



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS NA ACIARIA LD

Wallace Maurício Maia Ronda Filho

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Rio de Janeiro

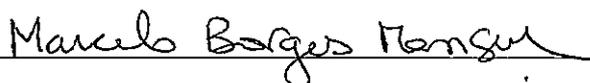
Setembro 2016

GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS NA
ACIARIA LD

Wallace Mauricio Maia Ronda Filho

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

Examinado por:



Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.



Prof^ª. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.



Prof^ª. Iranildes Daniel dos Santos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO de 2016

Ronda Filho, Wallace Mauricio Maia

Levantamento dos resíduos sólidos gerados no refino primário (aciaria LD) de ferro gusa/Wallace Mauricio Maia
Ronda Filho - Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2016.

XI, 40 p.: il.; 29,7cm

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Projeto de Graduação – UFRJ/Escola Politécnica/
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referencias Bibliográficas: p. 34-39

1.Resíduos no LD 2.Refino Primário 3.Ferro Gusa
4.Escória 5.Lama I. Mansur, Marcelo Borges II. Universidade
Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III
Levantamento dos resíduos sólidos gerados no refino primário
(aciaria LD) de ferro gusa.

*“You got a dream. You gotta protect it. People can’t do somethin’ themselves, they
wanna tell you you can’t do it. If you want somethin’, go get it. Period.”*

Christopher Gardner

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, onisciente, onipresente e onipotente, pela minha vida e por me dar a família que tenho.

À minha família, principalmente aos meus pais Wallace e Zoraia, pessoas a quem mais confio e sempre depositaram uma enorme confiança em mim, além de suprirem minhas necessidades físicas e emocionais.

À minha queridíssima avó Wanda, assim como meus pais, pelo enorme companheirismo, ajuda em todos os momentos, conselhos e todo amor que tem por mim.

Ao grande amigo, professor e orientador desse projeto que, infelizmente, só pude conhecê-lo esse ano, Prof. Marcelo Mansur, por toda assistência, paciência e disponibilidade na execução desse projeto.

À minha orientadora de graduação Prof^a Rossana Thiré pelo apoio durante essa jornada.

À queridíssima professora Renata Simão pelas inúmeras ajudas nos assuntos burocráticos durante a graduação.

Alguns professores como Ericksson Almendra, Giselle Mattos, Luis Carlos Pereira e Maria Cecília Nóbrega, aos quais tenho uma enorme admiração e levarei-os como exemplos de profissionais.

À Gabriella Pratti por toda disponibilidade na contribuição para o enriquecimento deste trabalho cedendo inúmeros materiais de estudo.

Ao amigo Guilherme Brandt, pelas discussões, conselhos e trocas de informações neste trabalho.

Ao grande amigo César pelas inúmeras cópias de materiais tiradas e muitas vezes meu primeiro bom dia recebido nas manhãs durante toda essa caminhada.

Aos amigos do Bronx, do MetalMat Underground, do Baixo C e da Bateria Descomunal, que certamente fizeram essa etapa ser mais tranquila e com muitas risadas.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

Gerenciamento dos resíduos sólidos gerados na aciaria LD

Wallace Mauricio Maia Ronda Filho

Setembro/2016

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Curso: Engenharia Metalúrgica

O objetivo deste trabalho consistiu em efetuar o gerenciamento dos principais resíduos sólidos gerados na etapa de refino primário do ferro-gusa, em específico no convertedor LD (Linz-Donawitz), incluindo sua destinação atual e propostas futuras de reutilização, reuso e/ou reciclagem. O refino em aciarias elétricas não foi contemplado no estudo. Uma descrição do processo de refino primário do ferro-gusa na aciaria LD é apresentada, seguida pela identificação dos principais resíduos sólidos gerados, sua composição química, estimativa de quantidade gerada e destinação atual/futura destes resíduos. Observou-se que 76% do aço brasileiro é obtido na aciaria LD e os principais resíduos gerados nesta etapa são escória e lama de aciaria, na proporção média de 130 kg de escória e 27 kg de lama gerados por tonelada de aço. Diversas propostas de reuso são comentadas neste trabalho. Face ao maior volume de escórias LD e a baixa toxicidade deste tipo de resíduo, é possível seu reuso na siderurgia, como material de aterro e/ou agregados, fabricação de cimento Portland, incorporação em materiais cerâmicos, uso na agricultura, como catalisador e como adsorvente de metais. Para a

lama LD, porém, seu reuso é mais crítico e depende da quantidade de zinco oriundo da sucata usada. No momento, propõe-se reuso da fração grossa na siderurgia, pois o zinco se concentra na fração fina cujo reuso requer tratamento, e incorporação em materiais cerâmicos.

Palavras-chave: Convertedor LD; Linz-Donawitz; Aciaria LD; Gerenciamento de resíduos sólidos; Escória de aciaria LD; Lama de aciaria LD.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Metallurgical Engineer.

A brief review of solid wastes generated in the LD converter of pig iron.

Wallace Mauricio Maia Ronda Filho

September/2016

Advisor: Prof. Marcelo Borges Mansur

Course: Metallurgical Engineering

The objective of this study is to review the management of the main solid wastes generated in LD steelmaking plants of pig iron, including current destination and future reuse and/or recycling purposes. Electric steel plants were not included in this study. The refining steps of pig iron in the LD converter were described, the main residues identified and detailed in terms of their chemical composition, estimates of amount generated and current/future destinations. It has been observed that around 76% of the steel produced in Brazil uses LD converters. The main solid residues are slag and sludge in which average production is 130 kg/t steel and 27 kg/t steel, respectively. Some alternatives for reusing them are commented in this work. Given the higher volume of LD slags and its relative low toxicity, it is possible to reuse it in the steelmaking route, in civil construction, to produce cement, to be incorporated in ceramics, in agriculture, as a catalyzer and as an adsorbent of metals. On the contrary, the reuse of LD sludges is critical and depend on its zinc content. As zinc concentrates in the fine fraction of the

LD sludge, the reuse of the coarse fraction in the blast furnace is proposed, as well as the incorporation of the sludge in ceramics.

Keywords: LD converter; Linz-Donawitz; LD steel plant; Management of solid wastes; LD slag; LD sludge.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Refino primário do ferro gusa na aciaria LD.....	4
2.2 Etapas do Processo LD.....	6
2.2.1 Carregamento da carga sólida.....	7
2.2.2 Carregamento do ferro gusa líquido.....	8
2.2.3 Sopro de oxigênio.....	9
2.2.4 Teste de temperatura, composição química, espera e resopro.....	12
2.2.5 Fim do sopro.....	14
2.2.6 Vazamento do metal líquido, vazamento da escória e metalurgia da panela.....	15
3. Principais resíduos sólidos gerados no processo LD.....	17
3.1 Escória de aciaria LD.....	18
3.1.1 Reciclagem na siderurgia.....	20
3.1.2 Como agregado.....	21
3.1.3 Fabricação de cimento.....	23
3.1.4 Utilização na agricultura.....	23
3.1.5 Incorporação a materiais cerâmicos.....	24
3.1.6 Como catalisador na produção de biocombustível.....	25
3.1.7 Recuperação de teores metálicos.....	25
3.2 Lama de aciaria LD.....	26
3.2.1 Reciclagem na siderurgia.....	28
3.2.2 Incorporação a materiais cerâmicos.....	30
4. Considerações finais e conclusões.....	33
5. Referências bibliográficas.....	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma simplificado de produção de aço a partir de minério de ferro	1
Figura 2: Produção de aço bruto no Brasil 2011-2015	3
Figura 3: Etapas do refino primário.....	7
Figura 4: Etapa de sopro de oxigênio na aciaria	10
Figura 5: Esquema com as principais reações ocorridas na etapa do refino	12
Figura 6: Relação do teor de oxigênio do aço e o teor de ferro na escória	14
Figura 7: Representação das operações de vazamento do aço líquido e metalurgia da panela	16
Figura 8: Depósito de escória de aciaria	20

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Produção de aço por processo.....	4
Tabela 2: Faixa de composição química da escória de aciaria LD.....	20
Tabela 3: Composição química de uma amostra de lama fina de aciaria LD.....	27
Tabela 4: Classificação quanto a toxicidade e quantidade gerada dos resíduos siderúrgicos.....	31

LISTA DE ABREVIATÓES

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

DeP: Desfosforação

DeS: Dessulfuração

DeSi: Dessilicalização

LD: Linz-Donawitz

NBR: Norma Brasileira Regulamentadora

PPM: Parte por Milhão

1) Introdução

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, em peso. As ocorrências de ferro metálico na natureza são raras, normalmente associadas a meteoritos, já que a sua forma estável, exposto ao ar, são óxidos de ferro. Assim, para obter produtos de ferro a partir de seus minérios normalmente se utiliza o processo convencional, cujas etapas principais encontram-se mostradas na Figura 1.

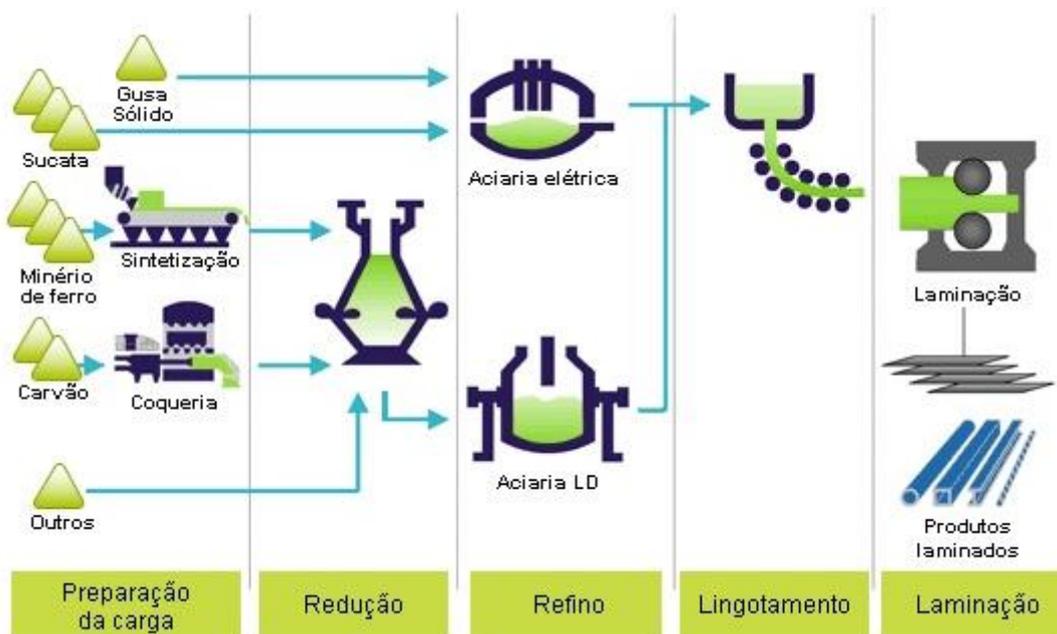


Figura 1: Fluxograma simplificado de produção de aço a partir de minério de ferro.

(Fonte: Instituto Aço Brasil, 2016).

O refino, que é a etapa sob estudo nesse trabalho, é responsável pela purificação do ferro-gusa formado na etapa anterior de redução, normalmente realizada em altos-fornos. Uma vez purificado, ou refinado, o ferro-gusa pode ser solidificado produzindo semiacabados, lingotes e blocos. No refino, a composição química também pode ser modificada via adição de aditivos variados, obtendo-se o aço. Em seguida ao refino, o

material pode ser processado e transformado em uma variedade de produtos siderúrgicos, cuja nomenclatura depende de sua composição química.

O Brasil é o maior produtor mundial de gusa a partir do carvão vegetal e Minas Gerais é o estado maior produtor de ferro-gusa no país (51,4%, o que equivale a 32% das exportações). Em 2010, a produção brasileira foi de 31 milhões de toneladas, sendo 77,5% usando coque e 22,5% carvão vegetal. A produção média brasileira tem sofrido ligeira diminuição nos últimos anos, como mostrado na Figura 2, em função da desaceleração no ritmo econômico mundial (VALE, 2012).

Mesmo assim, dados de 2014 referentes ao Parque Siderúrgico Nacional, que é basicamente uma associação de 14 empresas privadas controladas por 11 grupos empresariais operando em 29 usinas localizadas em 10 estados do Brasil e que possui uma capacidade instalada de 48,9 milhões de t/ano de aço bruto, fazem com que o país alcançasse a 9ª posição no ranking dos maiores produtores mundiais. Com relação à exportação, registrou-se saldo comercial de US\$ 2,7 bilhões, ficando em 14º exportador mundial de aço e 6º maior exportador líquido de aço (razão exportação/importação). O aço brasileiro é exportado para mais de 100 países, sendo empregado nos setores de construção civil, automotivo, bens de capital, máquinas e equipamentos (incluindo agrícolas), além da utilização doméstica e comercial (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

Uma característica importante do aço produzido no Brasil é que grande parte é aço-carbono, que possui baixos teores de ligas em sua composição, e o restante consiste de aços ligados especiais ou com uma alta concentração de carbono.

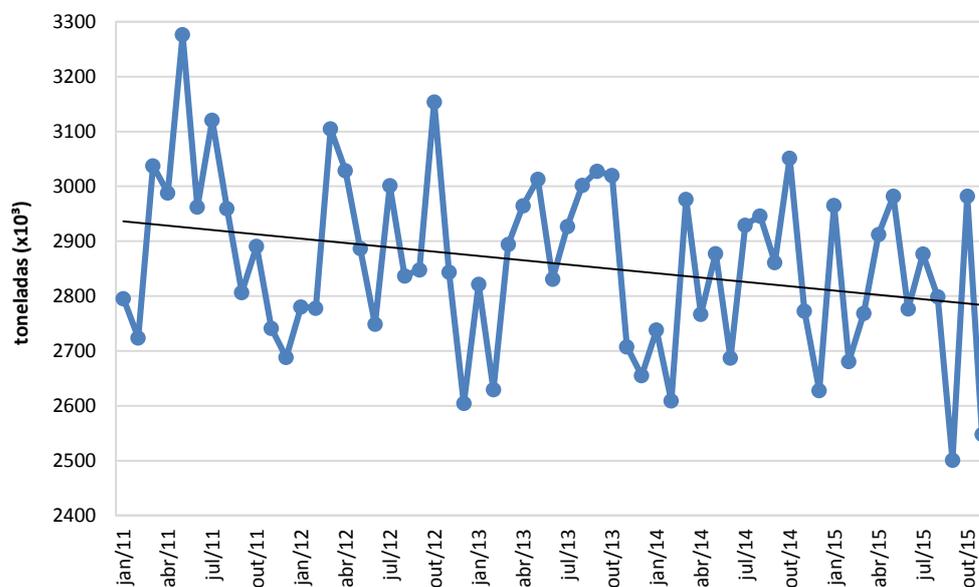


Figura 2: Produção de aço bruto no Brasil 2011-2015. (Adaptado de Instituto Aço Brasil, 2016).

Diante dos números apresentados e face à atual preocupação com a preservação ambiental, pode-se inferir que o volume e a diversidade de resíduos gerados pela indústria siderúrgica nacional, nas diversas etapas do processo, requer que sejam encontradas alternativas para a correta disposição dos resíduos e/ou oportunidades de comercialização. É neste contexto é que se encontra inserido o presente trabalho, cujo objetivo principal consiste em levantar os principais resíduos sólidos gerados na etapa de refino primário do ferro-gusa, em específico no convertedor LD (Linz-Donawitz). O refino em aciarias elétricas não foi contemplado no estudo. Como objetivos específicos: (i) Descrição do refino primário do ferro-gusa na aciaria LD; e (ii) Identificação dos principais resíduos sólidos gerados nesta etapa, composição química, quantidade gerada no Brasil e destinação atual, incluindo propostas futuras de reutilização e/ou reciclagem.

2) Revisão Bibliográfica

2.1) Refino primário do ferro-gusa na aciaria LD

O refino ocorre quando o ferro-gusa oriundo da redução é efetivamente purificado e transformado em aço. Em outras palavras, é removido grande parte do carbono e impurezas tais como óxidos insolúveis de modo que não prejudique as características mecânicas do aço desejado. De acordo com os dados mostrados na Tabela 1, a produção brasileira se concentra em usinas que utilizam aciarias a oxigênio ou LD (76%), enquanto o restante provém de aciarias elétricas, ou seja, fornos a arco elétrico.

Tabela 1: Produção de aço no Brasil por tipo de processo (Adaptado de IBS, 2011).

Tipo de processo	t/ano	Percentual
Aciaria LD	25.088,6	76%
Aciaria Elétrica	7.834,1	24%
Total	32.922,7	100%

Uma usina integrada com convertedor LD gera cerca de 2,1 t de CO₂/tonelada de aço produzido. O gás de aciaria gerado é rico em CO, propiciando duas alternativas: (i) O uso de pós-combustão (maior queima do CO para o CO₂ no interior do convertedor) para melhorar o balanço térmico do convertedor; (ii) Uso do gás de aciaria para geração de energia elétrica, que pode estar associado a créditos de carbono, ou como combustível em fornos na própria usina, sendo tal decisão puramente econômica.

Quanto à eficiência de um convertedor LD, o tempo *tap-to-tap* encontra-se estagnado entre 38 e 45 minutos há mais de 10 anos. O índice de vazamento direto e acerto de fósforo e carbono situam-se entre 75 e 90% também há mais de 10 anos. Estes

indicadores estão diretamente ligados à produtividade do convertedor LD. Isto indica que esta produtividade vem se mantendo mais ou menos estável na última década, pelo menos, enquanto o forno elétrico que pode ser considerado o concorrente do convertedor LD vem sendo aprimorado (SILVA, 2008).

Os objetivos do refino primário são: (i) Acerto da composição química, incluindo o controle dos residuais, gases, etc., com vistas, inclusive, ao controle das inclusões não metálicas; (ii) Acerto da temperatura de vazamento (para o lingotamento); (iii) Controle de custo de processo (incluído o tempo de processamento).

Os processos de refino são, em geral, baseados em oxidação controlada. A oxidação resulta em remoção do carbono (via formação do CO) e no aumento de temperatura. No conversor, onde a carga usual é composta em grande percentagem por gusa líquido, o controle do processo deve ser tal que o balanço de massa da carga e a quantidade de oxigênio soprada permitam atingir a combinação de temperatura e composição visada no “fim-de-sopro”.

O processamento de elaboração do aço se passa em desequilíbrio termodinâmico em relação à atmosfera do ambiente. O acerto da composição química depende, assim, não apenas da possibilidade de se conduzir reações químicas que removam elementos indesejados, como da possibilidade que elementos adicionados deliberadamente não participem de reações indesejadas e que a reoxidação do próprio ferro seja rigorosamente controlada.

Assim, todos os objetivos dos processos de refino são limitados ou controlados por uma condição básica, que é a viabilidade termodinâmica do processo contemplado. Por outro lado, um processo termodinamicamente viável pode não ocorrer, de forma praticamente útil, por limitações cinéticas. A cinética das reações que ocorrem de forma viável no refino tem um impacto direto sobre o tempo envolvido no processo. Logo,

compreender corretamente quais os fatores que influenciam a taxa com a qual certo processo ocorre é fundamental para tomar ações que possam vir a reduzir o tempo gasto na operação.

2.2) Etapas do processo LD

O número de etapas do ciclo de operações para elaboração do aço depende do estágio de desenvolvimento tecnológico do convertedor, dos equipamentos adicionais para a etapa do refino secundário e da prática operacional adotada na aciaria. Esta prática pode visar a preservação do revestimento refratário ou acelerar a elaboração do aço. O tempo de cada etapa varia em cada empresa em função dos equipamentos auxiliares, o quanto é gerado de poluição e a capacidade de produção do convertedor.

Se a operação for com adição de sucata há a necessidade de uma sublança para a medição da temperatura e coleta das amostras e, assim, realizar o *Slag Coating*. Segue enumeradas as etapas do refino primário e mostradas esquematicamente na Figura 3:

- a) Forragem do convertedor (opcional);
- b) Carregamento da carga metálica sólida e rápidos basculamentos para secar a carga (\cong 3 minutos);
- c) Carregamento de ferro-gusa líquido (\cong 2 minutos);
- d) Sopro de oxigênio (\cong 17 minutos);
- e) Introdução da sublança para medição da temperatura, composição do aço, espera e resopro (\cong 7 minutos);
- f) Vazamento do aço líquido, adição de ferros-ligas, desoxidantes e recarburantes (\cong 6 minutos);
- g) Realização do Slag Coating (\cong 3 minutos);

h) Vazamento da escória remanescente (\cong 3 minutos).

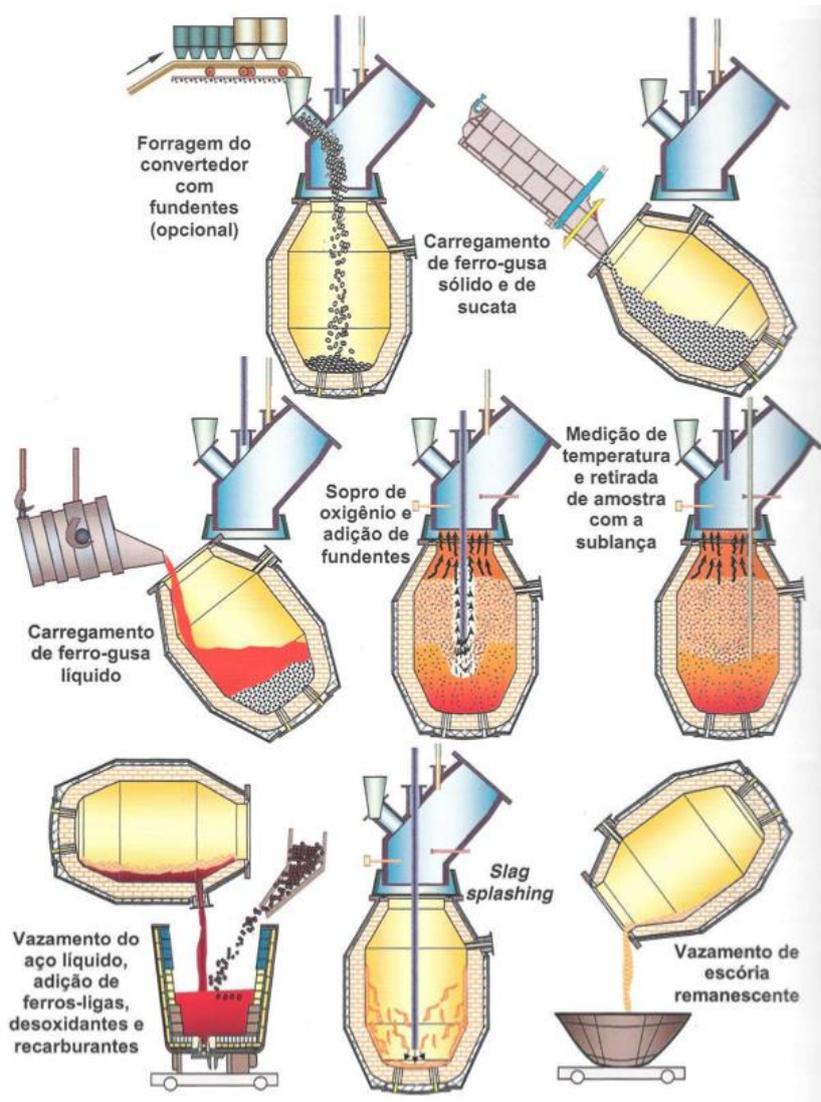


Figura 3: Etapas do refino primário no convertidor LD (RIZZO, 2006).

2.2.1) Carregamento da carga metálica sólida

A sucata é adicionada por meio de canaletas com o convertidor de oxigênio basculado para a posição de carregamento (inclinação de $\cong 60^\circ$ com o eixo vertical). Após carregado, o convertidor volta a posição vertical, sendo oscilado em torno dela com o intuito de acomodar e secar a carga. A secagem é de suma importância para que não haja explosões quando se fizer o carregamento de ferro-gusa líquido. A forragem do

convertedor com fundentes é efetuada para proteger o revestimento refratário no caso de carregamento de uma sucata pontiaguda e pesada.

2.2.2) Carregamento do ferro-gusa líquido

O ferro-gusa líquido é transportado até a aciaria através dos carros-torpedo. Ferro-gusa esse que pode talvez ter passado por alguma etapa de pré-tratamento (DeS, DeP, DeSi) em uma outra unidade da usina ou pode ser transferido para a panela de ferro-gusa para sofrer um ou mais dos pré-tratamentos citados na aciaria. Faz-se a pesagem da quantidade estipulada para uma dada corrida a fim de estabelecer a proporção de sucata a ser alimentada. A pesagem é feita em um poço no qual é posicionada a panela de gusa líquido sobre um carro de transferência acoplado a balança. Antes da adição do gusa líquido, porém, a escória deve ser removida utilizando o skimmer ou escumador, um raspador mecânico. Um dos objetivos desta limpeza é remover a escória com maior teor de enxofre para evitar a reversão do convertedor.

O ferro-gusa líquido é carregado no convertedor utilizando-se panelas pelicano (devido seu formato) onde um longo bico evita o derramamento de material. Tanto a etapa de carregamento da sucata como a de gusa líquido pode ser interrompida caso a intensidade de poluição seja superior à capacidade de absorção do sistema de captação da aciaria. Isso pode acontecer devido à utilização de sucata mal selecionada, sucata úmida ou convertedor com água em seu interior, dentre outros motivos. Não é aconselhável realizar o carregamento do gusa líquido com restos de escória da corrida anterior para evitar reações explosivas.

2.2.3) Sopro de oxigênio

O objetivo do sopro de oxigênio é a transformação do ferro-gusa em aço. Esta é a fase mais complexa na elaboração dos aços, devido às inúmeras variáveis que interferem no processo. As regiões do convertedor durante o sopro encontram-se mostradas esquematicamente na Figura 4.

Para dar início ao processo de refino, a lança de oxigênio é abaixada e o sopro de oxigênio iniciado. Após alguns segundos, é produzida uma chama que caracteriza o início das reações químicas, ou seja, a ignição. A duração do sopro depende de uma série de fatores: (i) Vazão de oxigênio pela lança; (ii) Projeto do bico da lança (afeta a velocidade e distribuição do jato de oxigênio); (iii) Relação entre a quantidade de ferro-gusa e de sucata carregada no forno; (iv) Composição química da carga; (v) Composição e temperatura almejada para vazamento do aço; (vi) Métodos para realização de amostragem de temperatura e composição do aço (sublança, amostradores manuais, etc); (vii) Ocorrência de projeções ou emissões ambientais durante o sopro; (viii) Utilização de sistemas computacionais confiáveis para previsão de evolução de composição química do banho metálico durante o sopro; e (ix) Utilização de dispositivos para realização de sopro combinado no convertedor.

Nesta etapa são adicionados fundentes que formam, juntamente com os óxidos obtidos a partir de reações do silício, manganês e ferro, uma escória na qual se concentram as substâncias indesejáveis. O volume de oxigênio soprado é definido em função das matérias primas utilizadas, além do carbono e temperatura previstos no fim de sopro.

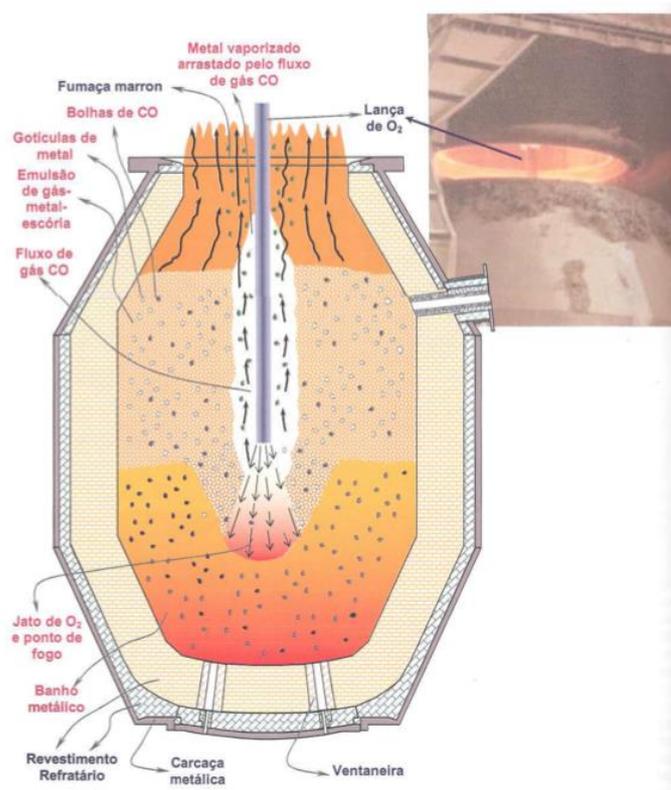


Figura 4: Etapa de sopro de oxigênio na aciaria (RIZZO, 2006).

A primeira reação ocorre entre o oxigênio que sai da lança e o ferro metálico. Esta reação se dá não pela afinidade do oxigênio pelo ferro, pois outros elementos como silício, carbono e manganês possuem mais afinidade pelo oxigênio, mas pela maior quantidade de ferro no banho (mais de 97%):



Em seguida, devido à maior afinidade do silício pelo oxigênio, este reage com o FeO, retornando o ferro para o banho:



O manganês é oxidado em seguida da mesma forma que o silício:



A sílica formada combina-se com FeO, MnO e cal do fundente para formar a escória:



Em seguida, tem-se a oxidação do carbono:



A partir dos convertedores LD desenvolveram-se outros processos de refino a oxigênio procurando-se fazer uma melhor distribuição dos gases no interior do convertedor de modo a facilitar as reações de oxidação das impurezas e, com isto, melhorar a qualidade do aço produzido (MACHADO, 2007).

O refino primário permite também a redução do teor de fósforo, estabilizado em uma escória básica formada durante esta etapa. As principais reações químicas que ocorrem neste reator metalúrgico são mostradas esquematicamente na Figura 5.

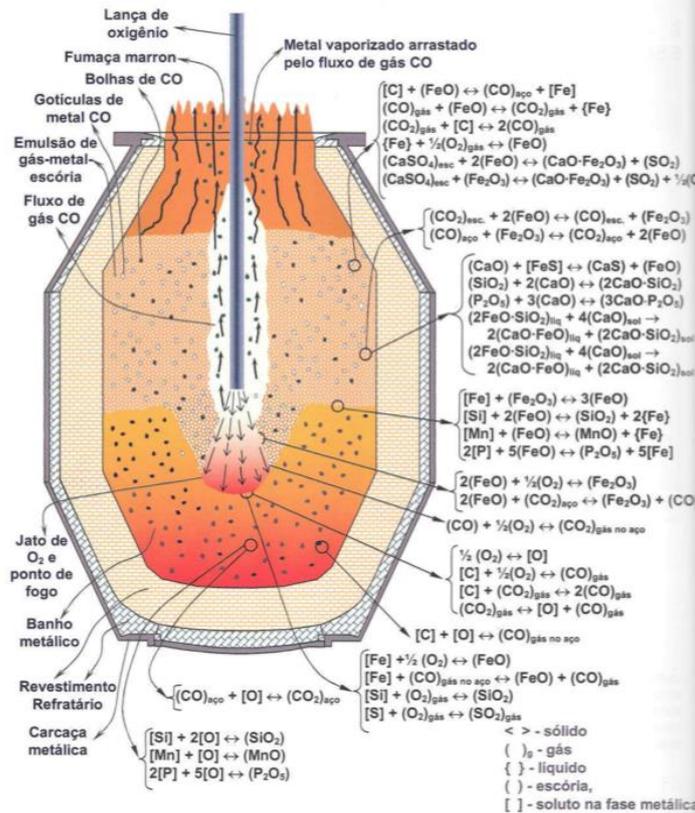


Figura 5: Esquema com as principais reações ocorridas na etapa de refino do gusa (RIZZO, 2006).

No final do sopro, mede-se a temperatura do banho, retiram-se amostras de aço e escória. Então, o convertedor é basculado e o aço líquido vazado para uma panela onde são adicionados os ferro-ligas (desoxidação) que conferem ao aço as propriedades mecânicas especificadas para o produto.

2.2.4) Testes de temperatura, de composição química, espera e resopro

Depois de concluída a etapa de sopro, são realizados os testes de temperatura, de composição química do aço, espera e, se necessário, o resopro com oxigênio.

O grau de oxidação do aço líquido e da escória são itens de controle muito importantes em uma aciaria a oxigênio, pois uma oxidação excessiva pode acarretar os seguintes problemas: (i) Redução do rendimento em massa de aço líquido; (ii) Alto consumo de ligas devido à necessidade de adição de ligas desoxidantes (alumínio, silício, etc) ou perda de rendimento das ligas adicionadas para corrigir a composição química (FeMn, FeCr, etc.) devido à reação dos elementos com o oxigênio; (iii) Aumento da quantidade de inclusões no aço; (iv) Aumento do desgaste do refratário; (v) Tendência para gerar projeções durante o vazamento ou transporte do aço. Por outro lado, se o aço líquido apresentar um nível muito baixo de oxigênio, as operações de aquecimento do aço ou redução do teor de carbono na etapa de refino secundário por desgaseificação a vácuo serão retardadas devido à necessidade de injeção de um teor adicional de oxigênio.

Para se conhecer com precisão o teor de oxigênio dissolvido no banho antes do vazamento da corrida, células eletroquímicas podem ser utilizadas. Estes instrumentos, a exemplo dos termopares, são imersos no banho líquido através da sublança (ou através de lanças convencionais com o basculamento do forno) e fornecem diretamente o teor de oxigênio dissolvido no aço. O teor de oxigênio solúvel é determinado pelo sensor de oxigênio mergulhado no banho metálico, enquanto o teor de oxigênio total pode ser determinado no laboratório químico.

A avaliação do nível de oxidação das corridas também é feita com base nos teores de carbono e de manganês, além da temperatura do aço líquido. De fato, à medida que o teor de C e/ou Mn no aço aumenta, tem-se um decréscimo no teor de oxigênio dissolvido no banho, o mesmo acontecendo para menores temperaturas do aço. Outro parâmetro usado nesta avaliação é o teor de Fe na escória. Embora estes valores não possuam correlação muito definida, como se observa na Figura 6, sabe-se que maiores

teores de ferro na escória (%FeO) correspondem a maiores teores de oxigênio dissolvidos no banho.

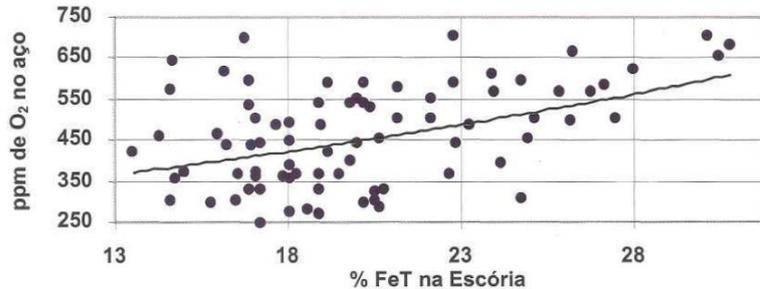


Figura 6: Relação entre o teor de oxigênio do aço e o teor de Fe na escória (RIZZO, 2006).

2.2.5) Fim de sopro

O acerto de composição e temperatura no final do sopro é afetado pelas condições operacionais na medida em que elas controlam a formação da escória e o desenrolar do processo de refino, influenciando decisivamente nas reações de dessulfuração e desfosforação, afetando, assim, o grau de oxidação do metal no fim de sopro. Além disso, condições operacionais que conduzem a uma maior incidência de projeções tornam o controle do sopro mais difícil, com maiores erros de avaliação para a determinação do momento exato do fim de sopro.

O uso de modelos dinâmicos conjuntamente com a experiência de um operador bem treinado pode resultar em bons índices de acerto de composição química e temperatura, sendo a reprodutividade dos resultados uma função de variabilidade da taxa de ferro gusa líquido, qualidade da sucata e condições de sopro, ou seja, da estabilidade do processo de cada aciaria. A necessidade do acerto do teor de fósforo no

final de sopro pode indicar a necessidade de um ressopro, incluindo também ajustes na composição da escória e do padrão de sopro.

Uma outra forma de efetuar o controle da etapa de sopro no convertedor LD é através da análise contínua dos gases de saída do convertedor. Neste caso observa-se a variação dos teores de CO e CO₂ para indicar o momento em que o sopro de oxigênio deve ser encerrado.

2.2.6) Vazamento do metal líquido, vazamento da escória e metalurgia da panela

O vazamento do aço líquido para a panela pode ser iniciado após se verificar se o resultado da amostra enviada para o laboratório de análises químicas atende aos valores de composição química e temperatura almejados.

Primeiro se faz o vazamento do metal líquido, mostrado na Figura 7, em que o operador responsável pelo basculamento deve estar atento para interromper a operação, de modo a minimizar a passagem de escória para a panela. Tal interrupção pode ser feita invertendo-se a direção de basculamento do convertedor ou deslocando-se o carro contendo a panela de aço.

Durante o vazamento do aço líquido são iniciadas as operações conhecidas como metalurgia da panela, que compreendem o acerto da composição química do grau de desoxidação e a adequação da temperatura do aço, além da modificação da escória na panela, se necessário. Para tal, pode-se adicionar materiais recarburantes, ferros-liga, metais puros, desoxidantes, sucata canivete e injeção de gás inerte.

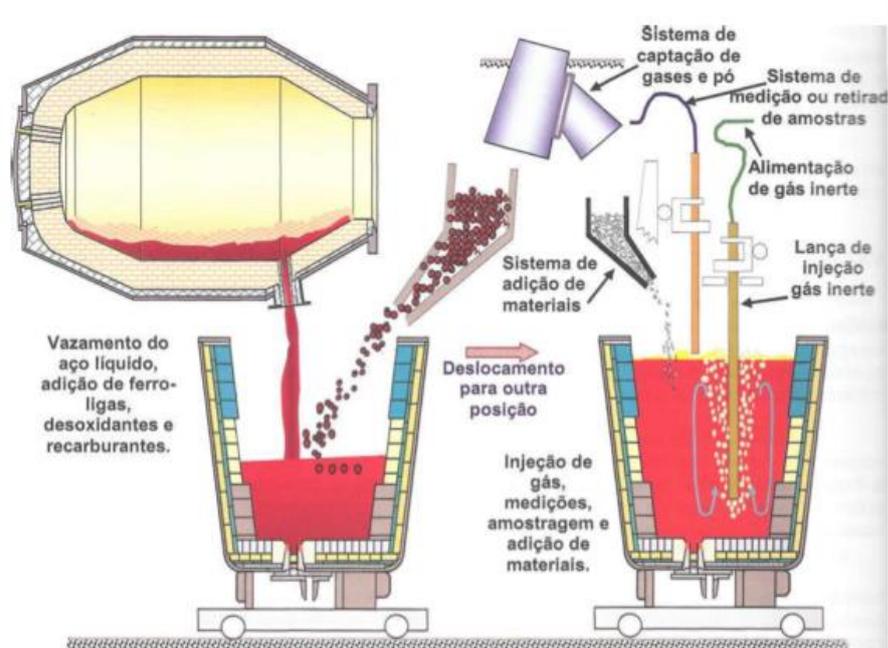


Figura 7: Representação das operações de vazamento do aço líquido (à esquerda) e metalurgia da panela (à direita) (RIZZO, 2006).

Depois de concluído o vazamento do aço, pode-se determinar aproximadamente a quantidade de escória presente na panela simplesmente mergulhando uma barra de aço no banho e verificando o comprimento da barra revestido pela camada de escória. Para que este resultado seja confiável a escória não pode estar muito espumosa. Em alguns casos podem-se adicionar pedaços de madeira para reduzir a quantidade de gases aprisionados pela escória. Caso a quantidade de escória ultrapasse a um determinado valor previamente estipulado pelo corpo técnico da usina siderúrgica, esta deverá ser removida com auxílio do *skimmer* ou escumador. Deve-se considerar na avaliação da espessura de escória o fato de que quanto maior a espessura menor será a perda de temperatura do metal líquido.

Em alguns casos torna-se necessário após a adição de ligas e a conclusão do vazamento a injeção de gás inerte, normalmente argônio, pelo fundo da panela através de peças refratárias permeáveis (*plug* poroso) ou através de lanças inseridas pelo topo e

posicionadas próximo ao fundo da panela (vide Figura 7). Esta injeção de gás é importante para promover a homogeneização de composição química e temperatura do aço e acelerar a flotação de inclusões presentes no aço.

Na etapa de metalurgia da panela, durante ou logo após o vazamento do aço nos fornos de refino primário, são feitas adições de elementos de liga visando o controle do grau de oxidação do aço líquido. Após estes tratamentos o teor de oxigênio no banho gira em torno de 0,04% a 0,10% em peso (400 a 1000 ppm). Observa-se que a solubilidade do oxigênio no aço líquido é da ordem de 0,16%, mas no estado sólido é de apenas 0,003%. Portanto, o controle do grau de oxidação deve continuar na etapa de metalurgia secundária (refino secundário). Salienta-se que o controle do grau de oxidação do aço líquido e da escória na panela é importante para evitar uma série de inconvenientes durante as etapas posteriores do processamento do aço como, por exemplo: (i) A formação de inclusões indesejáveis no aço; (ii) Projeção de metal líquido ou de escória durante o transporte, tratamento ou lingotamento do aço; (iii) Redução de rendimento das ligas adicionadas para ajuste de composição química com a consequente perda de controle desta composição; (iv) Formação de FeO com a consequente diminuição do rendimento metálico; (v) Formação de bolhas que poderiam originar trincas na pele solidificada durante o lingotamento contínuo; e (vi) Formação de bolhas (CO) na superfície dos produtos lingotados.

3) Principais resíduos sólidos gerados no processo LD

Dois resíduos sólidos são gerados na etapa de refino primário do aço utilizando-se convertedores LD: escórias e lamas. Pode-se dizer que a escória não tem uso comercial significativo, embora seja possível utilizá-la como lastro em ferrovias ou rodovias e corretivo de solos, dentre outras aplicações. Já a lama de aciaria, que é

constituída pelo pó coletado à úmido no sistema de filtragem de gases, representa um problema na reciclagem. Como ela não pode ser usada diretamente na sinterização, pois pode agregar zinco à carga do alto-forno, a depender da quantidade de sucata adicionada ao refino, o principal desafio consiste em desenvolver um método atrativo comercialmente para reuso da lama como fonte de metal em alguma etapa do processo siderúrgico ou recuperar o zinco da lama, simplificando seu reprocessamento e mitigando seu impacto ambiental (CGEE, 2010).

3.1) Escória de aciaria LD

A escória de aciaria LD é de suma importância na etapa de refino do aço por ser um subproduto responsável pela absorção das impurezas. Como discutido na etapa de sopro, o oxigênio alimentado através da lança combina-se com o cálcio, silício, manganês, carbono, além de outros elementos, resultando na geração de escória e gases CO, CO₂ e outros. A escória é normalmente vazada em uma panela ou descarregada em uma área específica em que possa ser resfriada ao ar até a sua solidificação, obtendo-se uma estrutura cristalina. Após britagem e separação granulométrica, o resíduo é enviado para uma unidade de processamento onde passa por uma etapa de separação magnética. A fração metálica é reutilizada no próprio convertedor LD, no alto-forno ou na sinterização, e corresponde em média a 30% da escória gerada. Já a fração não metálica é comercializada e reaproveitada (GEYER, 2001).

A produção média de escória de aciaria LD é de cerca de 120 a 140 kg de escória LD por tonelada de aço (BENQUERER, 2000; GEYER, 2001), podendo chegar até 200 kg/t de aço produzido (DAS et al., 2007). No Brasil, cerca de 3 milhões de toneladas de escória de aciaria LD são geradas por ano (POLESE et al., 2006). Este

resíduo é classificado, segundo a norma brasileira NBR 10004 (ABNT, 2004), como um resíduo classe IIA, ou seja não perigoso e não inerte (ARRIVABENE et al., 2012).

Seus principais componentes são os óxidos de cálcio, magnésio, alumínio e ferro, além da sílica, e apresenta uma basicidade elevada, próxima a 3. Possui também pequenas quantidades de MnO, P₂O₅, TiO₂ e de compostos com cromo e vanádio (WALIGORA et al., 2010). A faixa típica de composição química desse tipo de escória é mostrada na Tabela 2, enquanto uma imagem de depósitos da escória de aciaria LD pode ser vista na Figura 8.

Tabela 2: Composição química típica da escória de aciaria LD (GEYER, 2001).

Componente	Composição (%)
CaO	6-45
SiO ₂	7-16
Al ₂ O ₃	1-4
MgO	1-9
FeO	8-30
MnO	3-7
CaO/SiO ₂	0,86-2,80



Figura 8: Depósito de escória de aciaria LD armazenada em pilhas (PEDROZA, 2010).

A seguir, algumas aplicações propostas para o reuso/reciclagem de escórias de aciaria LD são apresentadas.

3.1.1) Reciclagem na siderurgia

Como já foi citado anteriormente, a parte metálica da escória de aciaria LD obtida após a separação magnética normalmente é aplicada diretamente na siderurgia. No entanto, essa escória pode apresentar componentes nocivos aos processos

siderúrgicos, como o fósforo, que não deve ultrapassar 0,5% para não haver acúmulo demasiado deste elemento no aço. A porcentagem deste elemento se encontra normalmente entre 1,5 e 6,0% na escória (LÓPEZ et al., 1995; DAS et al., 2007; MARHUAL et al., 2011). Assim, caso o resíduo apresente fósforo em sua composição é desejável removê-lo. Diferentes métodos físicos de beneficiamento, como a flotação e o método de separação magnética foram avaliados. Os resultados são promissores, mas ainda considerados insuficientes (DAS et al., 2007).

O uso de métodos biológicos para a remoção de fósforo também foi estudado. Como o fósforo é um dos principais nutrientes e a solubilização microbiana de fosfato mineral insolúvel em solo é um processo importante no ecossistema natural e em solo agrícola, muitos microrganismos do solo (bactérias, fungos e leveduras) exibem a capacidade de solubilizar fosfatos inorgânicos insolúveis. Sendo assim, bactérias específicas, tais como *A. niger hyphomicrobiunt* e *B. mucilaginosus* podem ser usadas para a remoção de fósforo a partir de minérios, escórias e lamas. Testes realizados inoculando 10% (v/v) destes microrganismos resultaram em remoção de 72% de fósforo a partir da escória LD (DAS et al., 2007). MARHUAL et al. (2011), porém, após testarem várias bactérias diferentes na remoção de fósforo concluíram que as *Pseudomonas aeruginosa* foram as mais adequadas para solubilização de fósforo em condições altamente alcalinas da escória LD, apresentando, contudo, remoção de apenas 35% de fósforo.

3.1.2) Como agregado

As escórias de aciaria têm como destinação mais comum a de agregado na construção civil, substituindo parcialmente a areia e/ou a brita. As vantagens da utilização do agregado graúdo de escória de aciaria sobre o agregado pétreo (brita) são o

menor custo, maior resistência à abrasão do concreto gerado, e um maior peso próprio, resultando em economia de material no dimensionamento de contenções e lastros, assegurando estabilidade (MASUERO et al., 2004).

Porém, tal uso, em certos casos, pode levar a danos devido à expansibilidade elevada da escória. Alguns estudiosos acreditam que tal propriedade decorre da presença de óxidos livres reativos como cal (CaO) e óxido de magnésio (MgO), que são substâncias pouco frequentes nos agregados convencionais. Estes compostos, resultantes de adições variáveis de cal, dolomita e magnésia pura nos convertedores durante o processo, quando hidratados ou carbonatados, geram danos dimensionais à peça (WALIGORA et al., 2010). A expansibilidade é solucionada caso se assegure que o material esteja livre destes compostos ou que tais reações já tenham acontecido, ou seja, que o material esteja devidamente curado. A cura consiste basicamente em se estender o material num pátio por cerca de seis meses para que entre em contato direto com as intempéries ambientais, ou em pilhas que não ultrapassem 2-3 metros de altura. Este processo pode ser acelerado mediante molhagem e aeração (POLESE et al., 2006).

Por essa razão, o uso mais expressivo das escórias de aciaria como agregado é em pavimentação. Branco (2004) afirma que a utilização da escória de aciaria, sozinha ou combinada, como agregado em revestimentos asfálticos já vem sendo realizada, desde 1970, nos Estados Unidos, Inglaterra, Japão, Canadá, França e Alemanha. No Brasil, as cidades de Vitória e Vila Velha (ES) utilizam este rejeito nas camadas de seus pavimentos e em vias não pavimentadas desde 1980. Mesmo assim, a expansibilidade da escória diminui a durabilidade do pavimento. Além de CaO e MgO, Geyer (2001) comenta que impurezas orgânicas, argilas, finos, sulfatos e cloretos podem causar, além da instabilidade volumétrica, o aumento no tempo de pega e o aumento do consumo de água. Porém, como vantagens, a escória acarreta em um ligeiro aumento na resistência à

compressão, além de que o uso da escória para base e sub-base é menor que o uso de brita e/ou brita com cimento, visto que ela é mais resistente (NASCIMENTO, 2003).

3.1.3) Fabricação de cimento

A escória de aciaria tem propriedades tecnológicas latentes, se bem que menores que as escórias de alto-forno. Porém para o seu emprego efetivo na produção de cimento ela deve ser corrigida com alumina e submetida a um resfriamento brusco, ou seja, uma granulação, como no caso da escória de alto-forno (BENQUERER, 2000). Testes de laboratório demonstram que a adição de alumina em escórias LD deve ser da ordem de 6 a 15% (CONJEAUD et al., 1981).

O uso desse resíduo na indústria de cimento como matéria-prima permite uma temperatura de queima mais baixa, reduzindo assim o consumo de energia. Entretanto, apesar da possibilidade de correção da alumina, as propriedades hidráulicas da escória de aciaria ainda são mais pobres comparadas com a escória granulada de alto-forno, sendo assim, somente pequenas quantidades são usadas para este propósito (GEYER, 2001).

3.1.4) Utilização na agricultura

Os altos teores de CaO e MgO, bem como o de Al₂O₃ baixo, sugerem a possibilidade da escória de aciaria ser usada como corretivo da acidez do solo. E o uso da escória resfriada bruscamente é favorecida pois tanto CaO quanto MgO, bem como outros nutrientes do solo, são obtidos na forma de compostos solúveis, o que melhora o valor agrônomo deste resíduo. Entretanto, o uso da escória resfriada ao ar e

posteriormente moída, por apresentar uma taxa de incorporação ao solo lenta, é usada preferencialmente em culturas de ciclo longo (BENQUERER, 2000).

Testes utilizando escória de aciaria LD pulverizada para o cultivo de vegetais como tomate, batata, cebola, espinafre, e de culturas como o trigo, no solo ácido, mostram que com a adição de escória é possível alcançar um aumento proporcional no pH do solo, bem como o aumento dos teores de cálcio e de magnésio do complexo de troca. O resultado é uma melhor qualidade e produtividade do solo (DAS et al., 2007). Como consequência do aumento do pH, há a diminuição da solubilidade do alumínio e a absorção de fósforo é favorecida. Há também aumento de cálcio e magnésio no solo, e consequente aumento na produtividade. Estes resultados mostram a possibilidade de utilização da escória LD na agricultura, processo já utilizado na Espanha, Bélgica, França e Alemanha (LÓPEZ et al., 1995), em que a presença de elementos cromo, molibdênio e vanádio não causa nenhum efeito ambiental adverso.

Apesar das tentativas de utilização das escórias como fertilizante, o baixo teor de fósforo impossibilita seu uso. O teor típico de P_2O_5 da escória LD (1-3% em peso) é muito baixo para torná-lo um substituto direto. Assim o uso como fertilizante tem caído, principalmente devido à redução do fósforo carregado no convertedor, tanto pelo emprego de minérios de baixo teor de fósforo, quanto pelo incremento da desfosforação do gusa. Logo, seria preciso enriquecer a escória com nutrientes, objetivando seu uso não só como fertilizante, mas também como corretivo de solo (LÓPEZ et al., 1995).

3.1.5) Incorporação a materiais cerâmicos

A produção de cerâmica requer matérias-primas compostas basicamente de óxidos de alumínio, silício, ferro, sódio, magnésio e cálcio, logo é possível usar escória de aciaria LD para tal finalidade. A indústria de cerâmica vermelha, por exemplo, tem

capacidade de absorção de resíduos devido ao volume elevado de produção dessa classe de materiais, como telhas e tijolos, e à variabilidade natural das características das argilas, que se constituem na principal matéria-prima utilizada na sua fabricação. Como vantagens, citam-se a redução de impactos ambientais, a economia de matérias-primas naturais, além da possibilidade de melhorar propriedades funcionais e estruturais das cerâmicas vermelhas (RÊGO, 2010).

Segundo Freitas et al. (2012) a produção de cerâmicas com argila, escória de aciaria LD e filito não resultou em variação significativa nas propriedades de um material cerâmico tradicional, sobretudo quando a queima foi realizada em temperaturas superiores a 1000°C. Isto se deve provavelmente às características do filito, que é uma rocha metamórfica constituída basicamente de quartzo, caulinita e sericita. Sua utilização nas massas cerâmicas se deve ao fato deste possuir a função de fundente, conferindo um aumento na resistência mecânica dos materiais cerâmicos. Foi observado que ao incorporar 30% de escória de aciaria, 50% de filito e 20% de argila, o material cerâmico final apresentou boa resistência mecânica.

3.1.6) Como catalisador na produção de biocombustíveis

Kashiwaya et al. (2007) estudaram o uso da escória de aciaria LD como catalisador na produção de biodiesel, visando aumentar o teor do éster metílico de ácido graxo, que consiste no principal componente do biodiesel. O uso da escória se mostrou ineficaz, com apenas 2% de elevação. Todavia, a mesma escória, após passar por um tratamento térmico a 1000°C durante 24 horas resultou em uma elevação de 56% do teor do éster metílico. Isso ocorreu pois o calor fornecido pelo tratamento aumentou o teor de CaO livre através das reações de decomposição de Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

3.1.8) Recuperação de teores metálicos

Aarabi-Karasgani et al. (2010) recuperaram 95% do vanádio contido na escória de aciaria LD após lixiviação do resíduo com H_2SO_4 (processo hidrometalúrgico). O vanádio é um elemento de elevado valor no mercado, usado quase que exclusivamente em ligas ferrosas e não ferrosas, devido às propriedades mecânicas ocasionadas pela adição de tal elemento no aço, tais como, elevada resistência à tração, dureza, e resistência à fadiga. Portanto, além de depósitos de minério de vanádio, as escórias siderúrgicas podem se tornar uma importante fonte deste metal. Outro metal que pode ser recuperado é o cromo.

3.2) Lama de aciaria LD

A lama de aciaria LD é um resíduo resultante do sistema de lavagem dos gases de exaustão da aciaria durante a produção de aço via convertedor LD. Possui elevado teor de espécies ferrosas, cerca de 75 a 80%, normalmente na forma de óxidos. Somente do elemento ferro a porcentagem é por volta de 50 a 60%. Sua produção é da ordem de 18 a 36 kg por tonelada de aço produzido (MACIEL et al., 2006; DAS et al., 2007; VIEIRA et al., 2007b). No Brasil se estima anualmente que seja gerado no mínimo 230 mil toneladas de lama de aciaria LD, enquanto no mundo este valor é de 5 a 7 milhões de toneladas (KELEBEK et al., 2004; CANTARINO et al., 2012).

A lama coletada é normalmente classificada conforme sua granulometria em lama fina e lama grossa. A fração grossa corresponde a cerca de 20% do total, sendo normalmente reutilizada na sinterização devido à baixa concentração de zinco, chumbo e cádmio, que tendem a se concentrar nas partículas mais finas. Assim, somente quando

a fração mais fina é pobre nestes elementos é que há possibilidade da sua reciclagem direta.

Um exemplo de composição da lama fina de aciaria LD é mostrado na Tabela 3. Observa-se que a lama fina é composta predominantemente por compostos de ferro (74%). A presença de óxido de zinco (ZnO) está associada à utilização de sucata galvanizada nas cargas das panelas de conversão (VIEIRA et al., 2007b).

Tabela 3: Composição de uma amostra de lama fina de aciaria LD (adaptado de VIEIRA *et al.*, 2007b).

Composto	Massa (%)
Fe/FeO/Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	74,0
SiO ₂	1,86
Al ₂ O ₃	0,12
CaO	16,50
MgO	3,42
TiO ₂	0,90
K ₂ O	0,16
Na ₂ O	0,33
ZnO	2,78

As fases minerais identificadas na lama fina de aciaria LD são hematita (Fe₂O₃), óxido de ferro (FeO), magnetita (Fe₃O₄), ferro metálico (Fe), calcita (CaCO₃), óxido de cálcio (CaO) e quartzo (SiO₂). O zinco é encontrado como zincita (ZnO) e franklinita ou ferrita de zinco (ZnO.Fe₂O₃) (DAS et al., 2007; TRUNG et al., 2011; CANTARINO et al., 2012). Embora antigamente cerca de 83% deste resíduo (lama fina) fosse reutilizado diretamente no próprio processo produtivo do aço, devido ao elevado teor de ferro e óxido de cálcio, esta prática não é a mais recomendada devido ao crescente uso de sucata galvanizada e às características granulométricas do mesmo. A lama fina de aciaria LD é classificada pela NBR 10004 (ABNT, 2004a) como um resíduo classe IIA

(não perigoso e não inerte), logo sua destinação em aterros industriais é um processo oneroso, sendo por este motivo muitas vezes armazenada pelas indústrias.

A seguir, algumas aplicações propostas para o reuso/reciclagem de lamas de aciaria LD são apresentadas.

3.2.1) Reciclagem na siderurgia

Uma solução atrativa para o aproveitamento de resíduos na forma de pó ou lama, na própria indústria siderúrgica, é sua reciclagem na siderurgia através de processos de aglomeração, seja por meio da sinterização, pelletização, ou até mesmo através da formação de briquetes. Porém, apesar da apreciável quantidade de ferro e calcário na lama de aciaria, o que a torna adequada para a reciclagem na planta de sinterização, o alto conteúdo de umidade (15% na fração grossa e 30% na fração fina) constitui obstáculo, pois gera um produto pegajoso e que se aglomera depois de longa exposição à atmosfera. Portanto, para que se forme sinter com lamas LD é necessário primeiramente investir em uma etapa de secagem (DAS et al., 2007).

Além do mais, o uso cada vez maior de sucata galvanizada acarreta em elevados teores de zinco, cuja presença é prejudicial ao processo de alto-forno. O acúmulo de zinco pode contribuir para a formação de uma crosta que impregna na parede refratária do alto-forno, acarretando em problemas operacionais. Além do zinco, a lama LD pode conter outros componentes nocivos como chumbo, cádmio, além de álcalis que também podem gerar problemas operacionais no alto-forno. Portanto, apenas a fração grossa da lama, com baixa concentração de elementos indesejáveis, pode ser aplicada diretamente em processos de aglomeração. Logo, o uso da fração fina nos processos siderúrgicos requer a remoção dos contaminantes (MAKKONEN et al., 2002).

Rotas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e híbridas (piro e hidrometalúrgicas) tem sido testadas para o tratamento das lamas finas visando a retirada dos elementos indesejáveis. Os métodos pirometalúrgicos consistem em vaporizar o zinco através de equipamentos que trabalham em altas temperaturas e envolvem altos custos energéticos (SILVA et al., 2013a,b). A vantagem dos métodos hidrometalúrgicos está na maior flexibilidade das plantas, menores custos de capital e operacionais, além de benefícios ambientais em comparação com a rota pirometalurgia devido à ausência de problemas associados com gases e poeiras (TRUNG et al., 2011). Kelebek et al. (2004) demonstraram que cerca de 81% de zinco pode ser removido da lama grossa de aciaria através da lixiviação com ácido sulfúrico, a um pH em torno de 2, resultando, portanto, em um produto aceitável para a sua reciclagem no processo de fabricação de aço. Como ferro pode ser lixiviado conjuntamente com o zinco, uma opção é fazer a lixiviação alcalina, sendo esta seletiva ao zinco. Mas, como o zinco encontra-se presente na lama fina como franklinita (no mínimo 40%, Cantarino et al., 2012) e esta fase é refratária à lixiviação alcalina, métodos híbridos se mostram mais eficientes. O processo híbrido avaliado por Cantarino et al. (2012) e Silva et al. (2013a,b) consiste de duas etapas, uma pirometalúrgica a baixas temperaturas (em torno de 400-500°C), na qual é feita a calcinação alcalina da lama na presença de NaOH com o objetivo de converter a franklinita em espécies lixiviáveis em pH's alcalinos, seguida de outra hidrometalúrgica, na qual é realizada uma lixiviação seletiva frente ao ferro, utilizando-se uma solução de NaOH 1M (pH em torno de 13,7).

É importante ressaltar que certas lamas, como as geradas durante a produção de aço inoxidável, apresentam um alto teor de cromo e níquel sendo, portanto, consideradas, segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), um resíduo perigoso. A reciclagem deste resíduo, além de resolver o problema de descarte final, recuperaria

metais de alto valor comercial, sendo eles o cromo e o níquel. A reciclagem desta lama na própria produção de aço inox acarretaria em economia e conseqüentemente lucro para a indústria (NOLASCO-SOBRINHO et al., 2003). A caracterização e lixiviação desta lama foi recentemente avaliada por Majuste e Mansur (2008, 2009).

3.2.2) Incorporação a materiais cerâmicos

A incorporação de resíduos em cerâmica vermelha se apresenta como uma alternativa tecnológica para reduzir tanto o custo quanto o impacto ambiental causado pela disposição final indiscriminada dos resíduos. Vieira et al. (2007b) propuseram a incorporação de lama fina de aciaria LD, em até 20% em peso, na microestrutura de argila caulínica utilizada para a fabricação de tijolos e telhas. Apesar de ser observada uma queda da resistência mecânica deste tipo de cerâmica em relação à cerâmica tradicional, os resultados indicam ser viável tecnicamente a reutilização de lama fina de aciaria em cerâmica argilosa.

4) Considerações finais e conclusões

A Tabela 4 reúne as principais informações toxicológicas e taxa de geração típica dos principais resíduos gerados na etapa de refino primário de ferro-gusa em um convertedor LD.

Tabela 4: Classificação quanto a toxicidade e quantidade dos resíduos gerados na aciaria LD.

Resíduo	Classificação toxicológica, segundo NBR 10004	Quantidade gerada
Escória de aciaria LD	Classe IIA	120 a 140 kg/t de aço
Lama de aciaria LD	Classe IIA (Classe I, para aço inox)	18 a 36 kg/t de aço

Tem-se que a escória é gerada em maior volume, porém apresenta menor toxicidade. Já a lama pode ser tóxica, caso aço inoxidável seja produzido. A lama de ferro gusa contém zinco oriundo da sucata, o que dificulta seu reaproveitamento no processo. O volume de lama gerado também é considerável. De fato, considerando uma produção nacional de aço em torno de 30 milhões de toneladas por ano, seriam geradas, no mínimo, de 3,6 a 4,2 milhões de toneladas de escória e de 0,5 a 1 milhão de toneladas de lamas, apenas na etapa de refino com o uso de convertedores LD. Como parte deste material é reciclado e dada a melhoria contínua observada nos procedimentos operacionais da indústria siderúrgica nacional, os valores normalmente divulgados são mais conservadores, da ordem de 3 milhões de toneladas de escória (POLESE et al., 2006) e 0,23 milhões de toneladas de lamas (CANTARINO et al.,

2012). Ainda assim, são quantidades significativas, sendo necessário investir no seu reaproveitamento.

Com base no levantamento feito neste trabalho, pode-se fazer a seguinte análise sobre o gerenciamento da escória gerada no processo LD:

a) Reciclagem/Reutilização na siderurgia: dado o elevado teor de ferro, a reutilização da parte metálica já é usual, mas deve-se atentar para a remoção prévia de fósforo, caso ocorra, usando-se métodos biológicos.

b) Uso como agregado: principal destino, mas requer tratamento para evitar expansão.

c) Fabricação de cimento Portland: há a opção substituindo parte do clínquer caso esteja com adições de alumina e na forma granulada.

d) Incorporação a materiais cerâmicos: fabricação de cerâmica com boa resistência mecânica.

e) Utilização na agricultura: ajuda no aumento do pH do solo uma vez que aumenta a quantidade de cálcio e magnésio que formam bases fortes, melhorando a qualidade e produtividade. Não indicado como fertilizante em função do baixo teor de fósforo.

f) Como catalisadores na produção de biocombustíveis: eficiente após tratamento térmico.

g) Recuperação de teores metálicos: recuperação de vanádio e cromo pode ser interessante.

Face ao volume de escórias geradas e a baixa toxicidade deste tipo de resíduo, há considerável esforço sendo feito visando sua reciclagem, principalmente como material de aterro, agregados, etc. De fato, a pressão para a economia de recursos naturais e energia tem levado a indústria de aço, juntamente com outros desafios tecnológicos

importantes, para melhorar e aumentar a reciclagem deste subproduto. Novas tecnologias e/ou a melhoria das tecnologias existentes constituem um caminho a fim de alcançar o ambicioso objetivo de "zero resíduos". Para tal, a utilização eficaz das escórias transformando-a em subproduto com valor agregado permite melhorar a competitividade industrial, economia de recursos naturais, redução de emissões de CO₂ e consolidar uma sociedade fundada sobre a prática de reciclagem. Dentre as possibilidades destaca-se o uso de escórias siderúrgicas na agricultura, em que são verificadas vantagens econômicas e ecológicas. Embora ainda haja muito a ser estudado, é preciso observar os perigos que possam existir, como é o caso da imobilização de espécies metálicas no solo.

Já no caso das lamas de aciaria LD o gerenciamento não se encontra tão avançado quanto o da escória LD, sendo proposto:

a) Reciclagem/Reutilização na siderurgia: resíduo rico em ferro, cuja fração grossa (20%) pode ser reutilizada no processo siderúrgico, após secagem e aglomeração (briquetes). Já a fração fina, por concentrar elementos como zinco, chumbo e cádmio exige tratamento adicional.

b) Incorporação a materiais cerâmicos: utilização alternativa promissora, porém insuficiente para absorver toda a lama produzida.

Como a lama gerada no processo LD possui um grande teor de ferro (40-70% de FeO), a tendência é que ela seja reciclada por sinterização na própria siderúrgica. O zinco presente provido da sucata galvanizada tem sido um problema. Desta forma, o desenvolvimento de processos pirometalúrgicos e híbridos se faz inevitável.

5) Referências Bibliográficas

AARABI-KARASGANI, R.F.M.; MOSTOUFI, N.; VAHIDI, E. **Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid**. Hydrometallurgy, v. 102, p. 14-21. 2010.

ARRIVABENE, L.F.; PINTO JÚNIOR, L.A.B.; OLIVEIRA, J.R.; TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. **Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito**. Revista Escola de Minas - REM, v. 65, p. 241-246, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

BENQUERER, R.A. **Gerenciamento de resíduos sólidos em siderúrgicas integradas a coque**. 2000. 225f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Belo Horizonte.

BRANCO, V.T.F.C. **Caracterização de misturas asfálticas com o uso de escória de aciaria como agregado**. 2004. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Rio de Janeiro.

CANTARINO, M.V.; COTTA, L.C.S.; MANSUR, M.B. **Avaliação de rota híbrida aplicada à remoção seletiva de zinco contido na lama de aciaria LD.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 37-41, jan./mar. 2012.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, **Siderurgia no Brasil**, 2010. Disponível em: <
http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/2011_4_18_16_38_13_21931.pdf>. Acesso em: 30 de dez. 2015.

CONJEAUD, M.; GEORGE, C.M.; SORRENTINO, F.P. **A new steel slag for cement manufacture: mineralogy and hydraulicity.** Cement and Concrete Research, v.11, p.85-102. 1981.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P.S.R.; MISRA, V.N. **An overview of utilization of slag and sludge from steel industries.** Resources, Conservation and Recycling, v. 50, p. 40-57. 2007.

FREITAS, M.C.; MOREIRA, B.S.; RABELO, A.A.; ACCHAR, W.; OLIVEIRA, R.M.P.B. **Efeito da incorporação de filito e escória de aciaria nas propriedades tecnológicas de cerâmicas estruturais.** In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 2444-2451. 2012.

GEYER, R.M.T. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto.** 2001. 187f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) –

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre.

INSTITUTO AÇO BRASIL, **Números de Mercado**, 2014. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>>. Acesso em: 11 de dez. 2015.

KASHIWAYA, Y.; TOISHI, K.; KANEKI, Y.; YAMAKOSHI, Y. **Catalytic Effect of Slags on the Formation of Biodiesel Fuel**. ISIJ International, v. 47, n. 12, p. 1829-1831. 2007.

KELEBEK, S.; YÖRÜK, S.; DAVIS, B. **Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching**. Minerals Engineering, v. 17, p. 285-291. 2004.

LOPÉZ, F.A.; BALCÁZAR, N.; FORMOSO, A.; PINTO, M.; RODRÍGUEZ, M. **The recycling of Linz–Donawitz (LD) converter slag by use as a liming agent on pasture land**. Waste Management & Research, v. 13, p. 555-568. 1995.

MACHADO, M.L.P., **Elaboração, Refino e Lingotamento do Aço**, 2007. Disponível em: < ftp://ftp.cefetes.br/cursos/EngenhariaMetalurgica/Marcelolucas/Disciplinas/Aciaria/Elaboracao_Refino_Lingotamento_do_Aco.pdf>. Acesso em: 28 de dez. 2015.

MACIEL, G.S.; ANDRADE, P.M.; INTORNE, S.C.; VERNILLI JÚNIOR, F.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. **Alterações microestruturais e inertização de**

lama fina de aciaria em cerâmica argilosa. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006. v. 1. p. 2195-2206.

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.** Journal of Hazardous Materials, v.153, p. 89–95. 2008.

MAJUSTE, D.; MANSUR, M.B. **Leaching of the fine fraction of the argon oxygen decarburization with lance (AOD-L) sludge for the preferential removal of iron.** Journal of Hazardous Materials, v.162, p. 356–364, 2009.

MAKKONEN, H.T.; HEINO, J.; LAITILA, L.; HILTUNEN, A.; PÖYLIÖ, E.; HÄRKKI, J. **Optimisation of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge.** Resources, Conservation and Recycling, v. 35, p. 77-84. 2002.

MARHUAL, N.P.; PRADHAN, N.; MOHANTA, N.C.; SUKLA, L.B.; MISHRA, B.K. **Dephosphorization of LD slag by phosphorus solubilising bacteria.** International Biodeterioration & Biodegradation, v. 65, p. 404-409. 2011.

MASUERO, A.B.; VILELA, A.C.; DAL MOLIN, D. **Estabilização e viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria elétrica.** Ambiente Construído (São Paulo), Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 57-82, 2004.

NASCIMENTO, J.F. **Estudo da expansibilidade em escória de aciaria para uso em pavimentação rodoviária.** 2003. 177f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal

de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte.

NOLASCO-SOBRINHO, P.J.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. **Characterisation of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries.** Ironmaking and Steelmaking, v. 30, n. 1, p. 11-17. 2003.

POLESE, M.O.; CARREIRO, G.L.; SILVA, M.G.; SILVA, M.R. **Caracterização microestrutural da escória de aciaria.** Revista Matéria, v. 11, n. 4, p. 444-454. 2006.

RÊGO, V.R. **Efeito da adição da escória de aciaria em formulações de massa cerâmica para telhas.** 2010. 194f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal.

RIZZO, E.M.S., **Introdução Aos Processos de Refino Primário dos Aços Nos Convertedores a Oxigênio,** Brasil, 2006.

SILVA, A.L.V.C. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico,** 2008. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/2011_4_19_11_21_58_43153.pdf>. Acesso em: 12 de dez. 2015.

SILVA, E.A.O.; RODRIGUES, M.V.; VILLEGAS, E.A.; MANSUR, M.B. **Estudo da reação de decomposição da franklinita presente na lama fina de aciaria LD.** Belo

Horizonte. Anais do 68º Congresso ABM Internacional, Belo Horizonte: ABM, 2013a. p. 2166-2172.

TRUNG, Z.H.; KUKURUGYA, F.; TAKACOVA, Z.; ORAC, D.; LAUBERTOVA, M.; MISKUFOVA, A.; HAVLIK, T. **Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge.** Journal of Hazardous Materials, v. 192, p. 1100-1107. 2011.

VALE, **Ferro Gusa**, 2012. Disponível em:
<http://www.sindiextra.org.br/arquivos/2012_02_14_00_50_10_Ferro_Gusa.pdf>.

Acesso em: 13 de dez. 2015.

VIEIRA, C.M.F.; INTORNE, S.C.; VERNILLI JR., F.; MONTEIRO, S.N. **Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria.** Revista Matéria (UFRJ), Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 269-275. 2007b.

WALIGORA, J.; BULTEEL, D.; DEGRUGILLIERS, P.; DAMIDOT, D.; POTDEVIN, J.L.; MEASSON, M. **Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach.** Material Characterization, v. 61, p. 39-48. 2010.