta revisão discutir as varias unidades empregada para caracterização magnética. Uma discussão detalhada desse assunto pode ser encontrada nas referências [25] e [26].

As propriedades magnéticas dos materiais são caracterizadas não apenas pela magnitude e sinal da magnetização (M) mais também pelo modo em que M varia com o campo aplicado H . A razão destas duas grandezas é chamada susceptibilidade magnética (χ) e dada pela Equação 3.3.

$$\chi = \frac{M}{H} \frac{emu}{Oe \text{ cm}^3} \quad 3.3$$

A variação da susceptibilidade magnética (χ) com a temperatura é uma importante propriedade para caracterizar o comportamento magnético dos materiais. Como neste trabalho as propriedades magnéticas foram determinadas à temperatura ambiente, iremos, nesta revisão direcionar nossa discussão à curva da magnetização (M) em função do campo aplicado (H). No entanto, abordaremos, quando necessário, a variação da susceptibilidade χ com a temperatura que é imprescindível na explicação de alguns fenômenos.

Por questões didáticas, a resposta dos materiais ao campo aplicado (H), isto é, a magnetização (M), foi dividida em duas categorias. Na primeira categoria abordaremos as estruturas cuja magnetização M , é muito pequena ou negativa. Em outras palavras, a resposta ao campo é muito fraca para a utilização destes materiais como materiais magnéticos. Este tipo de estrutura é denominado estrutura ou fase não-magnética. Embora o termo “fase não-magnética” seja inadequado, uma vez que todos os materiais possuem uma resposta magnética e apenas o vácuo é de fato não-magnético, ele é amplamente empregado em estudos no magnetismo.

Na segunda categoria são discutidas as estruturas que apresentam elevados valores de magnetização (M) quando submetidas ao campo aplicado (H), estas estruturas são denominadas fases magnéticas.

(i) *Fases não-magnéticas*

A Figura 3.13 mostra a variação da magnetização (M) com o campo aplicado (H) para três comportamentos distintos de magnetismo. O comportamento mostrado na curva (a) é característico de substâncias *diamagnéticas* e a curva (b) descreve o comportamento de substâncias *paramagnéticas e antiferromagnéticas*.

Conforme o leitor pode observar, em fases não-magnéticas, mesmo para campos magnéticos (H) de alta intensidade há uma pequena resposta da magnetização (M). Além disso, quando o campo H é removido as substâncias não-magnéticas não retêm magnetização (M) conforme indicam as setas. A origem do baixo valor de magnetização mesmo em altos campos aplicados é distinta para cada tipo de comportamento magnético, conforme descrito a seguir:

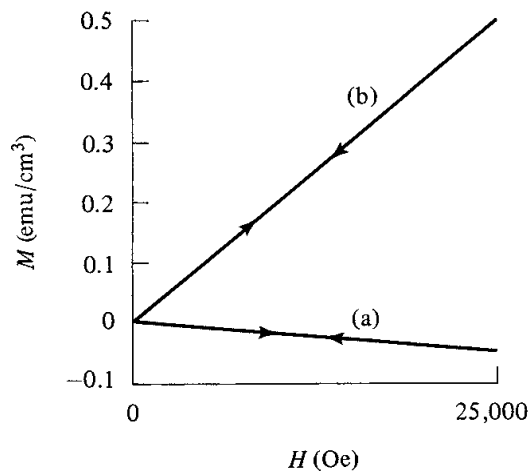


Figura 3.13 - Curva típica de magnetização de materiais (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos e antiferromagnético[25]

(a) *Diamagnetismo*

O diamagnetismo é o resultado do movimento orbital dos elétrons. Não há, neste caso, um momento magnético intrínseco porque em cada órbita têm-se dois elétrons circulando em direções opostas. Mesmo para altos valores de H , substâncias diamagnéticas exibem um pequeno e negativo valor de magnetização M conforme mostra a Figura 3.13a. Este

comportamento ocorre porque na presença de um campo externo o emparelhamento orbital dos dois elétrons fica desbalanceado e há uma alteração na velocidade do elétron no sentido de evitar qualquer mudança no campo magnético produzido pelo átomo, de acordo com a lei de Lenz[27].

Como resultado, o valor da susceptibilidade ($\chi = M/H$) para substâncias diamagnéticas é pequeno e negativo, varia aproximadamente na faixa de -1×10^{-7} a -2×10^{-6} [28]. Entre as diversas estruturas diamagnéticas está o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) encontrado nos resíduos de aciaria, conforme discutido no item 3.1.3.

(b) Paramagnéticos

Ao ser submetido a um campo magnético externo, os materiais paramagnéticos exibem um pequeno e positivo valor de magnetização (curva b da Figura 3.13). Embora apresentem momento magnético intrínseco, eles são distribuídos randomicamente conforme mostra a Figura 3.14a. Mesmo aplicando campos (H) de alta intensidade não há um considerável aumento da magnetização (M) porque o alinhamento na direção do campo é contra-atacado pela agitação térmica (Figura 3.14b). A susceptibilidade, neste caso, diminui com o aumento da temperatura de acordo com a relação seguinte;

$$\chi = \frac{C}{T} \quad 3.4$$

Nesta relação C é conhecido como constante de Curie. A dependência da susceptibilidade com o inverso da temperatura ($1/T$) é conhecida como Lei de Curie. A susceptibilidade (χ) nestes materiais aumenta com a diminuição da temperatura (T) de acordo com o gráfico da Figura 3.14c.

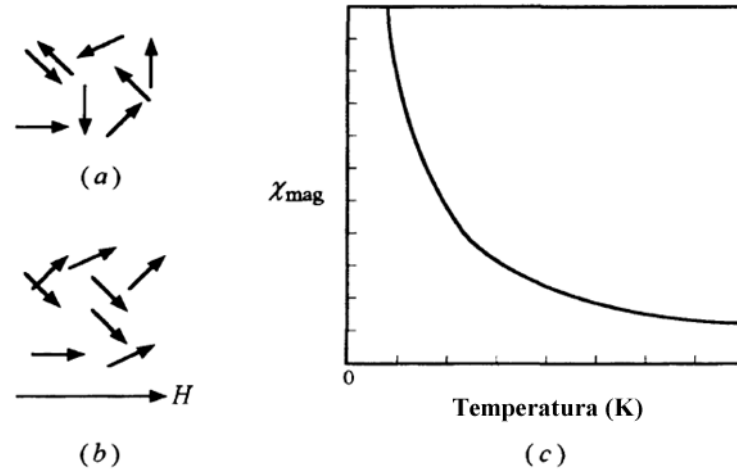


Figura 3.14 – (a) na ausência de um campo magnético aplicado os momentos magnéticos são distribuídos de forma aleatórios resultando em um momento magnético total igual a zero. (b) a aplicação de um campo magnético tende a alinhar uma pequena fração dos momentos magnéticos na direção do campo. (c) variação da susceptibilidade (χ) com a temperatura (T)[29]

(c) *Antiferromagnetismo*

Em materiais antiferromagnéticos, no entanto, o origem do fraco momento magnético é completamente distinta dos dois casos apresentados anteriormente. O *antiferromagnetismo* é, na verdade, um variação do comportamento magnético denominado *ferromagnetismo* que discutiremos no próximo item.

Embora, neste caso, tal como no paramagnetismo, os átomos também tenham momento magnético intrínseco, a estrutura atômica do material é organizada de tal forma que os momentos se cancelam (Figura 3.15a).

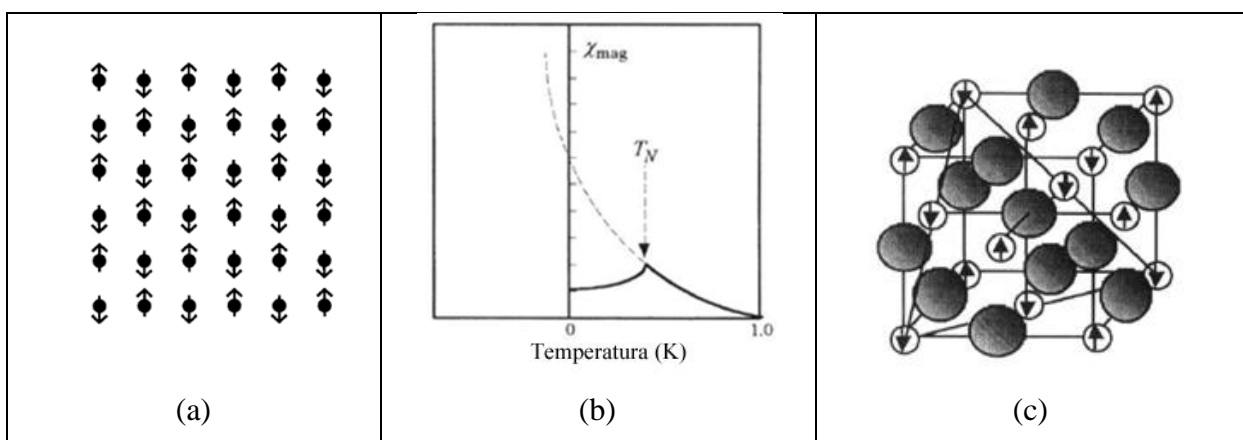


Figura 3.15 – (a) em materiais antiferromagnéticos os momentos possuem alinhamento antiparalelo resultando em um momento magnético total igual a zero. (b) dependência da susceptibilidade (χ) com a temperatura (T) para um material antiferromagnético. O máximo valor de χ ocorre na temperatura de Néel (T_N). (c) ordenamento antiparalelo de spins para o óxido de manganês (MnO)[28, 29]

A susceptibilidade magnética, neste caso, obedece a lei de Curie-Weiss modificada dada pela Equação 3.5:

$$\chi = \frac{C}{T + T_c} \quad 3.5$$

Conforme mostra a curva susceptibilidade versus temperatura (Figura 3.15b), a susceptibilidade aumenta a partir do zero absoluto atingindo um máximo valor na temperatura T_N conhecida como temperatura de Néel. Acima de T_N o material torna-se paramagnético, conforme mostra o prologamento a esquerda da curva acima da temperatura de Néel. A origem deste fenômeno esta relaciona a forças de interações atômicas denominadas forças de troca cuja explicação envolvem princípios de mecânica quântica que fogem do escopo deste trabalho.

O antiferromagnetismo é um importante comportamento magnético e está presente em um série de compostos como fluorias e óxidos de *Mn*, *Fe*, and *Co* tal como *MnF₂*, *MnO* (Figura 3.15c) e a wustita (*FeO*), fase amplamente observada no rejeito objeto deste estudo.

(ii) *Fases magnéticas*

A Figura 3.16 é característica de substâncias ferromagnéticas e ferrimagnéticas. Nestas substâncias, ocorre um comportamento muito diferente da magnetização com o campo aplicado. A relação *M vs H*, neste caso, é não linear e quando removido o campo *H* a substância retém forte magnetização (*M*) dando origem a dois fenômenos interessantes; (i) magnetização de saturação (*M_s*) e (ii) histerese ou irreversibilidade. A magnetização de saturação é a magnetização máxima atingida pelo material, isto é, quando todos os momentos magnéticos estão alinhados com o campo (*H*). A histerese ou irreversibilidade é oriunda dos mecanismos de magnetização que serão discutidos posteriormente

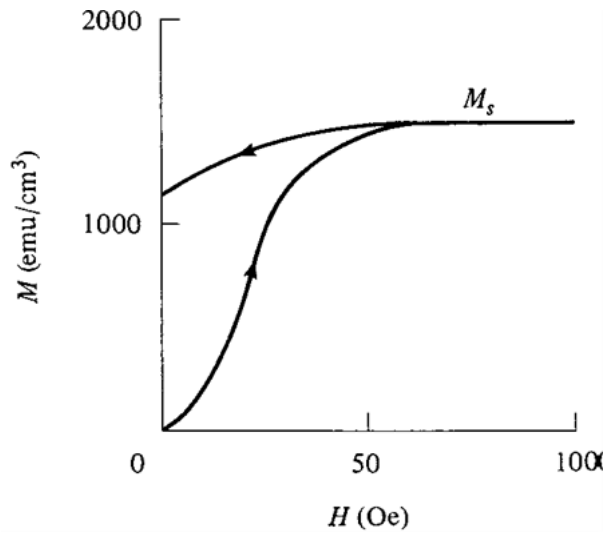


Figura 3.16 -Curva típica de magnetização de materiais ferromagnético e ferrimagnético[25]

(d) *Ferromagnetismo*

Nesta classe de materiais, a susceptibilidade varia com a temperatura de acordo com a lei de Curie-Weiss dada pela Equação 3.6.

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad 3.6$$

Conforme pode ser observar na Figura 3.17a, acima de T_c , denominada temperatura de Curie o material exibe um comportamento paramagnético, abaixo dessa temperatura, no entanto, a dependência da susceptibilidade (χ) segue um complexo comportamento com a presença de magnetização espontânea, resultando no alinhamento paralelo dos spins conforme mostra a Figura 3.17b. A medida da magnetização espontânea é função da temperatura e alcança o valor máximo no zero absoluto.

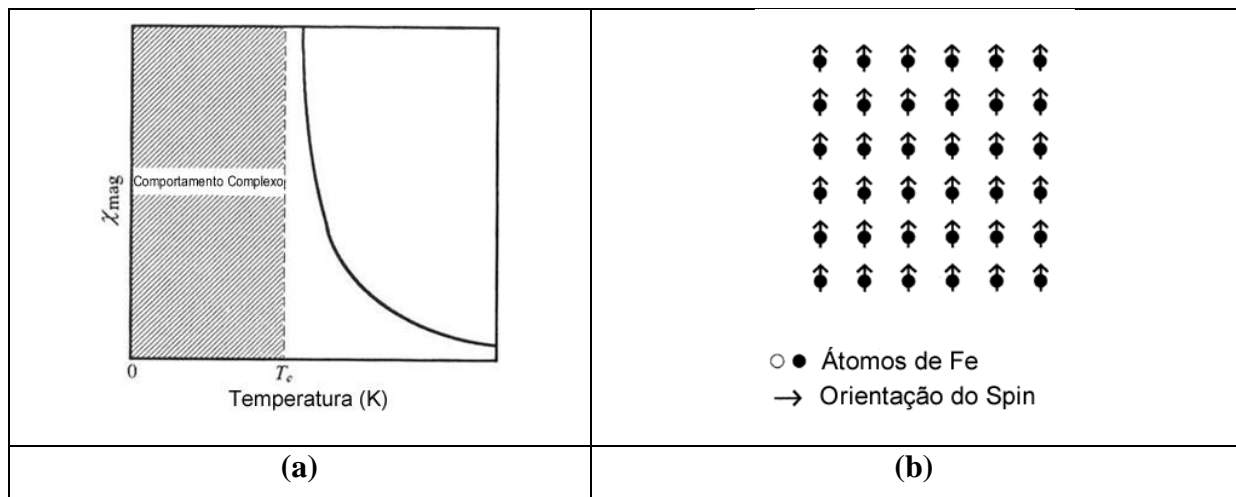


Figura 3.17 - (a) susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para materiais paramagnéticos (b) alinhamento paralelo do momento magnético de spin no ferromagnetismo[28, 29]

Entre os materiais ferromagnéticos, o ferro é sem dúvida o mais importante, com temperatura de Curie (T_c) é de 770°C . Como a magnetização de saturação (M_s) para uma dada temperatura depende apenas da fase presente. Podemos, para um perfeito alinhamento dos momentos magnéticos, calcular, conhecendo a estrutura cristalina, a magnetização de saturação do ferro.

A distribuição eletrônica do átomo de ferro contendo 26 elétrons resulta em $4\mu_B$. A influência da microestrutura, no entanto, afeta a estrutura eletrônica de modo e reduzir o momento magnético para $2,2\mu_B$. A magnetização de saturação é definida como o momento magnético por unidade de volume de pode ser calculada de acordo com a equação a seguir.

$$M_s = \frac{(2 \text{ at./cél}) (2,2 \text{ magnetons})\mu_B}{d^3} = \frac{(2)(2,2)(9,27 \times 10^{-24})}{(2,86 \times 10^{-10})^3} = 1,73 \times 10^6 \text{ Am}^{-1} \quad 3.7$$

(e) Ferrimagnetismo

No ferrimagnetismo, semelhante ao ferromagnetismo, a susceptibilidade (χ) varia com a temperatura de acordo com a Lei de Curie-Weiss, onde acima de T_c o material se comporta como paramagnético.

Os momentos magnéticos neste caso estão alinhados, tal como no antiferromagnetismo, de forma antiparalela. A diferença é que no ferrimagnetismo os momentos têm origem em elementos químicos distintos e, portanto, possuem magnitudes diferentes. Desta forma, embora estejam alinhados de forma antiparalela não se cancelam, conforme pode ser observado pela Figura 3.18.

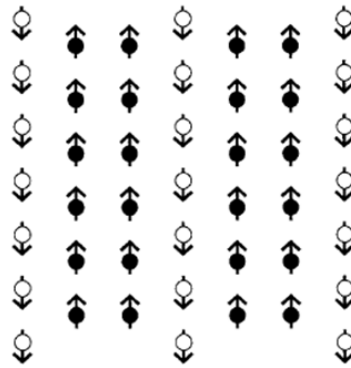


Figura 3.18 - Momento em materiais ferrimagnéticos[29]

O ferrimagnetismo está presente em uma importante classe de materiais magnéticos denominadas ferritas. Um exemplo de uma importante ferrita é a de manganês-zinco empregada neste trabalho, cuja fórmula é $(Mn_4Zn_4)Fe_{16}O_{32}$. Esta ferrita possui uma complexa estrutura chamada estrutura do espinélio invertido que pode ser entendida da seguinte forma: a célula unitária da estrutura do espinélio invertido é formada por 8 células cúbicas de face centrada (CFC) em oxigênio. Cada célula CFC possui 4 átomos totalizando os 32 átomos de oxigênio presentes na fórmula.

Na estrutura atômica formada pelos os 32 átomos de oxigênio existem vazios entre os átomos denominados sítios intersticiais. Dois tipos de sítios intersticiais estão presentes; (1) sítio tetraédrico ou *A* e (2) sítios octaédricos ou *B*.

A célula unitária da estrutura do espinélio invertido possui ao todo 64 sítios tetraédricos (*A*) e 32 sítios octaédricos (*B*). Dos 64 sítios tetraédricos presentes, apenas 8 são ocupados, 4 deles pelo átomo de zinco (Zn^{2+}) e por 4 átomos de ferro (Fe^{3+}). Dos 32 sítios octaédricos presentes na estrutura, 16 são ocupados, sendo 4 deles pelos átomos de manganês (Mn^{2+}) e 12 pelos átomos de ferro (Fe^{2+}). Os sítios tetraédricos e octaédricos são antiparalelos, e a distribuição dos átomos de *Mn*, *Zn* e *Fe* define a magnetização total da ferrita.

A Tabela 3.4 mostra o número de magnéton de Bohr (μ_B) resultante de cada íon individual e a Tabela 3.5 apresenta a forma como os íons de *Mn*, *Zn* e *Fe* estão distribuídos entre os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos. Como os momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos (*A*) octaédricos (*B*) e são antiparalelo, isto é, estão orientados em direções opostas, o magnéton de Bohr do sítio *A* possui sinal contrário ao do sítio *B*.

Tabela 3.4 - Momento magnéticos dos íons de Zn, Mn e Fe

Elemento	Distribuição do subnível 3d					μ_B
Zn^{2+}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0
Mn^{2+}	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	5
Fe^{3+}	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	5

Tabela 3.5 - Distribuição dos íons de Mn, Zn e Fe entre os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos

Distribuição dos íons entre os sítios intersticiais

Sítios Octaédricos				Sítios Tetraédricos			
Íons	Nº de íons	μ_B por íon	Total	Íons	Nº de íons	μ_B por íon	Total
Mn^{2+}	4	5	20	Zn^{2+}	4	0	0
Fe^{3+}	12	5	60	Fe^{3+}	4	5	20
μ_B total para os sítios octaédricos			80	μ_B total para os sítios tetraédricos			-20

μ_B total para a célula unitária da ferrita MnZn $\rightarrow 80 - 20 = 60\mu_B$

3.2.3 Domínios magnéticos e histerese

O ferro é um material ferromagnético, como vimos anteriormente, materiais ferromagnéticos possuem um alinhamento paralelo de spins resultando em um forte momento magnético intrínseco. A experiência diária, no entanto, mostra que na ausência de um campo magnético dois pedaços de ferro, por exemplo, não se atraem.

A explicação dessa contradição foi dada pela primeira vez por P. Weiss em 1906. Weiss assumiu que o ordenamento espontâneo ou alinhamento mútuo de spins existem ao longo de regiões volumétricas relativamente grandes, contendo cerca de 10^{12} a 10^{15} átomos, conhecidos como domínios. Os domínios são orientados aleatoriamente de forma que, na ausência de um campo magnético, o momento magnético resultante é nulo.

Os domínios magnéticos são formados para reduzir a energia magnetostática (energia potencial magnética) contida nas linhas de fluxo que conectam os pólos norte e sul. A resposta de quaisquer materiais magnéticos a um campo magnético aplicado (H) pode ser entendida com base no movimento dos domínios magnéticos. Dois mecanismos estão

envolvidos na mudança de magnetização do domínio e conseqüentemente na magnetização da amostra.

O primeiro mecanismo é relacionado ao movimento da parede de domínio e o segundo mecanismo está relacionado à rotação dos domínios na direção do campo aplicado, uma discussão aprofundada deste tema, que é de extrema importância para o entendimento do processo de magnetização foge do escopo desta revisão e pode ser encontrada nas referências [31] e [28].

A dinâmica de magnetização, isto é, o movimento das paredes de domínios quando o campo magnético H é aplicado resulta na chamada curva de histerese magnética, representada pela Figura 3.19, que é de grande importância tecnológica.

Partindo do estado desmagnetizado (quando todos os domínios estão orientados aleatoriamente), representado pela linha tracejada e aplicando um campo magnético H , ocorre, inicialmente, o movimento da parede de domínio que conduz ao aumentando da magnetização.

A inclinação inicial da curva $M = f(H)$, é denominada permeabilidade magnética e é considerado um dos mais importantes parâmetros na avaliação de materiais magnéticos. A permeabilidade é fortemente dependente da composição química, estrutura cristalina, microestrutura, temperatura, entre outros parâmetros.

Com o aumento do campo H , M aumenta até a magnetização de saturação ser alcançada M_s . Neste estado, todo material está praticamente alinhado com o campo aplicado. A remoção do campo H , no entanto, não conduz a uma magnetização igual a zero, mais em uma magnetização remanente, representada pelo ponto M_r . A desmagnetização, isto é, $M = 0$ é alcançada invertendo o sentido do campo, isto é $H < 0$. O campo necessário para desmagnetizar a amostra é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_c).

Aumentando, em módulo, o campo H , o material retorna a completa magnetização no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente até fechar o ciclo.

O formato da curva de histerese é de extrema importância tecnológica e caracteriza se o material é magnético duro ou magnético macio. Os materiais magnéticos macios possuem campo coercivo (H_c) abaixo de 1 kA/m e materiais magnéticos duros possuem campo coercivo H_c superior a 10 kA/m .

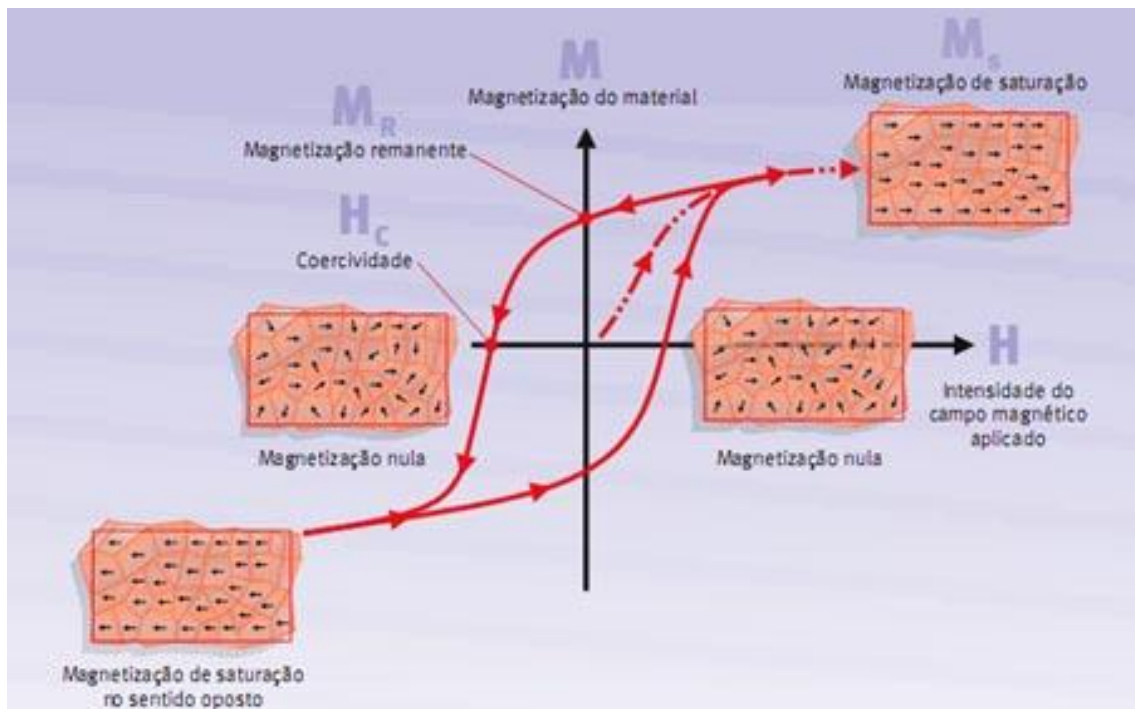


Figura 3.19 - Curva de histerese[32]

A diferença no comportamento entre estes dois tipos de materiais está relacionada à presença de domínios e facilidade ou dificuldade destes domínios em se orientarem na direção do campo aplicado, isto é, a dinâmica de magnetização. A presença de contornos de grãos, segunda fase e poros são exemplos de obstáculos ao movimento da parede de domínio.

Em materiais macios o objetivo é alcançar a magnetização de saturação (M_s) com o menor campo possível, assim, os obstáculos ao movimento da parede devem ser minimizados. Neste tipo de estrutura é desejável uma microestrutura com tamanho médio de grãos elevado e ausência de poros e tensões residuais, que afetam fortemente a dinâmica de magnetização.

Em materiais magnéticos duros, por outro lado, deve ser requerido um alto campo para desmagnetizar o material. Neste caso, uma série de obstáculos ao movimento da parede de domínio deve ser adicionado. Entre os vários obstáculos, a presença de uma segunda fase não-magnética e/ou tensões residuais geradas por trabalho mecânico são comumente adicionados ao material como obstáculo ao movimento da parede de domínio e conseqüentemente, ao processo de magnetização.

Materiais magnéticos macios são amplamente empregados em circuitos eletrônicos como transformadores de corrente e voltagem, amplificadores magnéticos, indutores entre outros. Estes dispositivos normalmente trabalham em frequências na faixa de 50 a 60 Hz ou abaixo de 1 MHz.

Neste trabalho, as propriedades magnéticas dos resíduos são comparadas a diversos materiais como a ferro de alta pureza e ferrita de manganês zinco, ambos discutidos no item anterior e ao Somaloy® 700P. O Somaloy é matéria prima comercial empregada para a produção de compósitos magnéticos macios. No próximo item é realizado uma breve revisão sobre este tipo de material

3.2.4 Compósitos magnéticos macios

Os compósitos magnéticos macios (Soft Magnetic Composite – SMC) são constituídos por partículas de ferro (na faixa de 70 a 170 μ m) encapsuladas individualmente por uma camada isolante elétrica (Figura 3.20). A camada isolante pode ser de natureza inorgânica (Fe_2O_3 , fosfato de zinco, fosfato de ferro e fosfato de manganês) ou orgânica (polímeros termoplásticos e termorrígidos).

O compósito ferro-camada isolante confere propriedades únicas ao SMCs como isotropia magnética e térmica, baixa perdas por corrente de Foucault, alta permeabilidade magnéticas, alta magnetização remanescente, alta resistividade, redução no tamanho e peso, larga constante anisotrópica, baixa coercividade e alta temperatura de Curie. Além disso, esse material oferece alto grau de liberdade para o projeto de núcleos magnéticos em vários formatos utilizando a rota de metalurgia do pó.[33,34]

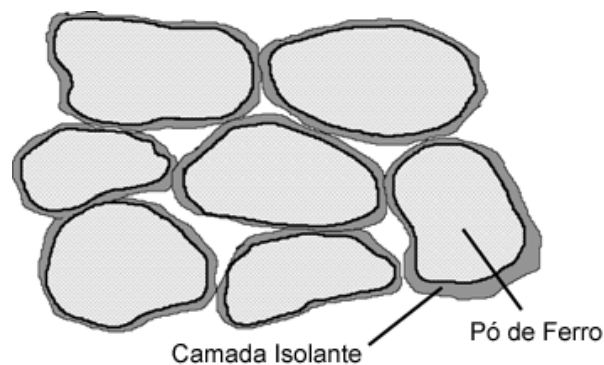


Figura 3.20 - Representação esquemática de um SMC[35]

A idéia de utilizar compósitos de ferro e uma camada isolante para aplicações como material magnético é datada de mais de cem anos, no entanto, este tipo de compósito raramente foi estudado ou empregado no último século devido a dificuldades na caracterização do material e na sua tecnologia de processamento.

Contudo, estas limitações têm sido superadas pelos recentes avanços tecnológicos no processamento e na caracterização de materiais, permitindo o desenvolvimento de SMCs com excelentes propriedades magnéticas que possibilitam um grande número de aplicações tecnológicas.

Um exemplo interessante de recentes progressos na aplicação de SMC é um sistema de freio motor ABS produzido por Asian Seiki Co. Ltd. Japan (Figura 3.21). O dispositivo fabricado com SMC apresenta redução no peso e nas dimensões comparado ao dispositivo tradicional. A

Figura 3.22 mostra motores de corrente alternada com núcleo de aço silício laminado e com núcleo de SMC. As características dos SMCs mostram que este material é uma excelente alternativa aos tradicionais aços laminados.

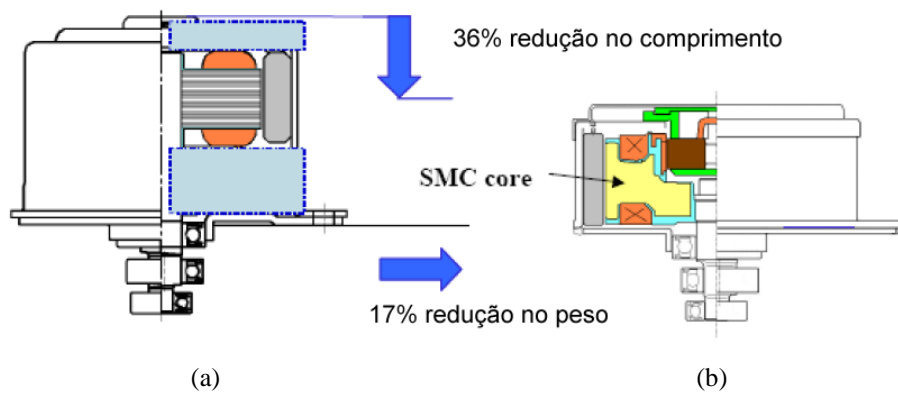


Figura 3.21 - Motor comercial ABS (a) utilizando aço laminado e (b) utilizando núcleo de compósito magnético macio[36]



Figura 3.22 - Motor de corrente alternada com núcleo de (a) aço laminado e (b) compósito magnético macio[37]

Materiais compósitos magnéticos macios são produzidos pela tradicional técnica de metalurgia do pó que compreende a seguintes etapas; (a) *preparação do pó* (b) *compactação do pó* e (c) *tratamento térmico do compacto*.

A Figura 3.23 mostra a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de SMCs que utiliza como camada isolante a ferrita de níquel-zinco

A Figura 3.24 mostra o gráfico da permeabilidade magnética do ferro puro e do compósito ferro-ferrita com concentrações de ferrita variando de 2 a 20%. Observa-se que para altas freqüências a permeabilidade magnética permanece praticamente inalterada nos compósitos com altas concentrações de ferrita (10, 15 e 20% em peso).

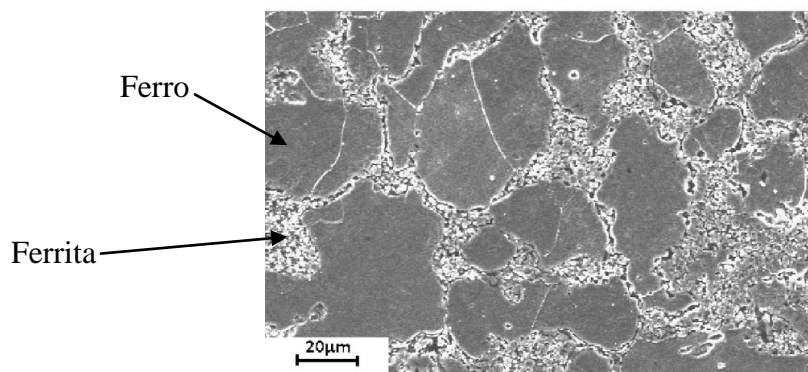


Figura 3.23 - Microestrutura de SMC, partículas de ferro com camada de Ferrita Zn-Ni[38]

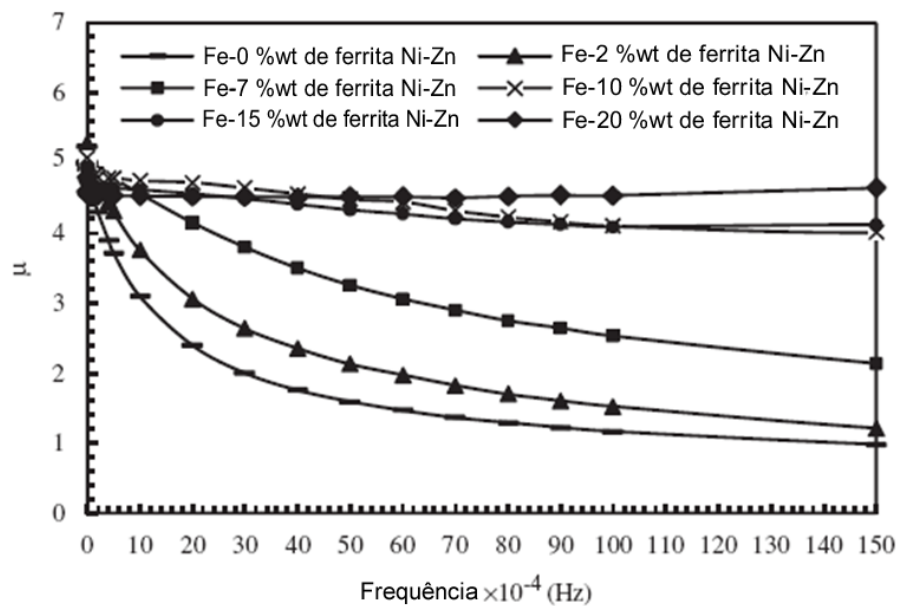


Figura 3.24- Permeabilidade do Fe e compósito Fe-(NiZn)Ferrita em função da frequência[38]

3.3 Técnicas experimentais de análises

Neste capítulo serão discutidos, de forma sucinta, os princípios das principais técnicas empregadas neste trabalho, isto é, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com um espectrômetro de energia dispersiva acoplado (MEV-EDS) e magnetometria de amostra vibrante (MAV).

3.3.1 Difração de raios-X (método do pó)

Como a faixa de comprimento de onda dos raios X (10^{-7} a 10^{-9} mm) possui a mesma ordem das distâncias interatômicas, a interação de um feixe de raios-X com uma estrutura atômica produz o fenômeno denominado difração. A posição angular θ do raios X difratado depende do espaçamento interatômico d na estrutura cristalina do material e do comprimento de onda λ do raios X.

Nesta técnica, um feixe de raios X colimado incide no cilindro contendo a amostra em pó (com tamanho médio de partículas menor que 44 μm) e cujos cristalitos (partículas que constituem o pó) estão orientados randomicamente.

Durante a rotação do cilindro contendo o pó, alguns cristalitos estão orientados em direções que permite a difração de plano cristalográfico em um nível, outros cristalitos, no entanto, estão orientados adequadamente para a difração de outro plano cristalográfico em outro nível. Existe, portanto, um contínuo de orientações, permitindo que um dado grupo de planos cristalográfico esteja orientado com relação ao feixe incidente de modo a satisfazer a lei de Bragg;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 3.8$$

produzindo um cone de difração para cada grupo de planos cristalográficos, com o detector girando $\Delta(2\theta)$ para cada giro $\Delta\theta$ da amostra o difratograma, que é característico de cada estrutura, pode ser obtido.

Observe que o controle estatístico, neste caso, é de extrema importância, uma estatística favorável requer um número de cristalitos da ordem de 6×10^8 para fornecer uma quantidade de sinal adequada.

Portanto, para haver a identificação quantitativa, é necessário que a fase esteja pelo menos, acima de 5% em peso. Abaixo desse valor, a intensidade do sinal se confunde com o ruído do aparato e não permite sua identificação. Além da estatística de cristalitos, considerada como a principal fonte de erro em análises por difratometria de raios-X pelo

método do pó, outros fatores como a absorção da matriz, orientação preferencial, diferença de composição entre o padrão e a amostra e fatores instrumentais podem também interferir nas medidas.[39]

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A alta resolução, facilidade de operação, tamanho reduzido, confiabilidade nas medidas e fácil preparação da amostra para a análise fizeram do microscópio eletrônico de varredura (MEV) um dos instrumentos mais utilizados atualmente na área de caracterização de materiais.

No MEV são obtidas informações sobre a superfície da amostra pela varredura de um feixe de elétrons de alguns *keV* sobre uma determinada área. Ao colidir com os átomos da amostra, os elétrons do feixe provocam o surgimento de uma série de sinais oriundos de várias profundidades de penetração dos elétrons.

Para a interpretação correta do significado físico dos vários sinais é necessário conhecer de qual profundidade estes sinais são oriundos. A Tabela 3.6 mostra um resumo dos principais sinais gerados para a utilização no MEV e suas respectivas profundidades estimadas em volume, no caso, para um feixe de 20 *keV* para uma amostra de *Fe*.

Cada um dos sinais da Tabela 3.6 é analisado por um detector diferente. A formação de imagens, por exemplo, é realizada através dos sinais relativos aos elétrons secundários. Embora a fração de elétrons secundários seja pequena comparada aos outros sinais, cerca de um quinto dos elétrons retroespalhados, ela permite devido à pequena profundidade que é obtida, alcançar imagens nítidas da superfície, seja ela polida ou de fratura.

Tabela 3.6 - Comparação entre os sinais utilizados no MEV

Sinal	Tipo	Energia	Utilização
Raios X	Característico ($\approx 1\mu\text{m}$)	Valores discretos; diferente para cada elemento	Análise química de micro áreas
Elétrons	Retroespalhados ($\approx 0,5\mu\text{m}$)	Essencialmente a mesmo do feixe	Fornece o contraste dependendo do número atômico, orientação cristalográfica e magnética
	Secundários ($\approx 10\text{nm}$)	$\sim 5\text{eV}$	Principal sinal para formação de imagens

Outro tipo de sinal de extrema importância na obtenção de imagens é o sinal de elétrons retroespalhados. Neste tipo de sinal, que é obtido a maiores profundidades e em maior intensidade quando comparado ao sinal de elétrons secundários, o contraste da imagem é fortemente dependente do número atômico na amostra.

Podemos ver claramente a diferença entre os sinais SEI (elétrons secundários) e BEC (elétrons retroespalhados) através das micrografias da Figura 3.25. Na Figura 3.25a temos a micrografia da superfície de fratura de uma amostra de ZnO dopada com 0,5% molar de Bi₂O₃ obtida em modo elétrons secundários. A Figura 3.25b mostra a mesma região com o sinal BEC (elétrons retroespalhados). Observamos que há o aparecimento de uma região branca nos contornos de grão. Como dito anteriormente, a sinal BEC é altamente depende do número atômico do elemento, como o Bi₂O₃ possui maior número atômico que o que o ZnO ele aparece como a região mais clara.[40]

Podemos confirmar que é região branca é de fato o bismuto através da utilização de uma microsonda eletrônica do tipo EDS que permite a detecção dos raios-X característicos dos elementos[41].

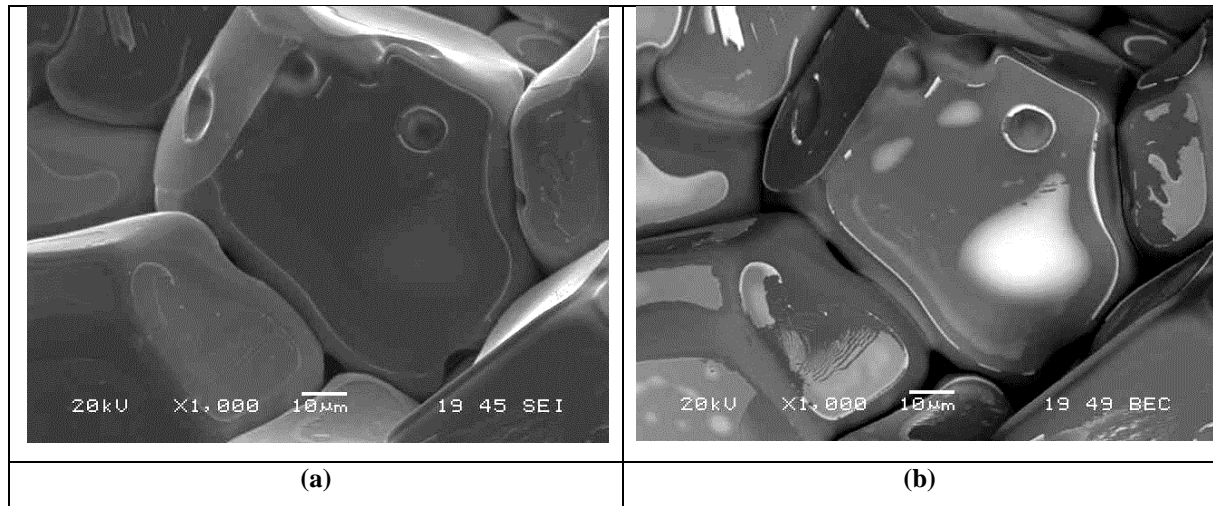


Figura 3.25 – Superfície de fratura (a) utilizando o detector de elétrons secundários (SEI) e (b) a mesma região utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BEC), a parte branca evidencia a diferença de composição[40]

3.3.3 Magnetometria de amostra vibrante

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser detectadas através de (i) métodos indutivos, (ii) força ou deslocamento, quando o material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e (iii) por meio indireto, avaliando alguma propriedade intrínseca do material como o efeito Hall, magnetoresistência, magneto-ótica entre outros.

No MAV a detecção ocorre através do método indutivo baseado na Lei de Faraday, isto é, um campo magnético variável induz a geração de uma força eletromotriz. Uma versão padrão de MAV pode detectar momentos magnéticos de $10^{-5} \text{emu} = \text{erg/Oe}$ ou 10^{-8}A/m^2 . Este valor corresponde a magnetização de saturação de aproximadamente $0.04 \mu\text{g}$ de ferro.

A Figura 3.26 mostra, esquematicamente, o funcionamento do MAV. A amostra, cerca de 1g é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo magnético H é aplicado perpendicular a direção de vibração. A amostra é colocada a oscilar em uma frequência f de cerca de 60Hz e amplitude de $0,1 \text{mm}$ no campo magnético aplicado. A oscilação da amostra no campo magnético induz uma força eletromotriz (fem) no núcleo de detecção do sistema que é proporcional ao momento magnético σ da amostra de acordo com a relação.

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft)$$

onde G depende da geometria de detecção do núcleo. Conforme pode ser observado, a voltagem induzida E é proporcional ao momento magnético σ já que as demais grandezas são conhecidas. Na realidade, há uma série de arranjos de bobinas e sistema de detecção que contribuem fortemente para aumentar a sensibilidade do equipamento. Uma discussão detalhada desses sistemas não é pertinente a esse trabalho e pode ser encontrada na referência.[42].

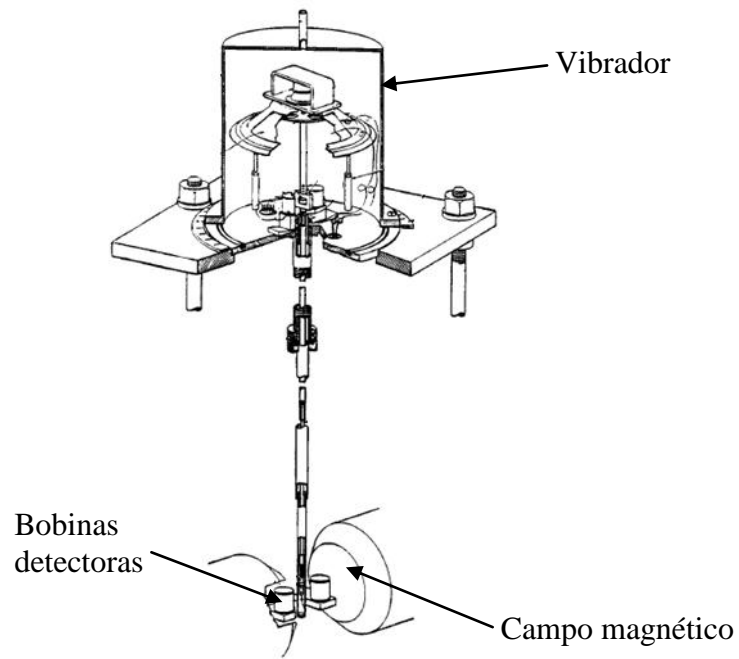


Figura 3.26 - Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV)[42]

4 Materiais e Métodos

4.1 Matéria-prima

Neste trabalho, foram empregados quatro tipos de matérias primas;

- (i) Resíduos, microesferas de ferro e lama fina de aciaria fornecida pela Fundação Gorceix. A lama fina de aciaria empregada é a fração fina da lama ($< 45 \mu\text{m}$) oriunda do sistema de desempoeiramento do convertedor LD. As microesferas de ferro são resultantes do processamento da fração grossa da lama de aciaria ($> 45 \mu\text{m}$) desenvolvido pela *Fundação Gorceix*.
- (ii) Pós de hematita (Fe_2O_3), óxido de zinco (ZnO) e óxido de manganês (MnO) para produção de ferrita Mn-Zn. Todos com alta pureza, 99,99% e tamanho médio de partícula de $1\mu\text{m}$, fornecidos pela empresa *Alfa Aesar / Johnson Matthey Company*.
- (iii) Pós de ferro de alta pureza (99,98%) com tamanho médio de partícula de $100\mu\text{m}$ fornecido pela empresa *Alfa Aesar / Johnson Matthey Company*
- (iv) Pós de ferro empregados para a produção comercial de compósitos magnéticos macios, denominado comercialmente de *Somaloy® 700 1P* produzido pela empresa Höganäs, cujas principais propriedades, são descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades do Somaloy® 700 1P

Propriedades (condições ambientes)		Unidades
Densidade	7,50	g/cm^3
Resistividade	400	$\mu\Omega * m$
Módulo de Young	88	GPa
Coercividade (H_c)	210	A/m
Permeabilidade máxima $\mu\text{-max}$	540	-----

4.2 Métodos experimentais

4.2.1 Produção das amostras

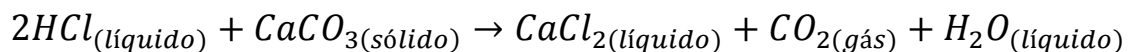
(a) Seleção da amostra de lama fina de aciaria

A lama fina de aciaria, tal como recebida da *Fundação Gorceix* foi homogeneizada. Em seguida, uma amostra representativa de 100 gramas foi retirada utilizando um quarteador do tipo Jones modelo *MA-064/16x13* da marca Marconi localizado no Laboratório de Difração de Raios-X, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto.

(b) Tratamento químico das amostras de lama fina de aciaria e microesferas de ferro

Tanto a lama fina de aciaria quanto as microesferas de ferro foram submetidas a tratamento químico com ácido clorídrico (*HCl*) para remoção do carbonato de cálcio.

O tratamento foi realizado em solução de *HCl* com concentração de 10% em volume. O tempo de reação foi correspondente ao tempo da efervescência resultante da reação entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio conforme descrito a seguir.



Após o término da efervescência, o cálcio (solúvel em água) foi separado do rejeito sólido. Para a separação, um ímã foi acoplado ao fundo do Becker, aprisionando assim, a parte sólida. Em seguida, a solução líquida contida no Becker foi vertida em outro recipiente.

(c) Produção dos compactos

A produção dos compactos dos resíduos lama fina de aciaria e microesferas com e sem o tratamento com solução de *HCl* foi realizado de acordo com fluxograma da Figura 4.1. A fabricação da ferrita de manganês-zinco seguiu o fluxograma da Figura 4.2 e a produção do compósito microesfera-ferrita de manganês-zinco obedeceu ao fluxograma da Figura 4.3. As etapas referentes a cada fluxograma são detalhadas posteriormente.

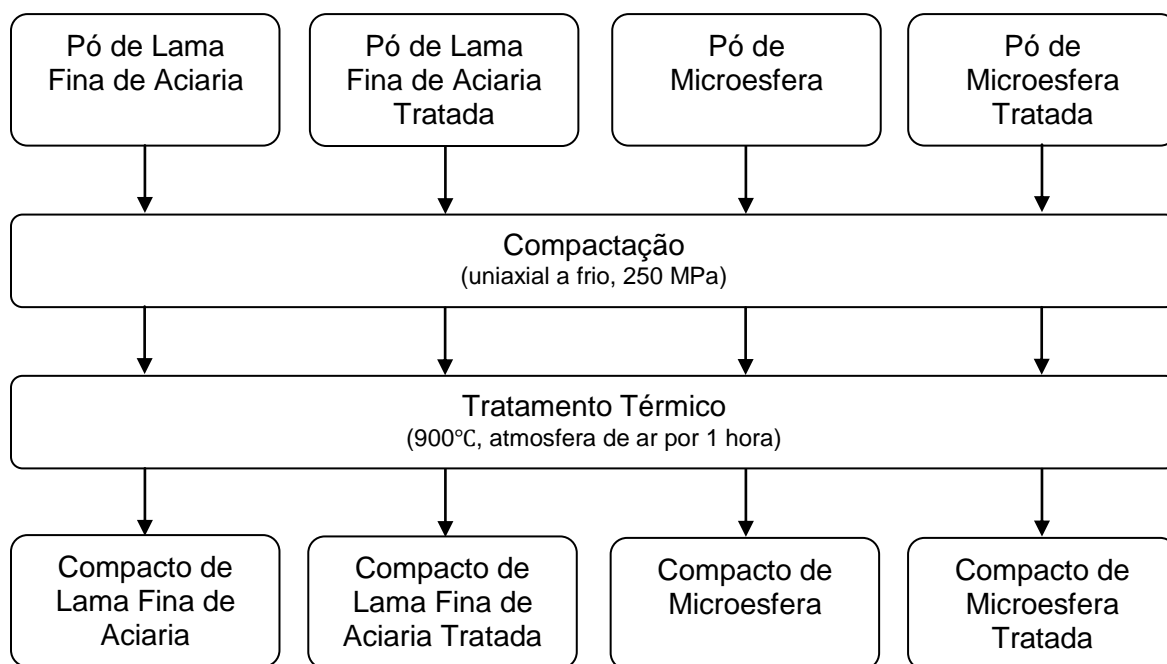


Figura 4.1 - Fluxograma para a produção dos compactos

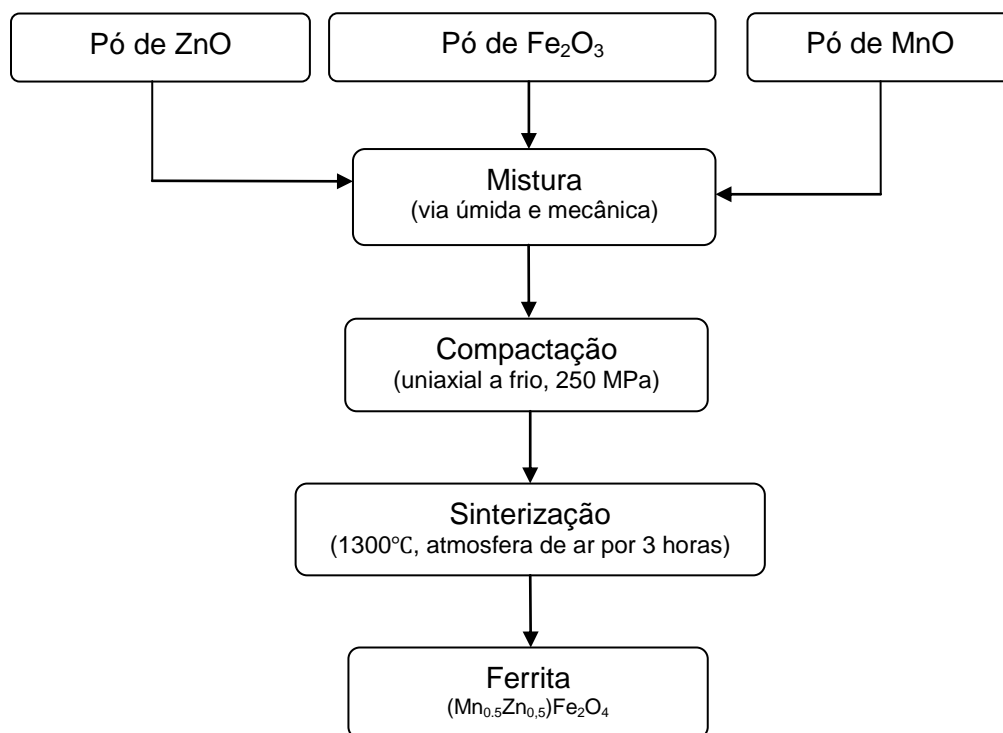


Figura 4.2 - Fluxograma de produção da ferrita de manganês-zinco

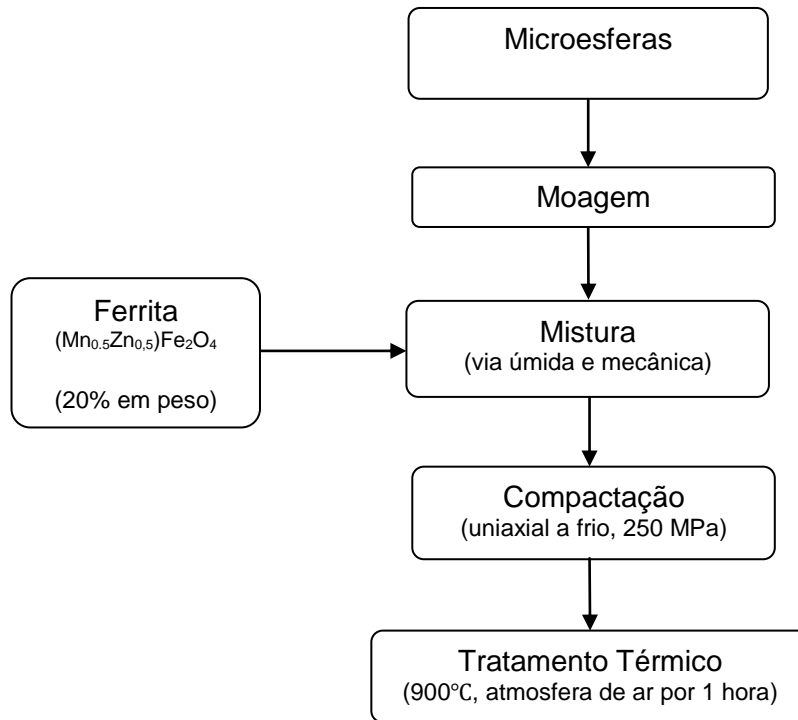


Figura 4.3 - Fluxograma para a produção do compósito microesfera-ferrita de Mn-Zn

(d) Determinação das massas

As massas das matérias-primas para a fabricação da ferrita de *MnZn* foram medidas em uma balança de alta precisão da marca *Sartorius*, modelo *MC210S-MAX* com sensibilidade de 0,01mg (10 µg) pertencente ao Laboratório de Difusão em Materiais, Departamento de Física, UFOP (Figura 4.4).

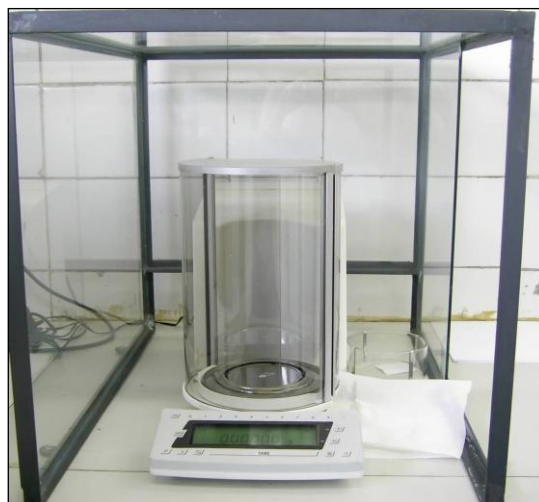


Figura 4.4 - Balança de precisão da marca Sartorius localizada no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) da UFOP

(e) Mistura

Para a fabricação dos compactos, os pós foram misturados por via úmida. Neste tipo de mistura, os pós são adicionados gradativamente em um becker contendo acetona PA que se encontra constantemente em agitação promovida por ondas de ultra-som em um aparelho modelo *Super RK 100* da marca *Sonorex*. O tempo de agitação foi de vinte e cinco minutos divididos em cinco intervalos. Após a agitação a acetona foi evaporada e a solução sólida foi pulverizada em um almofariz de ágata e homogeneizada em um misturador mecânico do tipo *Rohnrad*.

(f) Prensagem

A compactação do pó foi realizada a 250 MPa no Laboratório de Difusão em Materiais utilizando uma prensa hidráulica da marca *Bovenau* modelo *P15000-15ST* com capacidade de 15 toneladas (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Prensa hidráulica localizada no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) da UFOP

(g) Tratamento térmico e sinterização

A Figura 4.6 mostra o ciclo de sinterização empregado para a produção da ferrita de Mn-Zn e a Figura 4.7 mostra o ciclo de tratamento empregado para a produção dos compactos sinterizados dos resíduos lama fina, microesferas e do compósito microesfera-ferrita Mn-Zn.

A sinterização para a produção da ferrita Mn-Zn e o tratamento térmico dos compactos, em forma de discos com diâmetros típicos de 1,11 cm e altura de 0,30 cm, foi realizada em um forno tubular computadorizado com resistência de *superkhantal* (dissiliceto de molibdênio) conforme mostra a Figura 4.8.

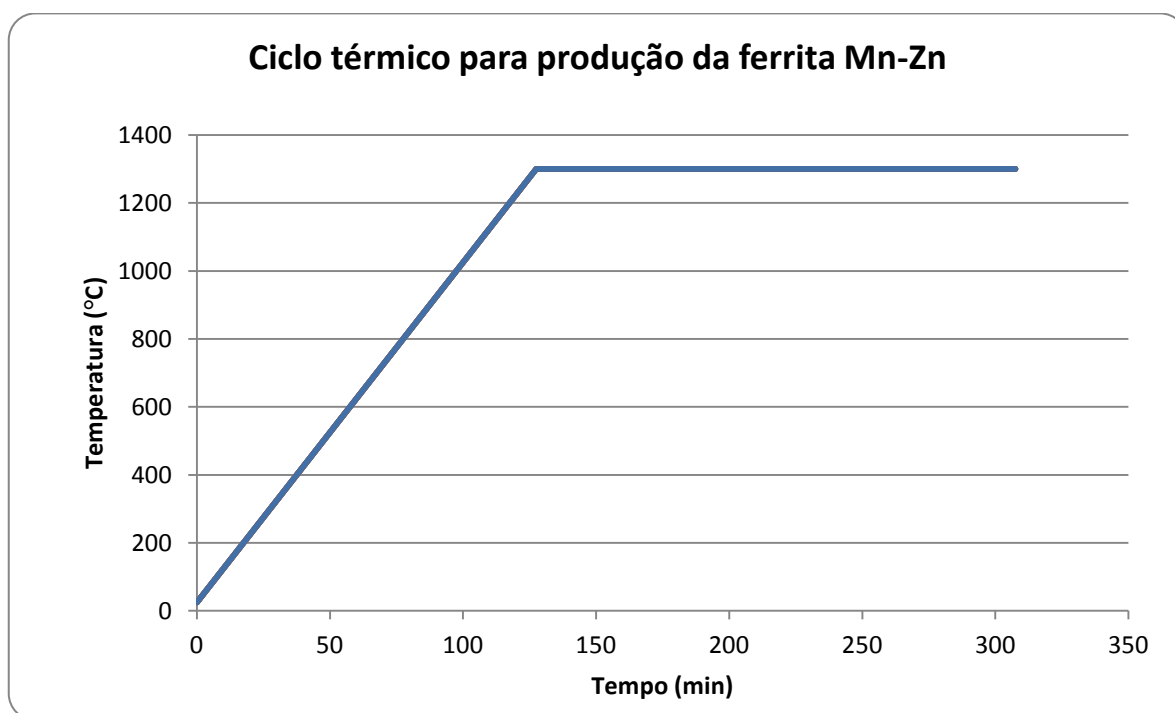


Figura 4.6 - Ciclo térmico empregado para produção das ferrita de Mn-Zn com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de sinterização de 3 horas

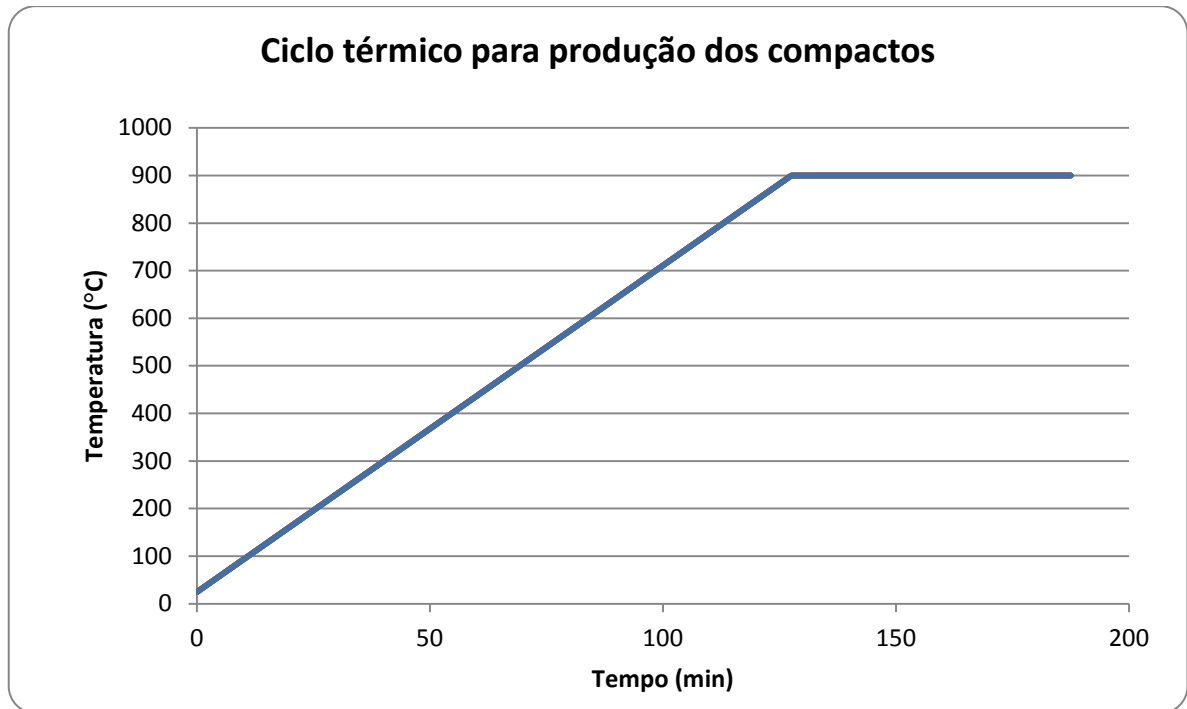


Figura 4.7 – Ciclo térmico empregado para produção dos compactos com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de tratamento térmico de 1 hora



Figura 4.8 - Forno tubular com resistência de dissiliceto de molibdênio localizado no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) da UFOP

4.2.2 Caracterização

(a) Preparação das amostras

Para a caracterização da secção transversal das partículas de lama fina e microsferas foram utilizadas as etapas de ceramografia usuais que compreendem os seguintes passos: (i) embutimento a frio das amostras e (ii) desbaste e polimento.

O rejeito foi embutido em resina acrílica (*Acryfix Powder – Struers*) de cura a frio para possibilitar melhor manuseio. As superfícies das amostras devidamente embutidas foram lixadas com lixa de #4000 e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . O equipamento utilizado para o polimento foi uma politriz automática do tipo *Phoenix 4000 – Bhueiler* (Figura 4.9).



Figura 4.9 - Politriz semi-automática localizada no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) da UFOP

(a) Classificação Granulométrica

A classificação granulométrica da lama fina de aciaria foi realizada em um granulômetro a laser da marca *Cilas* modelo *1064* no Laboratório de Tratamento de Minérios e localizado no Departamento de Geologia da UFOP

(b) Caracterização química e identificação de fases

A composição química foi determinada por espectrofotometria de emissão atômica com fonte plasma OES-ICP. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca *Spectro*, modelo *Ciros CCD* pertencente ao Laboratório de Geoquímica Ambiental e localizado no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

A identificação de fases foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X, Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. O equipamento utilizado para as análises foi um difratômetro da marca *Rigaku Geigerflex* com radiação de *CuKa* e monocromador de grafite, com varredura na faixa de 10-70° (2 θ) a uma velocidade de 1°/min.

(c) Caracterização microestrutural

A microestrutura da superfície de fratura dos compactos, assim como a morfologia dos pós, foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplado. O equipamento empregado foi um MEV-EDS da marca *JEOL* modelo *JSM-5510* localizado no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Departamento de Geologia da UFOP (Figura 4.10).



Figura 4.10 – Sistema MEV-EDS localizado no Departamento de Geologia (DEGEO) da UFOP

(d) Caracterização magnética

As propriedades magnéticas, magnetização de saturação (M_s), campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_r) foram extraídas da curva de histerese magnética das amostras, isto é, a magnetização de saturação (emu/g) versus o campo aplicado (Oe) determinada no Departamento de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá utilizando um Magnetômetro de Amostra Vibrante da marca *Lake Shore* modelo 7407, ilustrado na Figura 4.11.



Figura 4.11 - Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) da marca LakeShore modelo 7407 localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Ciências (DCE) da UNIFEI

5 Resultados e Discussões

Este capítulo é dividido em cinco partes, na primeira parte são apresentados os resultados da caracterização química, morfológica e magnética dos resíduos lama fina e microesferas. Investigaremos ainda, nesta seção, o efeito do tratamento químico com solução de ácido clorídrico a 10% em volume sobre a composição química e as propriedades magnéticas dos resíduos. Na segunda parte é realizado um estudo comparativo entre as propriedades magnéticas da lama fina e das microesferas antes e após o tratamento químico com solução de *HCl*.

A terceira parte investiga a influência da adição de 20% em peso de ferrita $(ZnMn)Fe_2O_4$ nas propriedades magnéticas das microesferas. Neste contexto, é realizada uma comparação entre as propriedades magnéticas das microsferas, da $(ZnMn)Fe_2O_4$ e da mistura microesfera- $(ZnMn)Fe_2O_4$.

Na quarta parte é realizada uma investigação do comportamento magnético dos resíduos antes e após o tratamento químico com *HCl* e do compósito microesferas- $(ZnMn)Fe_2O_4$ quando submetidos à compactação a 250 MPa e tratamento térmico a 900°C por 1 hora em ar.

Finalmente, na quinta e última parte, é realizado um estudo comparativo entre as propriedades magnéticas dos resíduos tratados com *HCl*, e de pós, cuja morfologia e composição química são similares ao rejeito objeto deste estudo.

5.1 Lama fina de aciaria

A lama fina de aciaria possui, de acordo com a literatura[18,21], forte tendência em formar aglomerados. Este comportamento pode ser atribuído ao alto teor de umidade (cerca 40%) do rejeito que é consequência do sistema de despoeiramento do conversor LD. Outros fatores que contribuem para a aglomeração são a presença de partículas finas da ordem de 1 μm e fase de natureza magnética como a magnetita (Fe_3O_4).

A Figura 5.1 mostra a lama fina de aciaria tal como recebida da Fundação Gorceix onde nota-se claramente a presença de aglomerados.



Figura 5.1 - Amostra de lama fina de aciaria tal como recebida da Fundação Gorceix.

5.1.1 Caracterização granulométrica

Seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4, foi retirada, através de um quarteador do tipo Jones, uma amostra representativa da lama tal como recebida. A amostra representativa foi submetida à moagem em um almofariz de porcelana para posterior caracterização do material.

A Figura 5.2 mostra a distribuição granulométrica das partículas após a moagem no almofariz. De acordo com a curva cumulativa, 60,4% das partículas apresentam tamanho inferior a $10\ \mu m$ e 80% apresentam tamanho menor que $25\ \mu m$. Há, portanto, uma fração de cerca de 20% onde as partículas variam em uma ampla faixa, de 25 a $100\ \mu m$. O valor médio do diâmetro equivalente das partículas foi de $13,04\ \mu m$.

Uma ampla faixa de valores ($<800\ \mu m$) também foi observada por Vieira et. al.. De acordo com o autor, as partículas possuem diâmetro esférico equivalente médio de $35,6\ \mu m$ [11].

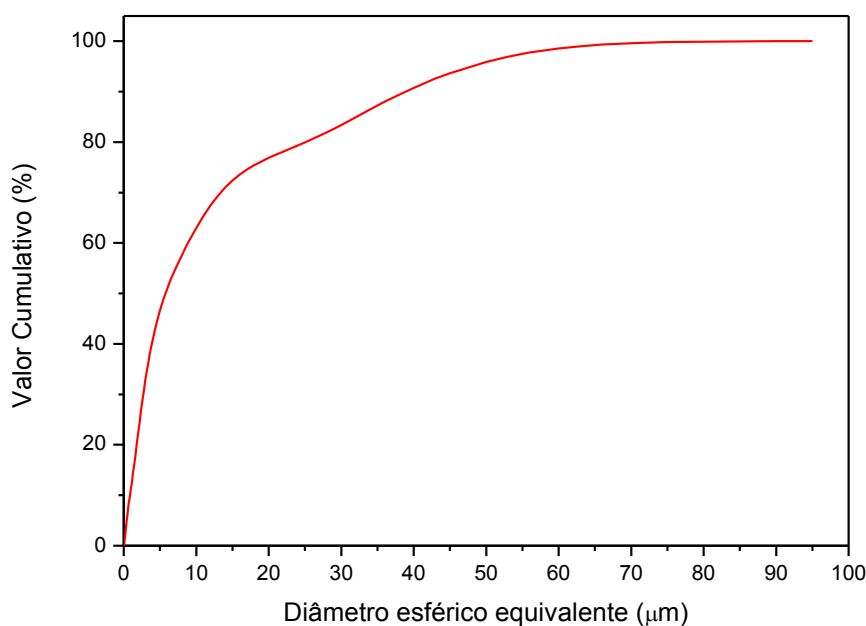


Figura 5.2 - Classificação granulométrica do rejeito lama fina de aciaria após moagem em almofariz de porcelana

5.1.2 Caracterização química (composição)

Conforme discutido no item 3.1.3 do capítulo 3, a exata composição química deste tipo de rejeito é fortemente dependente do processo. A Tabela 5.1 mostra o resultado da análise por espectrofotometria de emissão atômica com fonte plasma (OES-ICP).

Observa-se que o rejeito apresenta como elementos majoritários o ferro seguido pelo cálcio. Além disso, outros elementos como o *Mg*, *Mn*, *Zn* são identificados em menores concentrações. Concentrações similares de *Mg*, *Mn*, *Zn* também foram observadas por Mikhail et. al.[22].

A concentração, principalmente dos elementos *Mn* e *Zn* varia fortemente em função do processo. Aciarias que empregam sucata galvanizada, por exemplo, apresentam resíduos com alto teor de zinco.[3]

A presença majoritária do elemento ferro é relatada em todos os trabalhos disponíveis na literatura. Embora altas concentrações de cálcio também sejam características em todos os trabalhos, o segundo elementos mais abundante, pode, dependendo do tipo de sucata empregada no convertedor, variar entre o zinco[5], cromo[21] e cálcio[18].

Tabela 5.1 – Análise OES-ICP do rejeito lama fina de aciaria

Elementos	mg/kg peso
<i>Fe</i>	492021
<i>Ca</i>	80394
<i>Mg</i>	16914
<i>Mn</i>	11932
<i>Zn</i>	10351
<i>Si</i>	1998
<i>K</i>	1522
<i>Al</i>	767
<i>P</i>	572
<i>Ti</i>	213,9
<i>Cr</i>	69,9
<i>Na</i>	45,79

5.1.3 Presença de fases

O difratograma de raios X da Figura 5.3 mostra as fases majoritárias identificadas na lama fina de aciaria. O ferro é observado na forma metálica, wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4) e o cálcio ocorre na forma de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A presença de carbonato de cálcio pode ser explicada pela adição de calcário durante o processo de refino[11].

As fases relacionadas aos demais elementos identificados na análise OES-ICP não foram observados por difratometria de raios X uma vez que suas concentrações estão abaixo do limite de detecção do equipamento, que pode variar de 2 a 5% em peso[39].

Idêntica composição de fases majoritárias também foram observados por Das et. al[18] e Vieira et. al.[11]. Além do ferro no estado metálico, wustita, magnetita e carbonato de cálcio, Fu et. al. também identificou hematita (Fe_2O_3) como fase majoritária.

Em trabalhos onde o cromo e/ou zinco são identificados como elementos majoritários é comum a presença de espinélios como $FeCr_2O_4$, conforme identificado por Majuste et. al. [21] e/ou $ZnFe_2O_4$ identificado por Mikhail et. al[22] e Kelebek et. al.[5].

Altas concentrações de espinélios de zinco são comuns em aciarias que utilizam sucata galvanizada no convertedor. No Brasil, no entanto, a reciclagem de sucata galvanizada não é tão intensa como no Canadá e em países da Europa[4].

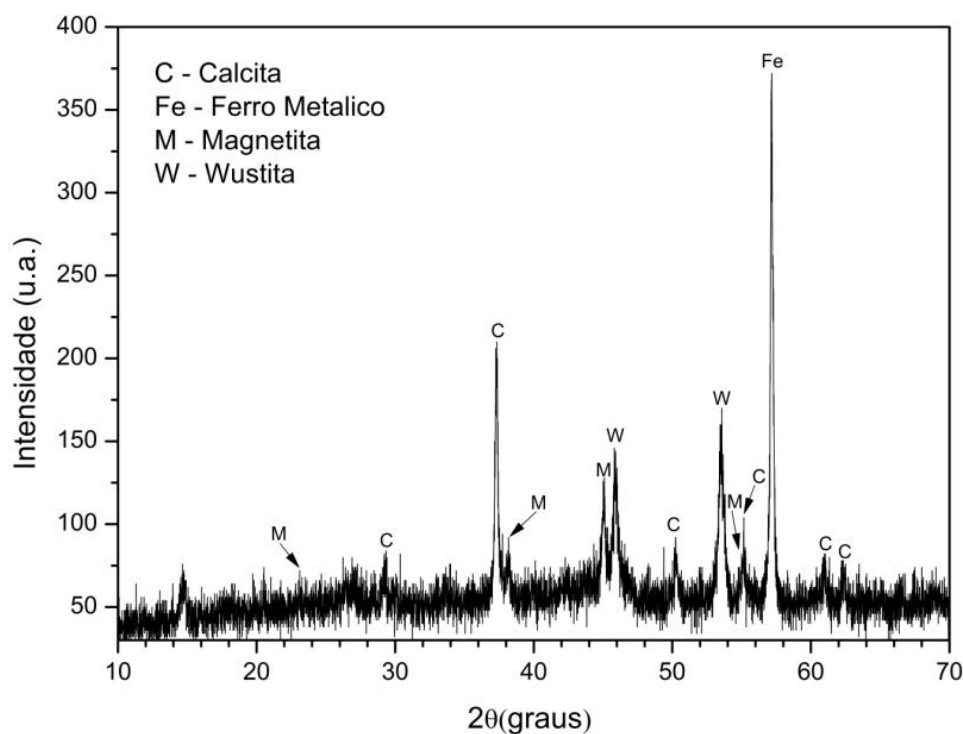


Figura 5.3 – Difratoograma de raios X do rejeito lama fina de aciaria

5.1.4 Morfologia e microanálise química

Neste item é realizada a caracterização morfológica do rejeito pelo sistema MEV-EDS com o objetivo de investigar a distribuição dos elementos detectados por OES-ICP.

Exceto Kelebek et. al.[5], nenhum, dos inúmeros trabalhos identificados na literatura a respeito deste rejeito teve por objetivo realizar uma investigação cuidadosa da disposição química dos elementos (item 3.1.3 do capítulo 3).

Compreender a distribuição dos elementos nesta classe de rejeito de complexa composição química é de extrema importância porque permite compreender as dificuldades relacionadas a sua reciclagem conforme discutiremos ainda neste capítulo.

Pela Figura 5.4 observa-se que a lama é constituída por partículas muito finas com geometria predominantemente esférica (Figura 5.4a). As partículas possuem forte tendência em formar aglomerados. Entre o aglomerado de finas partículas é possível identificar núcleos esféricos grosseiros conforme mostra a Figura 5.4b. A formação de aglomerados, conforme mencionado anteriormente, pode ser associado ao mecanismo de formação do rejeito e foi reportada por diversos trabalhos, entre eles, Kelebek et. al.[5] e Mansur et. al.[21].

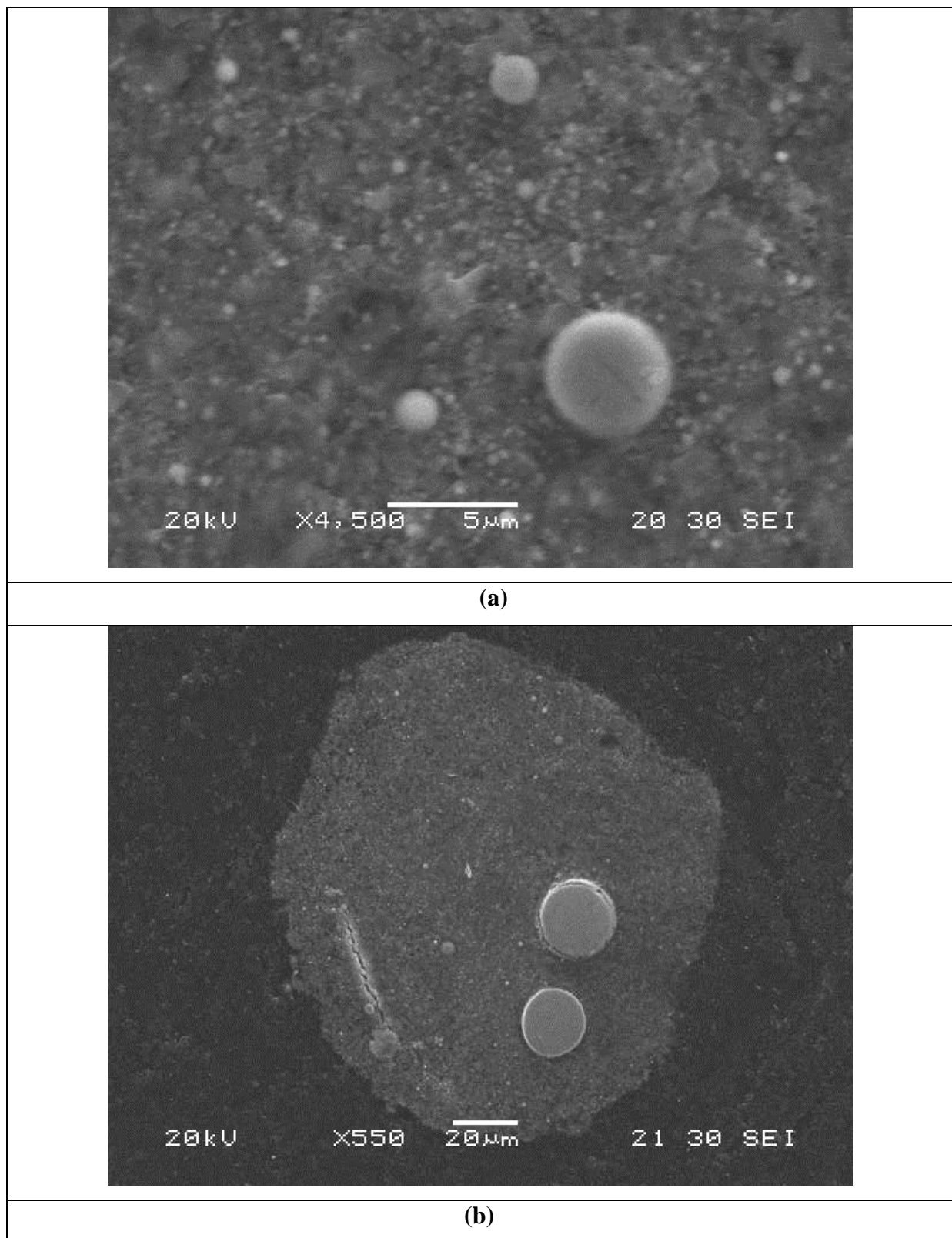


Figura 5.4 - Lama fina de aciaria; (a) aglomerado de partículas finas e (b) presença de partículas grosseiras

Análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da região mostrada na Figura 5.4a são apresentadas nas Figura 5.5 e na Tabela 5.2. A Figura 5.5 mostra os espectros de raios X característicos e a Tabela 5.2 mostra a concentração relativa (% em peso) de cada elemento em cada ponto.

É importante uma análise do percentual em peso tal como apresentado pela Tabela 5.2 porque os espectros EDS apresentados pela Figura 5.5 permitem, além da identificação do elemento, a comparação apenas entre os picos referentes ao mesmo elemento. A comparação de picos entre diferentes elementos para fins semi-quantitativos não é correta porque a intensidade para cada elemento varia (segundo um comportamento não linear) de forma particular com a concentração[43].

De acordo com as Figura 5.5 e Tabela 5.2 o ferro e o oxigênio estão presente ao longo de toda a área analisada o que sugeri a presença de estruturas do tipo metal-óxido (MO e MFe_2O_4 ; $M = Mn, Mg$) associada aos demais elementos como o manganês (Mn) identificado nos pontos 1, 3, 4, 7 e 8 e o magnésio (Mg) identificado nos pontos 4, 5, 7 e 8.

Observa-se pela Tabela 5.2 que a concentração de ferro varia entre 82,83% e 63,3%. A diferença entre os percentuais de ferro é compensada principalmente pelo oxigênio seguido pelo cálcio que apresenta forte variação entre os pontos 1 e 8.

Além da estrutura $CaCO_3$ identificada por DRX há também a possibilidade de estruturas do tipo $CaFe_2O_4$ presente em concentrações minoritárias, conforme identificado por Vargas et. al.[12].

Os elementos com baixa intensidade de pico, identificados pela microsonda eletrônica, tais como Mg e Mn estão presentes esporadicamente no aglomerado em concentrações similares aquelas identificadas na análise OES-ICP.

Conforme foi observado na Figura 5.4, há a presença de partículas grosseiras ($>10 \mu m$) presentes em meio ao aglomerado de finas partículas. Cabe agora, uma investigação da diferença entre a composição química do aglomerado e destas partículas grosseiras.

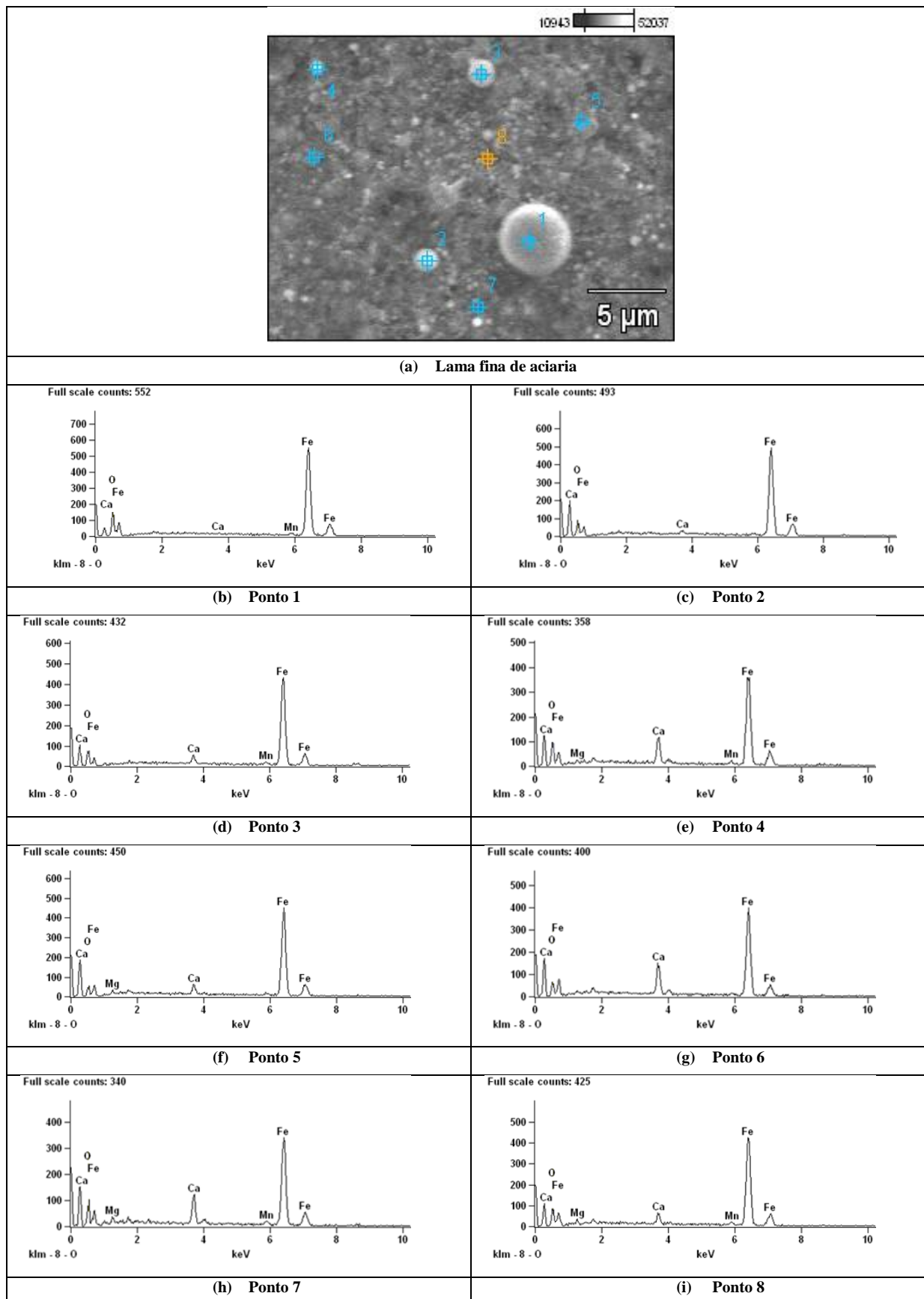


Figura 5.5 - Análise EDS da lama fina de aciaria; (a) região analisada com respectivos espectros referentes ao (b) ponto 1; (c) ponto 2; (d) ponto 3; (e) ponto 4; (f) ponto 5; (g) ponto 6; (h) ponto 7; (i) ponto 8

Tabela 5.2 - Composição química (% em peso) dos pontos referentes a análise EDS da Figura 5.5.

Pontos	Elementos				
	<i>Fe</i>	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>
1	75,20	22,85	0,18	—	1,77
2	78,19	20,56	1,16	—	—
3	75,49	19,91	2,45	—	2,16
4	64,41	24,94	6,95	1,26	2,04
5	82,83	11,32	3,34	2,51	—
6	68,76	21,83	9,40	—	—
7	63,30	24,65	7,20	2,27	2,58
8	70,66	21,74	3,26	2,23	2,10

A Figura 5.6 mostra a morfologia e os espectros de raios X característicos obtidos por EDS das partículas grosseiras observado entre o aglomerado de partículas finas. A Tabela 5.3 exibe a composição química (% em peso) relativa dos elementos em cada ponto.

Conforme pode ser observado pela Figura 5.6, o ponto 1 situa-se no interior do núcleo e os pontos 2, 3 e 4 localizam-se no aglomerado.

De acordo com a Tabela 5.2, o núcleo (ponto 1) é composto majoritariamente por ferro (96%) e o aglomerado (pontos 2, 3 e 4), tal como identificado nas análises da Figura 5.5, apresenta uma complexa composição química com a presença, em diferentes concentrações, referentes aos elementos majoritários, *Fe*, *O* e *Ca* e referentes aos elementos minoritários *Mg*, *Si* e *Mn*.

De fato, conforme foi mostrado na análise da Figura 5.5, o cálcio se encontra disperso no aglomerado em concentração que variam fortemente de ponto a ponto e os elementos minoritários estão presentes de forma esporádica.

A Figura 5.7 mostra a mesma região da Figura 5.6 analisada a partir dos sinais elétrons secundários (Figura 5.7a) e elétrons retroespalhados (Figura 5.7b). Conforme discutido no capítulo 3, no modo elétrons retroespalhados, o contraste observado é dependente da densidade atômica do material, ou seja, o sinal retroespalhado é interessante para evidenciar as regiões com diferentes composições químicas. Neste caso, observa-se claramente, pelo contraste na Figura 5.7b a diferença entre a composição química do núcleo – que de acordo com a análise EDS é composto praticamente por ferro – e do aglomerado de partículas finas de complexa composição química.

Em relação ao aglomerado, nota-se pelo contraste, que os elementos estão dispersos no aglomerado de finas partículas. Além disso, é possível identificar no modo retroespalhado a presença de pequenas esferas (da ordem de microns) – com intensidade de brilho idêntica ao núcleo grosseiro – dispersas no aglomerado.

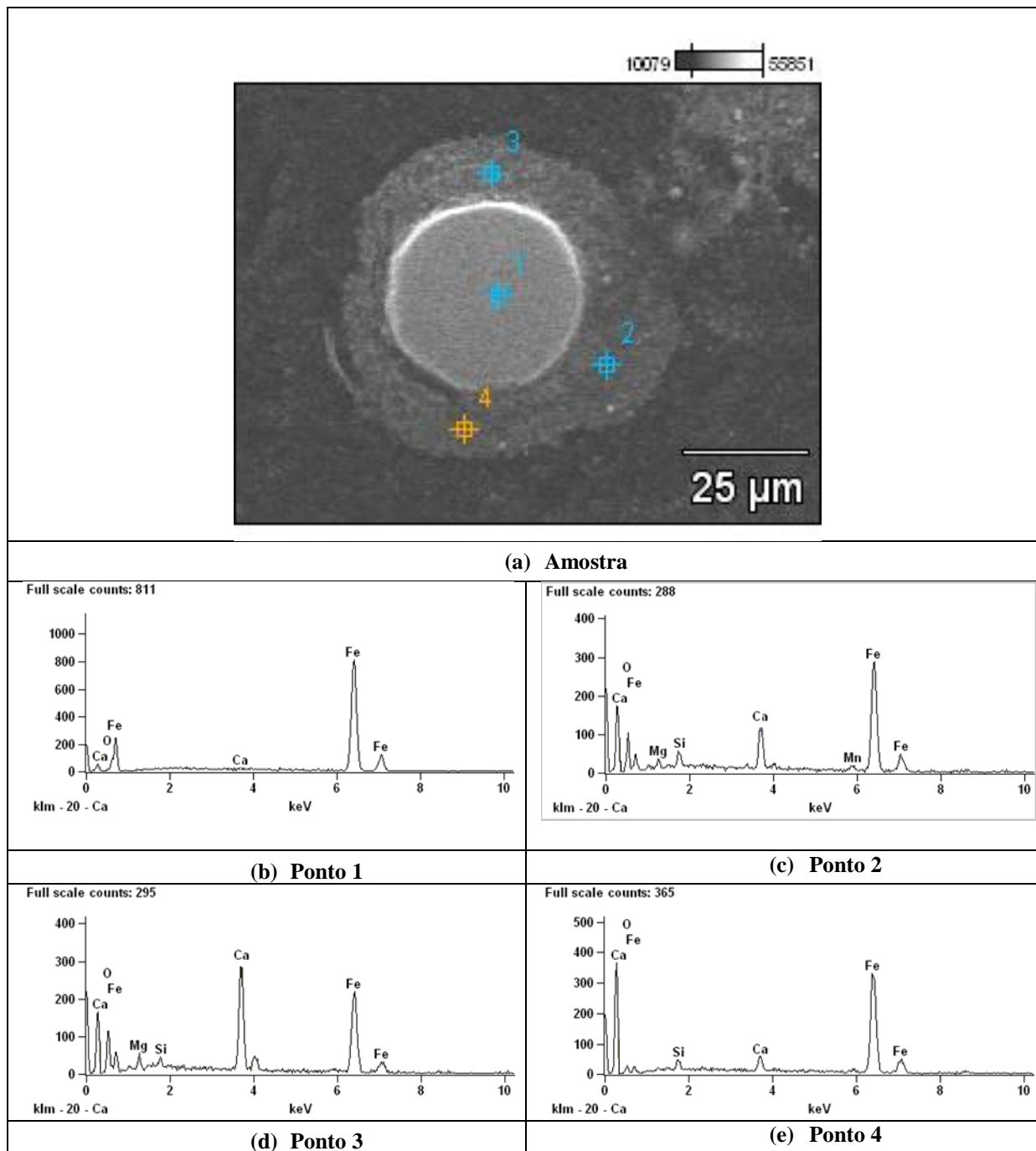
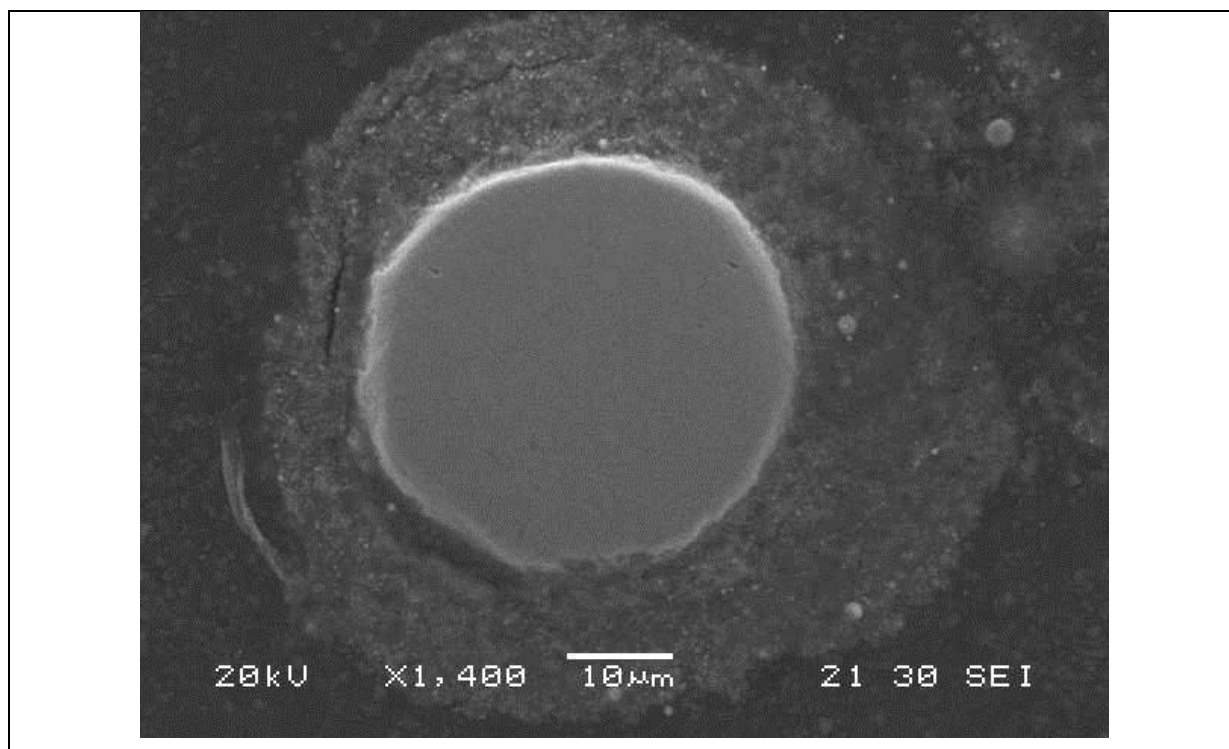


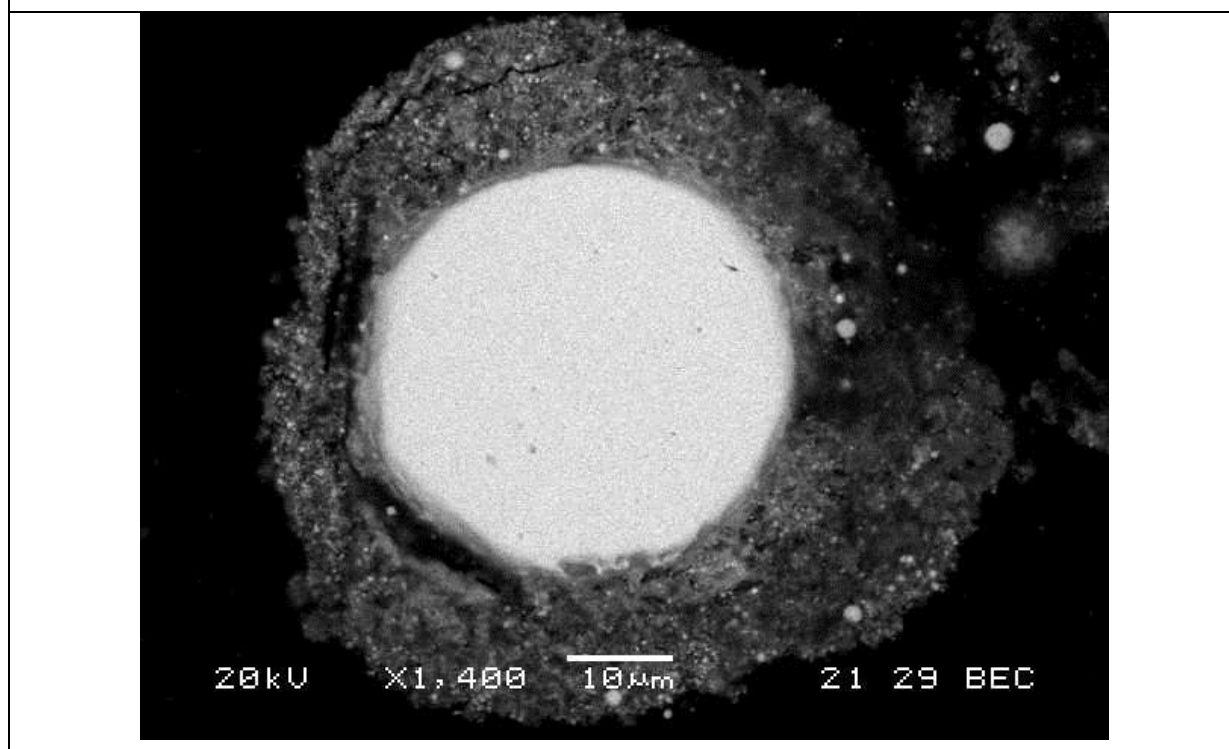
Figura 5.6 - Análise EDS da secção transversal da partícula esférica grosseira presente no aglomerado; (a) região analisada; (b) espectro referente ao ponto 1; (c) espectro referente ao ponto 2; (d) espectro referente ao ponto 3; (e) espectro referente ao ponto 4

Tabela 5.3 - Composição química (% em peso) dos pontos referentes a análise EDS da Figura 5.6

Pontos	Elementos					
	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
1	3,83	—	—	0,17	—	96,00
2	31,38	2,51	2,30	8,02	2,55	53,24
3	40,54	2,33	1,17	18,59	—	37,37
4	7,75	—	2,94	4,42	—	84,90



(a)



(b)

Figura 5.7 – Lama fina de aciaria; micrografia em modo (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados, evidenciando as diferentes composições químicas entre o núcleo de ferro e o aglomerado de partículas

A Figura 5.8 mostra através de uma análise EDS linear no sentido núcleo-aglomerado, a variação da concentração dos três elementos majoritários (*Fe*, *Ca* e *O*) entre o núcleo esférico e o aglomerado de partículas.

Observa-se, no interior do núcleo, alta intensidade de contagem para o elemento ferro e baixa intensidade para os outros elementos. A partir da fronteira núcleo de ferro-aglomerado (17,02 μm) ocorre uma drástica queda da contagem do elemento ferro e o conseqüente aumento da contagem, sobretudo para o elemento cálcio.

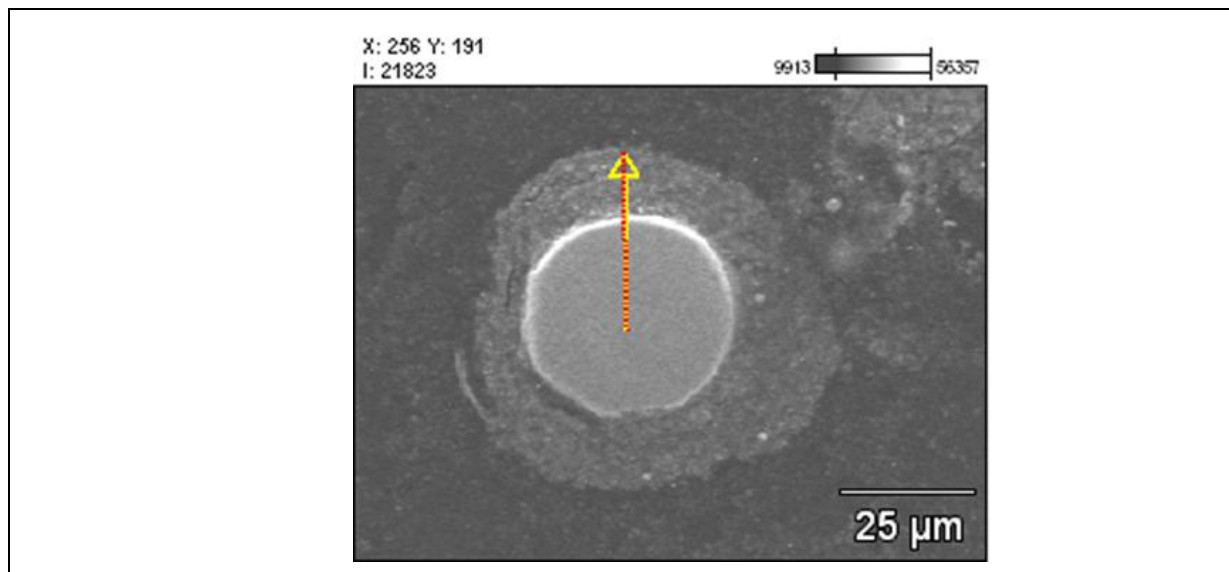
Conforme pode ser observado há uma ampla variação na contagem do elemento ferro ao longo do aglomerado de partículas. A presença de picos de ferro no aglomerado pode ser explicada pela existência de pequenas partículas esféricas de ferro (provavelmente no estado metálico) tal como observado na análise por elétrons retroespalhados da Figura 5.7b.

Com base nos resultados até aqui apresentados, fica claro que a lama trata-se de um rejeito de complexa composição química com presença de aglomerado de finas partículas. O aglomerado embora apresente partículas grosseiras de ferro no estado metálico, é composto por uma complexa solução sólida que abriga tanto fases relacionadas ao ferro e ao cálcio quanto inúmeras outras fases relacionadas aos elementos químicos em concentrações minoritárias.

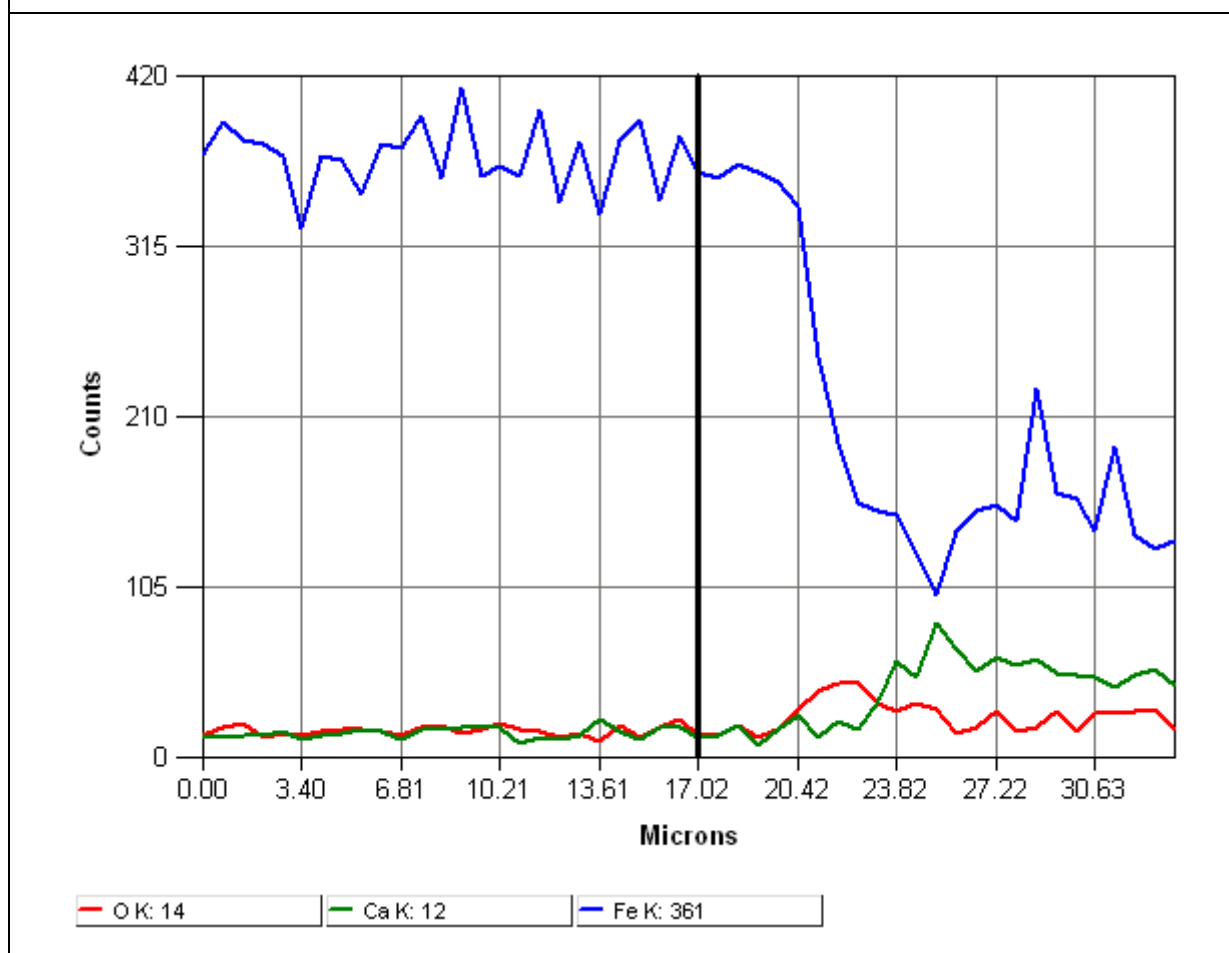
Esta complexa morfologia mostra a dificuldade para o tratamento deste rejeito por diversos métodos. Soluções sólidas complexas são dificilmente tratadas através de métodos físicos como separação magnética e flotação conforme mostrado por Kelebek et. al.[5].

A reciclagem por rotas químicas para recuperação de metais de interesse comercial requer extensivos tratamentos com diferentes tipos de ácidos devido à ampla possibilidade de formação de fase entre o elemento de interesse e os elementos constituintes do rejeito. Além disso, o elemento de interesse pode estar presente como inclusão limitando sua exposição ao ataque ácido.

Tratamentos químicos empregando diversos tipos de ácidos com o objetivo de recuperar metais de interesse comercial tornam o processo inviável do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que a diversidade de ácidos empregados provocaria impactado ambiental maior que o impacto provocado pelo próprio rejeito.



(a)



(b)

Figura 5.8 – Análise EDS linear mostrando a variação da concentração de ferro, cálcio e oxigênio entre o núcleo de ferro e o aglomerado de finas partículas; (a) região analisada e (b) perfil de contagem relativa aos elementos oxigênio, cálcio e ferro.

Conforme mostrou a difração de raios X, o cálcio (cerca de 17% em peso) está presente na forma $CaCO_3$. Como o objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade de aplicação magnética do rejeito, o $CaCO_3$ em altas concentrações é indesejável já que é uma fase de natureza diamagnética[44].

Fases diamagnéticas, conforme discutido no item 3.2.2 da revisão bibliográfica, exibem uma magnetização negativa quando submetido a um campo magnético aplicado, o que não é interessante do ponto de vista tecnológico em materiais magnéticos.

Para a remoção do $CaCO_3$, o rejeito foi tratado com solução de ácido clorídrico a 10% em volume. Os procedimentos empregados no tratamento são detalhados no item 4.2.1.

O difratograma de raios X da Figura 5.9 mostra a composição de fases após o tratamento. Como pode ser observado, não há a presença de carbonato de cálcio após o tratamento com solução de HCl a 10% em volume. Isto mostra que o tratamento promoveu a remoção do $CaCO_3$ para níveis inferiores ao limite de detecção da difratometria de raios X. Além disso, não foi detectado nenhum pico característico do elemento cálcio na análise EDS da Figura 5.10. A remoção do carbonato de cálcio utilizando tratamento químico com ácido clorídrico também foi reportada Fu et. al.[13].

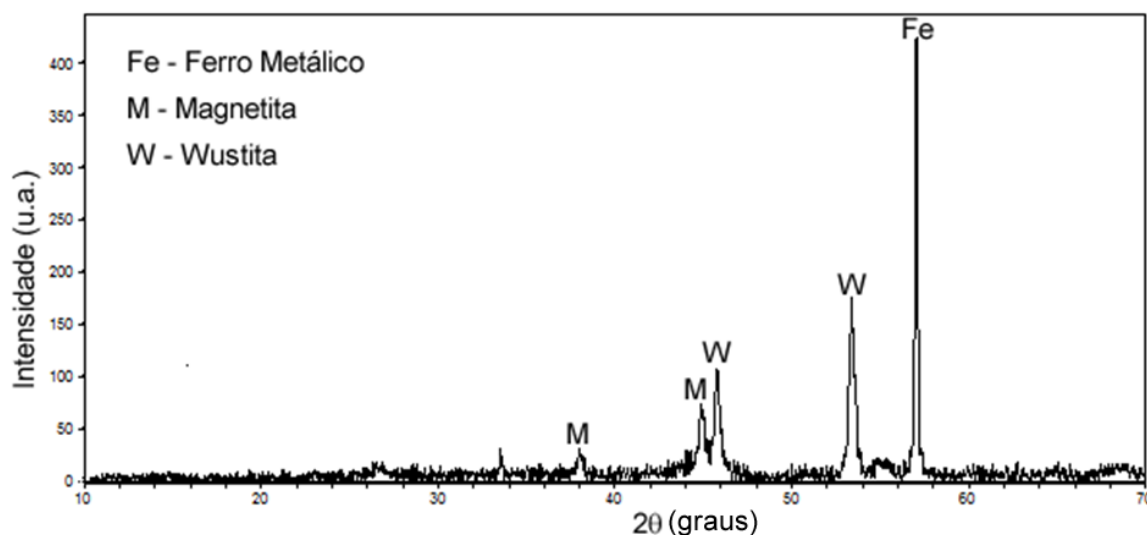


Figura 5.9 – Difratograma de raios X do rejeito após o tratamento com HCl

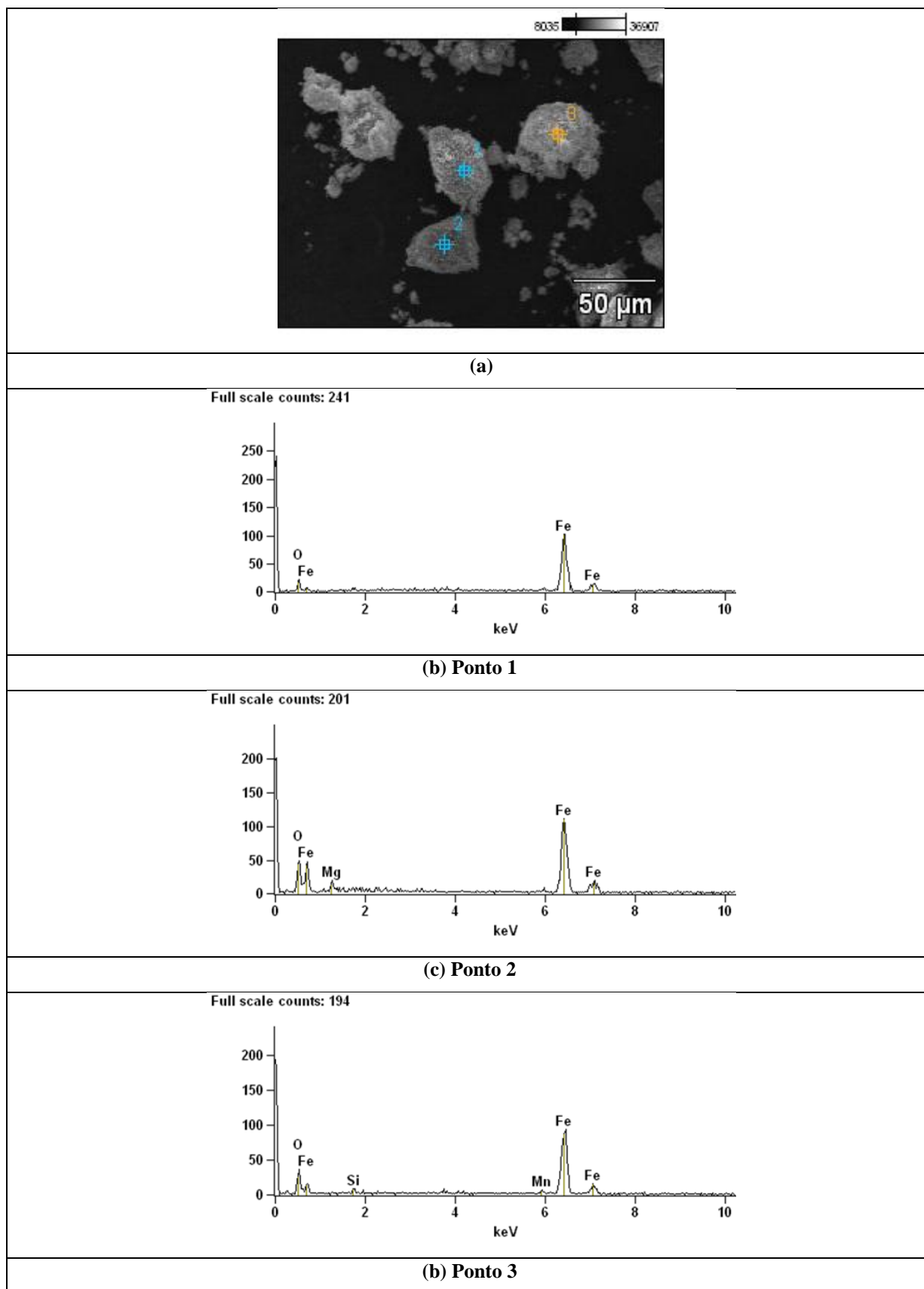


Figura 5.10 – Análise EDS da lama fina de aciaria após tratamento com solução a 10% em volume de HCl: (a) região analisada; (b) espectro referente ao ponto 1; (c) espectro referente ao ponto 2; (d) espectro referente ao ponto 3

5.1.5 Caracterização magnética

A Tabela 5.4 mostra os valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R), e campo coercivo (H_C) do rejeito lama fina antes e após o tratamento com solução de 10% em volume de HCl . As curvas de histerese dos resíduos são apresentadas na Figura 5.11. A Figura 5.12 mostra a região da magnetização remanente e do campo coercivo relativa a histerese da Figura 5.11.

Conforme discutido anteriormente, a lama fina possui uma complexa composição química com a presença de fases de diversas naturezas magnéticas. De acordo com a literatura[45], a M_S é uma grandeza física dita insensível a defeitos microestruturais, isto é, seu valor depende apenas da fase presente. Ainda de acordo com a literatura[25], apenas as fases ferromagnéticas e ferrimagnéticas exibem o comportamento de histerese, isto é, exibem M_S .

As fases não-magnéticas – diamagnetismo, paramagnetismo e antiferromagnetismo – seguem um comportamento linear com o campo aplicado e exibem, mesmo quando submetidas à alta intensidade de campo (H), valores de magnetização insignificantes.

O valor de M_S extraído da histerese da Figura 5.11 representa, portanto, a soma da contribuição das fases magnéticas (ferromagnéticas e ferrimagnéticas). Entre as fases majoritárias identificadas por DRX, são fases magnéticas o ferro metálico e a magnetita. Embora a parcela principal do valor de magnetização de saturação seja resultante da combinação entre as fases magnetita e o ferro metálico, uma pequena parcela relativa a variações na estrutura do espinélio atribuída aos elementos minoritários deve ser considerada conforme discutido a seguir.

A magnetita possui a estrutura do espinélio invertido e é uma fase ferrimagnética a temperatura ambiente com temperatura de Curie (T_C) de 850K. O comportamento ferrimagnético é oriundo do acoplamento antiparalelo entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). A estrutura da magnetita apresenta 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos (B). Oito dos 64 sítios A são ocupados pelo Fe^{+3} e 16 dos 32 sítios B disponíveis são ocupados pelo Fe^{+2} . [30]

Tabela 5.4 - Propriedades magnéticas da lama fina e lama fina tratada.

Material	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
Lama Fina	47,38	1,04	73,33
Lama Fina Tratada	77,18	1,69	60,14

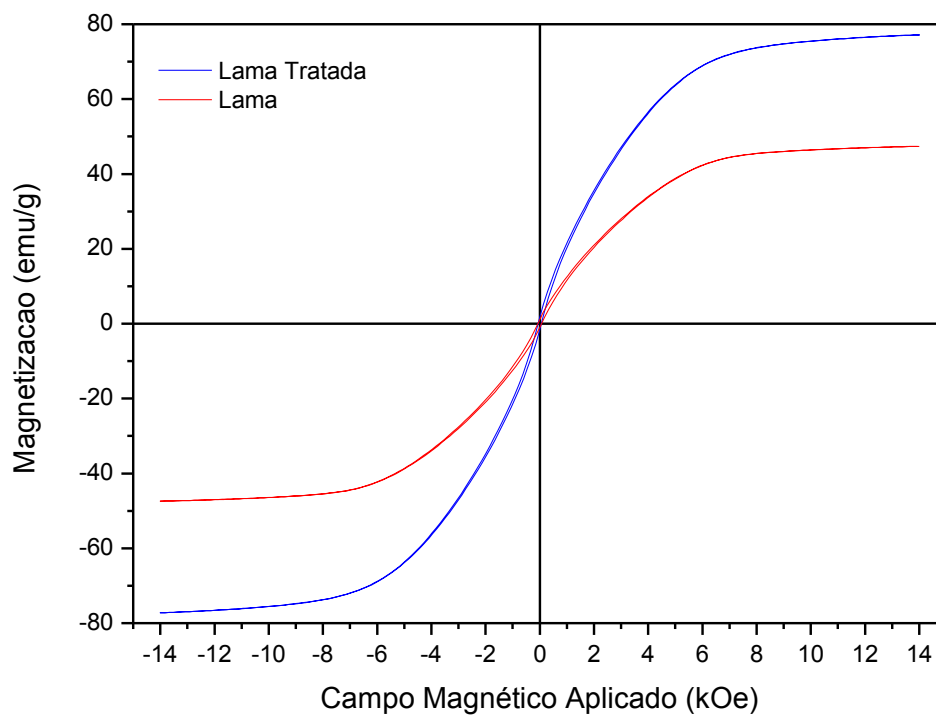


Figura 5.11 - Curvas de histerese da lama fina e lama fina tratada determinadas a temperatura ambiente

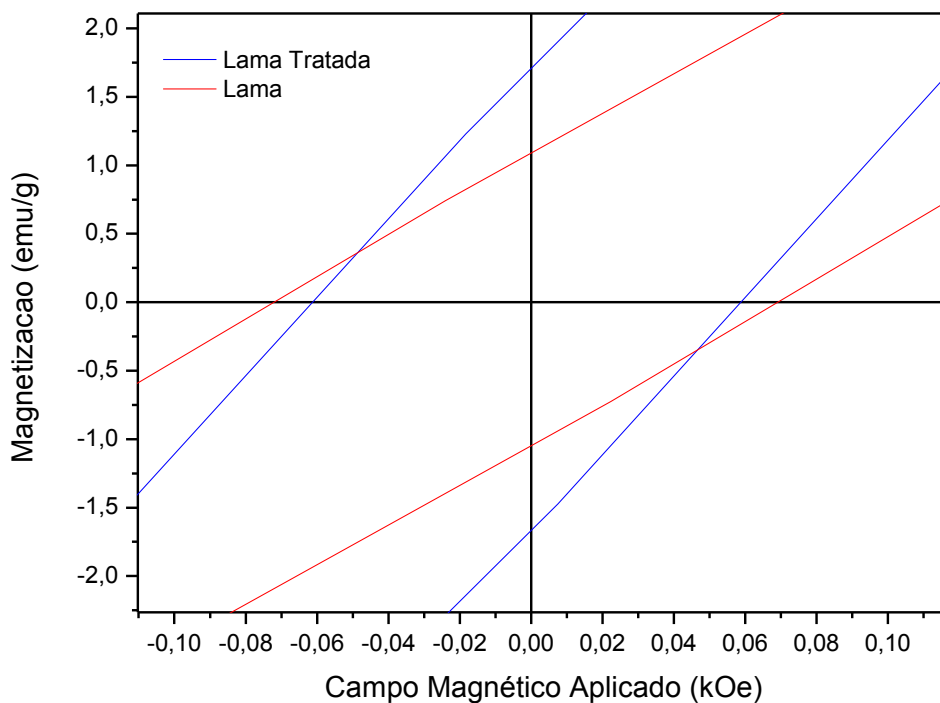


Figura 5.12 - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do rejeito lama fina e lama fina tratada referentes as curvas de histerese da Figura 5.11

Esta discussão é relevante porque as propriedades magnéticas da estrutura do espinélio invertido, incluindo a magnetização de saturação, são muito sensíveis a natureza e a forma como os cátions se distribuem entre os sítios *A* e *B*.

Machado et. al.[20] identificou, na estrutura da magnetita, em um rejeito semelhante ao deste trabalho, a substituição do ferro por outros elementos tais como Al^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Ge^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} . Entre esses elementos, o Al^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} e Ca^{+2} são comuns a este trabalho e estão distribuídos juntamente com o *Fe* e *O*, conforme identificado pelas análises MEV-EDS.

Além das fases magnéticas detectadas, há também, a forte presença da fração não-magnética. Conforme discutido na revisão bibliográfica, o momento magnético destas fases é desprezível. Como a M_S é uma grandeza que mede o momento magnético (*emu*) do material por unidade de massa (*g*), a fração de massa relativa às fases não-magnéticas colabora fortemente para reduzir o valor da M_S porque reduz a fração de massa relativa a fases magnéticas.

Entre as fases não-magnéticas presentes no material, a fração majoritária, identificada por DRX, corresponde às fases wustita e carbonato de cálcio.

A wustita é paramagnética a temperatura ambiente e torna-se antiferromagnética a temperatura abaixo de 203 – 211K[30]. O carbonato de cálcio, por outro lado, é uma fase diamagnética[44] a temperatura ambiente, fases diamagnéticas exibem um pequeno e negativo valor de magnetização de saturação que é resultado da lei de Lenz.

Além das fases majoritárias há a presente de outras fases não-magnéticas relativas aos elementos minoritários identificados por EDS e OES-ICP como, por exemplo, o *Si*.

Conforme pode ser observado pela

Tabela 5.4 e pelos gráficos das Figuras 5.11 e 5.12, o tratamento químico com solução de *HCl* promove o aumento da magnetização de saturação e da magnetização remanente de cerca 63% e diminuiu o campo coercivo em 18%.

O aumento na magnetização de saturação de 63% após o tratamento com *HCl* é resultante da remoção do carbonato de cálcio que é uma fase diamagnética. A remoção do $CaCO_3$ contribui para elevar a M_S porque aumenta percentualmente a fração de fases magnéticas por unidade de massa.

As demais grandezas extraídas da curva de histerese, isto é, a magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) são caracterizadas como grandezas sensíveis a microestrutura e, portanto, são fortemente afetadas por uma série de propriedades estruturais como tensões

internas, porosidade e inclusões[45]. Desta forma, não é possível, em função da alta complexidade do rejeito, estabelecer uma relação direta entre os valores de M_r e H_c e as propriedades microestruturais observadas no rejeito lama fina.

Entretanto, no que tange ao campo coercivo, é conhecido, que entre os diversos fatores que contribuem para o seu aumento, está a presença de fases não-magnética em meio a fases magnéticas. As fases não-magnéticas, neste contexto, atuam como barreira ao movimento de parede de domínio relativo à fase magnética durante a dinâmica de magnetização, conduzindo assim, a um alto campo coercivo.[27]

Conforme mostrou as análises MEV-EDS, a lama fina apresenta um aglomerado de partículas de complexa composição química formado uma mistura de fases magnéticas (Fe^0 e Fe_3O_4) e fases não-magnéticas (FeO e $CaCO_3$). A remoção do $CaCO_3$ disperso entre as fases magnéticas, portanto, conduz a uma diminuição no campo coercivo.

5.2 Microesferas de Ferro

Este item apresenta o resultado da caracterização química, microestrutural e magnética das microesferas resultantes do processamento desenvolvido pela Fundação Gorceix para a reciclagem da fração grossa da lama de aciaria. Neste processamento, a lama grossa, após moída, é atacada com solução ácida para remoção da complexa camada de óxidos, semelhante a observada na lama fina de aciaria. O produto resultante são microesferas com diâmetro médio na faixa de 100# e 200#.

Souza et. al.[46] mostrou que estas microesferas quando revestidas por uma solução de sulfato de cobre apresentam excelentes resultados na fabricação de pasta condutora empregadas em juntas metálicas.

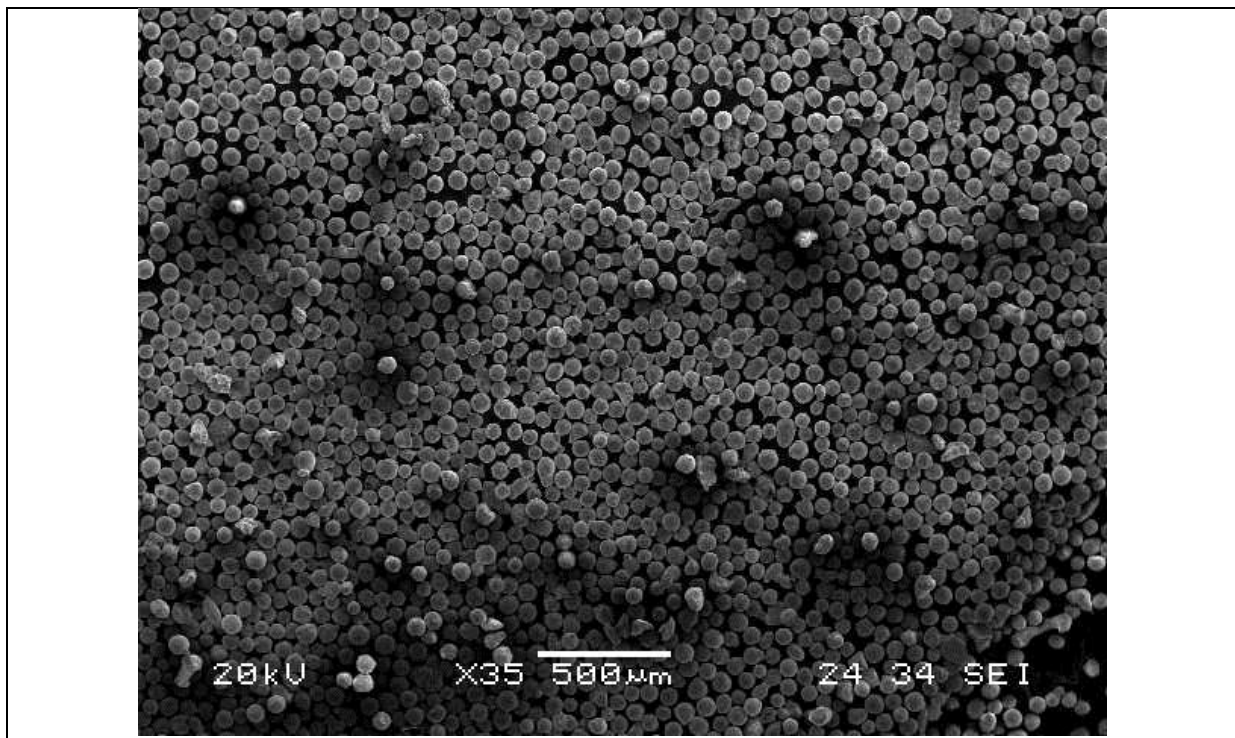
5.2.1 Morfologia e microanálise química

A Figura 5.13 mostra as micrografias MEV das microesferas. Observa-se alta homogeneidade no tamanho das microesferas com a presença de algumas partículas em formato irregular. A presença de partículas irregulares pode ser atribuída, por exemplo, a partículas não processadas pelo convertedor que são captadas diretamente pelo sistema de despoiramento.

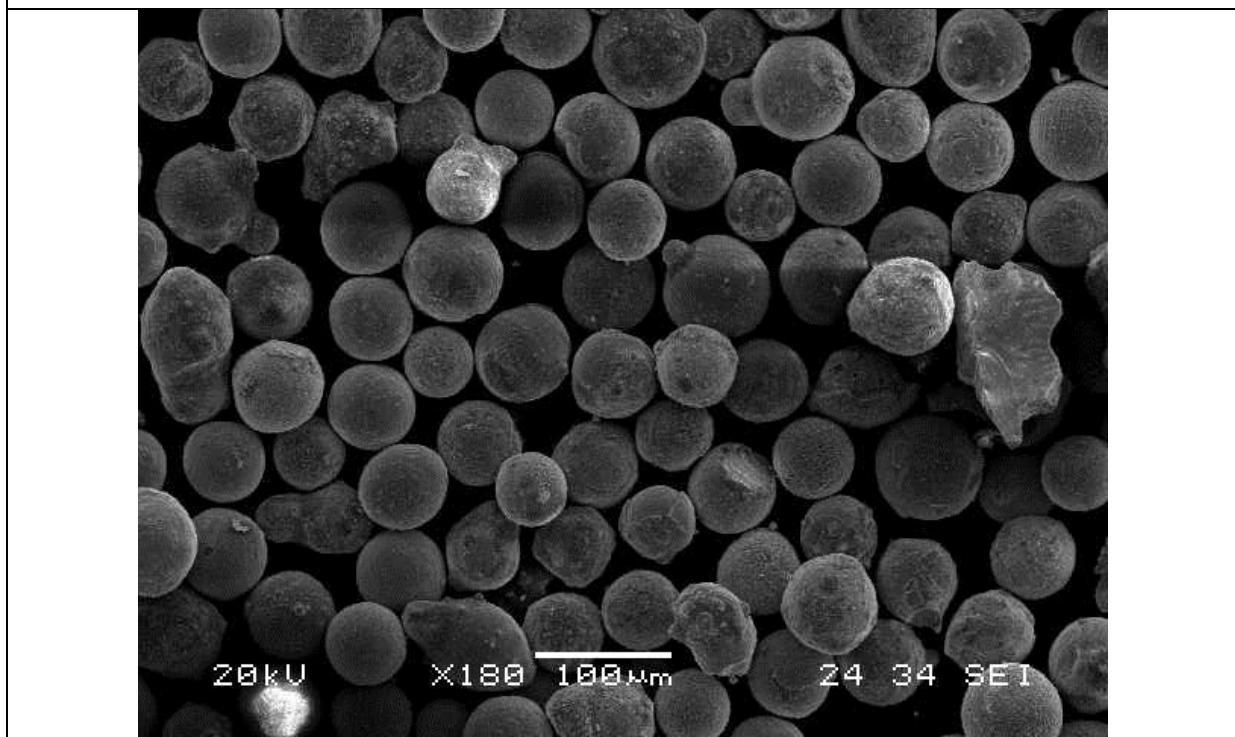
Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X da superfície externa da partícula, Figura 5.14, mostra a presença de uma complexa composição química. O percentual em peso dos elementos detectados na Figura 5.14 é mostrado na Tabela 5.5. A composição química do ponto 1 sugere, de acordo com as frações estequiométricas dos elementos *Ca*, *O* e *C*, a presença de carbonato de cálcio.

Tanto o cálcio quanto os demais elementos, isto é, carbono, alumínio e manganês, mostram que mesmo após o tratamento para remoção da camada de óxidos presente na fração grossa da lama de aciaria, as microesferas permanecem com níveis consideráveis de outros elementos em sua superfície.

Após a análise superficial, as microesferas foram seccionadas com o objetivo de analisar a espessura da camada identificada na superfície e a morfologia interna das microesferas. Os resultados são discutidos a seguir.



(a)



(b)

Figura 5.13 – Micrografias das microsferas resultante do processamento desenvolvido pela Fundação Gorceix mostrando (a) a distribuição homogênea e (b) presença de partículas irregulares em meio as microsferas

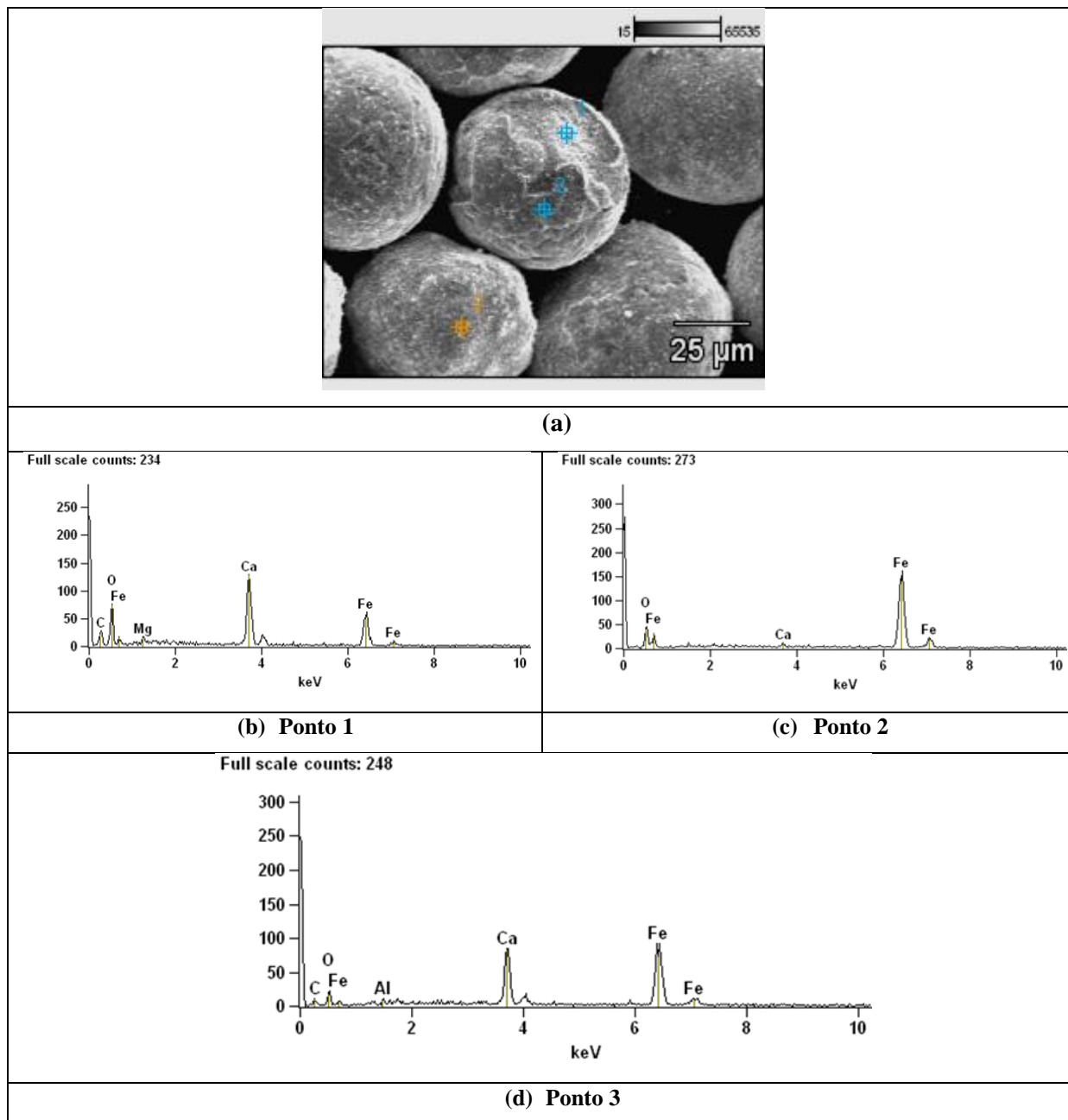


Figura 5.14 – Análise EDS da superfície das microesferas: (a) região analisada; (b) espectro referente ao ponto 1; (c) espectro referente ao ponto 2; (d) espectro referente ao ponto 3

Tabela 5.5 - Composição química (% em peso) dos pontos referentes a análise EDS da Figura 5.14

Pontos	Elementos					
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
1	15,48	51,33	1,50	–	14,56	17,12
2	–	24,32	–	–	0,96	74,73
3	10,04	26,74	–	0,76	16,30	46,16

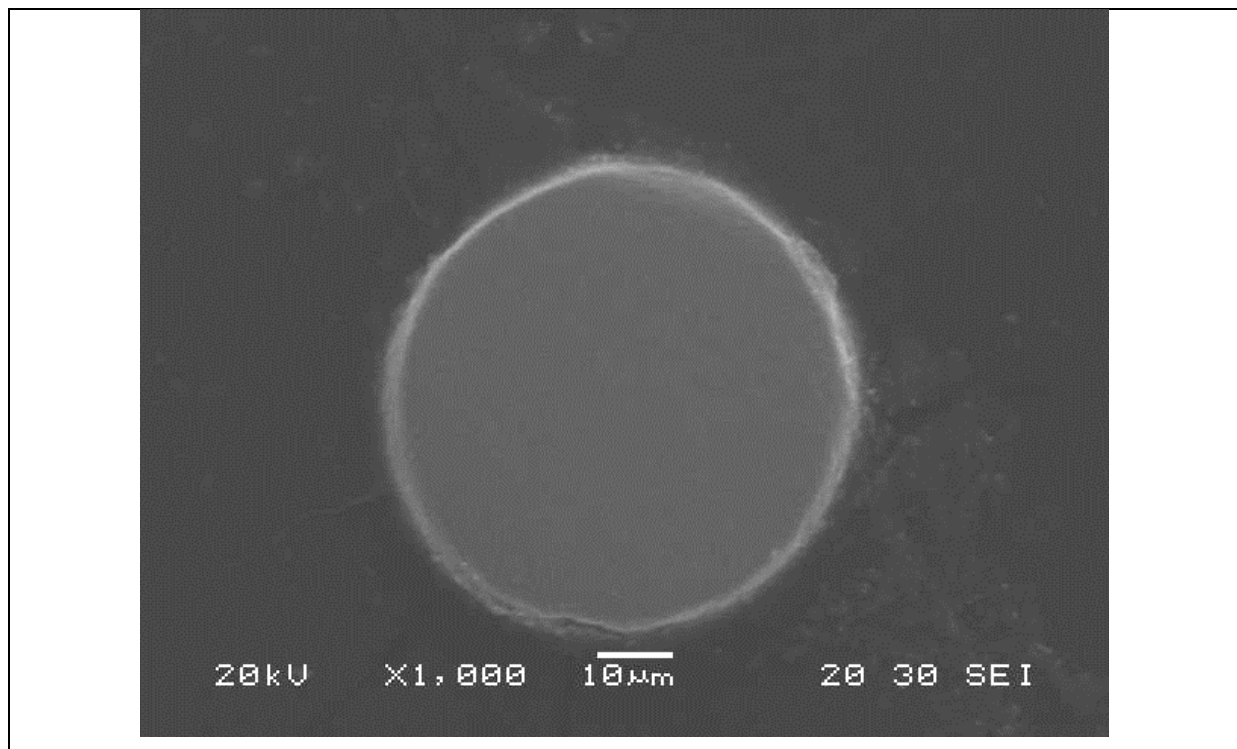
Analisando a secção transversal das microesferas, nota-se tanto partículas com núcleos homogêneos, conforme mostra a Figura 5.15, como partículas de diferentes morfologias onde se identifica a presença de camada de oxidação e poros, de acordo com a Figura 5.16 .

A Figura 5.17 mostra a composição química obtida através da análise EDS em pontos distintos da diferente morfologia apresentada pela Figura 5.16a.

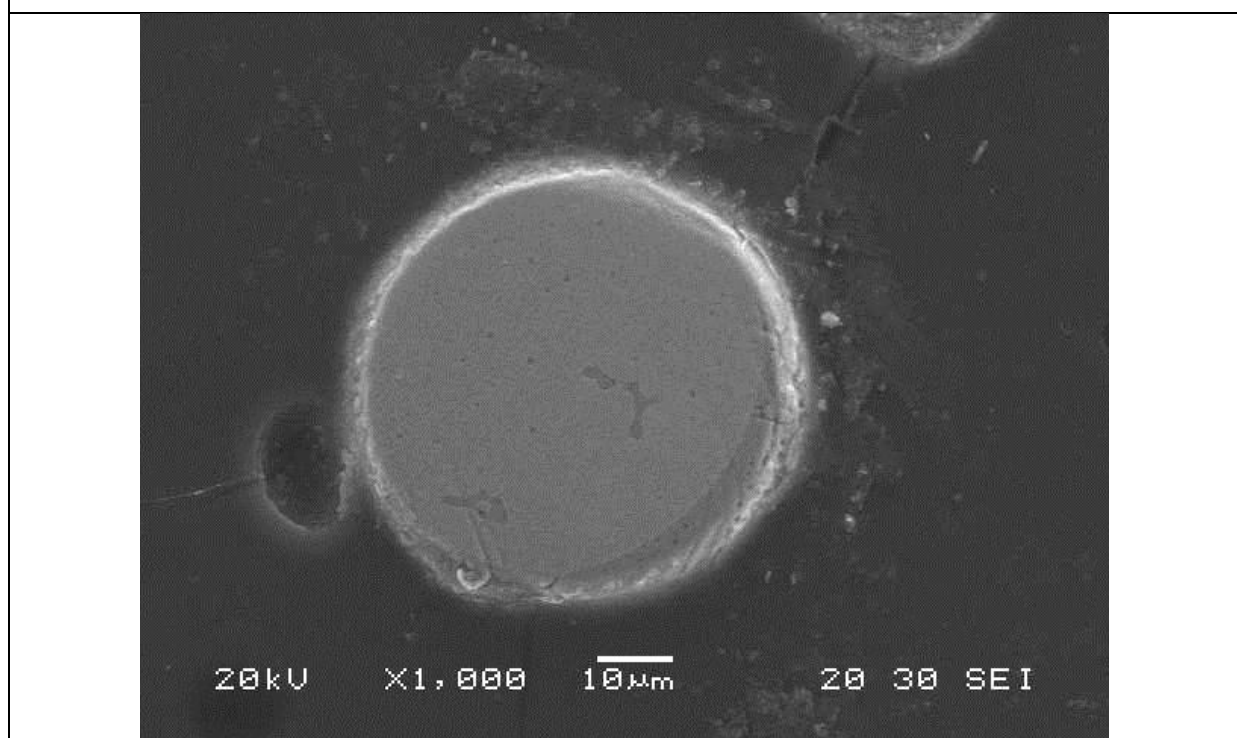
Conforme pode ser observado, o núcleo das microesferas é constituído por ferro no estado metálico e encapsulado tanto por camadas de oxidação (*Fe – O*) quanto por aglomerados de complexa composição química (*Ca – Si – Mn*). Além disso, identifica-se a presença de poros situados no interior do núcleo. Análises EDS no interior destes poros também mostram uma complexa composição (*Fe – Si – Ca – Al*).

A Figura 5.18 mostra outras morfologias com a presença de porosidade interna nas microesferas. Observa-se claramente, que a porosidade está situada tanto no interior do núcleo quanto na interface núcleo camada de óxido. Espectros EDS pontuais no interior destas porosidades são exibidos na mesma figura e mostram uma complexa composição química.

A Figura 5.19 mostra diversas morfologias observadas no interior das microesferas. A presença de uma complexa composição química tanto em camadas espessas quando em poros situados no interior do núcleo esférico representa um obstáculo no processo de purificação do rejeito. Este tipo de morfologia pode, por exemplo, impedir o contato de soluções químicas com a impureza a ser extraída. Além disso, a presença de fases não-magnética no interior destas porosidades contribui para deteriorar as propriedades magnéticas do resíduo.

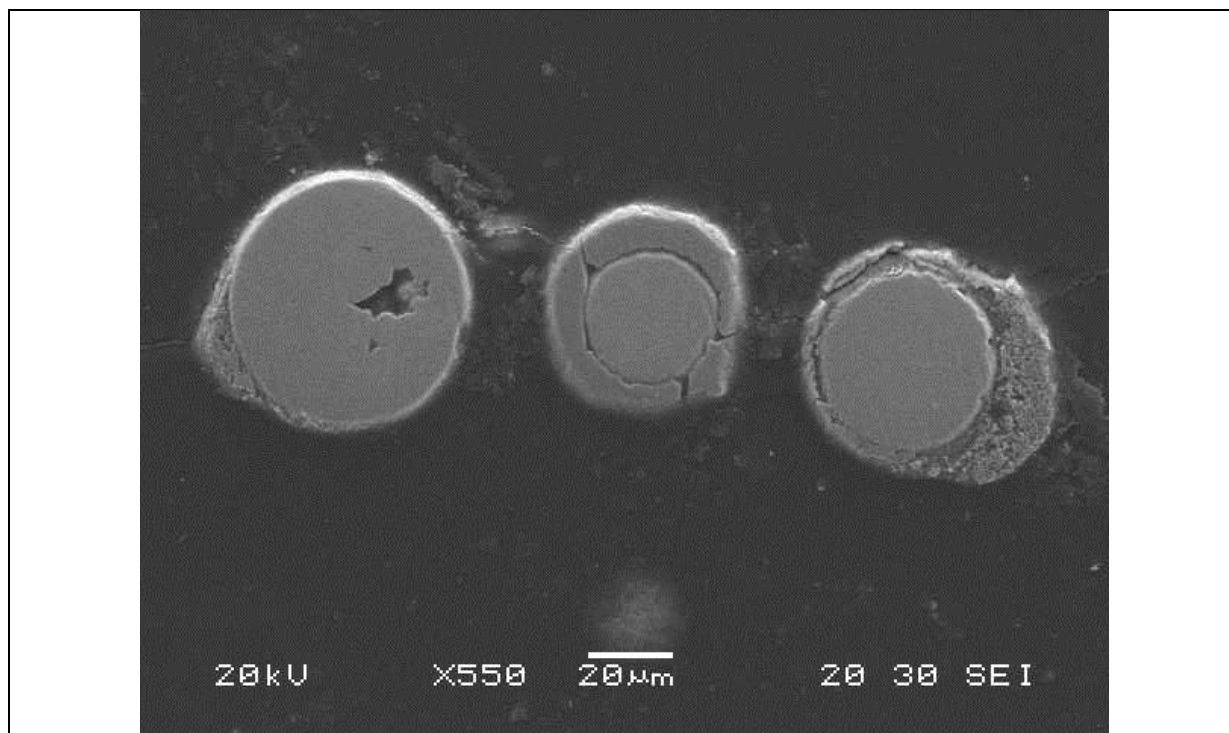


(a)

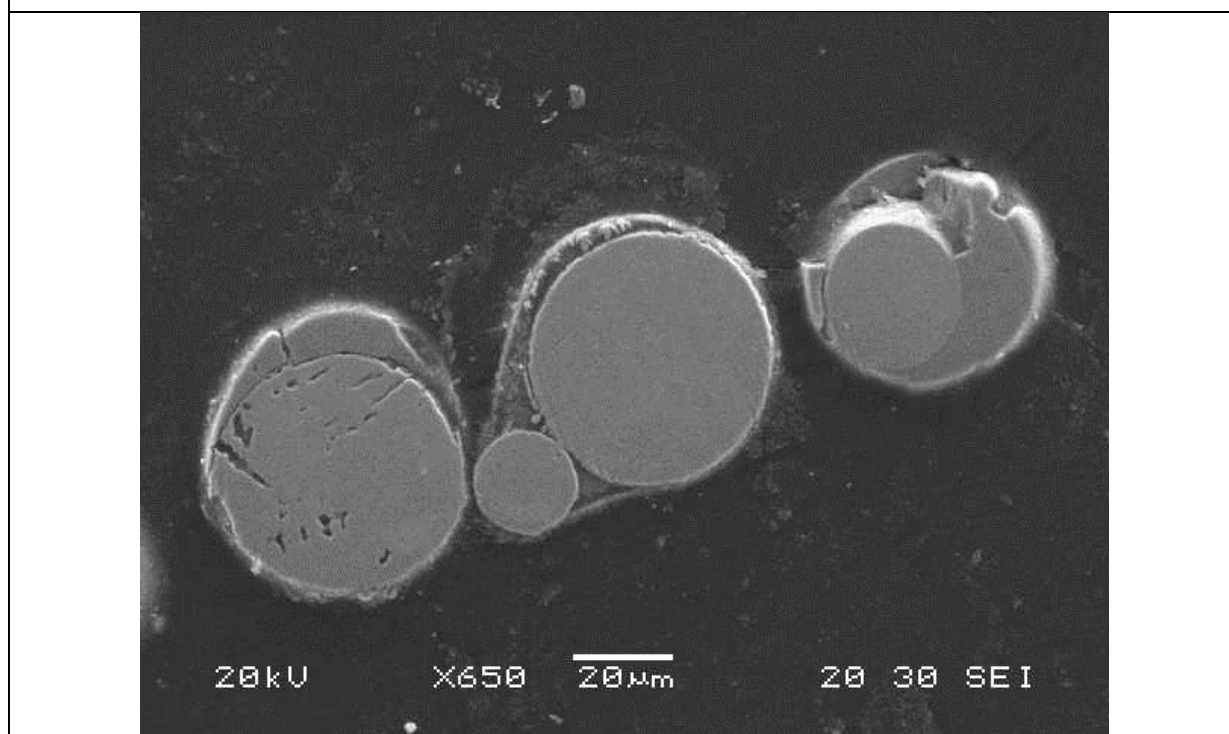


(b)

Figura 5.15 - Secção transversal das microesferas mostrando tanto em (a) quanto em (b) um núcleo homogêneo e isento de defeitos microestruturais



(a)



(b)

Figura 5.16 - Seção transversal das microsferas onde observa-se tanto em (a) quanto em (b) a presença de uma complexa morfologia.

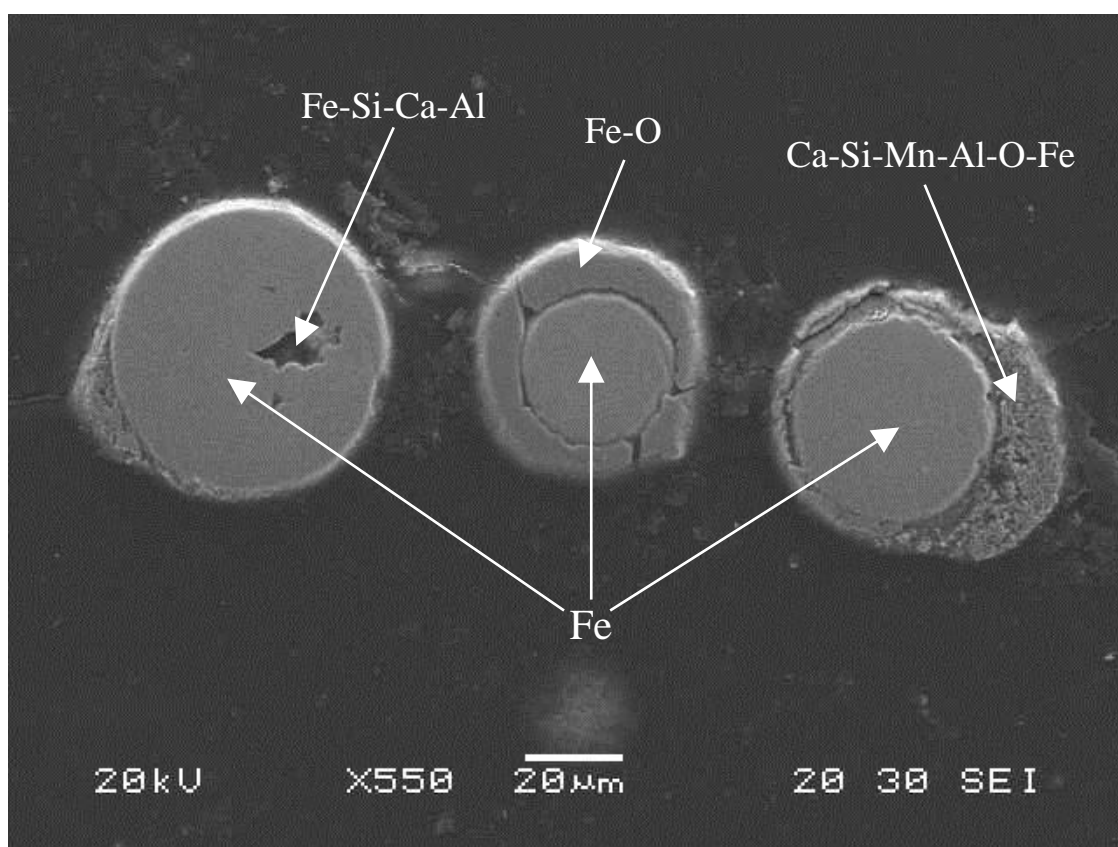


Figura 5.17 - Análise EDS da Figura 5.16a mostrando a composição química das diferentes regiões observadas.

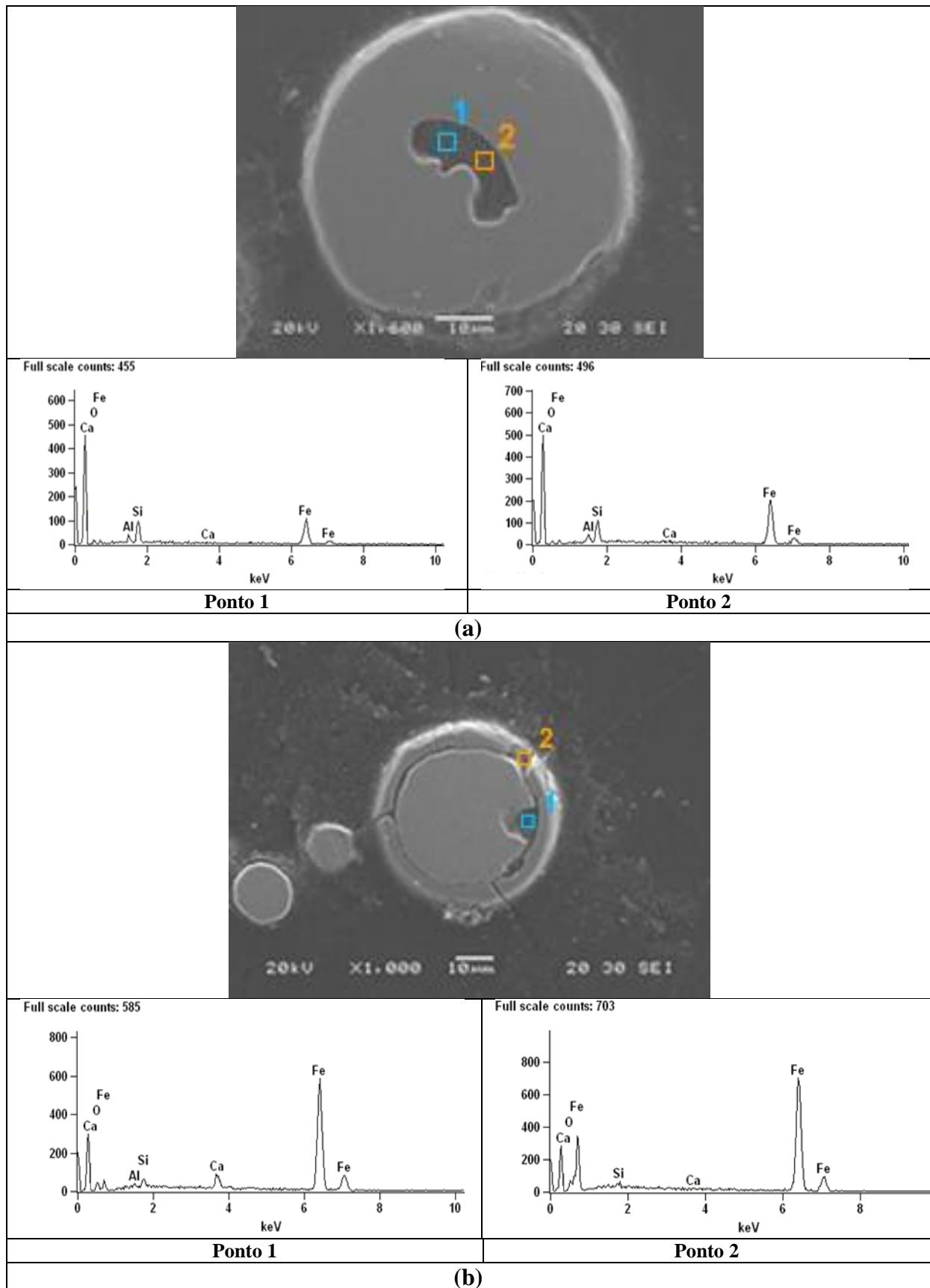


Figura 5.18 – Análise EDS da porosidade observada (a) no interior da microesfera e na (b) interface camada de oxidação-núcleo de ferro

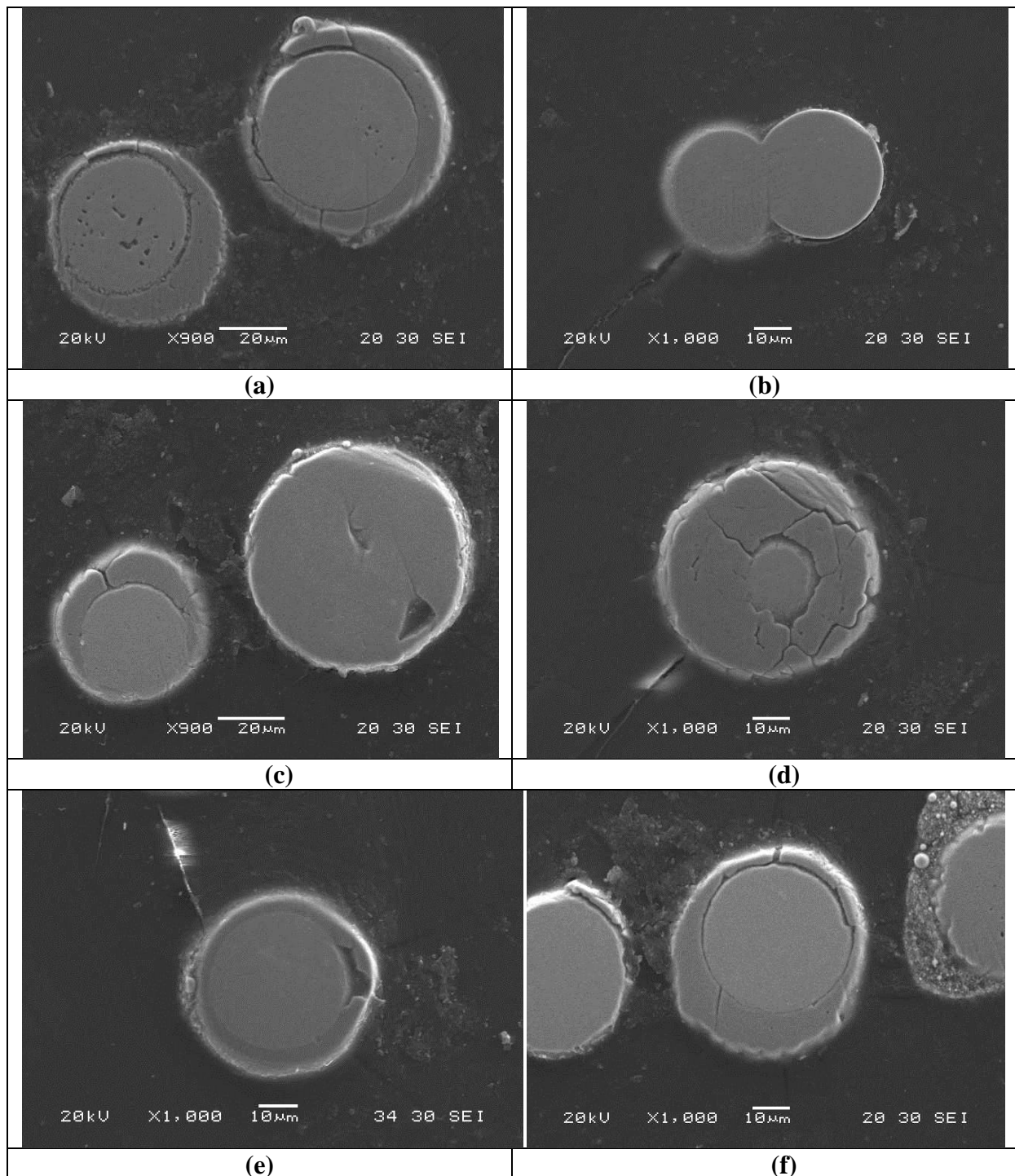


Figura 5.19 - Diferentes morfologias observadas no interior das microsferas: (a) presença de camada de oxidação e defeitos microestruturais; (b) núcleos fundidos; (c) camada de oxidação e defeitos microestruturais; (d) fragilização do núcleo; (e) poro na interface camada de oxidação-núcleo e (f) núcleos encapsulados por camada de oxidação e aglomerado de finas partículas.

Tal como realizado na lama fina de aciaria, as microesferas também foram submetidas a tratamento com solução de *HCl* a 10% em volume para a remoção do cálcio identificado na camada externa da microesfera. O resultado do tratamento pode ser observado pela análise EDS da Figura 5.20. Os espectros dos pontos 1, 2 e 3 realizados na superfície das microesferas mostram ausência do elemento cálcio após o tratamento químico.

A Figura 5.21 mostra as diferentes morfologias detectadas na superfície das microesferas após o tratamento com ácido clorídrico. Observa-se pela Figura 5.21a a presença de fendas que aumentam a área superficial de contato com a atmosfera e podem contribuir para acelerar o processo de oxidação.

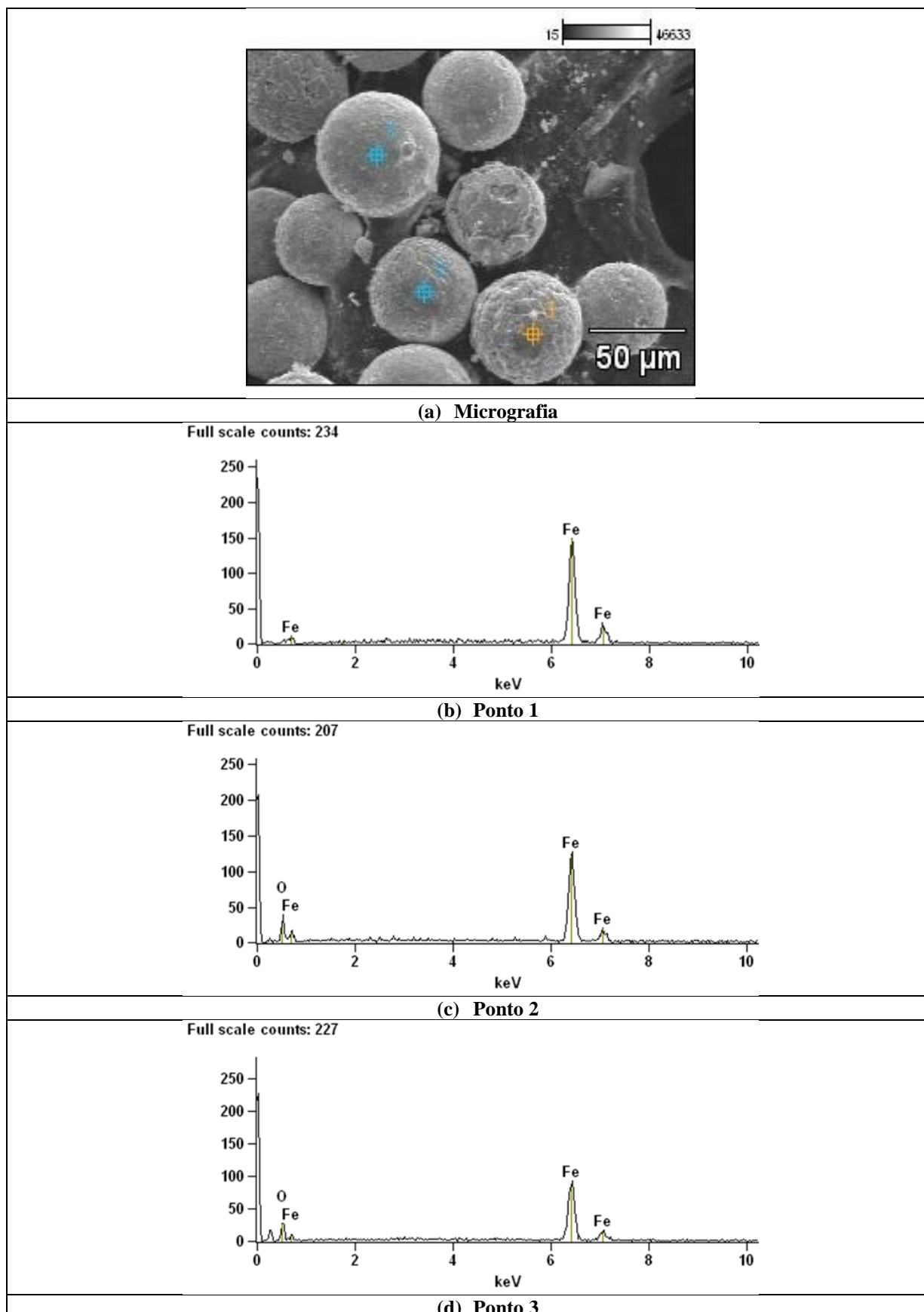
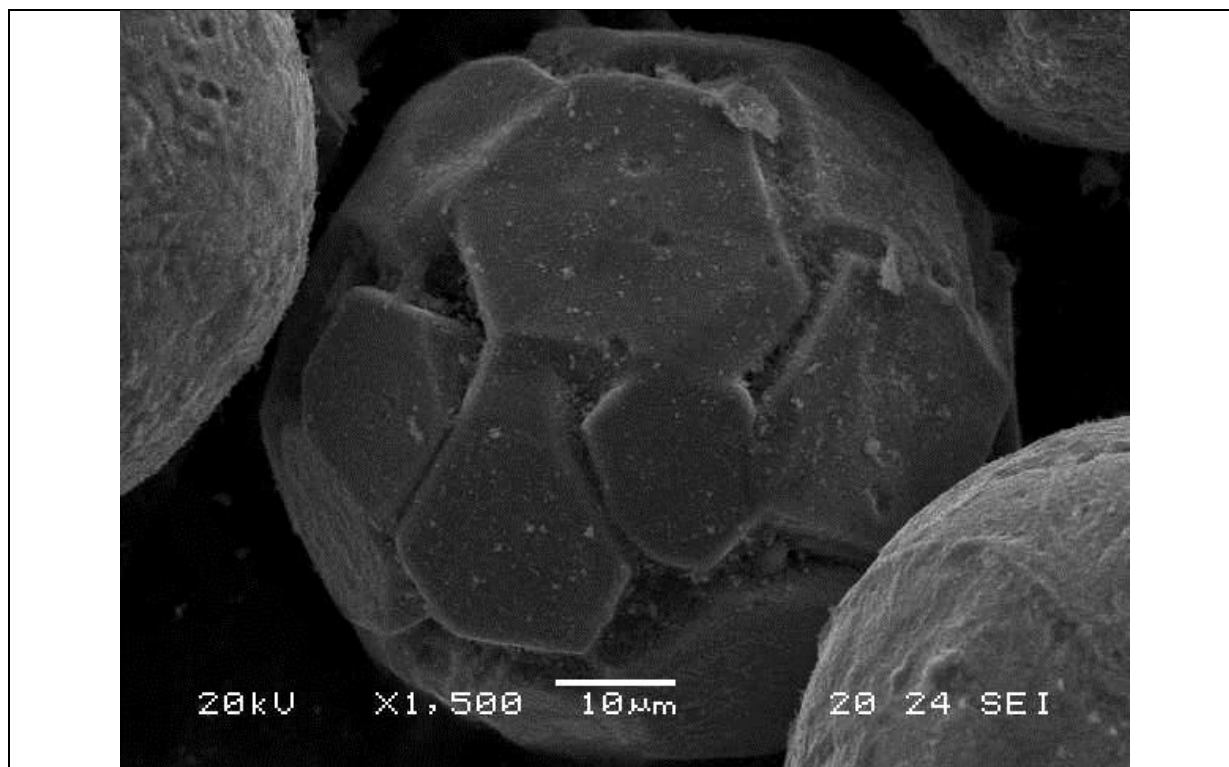
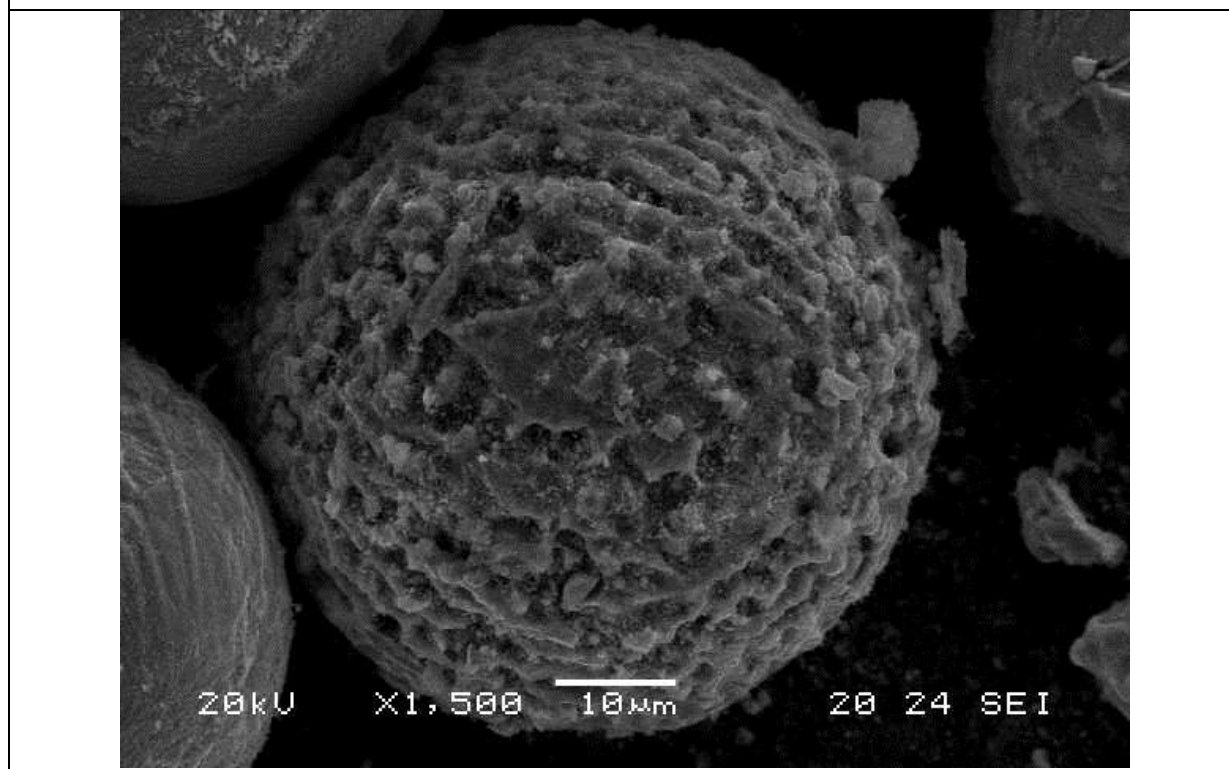


Figura 5.20 – Análise EDS da superfície das microsferas após tratamento com solução de *HCl* (10% volume); (a) região analisada; (b) espectro referente ao ponto 1; (c) espectro referente ao ponto 2; (d) espectro referente ao ponto 3



(a)



(b)

Figura 5.21 – As micrografias (a) e (b) mostram as diferentes morfologias observadas na superfície das microesferas após tratamento com solução de 10% em volume de ácido clorídrico

5.2.2 Caracterização magnética

A Tabela 5.6 mostra a magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) das microesferas e microesferas tratadas com solução de 10% de HCl . As Figura 5.22 e Figura 5.23 mostram os laços de histerese e a região do campo coercivo, respectivamente. O valor da magnetização de saturação pode ser atribuído ao elemento ferro no estado metálico ocupando o núcleo das partículas. A presença de porosidade no interior dos núcleos não afeta a magnetização de saturação que é uma propriedade independente de defeitos microestruturais[45].

A fração não-magnética neste caso pode ser atribuída a camada de oxidação e as fases relativas aos demais elementos (Mn , Ca , Si e Al) presentes no aglomerado de finas partículas.

O aumento de 20% no valor de M_S após o ataque com solução de HCl pode ser explicado, tal como na lama fina, pela remoção da fase não-magnética carbonato de cálcio, presente na superfície externa da microesfera (Figura 5.14). A remoção do $CaCO_3$ que é uma fase diamagnética aumenta a fração relativa da fase magnética, neste caso, ferro no estado metálico.

Em termos estruturais, foi observado a formação de porosidade no interior do núcleo de ferro. A presença de descontinuidades em meio a uma fase magnética como o ferro no estado metálico, representa uma contribuição adicional a energia magnetostática. Para reduzir a energia magnetostática relativa a porosidade ocorre, em torno do poro, a formação de estruturas formando domínios fechado. A questão é que este tipo de formação atua como obstáculo ao movimento da parede de domínio dificultando o processo de magnetização e contribuindo para o aumento do campo coercivo.[28]

O tratamento com solução de ácido clorídrico contribuiu para a redução do campo coercivo em apenas 2%. Neste caso, conforme pode ser observado, a remoção do carbonato de cálcio não promoveu uma redução considerável do campo coercivo tal como observado na lama fina. De fato, ao contrário da que ocorreu na lama, o carbonato de cálcio foi detectado na camada superficial das microesferas e não distribuído ao longo do núcleo de ferro.

Tabela 5.6 - Propriedades magnéticas das microesferas e microesferas tratada

Material	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
Microesferas	138,71	1,29	36,53
Microesferas Tratadas	165,82	1,80	35,81

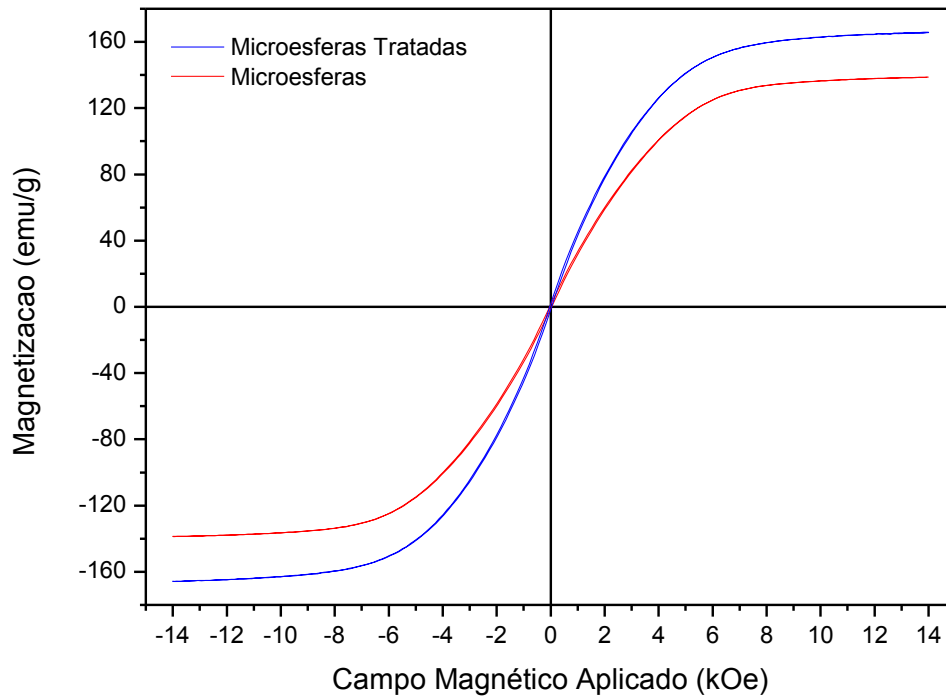


Figura 5.22 - Curva de histerese das microesferas e microesferas tratada com solução de *HCl* determinadas a temperatura ambiente

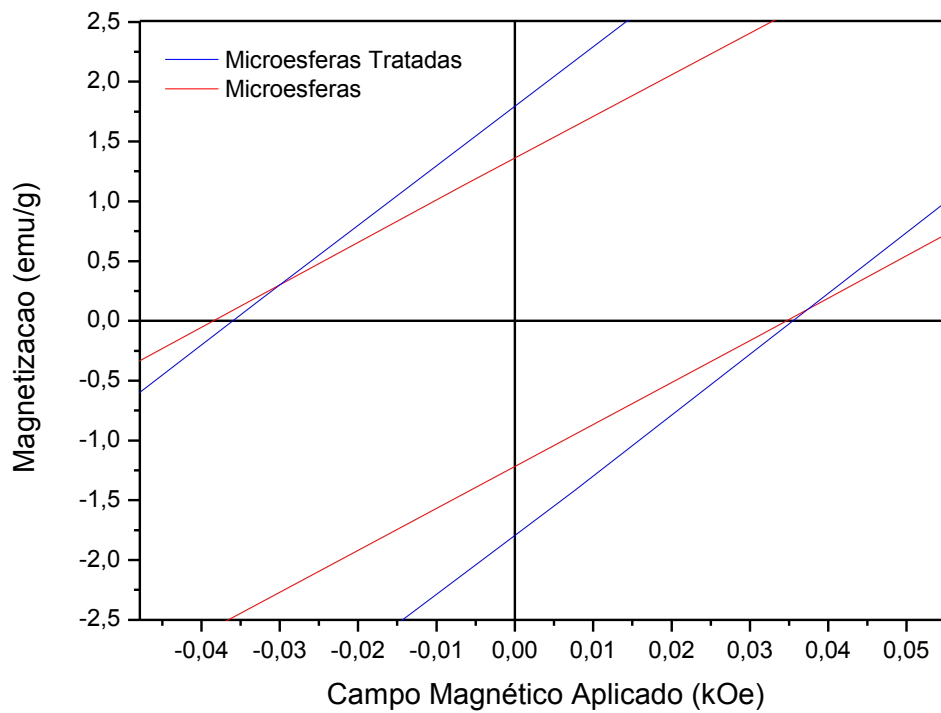


Figura 5.23 - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) das microesferas e microesferas tratadas relativa a curva de histerese da Figura 5.22.

5.3 Estudo comparativo das propriedades magnéticas dos pós de lama, lama tratada, microesferas e microesferas tratadas

O gráfico da Figura 5.24 mostra, comparativamente, os valores da magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) dos resíduos lama, lama tratada, microesferas e microesferas tratadas. As curvas de histerese dos resíduos são mostradas no gráfico da Figura 5.25. Comparando os valores da lama fina e microesferas, observa-se, uma grande diferença nos valores de magnetização de saturação, campo coercivo e magnetização remanente.

De fato, embora as microesferas apresentem diversos elementos, tal como detectado por EDS, o teor de ferro no estado metálico, presente, sobretudo no núcleo da esfera é responsável pelo elevado valor de magnetização de saturação em relação ao detectado na lama fina que apresenta, além do ferro no estado metálico, uma complexa composição química com presença de fases de diversas naturezas magnética conforme discutido no item 5.1.1

O gráfico da Figura 5.24 mostra que tanto na lama quanto nas microesferas o tratamento com solução de 10% de HCl conduz a valores superiores de magnetização de saturação, o que pode ser explicado pela remoção da fase não-magnética $CaCO_3$.

Este comportamento torna-se mais evidente na lama fina devido à presença do carbonato de cálcio em maiores concentrações. Embora o valor da M_S aumente significativamente com a remoção do $CaCO_3$, a lama fina, mesmo após o tratamento, exibe um valor de M_S muito inferior ao apresentado pelas microesferas. Isto mostra a forte influência das demais fases não-magnéticas como a wustita identificado por DRX e demais fases relacionadas aos elementos minoritários.

A redução do campo coercivo com a remoção do carbonato de cálcio foi superior na lama e quase insignificante (2%) nas microesferas. Conforme discutimos anteriormente, o campo coercivo é dependente de uma série de propriedades microestruturais entre elas a presença de fases secundárias, porosidade e tensões residuais. O estudo da morfologia das microesferas mostrou a presença de porosidade.

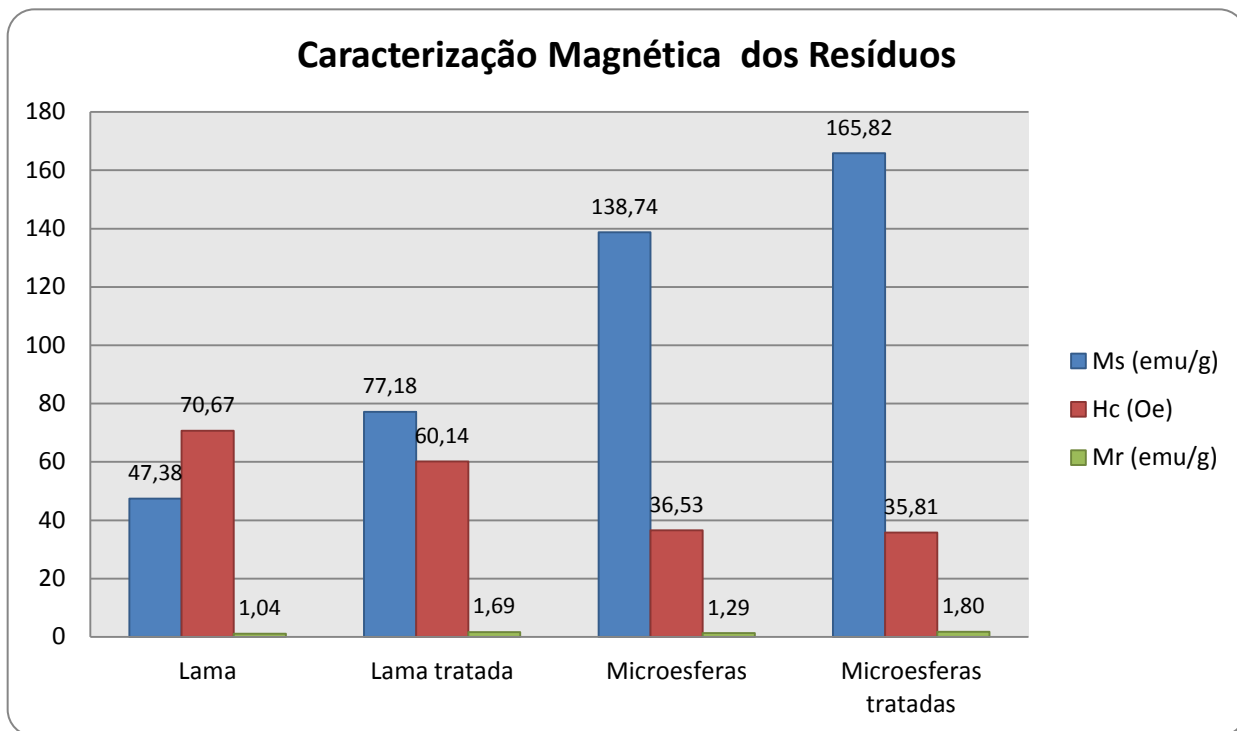


Figura 5.24 - Magnetização de saturação (M_s), campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_r), determinadas a temperatura ambiente dos pós de resíduos antes e após o tratamento com solução de 10% em volume de HCl

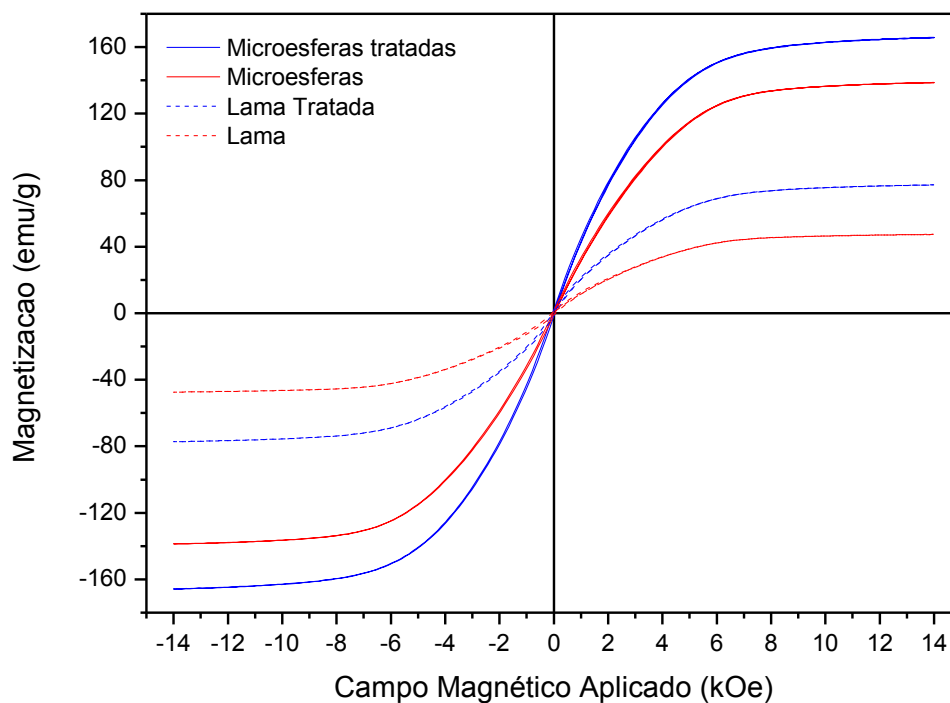


Figura 5.25 – Curva de histerese dos resíduos; lama, lama tratada, microesferas e microesferas tratadas a temperatura ambiente

5.4 Influência da adição de 20% de ferrita de manganês-zinco, $(Zn_4Mn_4)Fe_{16}O_{32}$ nas propriedades magnéticas das microesferas.

Materiais com altos teores de ferro, tal como os detectados nas microesferas neste trabalho, são conhecidos pela alta magnetização de saturação e alta permeabilidade. No entanto, em função da baixa resistividade do ferro, as suas excelentes propriedades magnéticas ficam comprometidas em aplicações a altas frequências do campo magnético alternado ($> 10\text{ kHz}$), como em transformadores de tensão[33,47]. O campo magnético alternado promove a indução de correntes no material denominadas correntes parasitas ou correntes de Foucault. Estas correntes promovem a magnetização incompleta do material e conduzem a altas perdas de energia.

As ferritas apresentam uma característica oposta ao ferro, isto é, possuem excelentes propriedades magnéticas mesmo em frequências da ordem de megahertz (MHz), mas tem suas aplicações tecnológicas limitadas em função da baixa magnetização de saturação quando comparado ao ferro.[48]

Portanto, a produção de compósitos ferro-ferrita surge como uma excelente possibilidade para aumentar a frequência de operação dos materiais ferromagnéticos. Esta possibilidade, embora considerada a mais de um século, tem se tornado viável apenas nos últimos anos em função dos recentes avanços nas tecnologias de processamento e caracterização dos materiais.

Neste item o objetivo foi realizar uma avaliação do comportamento magnético do compósito ferro-ferrita empregando a mistura microesferas com 20% em peso de ferrita ($ZnMn$). De acordo com a literatura, o percentual de 20% de material ferrimagnético disperso em matriz ferromagnético tem apresentado excelentes resultados quando submetido a altas frequências[38].

A micrografia da Figura 5.26 mostra a mistura microesferas-ferrita ($ZnMn$). As curvas de histerese e os valores de M_S , M_R e H_C da ferrita de manganês, microesferas e mistura microesfera-ferrita são exibidas pelos gráficos das Figura 5.27 e Figura 5.28 e pela Tabela 5.7.

Conforme pode ser observado pela Tabela 5.7 e pelos gráficos, a curva de histerese do compósito exibiu propriedades magnéticas intermediárias às observadas na microesferas e ferrita.

Este comportamento é atribuído a natureza ferrimagnética do espinélio ($MnZnFe_2O_4$). Conforme discutido no item 3.2.2(e) da revisão bibliográfica, a ferrita possui a estrutura do espinélio invertido. Nesta estrutura, oito dos 64 sítios tetraédricos são ocupados, sendo 4 sítios ocupados pelo *Zn* e 4 sítios ocupados pelo *Fe*. Em relação aos sítios octaédricos, 16 dos 32 sítios estão ocupados, sendo 4 pelo *Mn* e 12 pelo *Fe*.

De acordo com o observado na Tabela 5.7, a mistura microesfera-ferrita(*MnZn*) apresentou uma redução da magnetização de saturação de 15,30% e do campo coercivo (H_C) de 6,62% em relação ao observado nas microesferas. De fato, as ferritas são caracterizadas pela alta permeabilidade e baixo campo coercivo.

Embora apresente como uma excelente possibilidade para aplicações tecnológicas, este tipo de composto tem sido limitado a pequenos dispositivos em função da dificuldade em produzir núcleos maiores com altas densidades através da rota da metalurgia do pó. No próximo item é realizado um estudo da influência da compactação e tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas da mistura ferro-ferrita.

Tabela 5.7 - Propriedades magnéticas da ferrita, microesferas e da mistura microesferas-ferrita

Material	M_s (<i>emu/g</i>)	M_r (<i>emu/g</i>)	H_c (<i>Oe</i>)
Microesferas	138,71	1,29	36,53
Mistura microesfera-ferrita MnZn	117,49	1,49	34,11
Ferrita de manganês-zinco	34,10	1,09	19,84

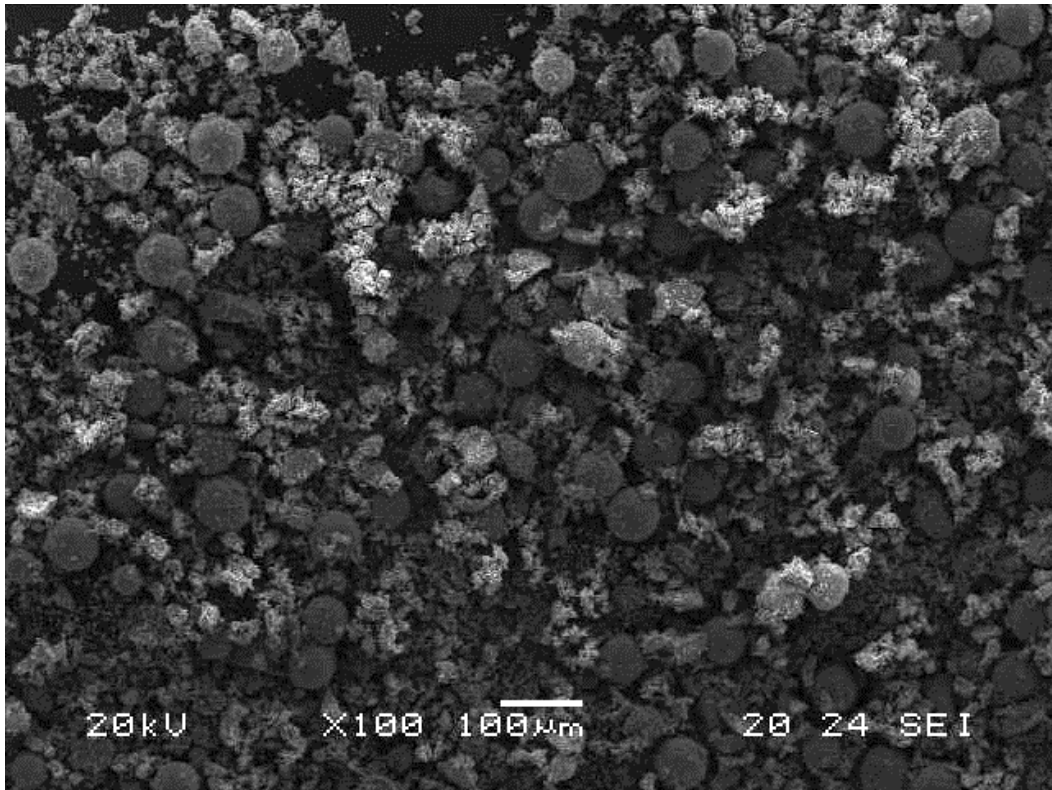


Figura 5.26 – Micrografia MEV mostrando o composto microesferas-ferrita(MnZn)

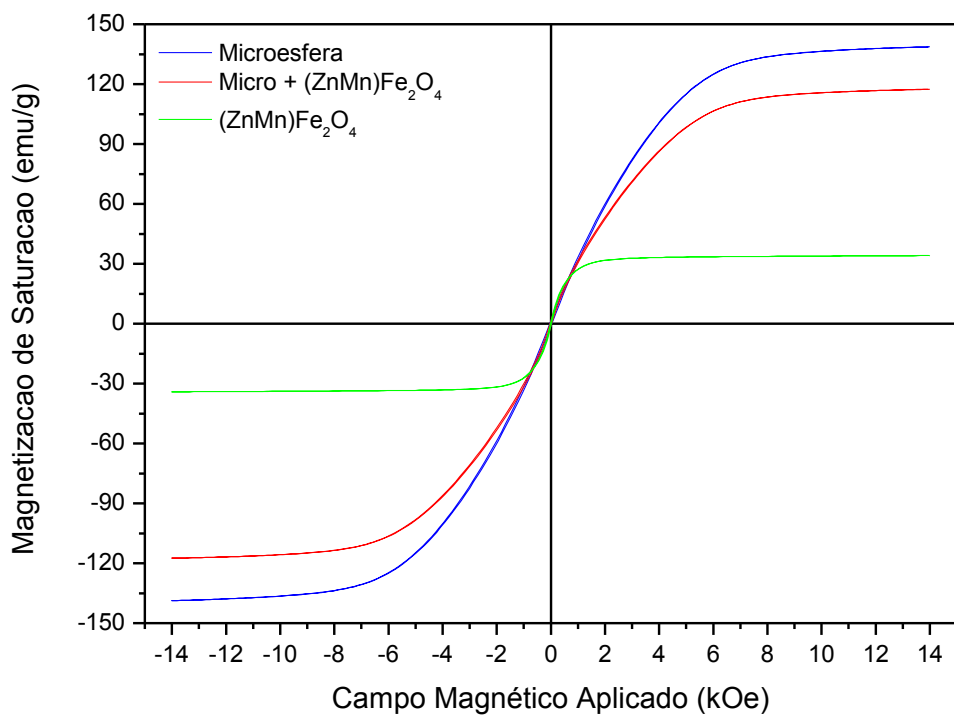


Figura 5.27 - Laço de histerese dos resíduos microesferas, ferrita ($Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$) e compósito microesfera-ferrita

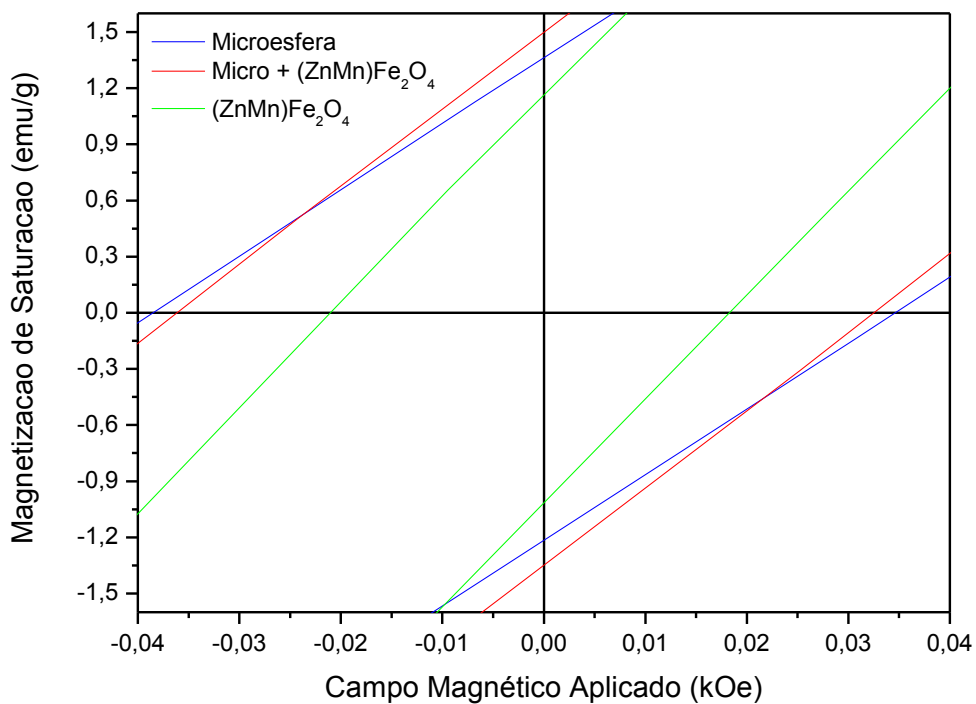


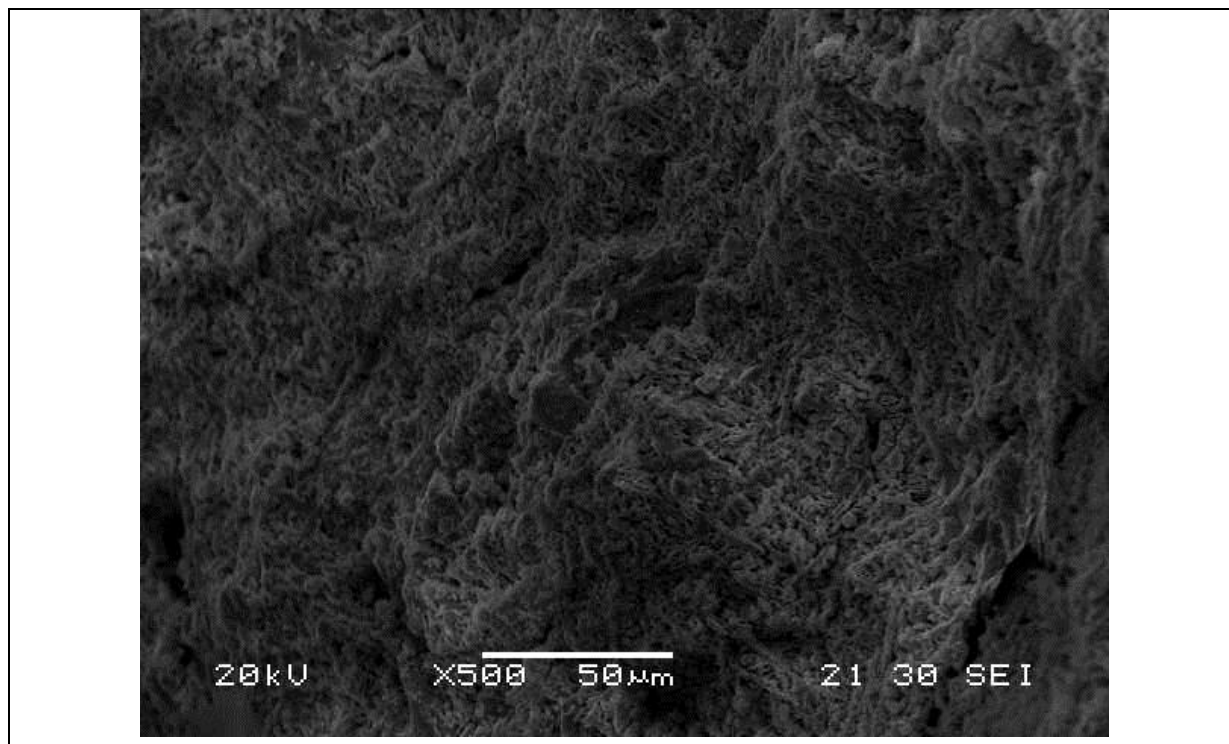
Figura 5.28 – Região do campo coercivo e remanescente dos resíduos lama fina, microesferas, ferrita ferrita ($Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$) e compósito microesfera-ferrita

5.5 Influência da compactação e tratamento térmico em ar nas propriedades magnéticas dos rejeitos e do compósito microesfera-ferrita

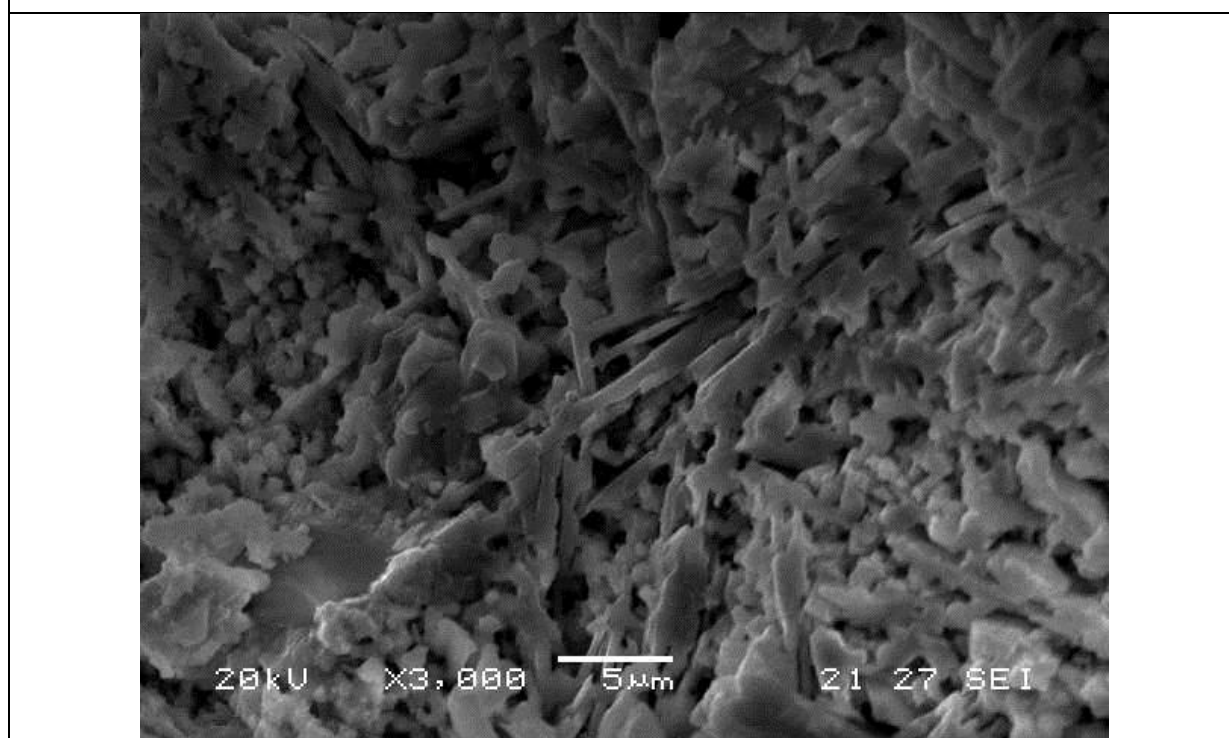
5.5.1 Caracterização microestrutural e microanálise química

Neste capítulo é realizada uma avaliação da influência da compactação a 250 MPa e tratamento térmico a 900°C por uma hora em ar sobre as propriedades magnéticas do rejeito. O objetivo é realizar uma primeira avaliação e apontar as eventuais dificuldades para a produção de compactos empregando este rejeito, contribuindo, assim, para o planejamento de futuros experimentos.

A Figura 5.29 mostra a micrografia da superfície de fratura para o compacto de lama fina de aciaria. A micrografia da Figura 5.29b revela uma complexa microestrutura com a presença de porosidade e partículas de formato acicular. Conforme discutido no item 5.1.4, a lama fina é composta de aglomerado de partículas finas com a presença de núcleos esféricos grosseiros. Neste caso, não foi observado a presença de núcleos esférico na superfície de fratura do compacto.

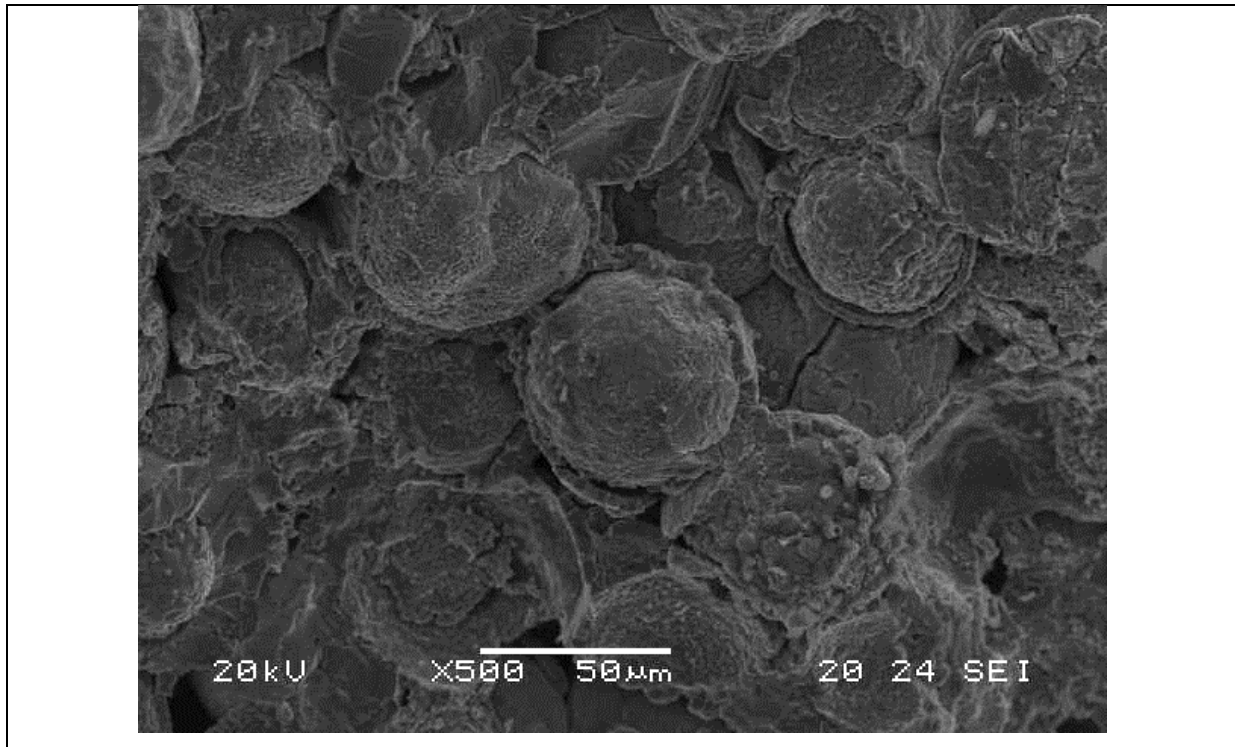


(a)

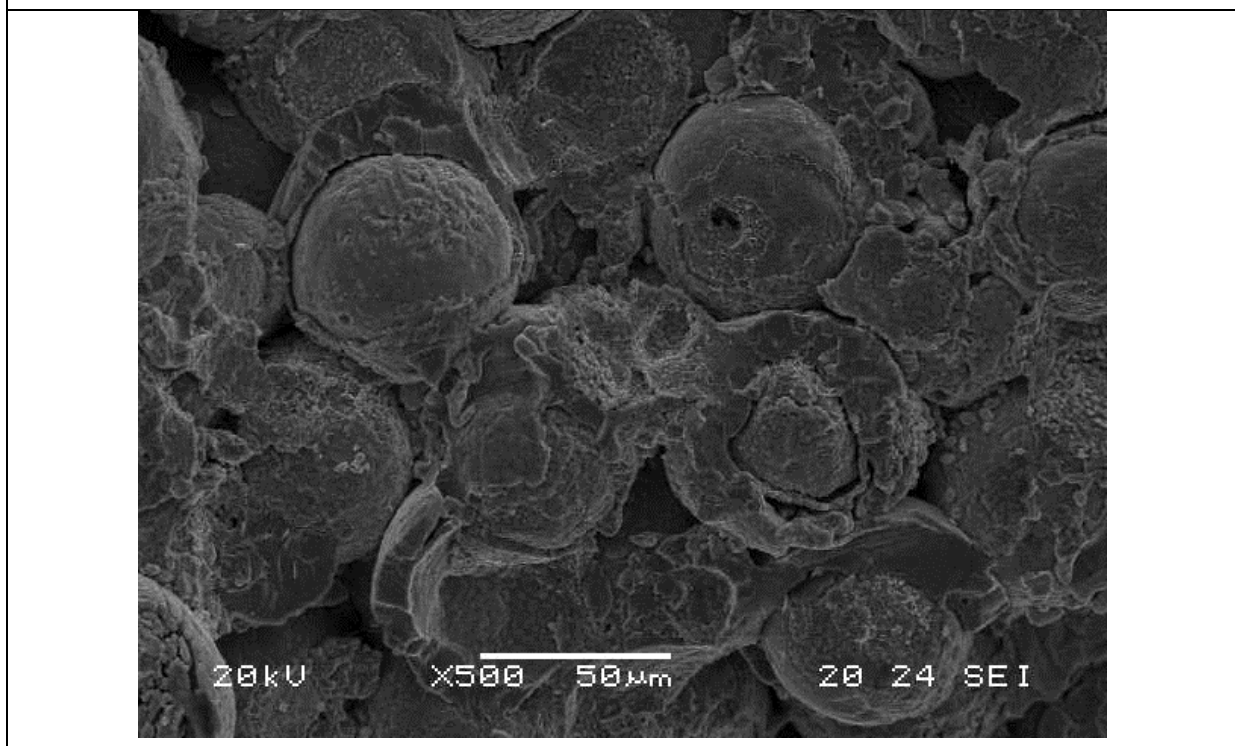


(b)

Figura 5.29 – Micrografia MEV da (a) superfície de fratura do compacto lama fina compactada a 250 MPa e tratada termicamente a 900 °C por 1 hora em ar e (b) ampliação da micrografia (a) mostrando a presença de estrutura acicular

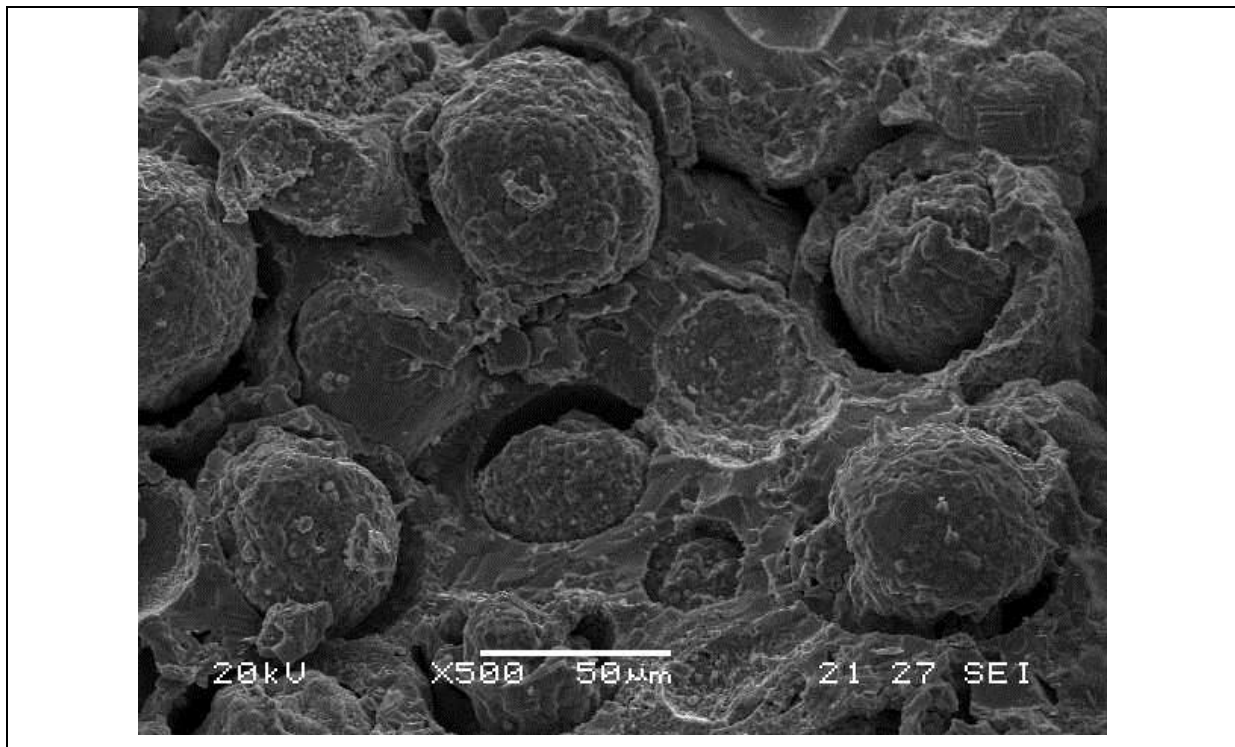


(a)



(b)

Figura 5.30 - Micrografia MEV mostrando duas diferentes regiões, (a) e (b) da superfície de fratura da microsferas compactadas a 250 MPa e tratadas termicamente por 1 hora em ar



(a)



(b)

Figura 5.31 – Micrografia mostrando (a) superfície de fratura do composto microesfera-ferrita (b) ampliação mostrando a microesfera encapsulada pela camada de ferrita

5.5.2 Caracterização magnética

Os gráficos das Figura 5.32 e Figura 5.33 mostram, comparativamente, os valores de magnetização de saturação (M_S) e campo coercivo (H_C) dos pós e dos compactos prensados a 250 MPa e tratados termicamente a 900 °C por 1 hora em ar. As curvas de histerese e a região do campo coercivo dos compactado são mostrados pelas Figura 5.34 e Figura 5.35, respectivamente.

Podemos observar, pelos gráficos das Figura 5.32 e 5.37, que após a compactação a 250 MPa e tratamento térmico a 900°C em ar por 1 hora, os resíduos apresentam comportamento magnético extremamente distinto em relação aos observados nos pós. Nota-se, para todos os resíduos, tratados ou não, uma queda brusca na magnetização de saturação e um acentuado aumento no campo coercivo.

Conforme discutimos anteriormente, a magnetização de saturação é uma grandeza que depende apenas da fase presente[45], logo, a brusca queda observada nos compactos indica intensa transformação de fase durante o tratamento térmico a 900°C.

A caracterização química e microestrutural realizada neste trabalho mostrou que os resíduos, sobretudo as microesferas, apresentam altos níveis de ferro no estado metálico. De acordo com a literatura[19], entre o intervalo de 700°C a 1200°C em ar, o ferro metálico obedece a uma cinética parabólica de oxidação.

A oxidação do ferro neste intervalo é caracterizada pela formação de uma camada externa extremamente fina de hematita, uma camada intermediária fina de magnetita e uma camada interna espessa de wustita. A razão entre a espessura das camadas de hematita:magnetita:wustita formadas nesta faixa de temperatura é de 1:4:95[19]. A camada de wustita, portanto, cresce de forma intensa em relação às outras camadas em razão do alto coeficiente de difusão do ferro na wustita.

A formação de wustita em larga escala contribui fortemente para a queda da magnetização de saturação do compacto uma vez que a wustita é uma fase paramagnética a temperatura ambiente[30]. Além da formação da wustita em larga escala, outras transformações em menor escala, relacionadas aos elementos minoritários, também são prováveis. A queda da magnetização de saturação é indesejável e deve ser evitada. Uma alternativa neste caso é a utilização de atmosfera inerte durante o tratamento térmico para inibir a oxidação.

O campo coercivo, por outro lado, aumenta acentuadamente com a compactação e o tratamento térmico. Este comportamento é ainda mais evidente nos compactos de microesferas e no compósito microesfera-ferrita.

O campo coercivo, conforme discutido no Capítulo 3 é um parâmetro que mede a dificuldade enfrentada pelo movimento das paredes de domínio durante a dinâmica de magnetização. Em relação aos compactos produzidos neste trabalho, as paredes de domínio podem ter seu movimento afetado, sobretudo, devido a três fortes contribuições; (i) porosidade, (ii) presença de fases de natureza não-magnética em meio a fases magnéticas e (iii) tensões residuais geradas durante o processo de compactação.

Conforme discutimos anteriormente, a porosidade possui um papel importante na dinâmica de magnetização uma vez que poros atuam como obstáculo ao movimento da parede de domínio. Uma alternativa para resolver o problema da porosidade é aumentar a pressão de compactação. O aumento da pressão de compactação, no entanto, implica na geração de tensões residuais que, assim como a porosidade, atuam fortemente como obstáculo ao movimento da parede de domínio. A geração de tensões residuais em função do aumento da pressão é ainda mais crítica neste tipo de rejeito devido à presença – tal como identificado na caracterização microestrutural – de núcleos esféricos maciços que possuem difícil acomodação.

O aumento do campo coercivo é desejável para materiais magnéticos duros e indesejável para materiais magnéticos macios. De acordo com D. C. Jiles, materiais na faixa de $0,002 Oe - 5 Oe$ são considerados materiais magnéticos macios e na faixa de $125 Oe - 12 kOe$ são denominados materiais magnéticos duros. Os valores de campo coercivo apresentado pelos compactos fabricados neste trabalho estão em uma faixa intermediária entre magnetos duros e magnetos macios segundo a classificação de D. C. Jiles.[45]

Os resultados mostram claramente que, para a produção – através da rota de compactação seguido de tratamento térmico – de materiais magnéticos macios empregando esses resíduos é necessário, além de uma alta pressão de compactação, tratamento térmico em atmosfera inerte para inibir a oxidação e/ou eventuais mudanças estruturais.

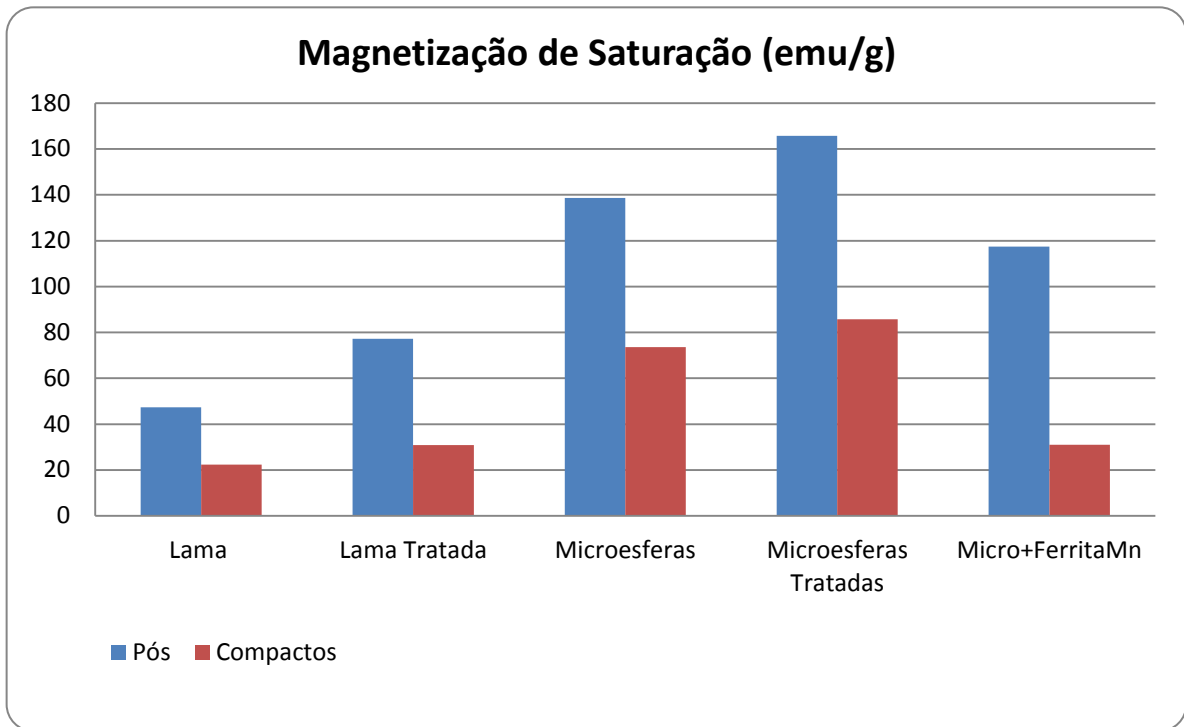


Figura 5.32 - Influência da compactação a 250 MPa e tratamento térmico a 900°C por 1 hora em ar na magnetização de saturação (M_s) do rejeito

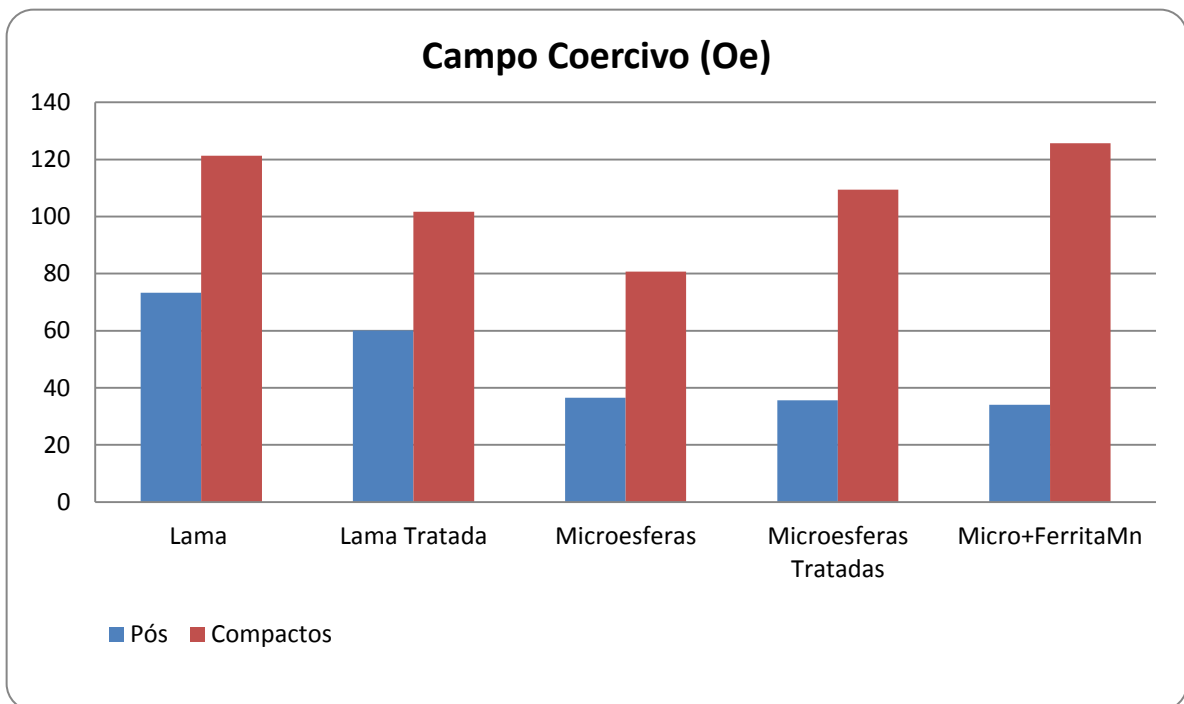


Figura 5.33 - Influência da compactação a 250 MPa e tratamento térmico a 900°C por 1 hora em ar no campo coercivo (H_c) dos resíduos

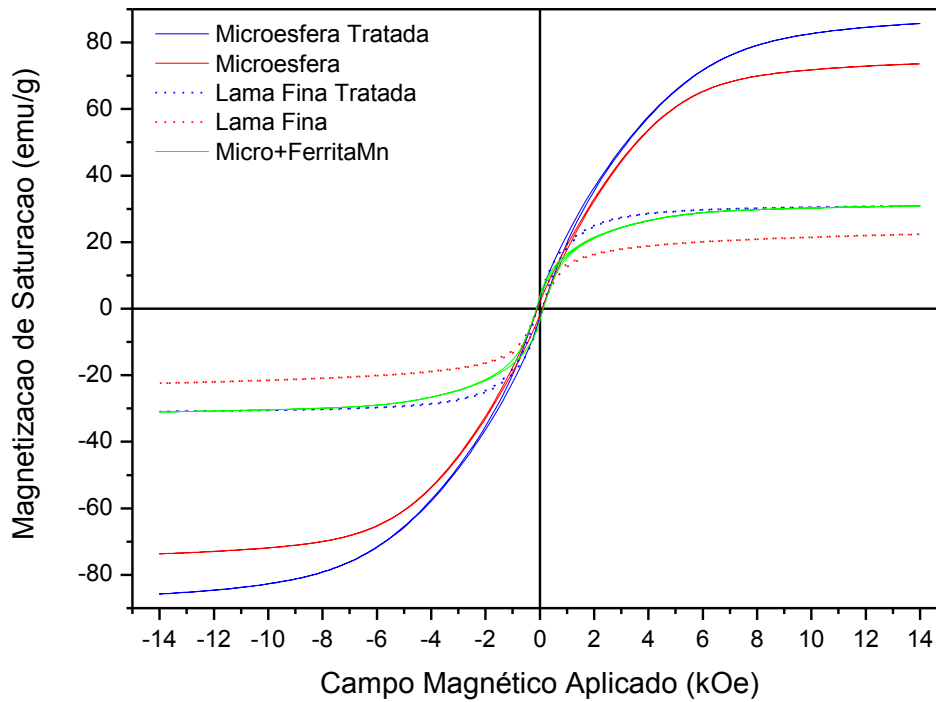


Figura 5.34 - Curva de histerese (temperatura ambiente) das amostras de lama fina, lama fina tratada, microesferas, microesferas tratadas e compósito microesfera-ferrita, compactadas a 250 MPa e tratadas termicamente a 900°C por 1 hora em ar

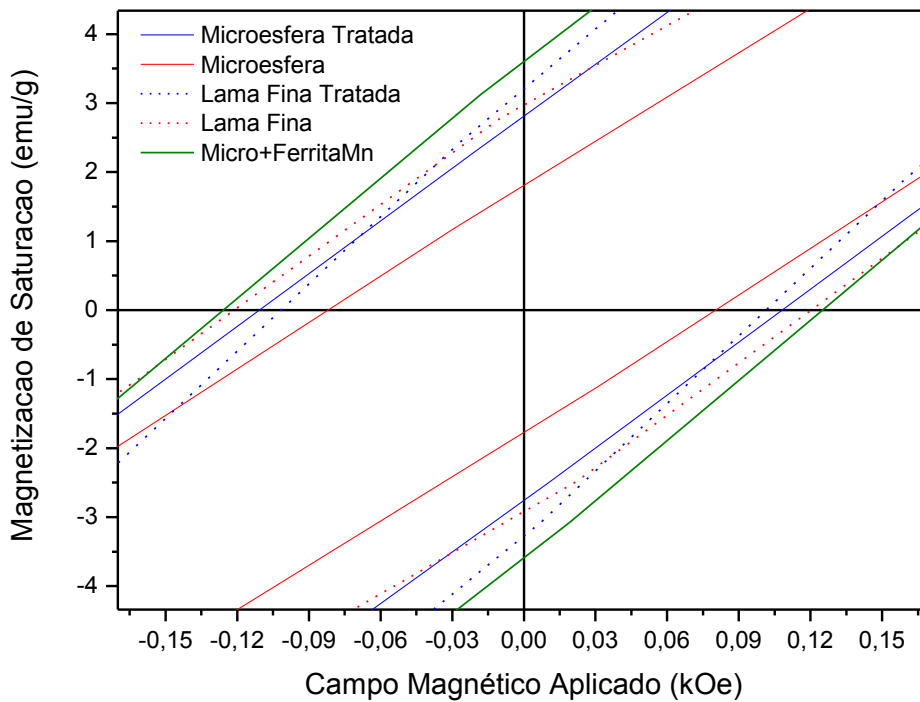


Figura 5.35 - Campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_r) para curva de histerese da Figura 5.34

5.6 Estudo comparativo entre as propriedades magnéticas dos resíduos tratados com HCl, ferro de alta pureza (99,98%) e a matéria prima comercial Somaloy® 700 1P

De acordo com o apresentado neste capítulo, os resíduos tratados com solução de ácido clorídrico a 10% em volume apresentaram maior valor de magnetização de saturação (M_S) e menor valor de campo coercivo (H_C) em função da remoção do carbonato de cálcio que é uma fase não-magnética. Em outras palavras, o resíduo após o tratamento apresentou melhores resultados para a utilização como matéria prima para materiais magnéticos. Por esta razão, os resíduos tratados tiveram suas propriedades magnéticas comparadas a dois outros materiais; (1) ferro de alta pureza (99,98%) e (2) matéria prima empregada para produção comercial de compósitos magnéticos macios, denominada Somaloy® 700 1P.

Conforme discutido no item 3.5 do capítulo 3, o Somaloy® 700 1P é um produto comercial empregado na produção de compósitos magnéticos macios. É característico deste produto a presença de partículas de ferro da ordem de 100 μm encapsuladas individualmente com uma camada isolante elétrica que pode ser tanto de natureza orgânica (polímeros termoplásticos) quanto de natureza inorgânica (Fe_2O_3).[33]

Estas características, isto é; (i) tamanho de partícula, (ii) alto conteúdo de ferro e (iii) camada de oxidação são similares às características observadas nas microesferas conforme mostrou a caracterização química e microestrutural neste capítulo.

A Tabela 5.8 mostra, comparativamente, os valores de M_S , M_R e H_C . Os gráficos da Figura 5.36 e Figura 5.37 mostram respectivamente a curva de histerese e a região do campo coercivo dos materiais.

Conforme pode ser observado pela Tabela 5.8 e pelas Figuras 5.36 e 5.37, a lama fina exhibe valores de M_S inferiores e valores de H_C superiores tanto em relação aos valores apresentados pelo ferro de alta pureza quanto em relação ao Somaloy® 700 1P.

De fato, conforme foi debatido neste capítulo, o aglomerado de finas partículas presente na lama fina constitui um solução sólida de complexa composição química com a presença de fases de diversas naturezas magnéticas. A remoção da fase não-magnética CaCO_3 contribuiu para elevar os valores M_S e reduzir o H_C conforme mostramos anteriormente. No entanto, há uma série de fases não-magnéticas associadas ao ferro e diversos outros elementos detectados por OES-ICP e EDS.

Esta complexa composição química aliada às fortes tensões geradas durante o processo de produção do rejeito são responsáveis pelos altos valores de H_C e baixos valores de M_S em

relação aos valores observados no ferro de alta pureza e na matéria prima comercial Somaloy® 700 1P.

As microesferas de ferro tratada, por outro lado, apresentam alto teor de ferro em relação a lama fina uma vez que não apresentam aglomerados de partículas finas o que resulta em maiores valores de M_S e menores valores de H_C . Há, no entanto, uma diferença de 45,43 *emu/g* em relação ao Somaloy® 700 1P e 56,58 *emu/g* em reação a ferro de alta pureza.

Como a magnetização de saturação é uma grandeza intrínseca da fase presente, a diferença pode ser atribuída à presença de fases não-magnéticas no interior ou na camada externa das microesferas que não foram removidas com o ataque químico.

De fato, conforme mostra a análise microestrutural no item 5.1.2 deste capítulo, as microesferas apresentam diferentes morfologias tais como a presença de uma espessa camada de oxidação e poros no interior do núcleo que podem dificultar a remoção do cálcio.

Estas fases não magnéticas aliadas às tensões residuais e a defeitos microestruturais como poros formados durante o processo de solidificação explicam a diferença de cerca de 25 *Oe* do H_C entre os materiais de referencia e as microesferas tratadas.

Outro ponto que deve ser discutido é a respeito da inclinação da curva de magnetização, conforme pode ser observado, o produto comercial destinado a aplicações magnéticas possui a curva de histerese com maior inclinação, isto é, entre todos os materiais analisados o Somaloy® é o material que atinge a magnetização de saturação empregando o menor campo H , portanto, acumula menos energia para atingir o valor de M_S .

A energia acumulado até o material alcançar a magnetização de saturação é chamada de energia de anisotropia magnetocristalina[25], neste caso, o Somaloy® 700 1P possui a menor energia de anisotropia magnetocristalina seguido pelo ferro de alta pureza juntamente com as microesferas.

A complexa composição química observada na lama fina de aciaria além de contribuir para a queda na magnetização de saturação também influencia fortemente a energia de anisotropia magnetocristalina.

Esta combinação, isto é, baixa magnetização de saturação, alto campo coercivo e alta energia de anisotropia magnetocristalina tornam a lama fina de aciaria mesmo após a remoção da fase não-magnética carbonato de cálcio, um material inadequado para aplicações magnéticas.

As microesferas de ferro, embora apresentem valores de magnetização de saturação inferior tanto ao ferro de alta pureza (99,98%) quanto ao Somaloy® 700 1P, possui, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.36, energia de anisotropia magnetocristalina

semelhante ao observada no ferro de alta pureza. Neste contexto, as microesferas podem ser utilizadas como matéria-prima para materiais magnéticos que utilizam pós de ferro com granulometria compatível ao diâmetro da microesfera.

Tabela 5.8 - Propriedades dos resíduos lama tratada, microesferas tratadas, Somaloy® 700 1P e ferro (99.98%)

Material	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
Lama Fina Tratada	77,18	1,69	60,14
Microesfera Tratada	165,82	1,80	35,81
Somaloy® 700 1P	211,25	0,73	10,78
Ferro de alta pureza	222,60	0,39	10,37

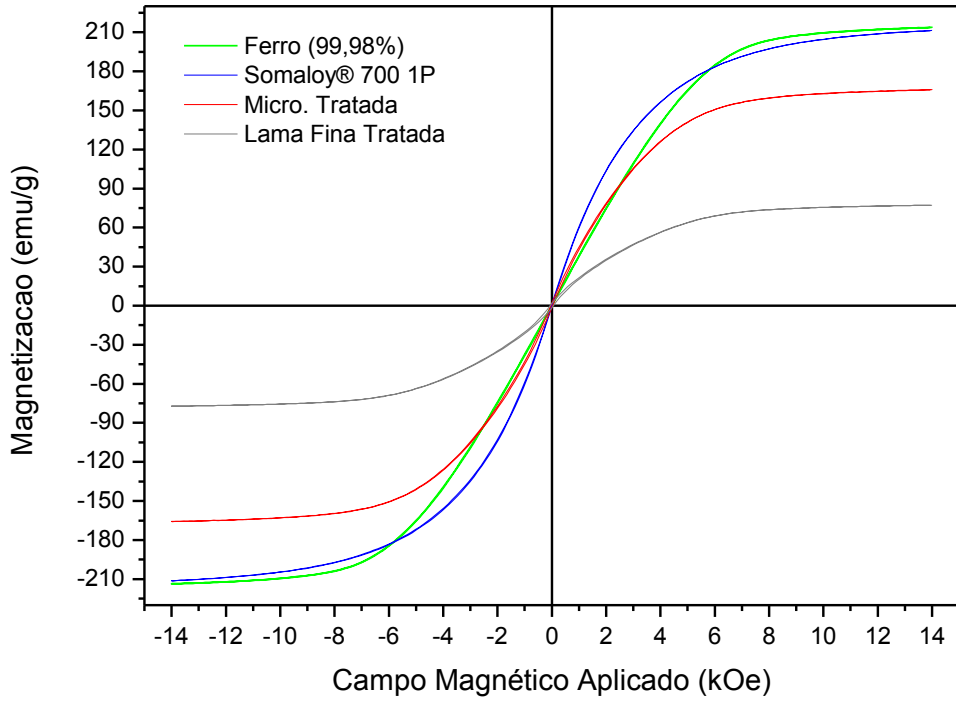


Figura 5.36 - Curva de histerese (temperatura ambiente) comparativo da lama fina tratada, microesferas tratadas, Somaloy® 700 1P e ferro de alta pureza

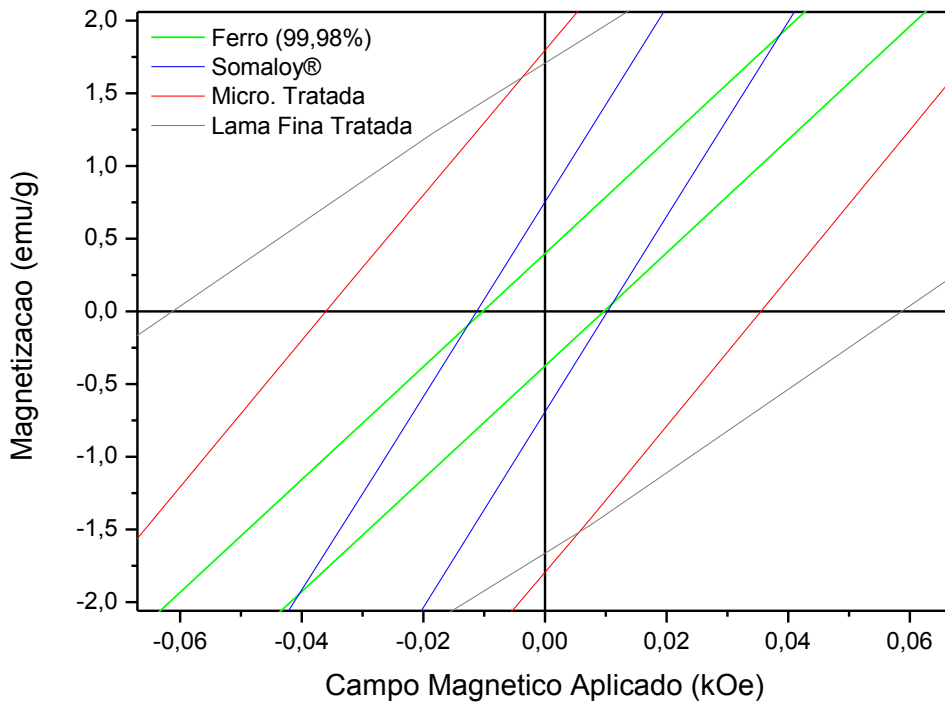


Figura 5.37 - Campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_r) da curva de histerese referente a Figura 5.36

6 Conclusões

Com base nos resultados apresentados no capítulo anterior podemos concluir que:

- ✓ O rejeito lama fina apresenta núcleos esféricos de ferro distribuídos em meio a um aglomerado de finas partículas constituindo uma complexa solução sólida com presença majoritária do elemento ferro seguido pelo elemento cálcio. As principais fases identificadas foram ferro no estado metálico, wustita, magnetita e carbonato de cálcio.
- ✓ O comportamento magnético da lama fina, que abriga fases de diversas naturezas magnéticas, pode ser atribuído, principalmente, a presença das fases magnéticas ferro no estado metálico e magnetita. As demais fases majoritárias, isto é, carbonato de cálcio e wustita contribuem fortemente para degradação do material no que se refere a aplicações magnéticas.
- ✓ As microesferas são constituídas por um núcleo de ferro no estado metálico encapsulado tanto por camadas de oxidação quanto por aglomerados de finas partículas de complexa composição química com forte presença, sobretudo, do elemento cálcio. O comportamento magnético das microesferas pode ser atribuído ao elevado teor de ferro no estado metálico presente no núcleo.
- ✓ O tratamento químico com solução de ácido clorídrico a 10% em volume permite a remoção do carbonato de cálcio, que é uma fase não-magnética, contribuindo para aumentar a magnetização de saturação e reduzir o campo coercivo tanto na lama fina quanto nas microesferas.
- ✓ A mistura ferro- $(ZnMn)Fe_2O_4$ exibe propriedades magnéticas intermediárias entre o ferro e a ferrita apresentando redução da magnetização de saturação de 15,3% em função do baixo momento magnético da ferrita em relação ao ferro. Por outro lado, a mistura reduz o campo coercivo e permite maior resistividade do composto, o que representa uma alternativa na produção de compósitos magnéticos macios.

- ✓ A compactação a 250 MPa seguida por tratamento térmico a 900°C por 1 hora em ar reduziu drasticamente a magnetização de saturação e promoveu acentuado aumento do campo coercivo dos resíduos lama fina de aciaria, microesferas e do compósito microesfera-ferrita (MnZn).
- ✓ A forte presença de fases não-magnéticas na lama fina, mesmo após o tratamento com ácido clorídrico, conduz a baixos valores de magnetização de saturação, altos valores de campo coercivo e alta energia de anisotropia magnetocristalina quando comparado com o pó de ferro de alta pureza e o produto comercial para fabricação de compósito magnético macio, denominado Somaloy® 700 1P. Para as condições de tratamento empregadas neste trabalho, a lama fina de aciaria é, portanto, inadequada para aplicações magnéticas.
- ✓ As microesferas de ferro tratadas com ácido clorídrico apresentam elevados valores de magnetização de saturação e surgem como uma possibilidade na substituição parcial de matéria-prima para a produção de materiais magnéticos que utilizam pós de ferro com granulometria compatível ao diâmetro da microesfera.

7 Referência Bibliográfica

1. **INSTITUTE, INTERNATIONAL IRON AND STEEL.** <http://www.worldsteel.org>, acessado em 20/02/2009. [Online]
2. **(FEAM), FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE.** *Resultado do Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Indústrias do Estado de Minas Gerais entre Maio de 2001 e Setembro de 2003.* Belo Horizonte : s.n., 2003.
3. **SZEKELY, J.** A Research Program for the Minimization and Effective Utilization of Steel Plant Wastes. 1995, pp. 25-29.
4. **SMITH, S.M., ZHOU X., NASSARALLA, C.L.** A Novel Process for Recycling Steelmaking Dust. 2000, pp. 69-76.
5. **KELEBEK, S., YORUK, S., DAVIS, B.** Characterization of Basic Oxygen Furnace Dust and Zinc Removal by Acid Leaching. *Mineral Engineering.* 2004, Vol. 17, pp. 285-291.
6. **LAFOREST, G., DUCHESNE, J.** Characterization and Leachability of Electric Arc Furnace Dust Made from Remelting of Stainless Steel. *Journal of Hazardous Materials.* 2006, Vol. B135, pp. 156-164.
7. **BRUCKARD, W.J., DAVEY, K.J., RODOPOULOS T., WOODCOCK, J. T., ITALIANO, J.** Water Leaching and Magnetic Separation for Decreasing the Chloride Level and Upgrading the Zinc Content of EAF Steelmaking Baghouse Dusts. *International Journal of Mineral Processing.* 2005, Vol. 75, pp. 1-20.
8. **CRUELLS, M., ROCA, A., NÚÑEZ, C.** Electric Arc Furnace Flue Dusts: Characterization and Leaching with Sulphuric Acid. 1992, Vol. 31, pp. 213-231.
9. **RUIZ, O., CLEMENTE, C., ALONSO, M., ALGUACIL, F. J.** Recycling of an Electric Arc Furnace Dust to Obtain High Grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials.* 2007, pp. 33-36.
10. **SAMMUT, M. L., ROSE, J., MASION, A., FIANI, E., DEPOUX, M., ZIEBEL, A., HAZEMANN, J.L., PROUX, O., BORSCHNECK, D., NOACK, Y.** Determination of Zinc Speciation in Basic Oxygen Furnace Flying Dust by Chemical Extractions and X-ray Spectroscopy. *Chemosphere.* 70, 2008, pp. 1945-1951.

11. **VIEIRA, C.M.F., ANDRADE, P.M., MACIEL, G.S., VERNILLI Jr, F., MONTEIRO, S.N.** Incorporation of Fine Steel Sludge Waste Into Red Ceramic. *Materials Science & Engineering A*. 2006, Vol. 427, pp. 142-147.
12. **VARGAS, A.S., MASUERO, A.B., VILELA, A.C.F.** Investigations on the Use of Electric -Arc Furnace Dust (EAFD) in Pozzolan Modified Portland Cement I(MP) Pastes. *Cement and Concrete Research*. 2006, pp. 1833-1841.
13. **FU, P., ZHANG, Q.** Investigation on Steelmaking Dust Recycling and Iron Oxide Red Preparing. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2008, Vol. 15, p. 24.
14. **DELALIO, A., BAJGER, Z., BALÁZ, P., CASTRO, F.** Production of Magnetite Powder and Recovery of Non-Ferrous Metals from Steel Making Residues. *Waste Treatment and Recycling*. 2000, pp. C12a-15 a C12a-19.
15. **Fluxograma.** http://www.gerdau.com.br/port/pops/processo_aco/movies/home_flash.asp. [Online] Gerdau. [Citado em: 22 de março de 2009.]
16. **SOUZA, E. L.** Estudo e Desenvolvimento de um Processo de Tratamento de Resíduos Siderúrgicos Através da Técnica de Bombardeamento Ultra-Sônico. *Tese de Doutorado*. 2006.
17. **MACHADO, M.L.P., SOBRINHO, V.P.F.M., ARRIVABENE, L.F.** Siderurgia para Não Siderurgistas. *Material Didático empregado no IFET-ES*. 2003.
18. **DAS, B., PRAKASH, S., REDDY, P.S.R., MISRA, V. N.** An Overview of Utilization of Slag and Sludge from Steel Industries. 2006.
19. **CHEN, R.Y., YUEN, W.Y.D.** Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. *Oxidation of Metals*. 2003, Vol. 59, pp. 433-468.
20. **MACHADO, J.G.M.S., BREHM, F.A., MORAES, C.A.M., SANTOS, C.A., VILELA, A.C.F., CUNHA, J.B.M.** Chemical, Physical, Structural and Morphological Characterization of the Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, Vol. B136, pp. 953-960.
21. **MAJUSTE, D., MANSUR, M. B.** Characterization of the Fine Fraction of the Argon Oxygen Decarburization with Lance (AOD-L) Sludge Generated by the Stainless Steelmaking Industry. 2008, Vol. 153, pp. 89-95.

22. **MIKHAIL, S.A., TURCOTTE, A.M.** Thermal Reduction of Steel-Making Secondary Materials I. Basic-Oxygen-Furnace Dust. *Thermochimica Acta*. 1998, pp. 113-119.
23. **DELALIO, A., BAJGER, Z., BALAZ, P., CASTRO, F.** A New Treatment Process to Recover Magnetite, Zinc and Lead from Iron and Steelmaking Dusts and Sludges. *ECSC Workshop, Pre-prints, Bilbao*. 1999.
24. **GOLDMAN, A.** *Modern Ferrite Technology*. Segunda Edição. Pittsburgh : Springer, 2006.
25. **CULLITY, B. D. e C.D.GRAHAM.** *Introduction to Magnetic Materials* . s.l. : John Wiley & Sons, 2009.
26. **FIORILLO, F.** *Measurement and Characterization of Magnetic Materials*. s.l. : Elsevier, 2004.
27. **FARIA, R.N., LIMA, L.F.C.P.** *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. s.l. : Livraria da Física, 2005.
28. **VALENZUELA, RAUL.** *Magnetic Ceramics*. s.l. : Cambridge, 1994.
29. **BARSOUM, M.W.** *Fundamentals of Ceramics*. s.l. : Institute of Physics Publishing Ltd, 2003.
30. **CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U.** *The Iron Oxide: Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
31. **HUBERT, A., SCHÄFER, R.** *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructure*. s.l. : Springer, 2009.
32. **KOBEL, M.,** *Aplicações do Magnetismo*. Ciência Hoje 215, Vol. 36, pp. 18-26, 2005.
33. **SHOKROLLAHI, H., JANGHORBAN, K.** Soft Magnetic Composite (SMCs). *Journal of Materials Processing Technology*. 2007, Vol. 189, pp. 1-12.
34. *Development of Super Low Iron-Loss P/M Soft Magnetic Material*. **MAEDA, T., TOYODA, H., IGARASHI, N., HIROSE, K., MIMURA, K., NISHIOKA, T., IKEGAYA, A.** 2005, Sei Technical Review, pp. 3-9.
35. **ANHALT, M.** Systematic Investigation of Particle Size Dependence of Magnetic Properties in Soft Magnetic Composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008, Vol. 320, pp. e366-e369.

36. **PENNANDER, L., JACK, A.**, Soft magnetic iron powder material AC properties and their application in electrical machines. [A. do livro] *EuroPM Magn. Mater.* 2003.
37. **HAMLER, A., GORICAN, V., SUSTARSIC, B., SIRC, A.** The Use of Soft Magnetic Composite Materials in Synchronous Electric Motor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 304, 2006, pp. e816-e819.
38. **GHEISARI, Kh., JAVADPOUR, S., SHOKROLLAHI, H., HASHEMI, B.** Magnetic Losses of the Soft Magnetic Composites Consisting of Iron and Ni-Zn Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 320, 2008, pp. 1544-1548.
39. **GOEHNER, R.P.** X-Ray Powder Diffraction. *Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses.* s.l. : CRC Press, 1991, Vol. IV.
40. **DANIEL, ANTÔNIO MARCIO J. MUCCI.** Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO-Bi₂O₃ por Espectrometria de Massa de Íons Secundários. Ouro Preto, MG : s.n., 2009.
41. **CRANKOVIC, GEORGE M.** *ASM Handbook: Materials Characterization* . Vol. 10.
42. **FORNER, S.** The Vibrating Sample Magnetometer - Experiences of a Volumeter (invited). *Journal of Applied Physics.* 1996, Vol. 79, pp. 4740-4745.
43. **LEYDEN, D. E.** X-Ray Spectrometry. *ASM Handbook, Materials Characterization.* 1986, Vol. 10.
44. **SCHMIDT, V., GÜNTHER, D. e HIRT, A.H.** Magnetic Anisotropy of Calcite at Room-Temperature. *Tectonophysics.* 2006, Vol. 418, pp. 63-73.
45. **JILES, D. C.** Recent Advanced and Future Direction in Magnetic Materials. *Acta Materialia.* 2003, Vol. 51, pp. 5907-5939.
46. **SOUZA, E. L., GOMES, J. E. L., ARAÚJO, F.G.S., OLIVEIRA, C.P.** Improvement of Metallic Joint Electrical Conductivity Using a Novel Conductive Paste Produced from Recycled Residues. *Revista Escola de Minas.* 2006, Vol. 59.
47. **ASAKA, K., ISHIHARA, C.** Review: Technical Trends in Soft Magnetic Parts and Materials. *Hitachi Powdered Metals Technical Report No.4.* 2005.
48. **AKTHER HOSSAIN, A.K.M., MAHMUD, S.T., SEKI, M., KAWAI T., TABATA, H.** Structural, Electrical Transport, and Magnetic Properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 2007, Vol. 312, p. 210.

