

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA POLITÉCNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Autor: Antonio Leonardo Santos

**Inventário dos Rejeitos, Efluentes e Sub-Produtos das
Indústrias Siderúrgicas Integradas na Fabricação de Aço
Líquido**

Aprovado por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra
(Orientador)

Prof. Flávio Teixeira da Silva

Prof. Rupen Adamian

Rio de Janeiro, junho/2010
SANTOS, ANTONIO LEONARDO

**INVENTÁRIO DOS REJEITOS, EFLUENTES E SUB-PRODUTOS
DAS INDÚSTRIAS SIDERÚRGICAS INTEGRADAS NA
FABRICAÇÃO DE AÇO LÍQUIDO**

[RIO DE JANEIRO] 2010

(DEMM-POLI/UFRJ, ENGENHARIA METALÚRGICA, 2010)

p. 79

Projeto de Formatura – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, Curso de Engenharia Metalúrgica

1 – Emissões

2- Efluentes

3-Siderúrgicas Integradas

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para concluir o curso de Engenharia Metalúrgica em uma das maiores universidades do país. Agradeço a minha mãe Maria de Fátima Santos por ter me dado o suporte necessário para que eu concluísse com êxito o curso, seu apoio afetivo incondicional, que sem ele, não estaria aqui escrevendo esses agradecimentos, e a toda minha família que sempre me apoiou.

Agradeço a todos os meus amigos que estiveram juntos comigo nessa caminhada, meus amigos de faculdade, Thiago Fassarela, Marcus Vinícius, Bruno, Yuri, Marcus Cesar, Lena, Clarissa, Adeir e todos os outros não menos importantes. Aos meus amigos do pré-vestibular, amizade que cultivo até hoje, João Felipe, Bruno, Taciani, Cíntia e Thuany. Meus grandes amigos do lugar onde resido, Rodrigo, Hilton e Maicon.

Agradeço ao meu orientador acadêmico e orientador de projeto final Achilles Junqueira Bourdot Dutra pela sua presteza, sua paciência e sua sabedoria por ter me guiado para que eu concluísse este trabalho com êxito. Agradeço também ao professor Flávio Teixeira da Silva, responsável pela minha preferência pela siderurgia e também pela sua colaboração com este trabalho.

Agradeço também ao pessoal da Konus Icesa S.A, empresa pela qual estagiei no final da faculdade. Agradeço ao Fernando, coordenador do estágio, que me deu a oportunidade de conseguir meu primeiro estágio na área de engenharia, agradeço também ao Silas, Luís Santana, Patrícia, Karina, Mayara, Yohanna, Alessandra e Luis Daniel.

Enfim, serei eternamente agradecido a todas as pessoas que passaram pela minha vida ao longo desses anos de faculdade e que de alguma forma, contribuíram para que eu pudesse me tornar com muito orgulho, Engenheiro Metalúrgico.

Resumo do projeto de formatura apresentado ao DEMM/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

INVENTÁRIO DOS REJEITOS, EFLUENTES E SUB-PRODUTOS DAS INDÚSTRIAS SIDERÚRGICAS INTEGRADAS NA FABRICAÇÃO DE AÇO LÍQUIDO

Antonio Leonardo Santos

Junho/2010

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Palavras chave: Emissões, Efluentes, Siderúrgicas Integradas

A fabricação de aço líquido pelas indústrias siderúrgicas integradas envolve etapas altamente poluentes. Dentre elas estão: coqueria, sinterização, alto-forno e aciaria a oxigênio, que são as quatro unidades de interesse para o desenvolvimento deste trabalho. A coqueria é sem dúvida a unidade mais poluentes dentre as quatro citadas acima. Ela detém este título graças às intensas emissões de hidrocarbonetos, SO_2 e NO_x , responsáveis pela geração da chuva ácida, fenóis, cianetos e seus altos níveis de efluentes contaminados. Porém há também uma geração de sub-produtos que possuem um determinado valor agregado e que é comercializado posteriormente ao processo de coqueificação. A unidade de sinterização possui uma relevante contribuição com a emissão de material particulado através dos gases produzidos pela aglomeração do minério de ferro. No alto-forno, temos a geração de efluentes líquidos devido ao resfriamento e lavagem do gás de alto-forno e pela granulação desta escória, escória essa que possui um considerável valor comercial. A aciaria a oxigênio também possui suas taxas de emissões de particulados, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre. No ano de 2008, foram encaminhados para aterros industriais cerca de 1.561.838 toneladas de resíduos sólidos, gerando um gasto de aproximadamente US\$ 31 milhões. No mesmo ano, a quantidade de efluentes líquidos gerados foi de 266,3 milhões de m^3 . As emissões de CO_2 no ano de 2008 atingiram a marca de 14,7 milhões de toneladas, e no mesmo ano as emissões de SO_x e NO_x foram de 6,2 mil e 17,3 mil toneladas, respectivamente. Medidas adotadas pelas indústrias siderúrgicas integradas como a utilização de pelotas auto-redutoras e o apagamento do coque através de gás inerte, são utilizadas para a redução de emissão de poluentes.

Índice

1. Introdução.....	10
1.1 Coqueria.....	12
1.2 Sinterização.....	14
1.3 Alto-Forno.....	16
1.4 Aciaria.....	18
2. Coqueria e suas Emissões.....	20
2.1 Fonte de Emissões.....	20
2.2 Produto e Sub-Produtos da Coqueificação.....	21
2.2.1 Coque.....	22
2.2.2 Alcatrão.....	23
2.2.3 Óleos Leves.....	24
2.2.4 Amônia.....	24
2.2.4.1 Sulfato de Amônio.....	25
2.2.5 Gás Combustível.....	25
2.3 Efluentes.....	27
2.3.1 Efluentes Líquidos.....	27
2.3.2 Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos)	29
2.4 Resíduos Sólidos.....	32
2.5 Controle e Prevenção de Poluição.....	33
2.6 Tecnologias de Tratamento.....	35
2.7 Monitoramento das Emissões.....	37
3. Sinterização e suas Emissões	37
3.1 Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos).....	37
3.1.1 Material Particulado.....	39
3.2 Poluição sonora.....	42

4. Alto-Forno e suas Emissões.....	42
4.1 Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos)	43
4.1.1 Gás de Alto-Forno.....	46
4.2 Efluentes Líquidos.....	48
4.2.1 Fontes de Emissões.....	48
4.2.2 Caracterização dos Efluentes Líquidos.....	48
4.2.3 Controle dos Efluentes Líquidos Gerados.....	50
4.2.4 Aspectos Técnicos da Sedimentação.....	50
4.3 Resíduos Sólidos.....	51
4.3.1 Gestão dos Resíduos Sólidos.....	53
4.3.2 Aplicações das Escórias de Alto-Forno.....	55
4.3.2.1 Indústria da Construção Civil.....	55
4.3.2.2 Pavimentação de Rodovias.....	57
4.3.2.3 Uso Agrícola.....	58
4.3.2.4 Uso do Pó de Coletor nas Indústrias de Cerâmicas Vermelhas.....	59
5. Aciaria a oxigênio e suas Emissões.....	61
5.1 Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos).....	61
5.2 Efluentes Líquidos.....	66
5.3 Resíduos Sólidos.....	66
5.3.1 Uso da Escória de Aciaria a Oxigênio na Fabricação de Vitrocerâmicas	68
5.3.2 Aplicação da Escória de Aciaria a Oxigênio em Ciclovias de Pavimento Rígido.....	69
6. Considerações Finais.....	71
7. Referências Bibliográficas.....	76

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica do sinter.....	16
Tabela 2 - Composição típica do aço.....	20
Tabela 3 - Produtos da coqueificação por tonelada de carvão [4].....	22
Tabela 4 - Composição típica do alcatrão e temperatura de destilação [3].....	23
Tabela 5 - Composição do gás de coqueria purificado [3].....	26
Tabela 6 - Limite máximo permitido de algumas substâncias no gás de coqueria [3].....	26
Tabela 7 – Concentrações e pH de Contaminantes nos efluentes da coqueria [10].....	27
Tabela 8 - Efluentes da lavagem e resfriamento do gás e do apagamento do coque [10].....	28
Tabela 9 - Geração de resíduos Sólidos nas coquerias [7].....	32
Tabela 10 - Limites máximos nas emissões gasosas [36].....	35
Tabela 11 - Insumos das plantas de sinterização por tonelada de sinter [7].....	39
Tabela 12 - Limite Máximo permitido (logarítimo equivalente).....	42
Tabela 13 - Valores médios de insumos de alto-forno por tonelada de ferro-gusa de quatro países europeus diferentes, líderes em proteção ambiental e produtividade [7].....	43
Tabela 14 - Consumo residual de coque a diferentes valores de PCI em altos-fornos da Europa [7].....	44
Tabela 15 - Fatores de emissão adotados por estágio de produção nos altos-fornos para os níveis de emissão baixo, médio e alto [7].....	46
Tabela 16 - Comparação entres os gases de Alto-Forno e de Coqueria [3].....	47
Tabela 17 – Parâmetros típicos de efluentes líquidos de um alto-forno a carvão vegetal. antes e depois de passar pelo tanque de decantação. Dados referentes aos produtores independentes de ferro-gusa de Minas Gerais [21].....	49
Tabela 18 - Geração de resíduos sólidos [21].....	53
Tabela 19 - Utilização de Escórias na Produção de Cimento [21].....	56

Tabela 20 – Valores típicos de insumos e produtos energéticos de aciarias a oxigênio por tonelada de aço líquido [7].	62
Tabela 21 - Quantidade de material particulado depois do abatimento para etapas e tipo de operações em aciarias a oxigênio [7].	64
Tabela 22 - Composição típica de uma escória de Aciaria a oxigênio.	66
Tabela 23 - Destino dos resíduos sólidos gerados no ano de 2008 [29].	72

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado do processo de sinterização.....	15
Figura 2 - Processo simplificado de redução dos óxidos de ferro no alto-forno....	18
Figura 3 – Representação esquemática do conversor LD.....	19
Figura 4 - Sinterização com seus insumos e suas fontes de emissão [7].....	38

1 – INTRODUÇÃO

A siderurgia como um todo é, sem dúvida, a atividade mais poluente de todos os setores da indústria metalúrgica. É um setor cuja demanda por insumos e energia é muito grande. A necessidade de processamento desses insumos, afim de se obter o produto final, o aço, faz com que a indústria siderúrgica seja responsável pela geração de enormes quantidades de resíduos, além de efluentes líquidos e gasosos.

A cada dia que passa crescem as exigências dos órgãos ambientais pela redução e controle na geração desses resíduos. Assim, as empresas ao mesmo tempo que tentam elevar a capacidade produtiva de suas usinas, também têm a árdua missão de preservar o meio ambiente, tendo em vista que as emissões de poluentes nocivos ao meio ambiente são inevitáveis no cotidiano de uma siderúrgica. Essas exigências por um processo cada vez mais responsável, ambientalmente falando, aliadas ao objetivo intrínseco de toda e qualquer empresa, o lucro, faz com que os investimentos em novas tecnologias sejam cada vez maiores, para atender à demanda do mercado, que a cada dia que passa tem a necessidade de se trabalhar com aços das mais variadas propriedades e sem que seja feito do mundo um grande “depósito de lixo”.

Poluição industrial é, na verdade, uma forma de desperdício e ineficiência dos processos produtivos. Resíduos industriais representam, na maioria dos casos, perdas de matérias-primas e insumos. A soma dos diferentes conceitos de poluição leva a crer que o problema ambiental gerado por um determinado processo deve ser evitado não na saída da indústria. O próprio processo industrial é que deve ser investigado por meio da detecção de ineficiências e falhas, de acordo com a metodologia da qualidade total, enquanto buscam-se novas aplicações para os materiais residuais gerados no processo. O reaproveitamento de resíduos e o melhor aproveitamento das matérias-primas são vistos por especialistas como as únicas saídas para a continuidade do processo tecnológico já implementado, pois atuam em perfeita sintonia com as necessidades do terceiro milênio. Ao mesmo tempo, a reciclagem permite o reaproveitamento de recursos e contribui para diminuir as agressões ao meio ambiente. Essa visão sustentável não é nova, mas somente há poucos anos passou a ser reconhecida como uma alternativa coerente para reduzir a degradação ambiental. A realidade começa a mudar, a partir de algumas experiências em empresas que provaram ser possível conciliar a excelência produtiva com a proteção ambiental. Os setores de produção de

energia, papel/celulose e têxtil destacam-se como os pioneiros nessa conquista, em se tratando de Brasil [21].

Existem dois tipos de indústrias siderúrgicas, as integradas e as semi-integradas. As semi-integradas têm como seu principal insumo, a sucata, que é alimentada no forno elétrico a arco (FEA), fundida e posteriormente passa por processos adicionais. Uma siderúrgica com produção integrada de aço possui as seguintes etapas: produção de coque a partir do carvão mineral, sinterização (e pelotização do minério de ferro), redução em alto-forno, conversão de gusa em aço em aciaria (unidades de processamento secundário do aço), vazamento e obtenção de produtos semi-acabados. Em todas estas etapas são gerados pós, lamas, escórias (de alto-forno e de aciaria), carepas de laminação, etc.[38] Este trabalho está focado nas siderúrgicas integradas, mais precisamente, em quatro unidades: coqueria, sinterização, alto-forno e aciaria a oxigênio, abordando fontes matrizes das emissões, concentrações e quantidades das substâncias geradas, tratamentos e reutilização dos rejeitos gerados.

Há fenômenos climáticos que são muito falados hoje em dia, um deles é o efeito estufa. Este fenômeno é o causador do aumento da temperatura no planeta Terra, e este gradiente positivo de temperatura que nosso planeta vem sofrendo tem um responsável, o dióxido de carbono (CO_2). Este gás está presente em quase todas as etapas de processamento de uma indústria siderúrgica, sendo assim, provendo um grande desafio para a redução de suas emissões, uma que vez que a extinção de sua geração em um processo siderúrgico é impossível. Um outro problema grave que temos também são as chuvas ácidas, que nada mais é que a combinação de óxidos de nitrogênio (NO_x) ou óxidos de enxofre (SO_x) com a umidade presente na atmosfera. Estes dois tipos de óxidos também são emissões inevitáveis no processo de fabricação do aço. Esses são alguns dos problemas causados por emissões atmosféricas, porém devem ser mencionados os problemas respiratórios causados por uma atmosfera poluída.

Para que o problema das emissões atmosféricas seja controlado e atinja níveis aceitáveis, há necessidade de se purificar os gases oriundos dos diversos processos. Estes gases geralmente vem contaminados com material particulado, ou seja, finos de minério, finos de coque ou carvão. Há diversos métodos para se purificar esses gases, passando por filtros, precipitadores eletrostáticos e também fazendo-se uma purificação a úmido, utilizando a água. Este último por sua vez gera um outro tipo de problema, os

efluentes líquidos. Efluentes líquidos são águas que foram utilizadas em algum tipo de processo e que devido a natureza do processo, se encontram contaminadas com as mais diversas substâncias; entre elas podemos citar a amônia, benzeno, cianeto e fenóis. O descarte dessas águas de processo sem o seu devido tratamento é algo inaceitável, devido à alta carga de poluentes nela presente. O seu descarte de forma irresponsável acarretaria na contaminação dos lençóis freáticos, de rios e mares.

Porém nem todos os rejeitos gerados são sinônimos de problemas. Há um tipo de resíduo que possui um grande valor agregado, a escória. Escória é um resíduo sólido originário dos processos de redução do minério de ferro no alto-forno e também está presente no refino do ferro-gusa, que acontece nas aciarias a oxigênio (conversores LD). A escória de alto-forno, por exemplo, depois de gerada, é granulada, com o uso de água (operação que também gera efluentes líquidos) e moída e encontra uma utilidade muito grande na indústria de cimento, em substituição ao clínquer convencional. Já a escória de aciaria encontra aplicações nas áreas de pavimentação, o que será apresentado no texto. A reutilização destes resíduos em outros ramos da indústria, além de ser uma alternativa que mereça elogios quando se trata de meio ambiente, também é uma grande fonte geradora de receitas.

A seguir, será apresentada uma introdução das quatro unidades de estudo, ou seja, serão abordadas de forma resumida, os processos em questão, e nos capítulos seguintes será estudada as questões relacionadas às gerações de rejeitos. Serão inventariadas as emissões das quatro unidades de estudo, ou seja, dados de concentrações de efluentes gasosos serão expostos, concentrações das substâncias presentes nos efluentes líquidos, assim como a quantidade de resíduos sólidos gerados. Posteriormente, serão abordadas questões relacionadas a quantidades totais de geração de rejeitos, seus tratamentos e a melhor maneira de reutilizá-los.

1.1 – Coqueria

Nesta unidade da usina siderúrgica integrada, a mistura de carvão mineral é destilada e transformada em coque por pirólise, durante a qual ocorrerá uma intensa liberação de matérias voláteis.

O carvão mineral é uma massa compacta, estratificada, proveniente da degradação de resíduos vegetais, que sofreram um processo de decomposição em consequência de ações geológicas que resultaram em alterações nas suas propriedades físicas e químicas. Existem carvões minerais com diferentes propriedades, porém nem todos eles estão aptos a serem aproveitados na fabricação do coque. A designação de um carvão quanto à sua capacidade de se tornar coque (coqueificável ou não), depende do seu comportamento quando aquecido na ausência de ar. No Brasil, apenas o carvão de Santa Catarina é classificado como coqueificável, mas mesmo assim, possui altos teores de enxofre (1,51%) e de cinzas (18,5%).

O carvão mineral, quando submetido a temperaturas elevadas na ausência de oxigênio, libera matérias voláteis condensáveis e não condensáveis. Este processo dá origem a um produto sólido, poroso e infusível, denominado coque. Este é um processo químico, na medida em que envolve quebra de moléculas. As etapas da coqueificação são:

- Um aquecimento inicial até temperaturas entre 100°C e 120°C. Esta fase inicial é caracterizada pela liberação de alguma umidade eventualmente presente no carvão;
- Início da eliminação das matérias voláteis – pode-se dizer que é o primeiro estágio da coqueificação propriamente dita. Nesta fase do processo, temperaturas entre 350°C e 550°C são alcançadas, ocorrendo a liberação de hidrocarbonetos e alcatrão;
- Aumento da fluidez – Ocorre em temperaturas entre 450°C e 600°C. É nesta etapa que o material se torna fluído e pastoso, devido à quebra das pontes de hidrogênio presentes em sua estrutura química;
- Inchamento – O inchamento ocorre paralelamente com a fluidez, devido à pressão dos gases que estão se difundindo na estrutura de microporos do carvão.
- Ressolidificação – É a etapa em que é formado o semi-coque, e são registradas temperaturas em torno de 700°C. É uma fase que geralmente determina a qualidade do coque formado, pois uma ressolidificação sem formação de fissuras, garantirá um coque com elevada resistência mecânica.
- Etapa final do processo – Ocorrendo em temperaturas entre 850°C e 1300° C. Há liberação de gases, sobretudo de hidrogênio.

As operações de uma unidade de coqueria consistem de carregamento, coqueificação, descarregamento, apagamento e preparação.

A mistura de carvões armazenada é carregada para o interior das câmaras de coqueificação através de um carro de carregamento que se locomove em trilhos no topo da coqueria. Uma vez carregado, o carvão passará pelas etapas já descritas acima, e como produto final teremos o coque metalúrgico.

O desenformamento é realizado por uma máquina que tem como função nivelar a carga por meio de uma barra niveladora, retirar, limpar e recolocar as portas por ocasião do desenformamento, que consiste em empurrar o coque já para fora do forno. Ao ser retirado do forno, o coque incandescente é conduzido até a estação de apagamento. O apagamento do coque é feito com uso de jatos de água. Ao sair da estação de apagamento, o coque é levado até a estação de peneiramento, levado até silos de armazenamento, para posteriormente servir de combustível e redutor no alto-forno.

1.2 – Sinterização

A sinterização pode ser definida basicamente como o processo de aglomeração do minério de ferro. É um processo que consiste basicamente em misturar e homogeneizar um conjunto de matérias-primas, com uma determinada quantidade de combustível adequado, submeter essa mistura a uma fusão incipiente em faixas de temperatura que variam entre 1200°C a 1400°C. O produto final deste processo é o sinter. Segue na figura 1, fluxograma esquemático do processo de sinterização:

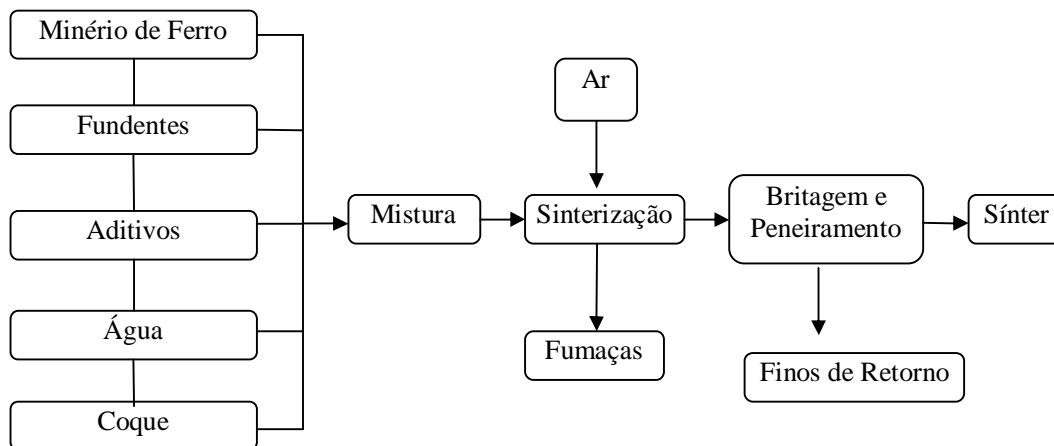


Figura 1 - Esquema simplificado do processo de sinterização.

É necessário que o sinter possua as seguintes características:

- Elevada porosidade e redutibilidade;
- Elevada resistência mecânica à queda e à abrasão;
- Granulometria e composição química adequada;
- Não deve possuir em sua composição, elementos indesejáveis no processo de fusão redutora (alto-forno);

Conforme visto na figura 1, as matérias-primas utilizadas neste processo são: minério de ferro, fundentes, água, combustíveis(coque) e aditivos. O minério tido como adequado para o processo de sinterização é chamado de “sinter-feed”. Os princípios da sinterização estão listados abaixo:

- A unidade de produção é carregada de forma contínua com a mistura a sinterizar;
- Além do minério de ferro, dos fundentes e das adições, a mistura contém uma determinada quantidade de finos de coque e umidade;
- O combustível (finos de coque) contido na mistura é queimado. O calor é gerado no forno de ignição, dando início a uma combustão na superfície da mistura.

- O ar necessário para dar continuidade à combustão é succionado de cima para baixo, através da camada de mistura por um sistema de exaustores;
- A camada superficial que se encontra em combustão é então “transportada” para o fundo da panela (ou esteira) pelo fluxo de ar succionado através da mistura, constiuindo a frente de combustão.
- Quando a frente de combustão atinge as grelhas, é necessário que todo o combustível da mistura tenha sido queimado, gerando, calor, vaporizando a água e calcinando os carbonatos, provocando uma fusão incipiente e aglomerando todo o material;
- O aglomerado que se formou, em grandes blocos, é então britado e peneirado; a fração que é superior a 5 ou 6 mm, é então conduzida ao alto-forno, frações menores que essas são chamadas de “finos de retorno”.

A tabela 1 apresenta a composição química típica de um sínter:

Tabela 1- Composição típica do sínter.

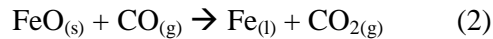
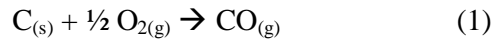
Elemento	Composição em massa (%)
Ferro total	$\geq 64,0$
SiO₂	4,5
CaO	8,66
MgO	1,37
MnO	0,64
Al₂O₃	1,0
P	$\leq 0,45$

1.3 - Alto-Forno

O ferro-gusa é obtido a partir de seus óxidos pelo processo de fusão redutora que consiste basicamente da mistura do óxido de ferro, coque, fundente e injeção de ar. Esse é o processo utilizado no alto-forno para a obtenção do ferro-gusa.

Os seguintes materiais são alimentados no alto-forno: minério, combustível sólido e adições. O produtos obtidos são gusa- líquido, escória, gás de alto-forno e poeira. A redução dos óxidos de ferro se processa à medida que o minério, o agente redutor e os fundentes (calcário e dolomita) se deslocam em contracorrente ao gás redutor (CO), que foi gerado através da reação do ar pré-aquecido, soprado pelas ventaneiras, com o combustível sólido.

No interior do alto-forno ocorrem diversas reações, como a geração do gás redutor, a redução do minério em seus diversos estágios, a regeneração do poder redutor do gás através da reação de Boudouard, a escorificação da ganga do minério e das cinzas do coque, entre outras. Dentre as reações citadas acima, pode-se destacar três que são bastante relevantes:



Reação 1 – Interação entre o combustível ($C_{(s)}$) e o ar pré-aquecido ($\frac{1}{2} O_{2(g)}$). Esta reação é responsável pela geração do gás redutor.

Reação 2 – Reação entre o óxido (FeO) e o gás redutor ($CO_{(g)}$). Esta reação é a mais importante do processo de redução, pois ela exige um alto poder redutor do gás. Esta reação ocorre na parte inferior do alto-forno, onde o poder redutor do é mais elevado.

Reação 3 – Regeneração do poder redutor do gás. Reação entre o combustível ($C_{(s)}$) e o gás gerado pela redução dos óxidos ($CO_{2(g)}$). Esta reação é chamada de reação de Boudouard.

O produto final obtido no alto-forno é o gusa líquido, que é constituído de aproximadamente 94% de ferro, 4,5% de carbono e outros elementos, como silício, manganês, fósforo e enxofre. Além do gusa líquido, é também obtido um sub-produto denominado escória de alto-forno. Essa escória é constituída basicamente pela ganga do minério (SiO_2 , Al_2O_3), pelos fundentes (CaO , MgO) e pelas cinzas do coque.

A representação de fusão redutora em um alto-forno é mostrada na figura 2.

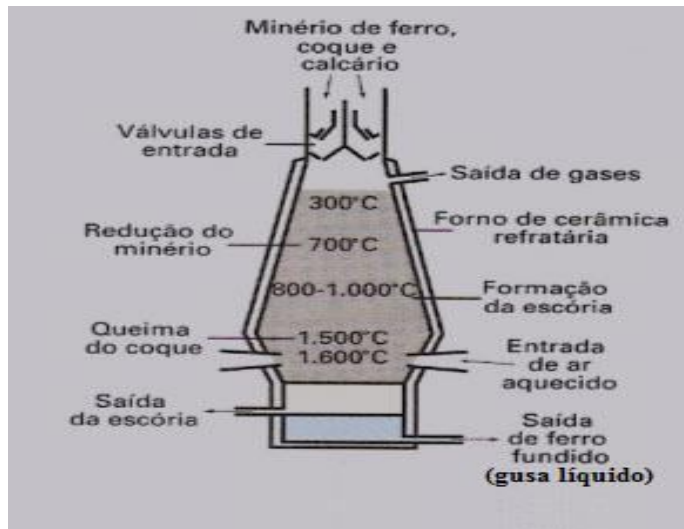


Figura 2 - Processo simplificado de redução dos óxidos de ferro no alto-forno.

1.4 - Aciaria

O processo de refino do ferro-gusa para a fabricação do aço envolve a oxidação de impurezas pelo sopro de oxigênio. O refino se passa num intervalo de tempo relativamente curto. O ferro-gusa, oriundo do alto-forno é alimentado no conversor com uma determinada quantidade de sucata, fazendo baixar o teor de carbono de aproximadamente 4,5% para um teor em torno de 0,04%. É feita também a redução e o controle dos teores de fósforo e enxofre, respectivamente. Basicamente, o processo se resume em soprar oxigênio para o interior do banho, para que haja a oxidação do carbono e de outras impurezas presentes no ferro líquido produzindo o produto final: uma liga ferro-carbono com baixo teor de carbono. Neste processo utiliza-se oxigênio de alta pureza. O conversor utilizado neste processo é chamado de conversor LD. A lança por onde é soprado o oxigênio é inserida pela parte de cima do conversor, porém há variações no processo que permitem que o oxigênio seja soprado pela parte de baixo. A figura 3 ilustra esquematicamente o conversor mais utilizado neste processo:

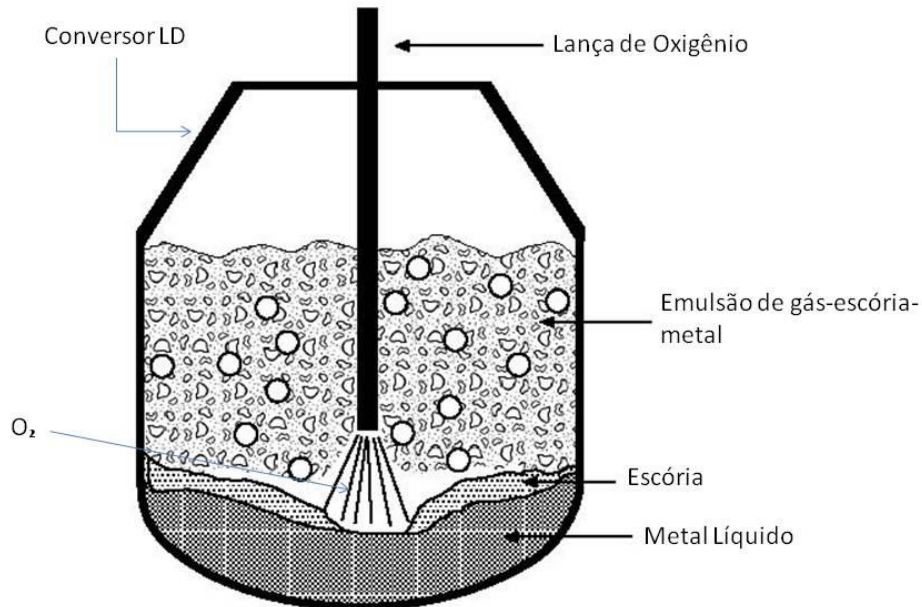
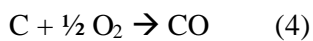


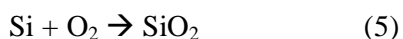
Figura 3 – Representação esquemática do conversor LD.

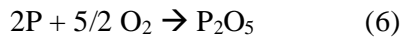
A energia requerida para se elevar a temperatura do conversor é gerada pela oxidação do próprio carbono e também de outros elementos que estão presentes na carga do conversor. Os principais elementos são: o ferro, que também terá uma pequena porção oxidada, silício, manganês e fósforo. O ferro-gusa fornece a maior parte do silício, carbono, manganês e fósforo, uma quantidade pequena desses elementos advém da pequena parcela de sucata alimentada no conversor LD.

Veremos agora algumas reações que descrevem o processo de refino que ocorre na aciaria. A principal reação que ocorre no conversor LD é a descarburização do ferro, representada pela equação (4).



A reação (4) é a responsável pela redução do teor de carbono é reduzido banho líquido, que é o objetivo primário desta etapa do processo. As reações (5), (6), (7) representam respectivamente a oxidação do silício, fósforo e de uma pequena parte do ferro.





Silício, manganês, ferro e fósforo se oxidam e juntamente com alguns minerais que foram adicionados (fundentes) para o controle do fósforo e do enxofre, formam uma escória líquida. O sopro de oxigênio é cessado quando o teor de carbono chega próximo do desejado (400 ppm). Logo após o fim do sopro de oxigênio, o aço é vazado para uma panela e, por último, a escória.

A tabela 2 apresenta uma composição típica do produto final da aciaria, o aço.

Tabela 2 – Composição típica de um aço.

Elemento	Fe	C	Mn	Si	P	S	O
Teor(%)	99,77	0,04	0,1	0	0,01	0,02	0,06

2 – COQUERIA E SUAS EMISSÕES

2.1 – Fontes das Emissões

A unidade mais poluente das indústrias siderúrgicas integradas é, sem dúvida, a coqueria. No decorrer de todo o processo de coqueificação, há emissões de substâncias de diversos tipos, como hidrocarbonetos, CO, CO₂, NH₃, H₂S, HCN, entre outros. Essas emissões vão desde o carregamento do carvão mineral até a estocagem do produto final, o coque.

As emissões provenientes dos fornos de coque são predominantemente emissões que partem do carregamento do carvão para o interior das câmaras de coqueificação, vazamentos que ocorrem nas portas dos fornos (onde ocorre o desenformamento), nas tampas superiores (por onde é carregado o carvão) e nas chaminés. O desenformamento do coque também contribui de forma substancial para a emissão de substâncias voláteis para a atmosfera, devido a sua intermitente liberação de gases, o que é normal, visto que, ao sair do interior das câmaras, o coque ainda está incandescente.

O apagamento do coque incandescente é uma etapa crítica da produção do coque, pois a água utilizada ficará posteriormente contaminada com hidrocarbonetos, fenóis, benzeno e outras substâncias presentes naquele coque que foi submetido a um resfriamento brusco. O apagamento a seco dá-se através de um sopro de gás inerte sobre o coque incandescente; em virtude disso não há geração de efluente líquido, logo é uma excelente alternativa para diminuir as emissões neste etapa da coqueificação, entretanto, este tipo de apagamento possui um custo mais elevado. Hoje em dia, o processo mais utilizado pelas siderúrgicas é o apagamento com jatos de água. O gás de coqueria, ao passar pela estação de tratamento de sub-produtos, ao se condensar, gera uma solução amoniacal, que é o resultado da reação do vapor de água com a amônia presente no gás. Esta solução pode ser considerada também uma grande fonte de águas residuais. Podemos também citar como fontes de emissões, o manuseio em geral do coque, a sua britagem e peneiramento, que irão gerar poeiras.

2.2- Produto e Sub-Produtos da Coqueificação

No decorrer do processo de pirólise, as moléculas complexas encontradas no carvão, sofrem uma decomposição em produtos mais simples e voláteis. O resíduo sólido originário deste processo é o coque. As matérias que se volatilizam durante o processo são, principalmente, hidrocarbonetos como metano, naftaleno, antraceno, crieeno entre outros, e compostos como sulfato de amônia, alcatrão e óleos leves [3].

Ao passar pela estação de tratamento de sub-produtos, o gás da coqueria irá gerar algumas substâncias que poderão ser aproveitadas em outros ramos da indústria como por exemplo o piche, que está presente na composição do alcatrão, um dos sub-produtos da coqueria, que pode ser utilizado na pavimentação de estradas. Podemos destacar como sub-produtos da coqueria: O alcatrão, sulfato de amônio, piridina, óleos leves e gás combustível [4]. Um balanço de massa aproximado relativo à quantidade de carvão e aditivos que entram na coqueria com a quantidade de produtos e sub-produtos será apresentado na tabela 3:

Para uma tonelada de carvão:

Tabela 3 - Produtos da coqueificação por tonelada de carvão [4].

Produto	Massa (kg)
Coque	635,6
Alcatrão	37,85
Gás Combustível	311,382
Óleos Leves	11,355
Sulfato de Amônio	11,35

Esses sub-produtos são matérias-primas importantes e valiosas para vários ramos da indústria.

2.2.1 – Coque

Após deixar a coqueria, o coque é encaminhado ao alto-forno para servir de combustível e gerador do agente redutor. O consumo de coque por cada tonelada de ferro-gusa produzido é de aproximadamente 800 kg [3]. Como visto acima, temos um aproveitamento em torno de 64% com relação à quantidade de carvão inserida, com a quantidade de coque obtido.

Há padrões de qualidade que indicam as propriedades químicas e físicas para que o coque possa ser utilizado no alto-forno. A umidade presente no coque deverá ser no máximo 3%, o que significa que o procedimento de apagamento do coque via úmida foi bem sucedido, assim como o teor de matéria volátil não poderá ultrapassar 2%. Uma quantidade de 0,8% de enxofre no coque é permitida, pois ao ultrapassar este limite, haverá consumo excessivo de calcário no alto-forno ou uma operação adicional de dessulfuração. A reatividade do coque é uma característica fundamental, pois quanto mais reativo, maior será o rendimento do alto-forno. Os coques que possuem uma maior reatividade são aqueles produzidos com um percentual considerável de carvões com alto teor de matéria volátil. O coque deverá ter boa resistência mecânica para que não se deteriore no interior do alto-forno. O teor de cinzas do coque é um fator relevante para determinar sua resistência, pois quanto menor o teor de cinzas, maior será sua resistência. A granulometria adequada para o coque está situada entre 25 mm e 75 mm.

2.2.2 - Alcatrão

O alcatrão produzido pelas coquearias é uma mistura complexa de diversas substâncias, entre elas podem ser encontradas hidrocarbonetos, óleos leves e piche. Além de centenas de compostos da série aromática, como benzeno, naftaleno, antraceno e seus derivados: tolueno, xileno, e etc. A tabela 4 apresenta a composição típica do alcatrão:

Tabela 4 – Composição típica do alcatrão e temperatura de destilação [3].

Componente	Composição em massa (%)	Faixa de temperatura de destilação (°C)
Água amoniacal	3 - 8	-
Óleo leve (benzeno, tolueno, nafta solvento)	0,5 – 3	até 170
Óleos médios (fenóis, cresóis, naftaleno)	10 – 16	170 – 230
Óleo pesado (metil, dimetil-naftalenos, creosotos)	7 - 10	230 – 300
Piche (óleo pesado, carbono)	8 - 20	300 – 400
Resíduos	55 - 60	-

O óleo leve do alcatrão contém benzeno e algum naftaleno. A maior parte do naftaleno e das frações mais pesadas dos ácidos do alcatrão são encontradas no óleo médio. O óleo pesado, que na Europa serve para remover benzeno do gás de coquearia, é produzido na faixa de (a fração de) temperatura de destilação mais alta e contém naftaleno ($C_{10}H_8$), antraceno ($C_6H_4(CH)_2NHC_6H_4$) e carbazol ($C_6H_4NHC_6H_4$). A mistura de óleo antracênico e óleo pesado, constitui o creosoto, usado na impregnação de madeiras [4].

O piche é um resíduo da destilação do alcatrão que possui uma alta viscosidade. É uma mistura de substâncias orgânicas de elevado ponto de ebulição, com uma porcentagem relevante de carbono livre. O piche é utilizado como ligante na fabricação

de eletrodos de grafita, impermeabilizante de telhados, pavimentação de estradas e revestimento de gasodutos.

2.2.3 – Óleos Leves

Os óleos leves são uma mistura de mais de 100 produtos diferentes, porém os que se destacam são: benzeno (65% - 85%), tolueno (5% - 15%), xileno (2% - 7%) e nafta solvente (1% - 3%). São mais leves que a água (densidade = 0,88 g/cm³).

A destilação dos óleos leves é feita pelo seu aquecimento, fazendo com que os gases, passem por uma coluna de destilação fracionada. A cada intervalo de aquecimento, determinadas substâncias são recuperadas. Os primeiros produtos que se dissipam a uma temperatura inferior a 80°C são os chamados “*forerunnings*” que contribuem com 1 a 2% de volume total de óleos leves e são constituídos de ciclo-pentadieno e dissulfeto de carbono. Quando a temperatura atinge o valor de 80°C, o benzol cru é o produto vaporizado, que representa cerca de 60% do volume total dos óleos leves. Na faixa de 110°C, o toluol cru é vaporizado e contribui com 18% para o volume total. Quando a temperatura atinge a faixa de 120°- 125°C, a nafta solvente leve é separada (8% do total) e finalmente, quando é atingida temperatura de 150°C, é obtida a nafta, solvente pesado que representa 6% do volume de óleo leve. O resíduo desta destilação é o óleo de lavagem e o naftaleno que se solidifica ao resfriar, e este resíduo final representa 6% do total de óleos leves. Eles são utilizados na fabricação de estireno (matéria(s)-prima(s) na produção de poliestireno e borracha sintética), anilinas, detergente sintéticos, resinas alquílicas usadas em revestimentos e para a fabricação de inseticidas [4].

2.2.4 – Amônia

A quantidade de amônia obtida durante o processo de coqueificação é da ordem de 5 a 6 kg por tonelada de carvão. A amônia deve ser retirada do gás que se desprende do processo de coqueificação, antes deste gás ser desbenzolizado para a recuperação dos óleos leves, com a finalidade de se evitar a deterioração rápida do óleo de lavagem empregado [4].

A eliminação da amônia do gás pode ser realizada de duas formas: pela neutralização direta da amônia, por meio de um ácido, geralmente o H_2SO_4 , que é o caso dos processos semi-direto e direto, produzindo-se o sulfato de amônio, utilizado como fertilizante. Outro método de eliminação se baseia na elevada solubilidade que o NH_3 possui em água. Um litro de água, na temperatura ambiente, pode dissolver 530g de amônia. No processo indireto obtém-se licor amoniacal diluído, do qual é retirada a amônia. O processo indireto ganhou mais popularidade devido ao maior valor comercial das águas amoniacais em relação ao sulfato de amônio. O processo direto é considerado obsoleto e não é mais utilizado [4].

2.2.4.1 – Sulfato de Amônio

O sulfato de amônio que é aproveitado como sub-produto da coqueificação é formado quando o gás de coqueria é encaminhado aos saturadores, onde o gás (de coqueria) é feito borbulhar em ácido sulfúrico, originando o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Esta substância poderá ser utilizada como fertilizante, quando misturada com outros compostos de fósforo e potássio.

2.2.5 – Gás Combustível

O gás de coqueria, cuja composição é apresentada na tabela 5, após passar por todo o processo de purificação, ou seja, quando são condensadas todas as frações de sub-produtos, até que tenhamos um gás purificado para posteriormente ser utilizado em outras etapas dentro da usina. Logo após a purificação, o gás é encaminhado ao gasômetro.

Tabela 5 - Composição do gás de coqueria purificado [3].

Substância	Composição em volume (%)
CO	5,8 - 6,8
CO₂	1,5 - 2,2
CH₄	27,2 - 29,2
C₂H₄	1,3 - 2,8
O₂	0,0 - 0,4
H₂	56,0 - 57,0
N₂	1,0 - 4,6

Para este gás ser utilizado como combustível nas próprias baterias de coqueificação e em outros setores da usina, como o alto-forno e sinterização, o gás necessita ter certas substâncias dentro dos limites apresentados na tabela 6:

Tabela 6 – Limite máximo permitido de algumas substâncias no gás de coqueria [3].

Substância	Quantidade máxima
Alcatrão, poeira ou óleo	5 mg/m ³ (nas CNTP)
Ácido sulfídrico (H₂S)	6 - 8 g/ m ³ (nas CNTP)
Benzol	1 - 3 g/ m ³ (nas CNTP)
NH₃	20 mg/ m ³ (nas CNTP)
HCN	1,5 g/ m ³ (nas CNTP)

CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão

O poder calorífico e a densidade deste gás purificado devem ser os mais constantes possíveis, para a regularidade de operação dos queimadores, quando da sua utilização. Os teores de naftaleno e de alcatrão devem ser reduzidos a um mínimo, para evitar entupimento nas tubulações de distribuição.

2.3 – Efluentes

2.3.1 – Efluentes Líquidos

A quantidade de águas residuais gerada numa unidade de coqueificação está situada em uma faixa entre 0,08 e 0,38 m³ por tonelada de carvão, variando de acordo com o tipo de processo de tratamento do gás. Este efluente tem origem em duas etapas do processo: o apagamento do coque incandescente e a lavagem e resfriamento do gás das baterias de coqueificação.

Após passar pela etapa de desenformamento, o coque incandescente é levado até a estação de apagamento. Ele é resfriado utilizando um grande volume de água, gerando um efluente líquido que contém elevadas concentrações de sólidos em suspensão devido aos finos de coque. A quantidade de efluente líquido originário desta etapa da coqueificação é na verdade pequeno, pois grande parte da água utilizada é evaporada e gira em torno de 0 – 0,5 m³ por cada tonelada de coque incandescente.

O resfriamento do gás proveniente das baterias de coqueificação gera uma quantidade de efluente na forma de licor amoniacal que, além de concentrações elevadas de amônia, contém fenol, cianetos e outras substâncias tóxicas. A tabela 7 mostra as faixas de concentração aproximadas dos contaminantes presentes nos efluentes da coqueria.

Tabela 7- Concentrações e pH de Contaminantes nos efluentes da coqueria [10].

Contaminante/pH	Faixa
pH	8,5 a 9,5
Tiocianato	50 a 100 mg/L
Tiosulfato	110 a 220 mg/L
Amônia total	800 a 1400 mg/L
Sulfeto	10 a 20 mg/L
Cianeto	10 a 50 mg/L
Fenol	500 a 1000 mg/L
Cloreto	4000 a 4200 mg/L

As características dos efluentes gerados tanto na etapa de lavagem e resfriamento do gás quanto na etapa de apagamento, serão apresentadas na tabela 8. Nota-se que a concentração de alguns poluentes convencionais, tais como: TSD (Total de Sólidos Dissolvidos), TSS (Total de Sólidos em Suspensão), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), fenol, amônia, cianeto e óleos e graxas estão em grandes quantidades nos efluentes relacionados com a lavagem e resfriamento do gás. Nas concentrações dos poluentes referentes aos efluentes do apagamento do coque, observa-se uma grande quantidade de TSS (Total de Sólidos em Suspensão) e DQO (Demanda Química de Oxigênio); isso se deve ao fato da presença dos finos de coque [10].

Tabela 8 - Efluentes da lavagem e resfriamento do gás e do apagamento do coque [10].

Parâmetro	Concentração		Limite para descarte de efluente (Resolução CONAMA 357)
	Lavagem e resfriamento dos gases	Apagamento	
pH	7,6	7,5	5 - 9
TSD (ppm)	3236	991	---
TSS (ppm)	1242,5	1582	---
OD (mg/L)	---	5,7	---
DQO (mg/L)	2713,2	8856	---
DBO (mg/L)	3,8	0,9	---
Fenol (mg/L)	0,6	0,2	0,5
Amônia (mg/L)	22,4	9,24	20
Cianeto (mg/L)	10	---	0,2
Óleos e Graxas (mg/L)	758,4	22,4	20

TSD - Total de sólidos dissolvidos; TSS - Total de sólidos em suspensão ; OD - Oxigênio dissolvido; DQO - Demanda química de oxigênio; DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

Os finos de coque podem ser removidos por sedimentação, onde o efluente é direcionado para um tanque de decantação, onde os finos de coque podem ser recuperados e a água poderá ser recirculada para outros fins [10].

Os fenóis podem ser recuperados através de extração por solventes orgânicos. São eles: metil isobutil cetona, éter di-isopropílico, acetato de butila e benzeno. Esses solventes necessitam ter um alto valor da constante de equilíbrio K_p para fenóis, um ponto de ebulição inferior ao do fenol, baixa solubilidade em água e estabilidade química e térmica.

Os cianetos podem ser precipitados e removidos em forma de complexos, utilizando sulfato de ferro ou soluções de cloreto de ferro. Os complexos formados pela interação do cianeto com o cloreto de ferro e o sulfato de ferro, possuem um valor comercial. E tanto as soluções de cloreto de ferro como as de sulfato de ferro, também agem como coagulantes que ajudam na remoção de sólidos em suspensão e dos óleo e graxas. Estudos comprovam que a remoção pelo cloreto de ferro é mais eficiente, podendo atingir cerca de 88% de cianeto removido. Enquanto que a precipitação pelo sulfato de ferro, pode chegar a 86% de remoção [10] que, no caso da água de lavagem ainda não é suficiente para atingir o limite para descarte.

A amônia que possui uma basicidade (pK_b) de 4,74, pode ser removida através da destilação a vapor (steam stripping) ou através de uma técnica de troca iônica. Na destilação a vapor, o pH do licor amoniacal é elevado para valores acima de 11,0 e o vapor é submetido a uma temperatura de 93°C ou superior. Neste processo a amônia pode ser destilada com bastante eficiência. A etapa de maior custo nesta operação é a escolha de cal ou de soda cáustica para a elevação do pH e para a geração do vapor. A técnica de troca iônica pode ser feita através de zeólitas sintéticas. Zeólitas são um grupo de minerais que possuem uma estrutura porosa. Este tipo de trocador iônico pode ser regenerado em salmoura após a sua saturação [10].

2.3.2 – Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos)

Na coqueria as emissões atmosféricas são intensas em todas as etapas da coqueificação, são elas: manuseio de carvão, carregamento do carvão (enforamento),

combustão, descarregamento do coque incandescente (desenforamento) e apagamento do coque e purificação do gás de exaustão. Há também uma parcela considerável de emissões nos vazamentos ocorridos nas câmaras de combustão.

A etapa de manuseio do carvão abrange o desenforamento, armazenagem, transporte interno, preparação, carregamento na torre de carvão e no carro. As emissões de material particulado após a purificação com ciclones, podem chegar a 55 g/t de carvão. Com relação à etapa de carregamento, três técnicas são utilizadas para o carregamento com carros: o carregamento sem fumaça (*smokeless charging*), carregamento sequencial (*sequential charging*) e “*telescope sleeves*”. Para material particulado, considerando 1250 kg de carvão por tonelada de coque, os fatores de emissão para as três técnicas citadas acima são: 300g/t coque para carregamento sem fumaça, 10 g/t coque para carregamento sequencial e 50 g/t coque para *telescope sleeves*. Emissões atmosféricas ocorrem também nos vazamentos nas câmaras de coqueificação. Essas emissões ocorrem nas portas e nas entradas de carregamento. Devido a estes vazamentos, ocorrem as seguintes emissões, por tonelada de coque produzido.

- 0,7-7 g material particulado
- 1-23 g benzeno
- 3-39 g CO
- 0,3-2,4 g SO₂
- 0,036-0,9 g H₂S
- 0,18-1,8 g NH₃
- 0,06-0,6 g NO_x

No processo de combustão, são utilizados, como fonte de energia térmica, gás de alto-forno e o próprio gás de coqueria que passou por todo um processo de purificação nas plantas de recuperação de sub-produtos. No processo de pirólise (coqueificação), as emissões de SO₂ e NO_x são bastante relevantes. O dióxido de enxofre apresenta níveis de 80-300 g/ t de coque no caso em que foi utilizado um gás de coqueria dessulfurizado e uma faixa de 240-1800 g/ t coque de NO_x para este mesmo gás dessulfurizado. Tecnologias que envolvem baixas emissões de NO_x, podem alcançar fatores de emissão da ordem de 300-450 gramas de NO_x por

tonelada de coque. Medidas alternativas podem ser tomadas para diminuir a emissão de N_xO_y , como a recirculação do gás de exaustão e menores temperaturas na etapa de coqueificação. A etapa de desenformamento do coque já pronto, apresenta fatores de emissão maiores que 210 g de poeira/t de coque, 6-36g de CO/t de coque, 6-24g SO_2 /t de coque. A etapa de apagamento (úmido) do coque incandescente apresenta as seguintes emissões por cada tonelada de coque produzido:

- 140 g de material particulado
- 300-1410 g de CO
- 51-81 g de H_2S
- 4,5 g de NH_3
- 1-100 mg de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Quando não há medidas de controle de emissões no apagamento a úmido, a taxa de emissão de material particulado pode alcançar níveis de 200-400 g/t de coque. Sistemas de apagamento a seco do coque que são equipados com ciclones e filtros de manga, possuem eficiências maiores que 98%, reduzindo as emissões de material particulado para cerca de 10 g /t de coque. Este tipo de apagamento é ambientalmente mais interessante também, pois através dele, não há a geração de efluentes líquidos. A etapa de purificação consiste em uma série de etapas de limpeza do gás de exaustão para a obtenção dos sub-produtos, dentre eles, o gás de coqueria. Esta etapa apresenta emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que giram em torno de 1,5-4,5 mg/t de coque e 0,1 g de benzeno/t de coque.

Dentre diversas substâncias que são liberadas com a emissão de efluentes gasosos, algumas delas se destacam por apresentarem elevado risco à saúde humana e ao meio ambiente, como será visto à seguir:

SO_2 - O dióxido de enxofre apresenta elevados fatores de emissão na etapa de pirólise. Este é um componente muito perigoso, pois é através da sua interação com a umidade do ar, que é gerada a chuva ácida.

NO_x – Composto que tem seus maiores níveis de emissão também na etapa de pirólise. Gás extremamente tóxico, prejudicial à saúde humana. Este tipo de composto é

responsável por baixar a resistência a infecções pulmonares e também gerar chuva ácida.

H₂S – Na etapa de apagamento apresenta fatores de emissão da ordem de 50-80 g/t de coque. É um composto corrosivo e venenoso.

2.4 – Resíduos Sólidos

Em uma unidade de coqueificação, os resíduos sólidos são gerados durante carregamento do carvão nas baterias de coque, desenformamento do coque, peneiramento do coque e no tratamento da água contaminada da planta de recuperação de sub-produtos. Na etapa de carregamento do carvão nas baterias de coque, parte do material particulado emitido é coletado. O mesmo acontece na etapa de desenformamento. Certa quantidade de finos de coque que não escapa (flui) para a atmosfera é coletada. O tratamento da água contaminada da usina de recuperação de sub-produtos gera uma lama também considerada como um resíduo sólido. Há também certa quantidade de resíduos de refratário. A tabela 9, abaixo apresenta dados sobre geração de resíduos sólidos nas coquerias.

Tabela 9 – Geração de resíduos Sólidos nas coquerias [7].

Sólidos	Quantidade (kg/t coque)
Particulado referentes a equipamentos de limpeza	2
Resíduos de refratário	1,5
Lama	0,2

As poeiras coletadas na etapa de carregamento e desenformamento, podem ser reutilizadas na própria coqueria ou podem ser vendidas. Os finos de coque oriundos da etapa de peneiramento podem ser utilizados na planta de sinterização. A lama gerada na etapa de tratamento da água, poderá ser reciclada e utilizada na própria coqueria ou também poderá ser encaminhada a um aterro sanitário devidamente licenciado. A qualidade do refratário depende muito de sua pureza, e como os resíduos de refratários vem contaminado com uma série de impurezas, geralmente eles não são reaproveitados.

2.5 – Controle e Prevenção da Poluição

O controle e a prevenção da poluição nas coquearias está focado na diminuição das emissões e no desenvolvimento de técnicas mais apuradas e menos agressivas ao meio ambiente. As seguintes medidas podem ser tomadas para a melhoria no processo, quando se trata de poluição e meio ambiente:

Medidas Gerais

- Uma boa alternativa para a diminuição do uso de coque é utilizar a redução direta, utilizando como combustível, o gás natural.
- Na própria mina de carvão, utilizar de processos de beneficiamento que elevem a qualidade do carvão que irá alimentar as baterias de coque, afim de reduzir as emissões de óxidos de enxofre, responsáveis pela chuva ácida, e outros poluentes.
- Utilizar transportadores fechados e peneiras para o manuseio do carvão e do coque. Utilizar borrifadores e emulsões plásticas (filtros), afim de se reduzir a formação de poeiras.
- Utilizar e pré-aquecer carvão de alta qualidade afim de reduzir o tempo de coqueificação, reduzindo o consumo de combustível e minimizando o choque térmico sofrido pelos tijolos refratários das baterias de coqueificação.

Emissões de Efluentes Gasosos

- **Carregamento:** partículas de poeira referentes ao carregamento do carvão devem ser evacuadas através do uso de sistemas de tubos de ligação em ponte e pela injeção de vapor dentro do tubo de ascensão ou sendo controladas por filtros capturadores.
- **Coqueificação:** utilizar câmaras mais largas para que seja reduzido o número de carregamentos e desenformamentos, diminuindo as emissões associadas a estas etapas. Reduzir as flutuações nas temperaturas de coqueificação. Limpar e vedar as aberturas nos fornos de coque. Utilizar dispositivos automáticos para a limpeza de portas e tampas. Vedar as tampas com material refratário.

- **Desenformamento:** as emissões referentes a esta etapa podem ser evitadas mantendo um tempo suficiente de coqueificação, evitando assim, o “desenformamento cru”, ou seja, o carvão que não foi totalmente coqueificado.
- **Apagamento:** quando possível, utilizar apagamento a seco ao invés de úmido. Filtrar todos os gases extraídos das unidades de apagamento a úmido. Quando águas residuais forem utilizadas para o apagamento, os poluentes residuais da água são transferidos para o ar; sendo assim, necessária uma remoção subsequente destes poluentes.

Recuperação de sub-produtos

- Utilizar sistemas de recuperação de vapor, afim de se evitar emissões gasosas provenientes do processo de recuperação de óleos leves, alcatrão, naftaleno, fenóis e amônia.
- Fazer a separação da água de processo (lavagem de gases) da água de refrigeração.
- Reduzir o teor de amônia fixa no licor amoniacal utilizando soda caustica (NaOH) e destilação a vapor.
- Reciclar todos os resíduos sólidos, incluindo a lama do decantador de alcatrão.
- Recuperar o máximo possível de enxofre do gás de coqueria.

Implementações de processos de limpeza e medidas de controle de prevenção de poluição podem trazer benefícios tanto econômicas quanto com relação ao meio ambiente. Os objetivos ligados à produção, descritos abaixo, podem ser alcançados adotando práticas industriais eficientes.

As emissões gasosas devem ser reduzidas até os a níveis descritos na tabela 10:

Tabela 10 - Limites máximos nas emissões gasosas [36].

Parâmetro	Valor Máximo (kg/t de coque)
Compostos orgânicos voláteis	0,3
Benzeno	0,1
Material particulado	0,15
SO_x	0,5
NO_x	0,6
Total de sólidos em suspensão	50
Fenol	0,5
Cianeto(total)	0,2
Nitrogênio (total)	10
Aumento de temperatura	< 3° C
Benzo-pireno	0,05
Dibenzeno-Antraceno	0,05
Óleos e graxas	10

A taxa de geração águas residuais devem ser menor ou igual a 0,3 m³/t de coque. As novas plantas de coqueificação não devem gerar mais do que 1 kg/t de coque de resíduos sólidos (excluindo os finos de coque e as lamas de tratamento de efluentes).

2.6 – Tecnologias de Tratamento

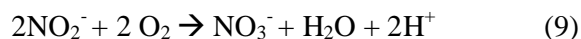
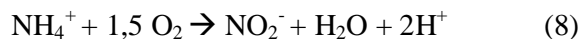
Dispositivos de naturezas distintas são utilizados para recuperar os sub-produtos, descontaminar os gases, as águas e também para um controle da qualidade do ar.

Os processos envolvidos na limpeza dos efluentes gasosos incluem lavadores (*scrubbers*), que são dispositivos responsáveis pela lavagem do gás de coqueria, e possuem eficiência de 90%. São também utilizados os coletores de poeira e os chamados Precipitadores Eletrostáticos (PE). Estes possuem uma grande eficiência de 99,9%. Para as etapas de carregamento e desenformamento, os coletores de poeira, tem prioridade sobre os lavadores para o controle de material particulado, devido a sua alta eficiência de remoção. Os PE são mais efetivos para a remoção final de alcatrão do gás de coqueria.

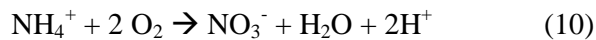
Para o tratamento de águas residuais são utilizadas peneiras e tanques de decantação para a remoção de sólidos em suspensão, óleos e alcatrão. A destilação a vapor (*Steam Stripping*) é adequada para a remoção da amônia, sulfeto de hidrogênio (H₂S) e ácido cianídrico. As lamas do tratamento das águas residuais devem ser

desidratadas e caso algum componente orgânico tóxico seja detectado, a lama desidratada deve ser descartada em um aterro industrial controlado.

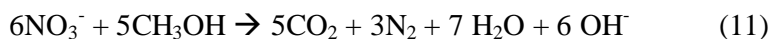
Os processos biológicos também são bastante utilizados no tratamento de efluentes líquidos, e são baseados na ação metabólica de microrganismos, especialmente bactérias, que estabilizam o material orgânico biodegradável em reatores compactos e com ambiente controlado. No ambiente aeróbico são utilizados equipamentos eletromecânicos para fornecimento de oxigênio utilizado pelos microrganismos, o que não é preciso quando o tratamento ocorre em ambiente anaeróbico. Apesar da maior eficiência dos processos aeróbicos em relação aos processos anaeróbicos, o consumo de energia elétrica, o maior número de unidades, a maior produção de lodo e a operação mais trabalhosa justificam, cada vez mais, a utilização de processos anaeróbicos [40]. Para exemplificar a aplicação de um tratamento biológico, citaremos o caso da nitrificação das águas residuais de coqueria. Neste caso, utilizam-se bactérias que convertem o nitrogênio orgânico e da amônia em nitratos em um ambiente aeróbico. A desnitrificação é a conversão do nitrato em nitrogênio gasoso em um ambiente sem oxigênio. As reações de conversão da amônia empregam bactérias do gênero *Nitrosomonas* e depois *Nitrobacter* [3]:



A reação completa pode ser escrita:



Portanto, cada molécula de NH_4^+ oxidada necessita de duas de oxigênio, produzindo uma molécula de nitrato e duas de ácido. Durante a nitrificação aeróbica, outras bactérias oxidam compostos orgânicos (fenóis, benzeno, etc). A desnitrificação emprega bactérias do gênero *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus*, etc. Em um ambiente sem oxigênio, para converter o nitrato a nitrogênio gasoso, estas bactérias necessitam de uma fonte de carbono, tipicamente o metanol e para efetuar a redução do nitrato. A reação de desnitrificação pode ser apresentada da seguinte forma [3]:



Para cada molécula de NO_3^- , produz-se um íon de hidróxido.

2.7 – Monitoramento das Emissões

As emissões que são liberadas através das chaminés devem ser monitoradas continuamente para o controle de material particulado lançado na atmosfera. As emissões fugitivas para compostos orgânicos voláteis (COVs) devem ser monitoradas anualmente. As descargas de águas residuais devem ser monitoradas diariamente para todos os parâmetros relacionados aos efluentes líquidos, exceto para dibenzo-antraceno e benzo-pireno. O restante deve ser monitorado mensalmente, ou quando houver mudanças no processo.

Os dados coletados devem ser analisados e revisados em intervalos regulares e comparados com os dados padrões de operação para uma eventual mudança no processo. Os dados do monitoramento devem permanecer arquivados para futuras consultas e devem ser reportados às autoridades competentes.

3 – SINTERIZAÇÃO E SUAS EMISSÕES

3.1 – Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos)

Com relação às unidades de sinterização, as questões mais relevantes quando se trata de meio ambiente são: o controle de emissão de efluentes para a atmosfera e a grande geração de ruído que esta unidade da siderúrgica integrada promove. Essas duas questões merecem destaque, pois a geração de efluentes líquidos não está associada a esta etapa da siderurgia e todo o resíduo sólido gerado é reaproveitado na própria sinterização, como finos de retorno.

As emissões atmosféricas relacionadas com a sinterização do minério de ferro são de extrema relevância, e tem como origem as etapas de queima ou sinterização propriamente dita (emissões primárias), manuseio dos insumos materiais, zona de descarga e resfriamento do sinter (emissões secundárias). Além da aglomeração do minério de ferro, a sinterização possui a excelente característica de recircular pós, lamas, carepas, escórias e também o próprio sinter (finos de retorno). A seguir,

representamos um fluxograma esquemático do processo de sinterização com seus insumos e respectivas fontes de emissão:

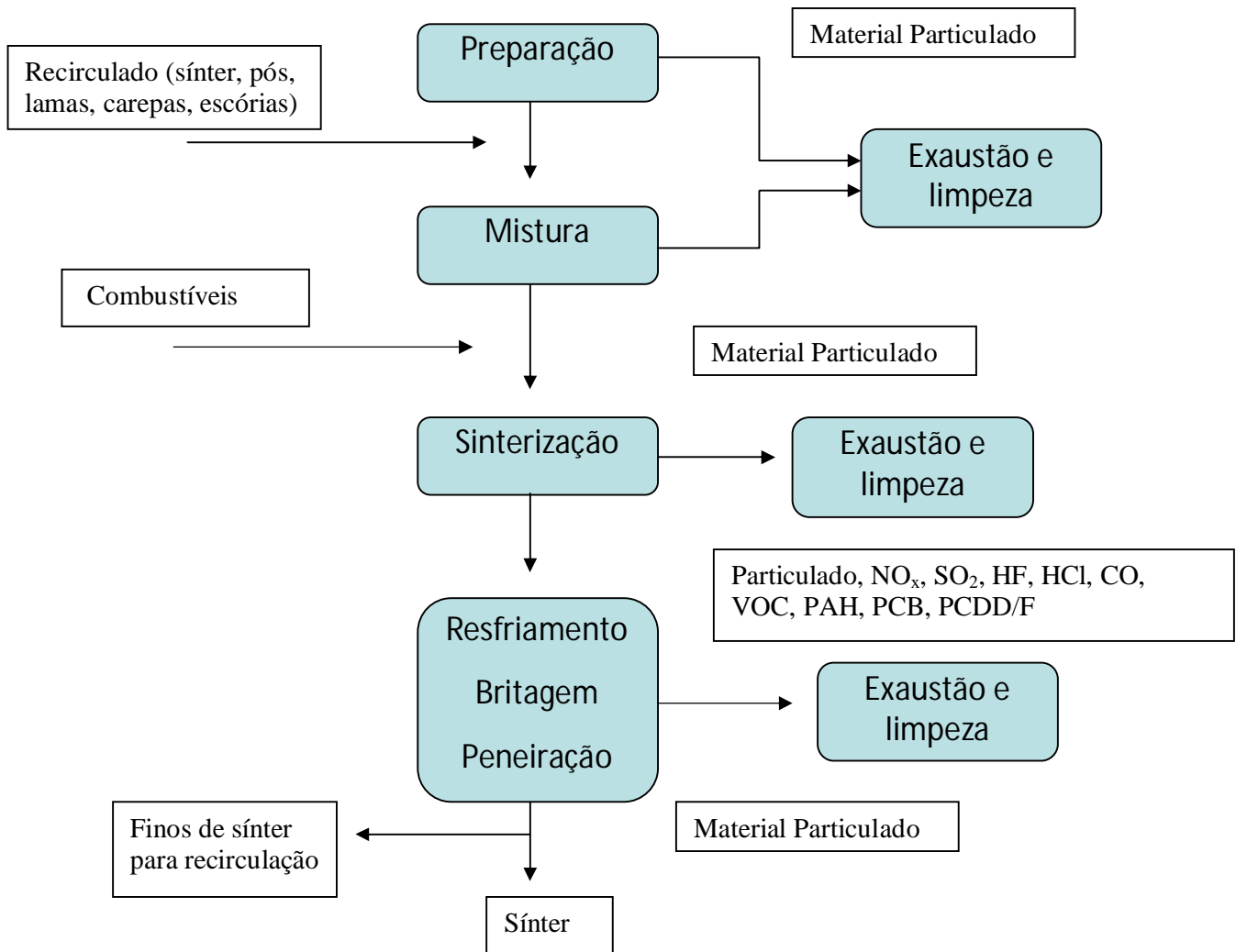


Figura 4 – Fluxograma da sinterização com seus insumos e suas fontes de emissão. Adaptado de [7].

A tabela 11 indica alguns dados típicos sobre os insumos das plantas de sinterização por tonelada de sínter produzido:

Tabela 11 – Insumos das plantas de sinterização por tonelada de sinter produzido [7].

Insumos	Quantidade
Minério de ferro	680-850 kg
Outros materiais com ferro	37-125 kg
Calcário	105-190 kg
Cal	0,5 - 14 kg
Pós coletados do gás de exaustão	11-27 kg
Materiais reciclados	42-113 kg
Reciclagem interna de sinter	230-375 kg
GCO/GAF/GN	57-200 MJ/t
Finos de coque	1260-1380 MJ/t (44 - 48) kg/t
Eletricidade	96-114 MJ/t (27-32) kWh/t
Ar comprimido	1,2 – 3 m ³ /t
Água	0,01 - 0,35 m ³ /t

NOTA – GCO – Gás de coqueria/GAF – Gás de alto-forno/ GN – Gás Natural; Para o cálculo do conteúdo energético primário de eletricidade foi usado o fator de conversão calórico 1 kWh = 3,6 MJ = 860 kcal.

Os exaustores usados para a remoção do gás de sinterização, para o resfriamento desse gás e a coleta de pós, consomem quase que cem por cento de toda a eletricidade demandada na unidade de sinterização.

As emissões dependem fortemente de fatores como manutenção adequada de equipamentos e ajuste de variáveis operacionais. As emissões secundárias, principalmente do resfriamento de sinter, não podem ser desprezadas, pois os fatores de emissão estão na faixa de 300-500 g/t sinter.

3.1.1 – Material Particulado

Para as emissões primárias as concentrações de material particulado e os fatores de emissões por cada tonelada de sinter produzida, utilizando o valor de fluxo de gás de 2100 m³ (nas CNTP)/t sinter, são os seguintes, para os sistemas de despoejamento:

- **PES (Precipitadores Eletrostáticos a Seco)** – Uma concentração de material particulado de 50 – 160 mg/ m³ (nas CNTP) leva a um fator de emissão de 105 – 336g/ t sinter. Os precipitadores eletrostáticos são os dispositivos de limpeza do sistema primário mais comuns nas plantas de sinterização européias, com eficiências entre 95 e 99%.

- **Sistemas de Precipitadores Eletrostáticos a Secos (PES) avançados (eletrodo móvel, pulso e alta voltagem)** – Concentração de material particulado menos que 50 mg/m^3 (nas CNTP). Esta concentração resulta em um fator de emissão de 105 g/t sinter .
- **PES + filtro de manga** – Concentração de material particulado de 10 mg/m^3 (nas CNTP) resultando em um fator de emissão de 21 g/t sinter .
- **PES + Lavadores (*scrubber*)** – Concentração de material particulado de 50 mg/m^3 (nas CNTP) resultando em um fator de emissão de 105 g/t sinter .
- **Ciclones** – Apresenta valores de concentração de material particulado entre $300\text{-}600 \text{ mg/m}^3$ (nas CNTP) resultando em um fator de emissão de $630\text{-}1260 \text{ g/t sinter}$, com eficiência média de 80%. A maior parte das unidades de sinterização utiliza ciclones para coletar material particulado de maior granulometria antes de utilizar os equipamentos citados acima, que possuem maior eficiência que os ciclones.

Para as emissões secundárias, principalmente da etapa de resfriamento, são usados filtros e ciclones.

Em algumas plantas de sinterização, principalmente na Europa, há recuperação do calor advindo do resfriamento do sinter. O material particulado que fosse capturado, seria caracterizado como resíduo sólido, e reciclado na própria unidade de sinterização.

Os gases e vapores gerados incluem [7]:

SO₂ - As emissões de SO₂ podem ser minimizadas, primeiro, utilizando coque e minério de ferro com baixo teor de enxofre, e também, reduzindo o uso de coque como combustível. Os valores para a concentração de SO₂ nos gases de exaustão estão na faixa de $300\text{-}850 \text{ mg/m}^3$ (nas CNTP). A dessulfurização úmida é uma alternativa que possui uma excelente eficiência (90%), porém de alto custo, aplicada em apenas uma planta de sinterização na Alemanha e em várias outras no Japão.

NO_x - Os sistemas de desnitrificação são aplicados somente no Japão, utilizando Redução Catalítica Seletiva (RCS) com amônia. Duas unidades de sinterização localizadas no Japão apresentam os seguintes valores: 40 – 120 mg/ m³ (nas CNTP) de concentração de óxidos de nitrogênio no ar, e fatores de emissão de 80-250 g por cada tonelada de sinter produzido.

CO – Nas unidades de sinterização, as emissões de monóxido de carbono chegam a atingir um valor de 19600 g/ t sinter.

COV (Compostos Orgânicos Voláteis) - Apresenta valores entre 19 to 62 mg/ m³ (nas CNTP), correspondendo a fatores de emissão de 40 - 130 g/t sinter, com média de 88 g/t sinter. Existem poucos dados disponíveis na literatura a respeito destes compostos.

HCl – Com relação ao ácido clorídrico, foram mensurados valores entre 3 e 82 mg/m³ (nas CNTP), correspondendo a fatores de emissão de 21-87 g/t sinter, com média de 54 g/t sinter.

HF – Valores entre 0,4 - 15 mg/m³ (nas CNTP) foram detectados para o ácido fluorídrico. Esta faixa de concentração, correspondendo a fatores de emissão de 0,8 - 7,0 g/t sinter, com média de 3,6 g/t sinter [7].

HAPs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos) – Poucos dados estão disponíveis para este tipo de emissão. Apresenta apenas uma faixa de 105 – 840 mg/t sinter.

Bifelinas Policloradas – Para este tipo de emissão, também não se dispõe de muitos dados, apenas indicativos. Se apresentam numa faixa de 1-12 mg/t sinter. As Bifelinas Policloradas já podem estar presentes nos insumos materiais e energéticos, coque e minério de ferro.

PCDD (Dibenzodioxinas Policloradas) e PCDF (Dibenzofuranos Policlorados) – As emissões de dioxinas e furanos podem ter origem nos insumos (carepas e gás de alto-forno) formados pela condensação de precursores químicos como PCB. A utilização com precipitadores eletrostáticos a seco e lavadores (*scrubbers*) pode levar a 0,4 ng I-

TEQ/m³ (nas CNTP) (I-TEQ - Quantidade de toxicidade equivalente), correspondendo a fatores de emissão de cerca de 1,0 µg I-TEQ/t sinter. Ao adicionar finos de coque de linhita aos filtros, podemos obter uma eficiência de remoção da ordem de 98%, com concentração de 0,2-1,0 ng I-TEQ/m³ (nas CNTP), correspondendo a fatores de emissão de 0,5-2,5 µg I-TEQ/t sinter.

3.2 – Poluição Sonora

Medidas para a redução de ruído devem ser tomadas para que sejam atingidos os níveis apresentados na tabela 12 ou um aumento máximo de três decibéis (medidos na escala A [dB(A)]). Medições devem ser feitas através de receptores de ruídos localizados fora do limite da unidade a ser monitorada, neste caso, na unidade de sinterização.

Tabela 12 - Limite Máximo permitido (logarítimo equivalente).

Receptores	Dia (07:00-22:00)	(Noite (22:00-07:00))
Residencial, institucional e educacional	55 dB(A)]	45 dB(A)]
Industrial e comercial	70 dB(A)]	70 dB(A)]

4 – ALTO - FORNO E SUAS EMISSÕES

A operação de redução do minério de ferro em ferro-gusa é efetuada no alto-forno, onde é introduzida uma mistura de coque e sinter. Esta etapa é a de maior gasto energético na siderurgia. No interior do Alto-Forno, através da introdução de ar pré-aquecido, o coque é gaseificado, e este gás, rico em CO, serve tanto como redutor quanto como combustível, saindo pelo topo do Alto-Forno. Denominado GAF (gás de Alto-Forno) é conduzido a sistemas de despoeiramento e lavagem; depois uma parte é levada aos regeneradores para pré-aquecimento de ar; e outra parte segue como combustível para outras etapas [7].

4.1 – Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos)

As emissões atmosféricas relacionadas com a produção de ferro-gusa envolvem as seguintes etapas no decorrer da redução do minério: carregamento de insumos (minério de ferro, sínter, pelotas, fundentes e coque), geração do “*hot blast*” (região do alto-forno onde é aquecido o ar a ser injetado pelas ventaneiras), injeção dos agentes redutores, vazamento do ferro-gusa e da escória e processamento de escória.

A alimentação da carga de ferro no alto-forno inclui minério de ferro, sínter e pelotas. A distribuição desta alimentação nos EUA é de 256 kg sínter/t gusa (16%), 1296 kg pelotas/t gusa (81%), 48 kg minério de ferro/t gusa (3%), considerando carga total de 1600 kg/t gusa. Para a indústria brasileira temos 1326 kg sínter/t gusa (78%), 68 kg pelotas/t gusa (4%), 306 kg minério.fe./t gusa, considerando 1700 kg/t gusa. A tabela 13 apresenta valores dos insumos do alto-forno:

Tabela 13 – Valores médios de insumos de alto-forno por tonelada de ferro-gusa de quatro países europeus diferentes, líderes em proteção ambiental e produtividade [7].

Insumos	Quantidade (kg)
Minério de Ferro	25-350
Sínter	720-1480
Pelotas	100-770
Coque	280-410
Carvão	0-180
Materiais Reciclados	2-8
Cal (fundente)	0-10
GAF	1050-2700 MJ/ t gusa
GCO	90-540 MJ/ t gusa
Gás Natural	50-230 MJ/ t gusa
Eletricidade	104-144 MJ/ t gusa (29-40 kW.h/t gusa)
Vapor	22-30 MJ/ t gusa
Oxigênio	25-55 m ³ / t de gusa
Ar Comprimido	9-11 m ³ / t de gusa
Água	0,8 – 50 m ³ / t de gusa

A injeção de finos de carvão (PCI- *pulverized coal injection*) através das ventaneiras do alto-forno é um procedimento cada vez mais utilizado no setor. Esta tecnologia permite a redução do consumo de coque nos alto-fornos, e consequentemente, reduz-se o consumo de energia e as emissões provenientes das unidades de coqueria. Ao adotar-se a tecnologia de PCI, os valores para cada tonelada

de ferro-gusa produzido são de 41-226 kg para os EUA. Na Alemanha, em 1992, a quantidade PCI era de cerca de 70 kg/t gusa. A seguir segue a tabela 14 com o consumo residual de coque, considerando a utilização da injeção de finos de carvão.

Tabela 14 – Consumo residual de coque a diferentes valores de PCI em altos-fornos da Europa [7].

Injeção de PCI	PCI (kg/t gusa)	Coque (kg/t gusa)
Nenhum	0	500
Típico	180	310
Melhor prática	210	285

Para um nível considerado médio de emissões de efluentes atmosféricos, consideramos: 1160 kg sinter/t gusa (68%), 390 kg pelotas/t gusa (23%), 150 kg minério.Fe./t gusa (9%), 358 kg coque/t; 84 kg carvão/t gusa e 10 kg fluxantes/t gusa. A seguir será apresentada uma lista de substâncias liberadas em cada uma das etapas da produção de ferro-gusa.

Regeneradores de Calor (Hot Stoves)

Antes do ar ser injetado no interior do alto-forno através das ventaneiras, para gerar o agente redutor e gerar calor suficiente para o processo de fusão redutora, ele é pré-aquecido em uma região chamada de “*hot stoves*”. Nesta região normalmente é utilizado gás de alto-forno, gás natural ou o gás de coqueria para se realizar este procedimento de pré-aquecimento.

SO₂ - Na Europa, as concentrações reportadas estão entre 20 e 200 mg/ m³ (nas CNTP). Essas concentrações resultam em fatores de emissão geralmente menores que 200 g/t gusa.

NO_x – As elevadas temperaturas (cerca de 1100 °C) atingidas nos regeneradores de calor, fazem desta região do alto-forno, a principal fonte de emissões de NO_x. As concentrações de NO_x estão situadas na faixa de 25-350 mg/ m³ (nas CNTP), com a maior parte dos valores de cerca de 10-110 g/t gusa. Com queimadores com uma tecnologia mais apuradas, as emissões podem ser reduzidas.

Material Particulado – Reportam-se concentrações menores que de 10 mg/ m³ (nas CNTP), o que resulta em fatores de emissão entre 3-6 g/t gusa.

CO – As distintas condições de queima e os fatores de projeto, que incluem câmaras de combustão internas, são responsáveis por fatores de emissão em uma ampla faixa. Com relação às câmaras de combustão externas, a concentração de CO é de aproximadamente 50 mg/ m³ (nas CNTP), o que leva a fatores de emissão de 54 g/t gusa.

Zona de Carregamento

Material Particulado - Está incluso neste tópico o manuseio de insumos. Em 31 altos-fornos europeus foram identificados valores de 5-38 g/t gusa, com uma média de 14 g/t gusa.

Preparação do PCI (Injeção de finos de carvão)

Material Particulado – É de praxe que o material particulado seja coletado por filtros. Esta operação de injeção de finos de carvão apresenta uma faixa de emissões de 2-55 g/t gusa e média 12 g/t gusa. As emissões de CO, SO₂ e NO_x são consideradas desprezíveis nesta etapa.

“Cast House”

A região do alto-forno onde é processado vazamento tanto do ferro-gusa quanto da escória é denominada de “*cast house*”.

Material Particulado – Os valores de material particulado para esta etapa encontram-se na faixa de 1-5 kg/t gusa, com média ponderada de 1,74 kg/t gusa, o que é considerado um nível de emissão extremo. Dispositivos de limpeza para a região em questão incluem filtros e precipitadores eletrostáticos.

SO₂ – As emissões de dióxido de enxofre estão compreendidas na faixa de 2-265 g/ t gusa.

NO_x – Valores na faixa de 1-29 g /t gusa. Para os óxidos de nitrogênio, poucos dados estão disponíveis, porém as emissões não são tão relevantes nesta região do alto-forno.

CO – Para o monóxido de carbono, encontram-se valores na faixa de 28-113 g t/ gusa.

H₂S – O ácido sulfídrico apresenta um valor de emissão de 0,3-4,4 g/t gusa.

Granulação da Escória

H₂S - As emissões de ácido sulfídrico dependem basicamente do teor de enxofre na escória, no total de escória produzida, na proporção de escória granulada e da tecnologia adotada no processamento da escória. Para esta etapa, os valores de ácido sulfídrico variam de 1-320 g/t gusa, com média de 67 g t/gusa.

SO₂ – Emissões entre 1-151 g/t gusa, com média de 31 g/t gusa.

Na Tabela 15 os fatores de emissão são considerados para cada etapa da produção de gusa

Tabela 15 - Fatores de emissão adotados por estágio de produção nos altos-fornos para os níveis de emissão baixo, médio e alto [7].

Fonte de Emissão	Mat. Part. (g/t gusa)			SO ₂ (g/t gusa)			NO _x (g/t gusa)			CO (g/t gusa)			H ₂ S (g/t gusa)		
	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A
<i>Hot Stoves</i>	3	6	6	20	130	300	20	73	350	54	906	1600	-	-	-
Carregamento	5	14	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Preparação PCI	2	12	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cast House</i>	10	39	120	12	67	200	1	26	29	28	79	113	0,3	3,3	4,4
Granulação da Escória	-	-	-	1	31	75	-	-	-	-	-	-	1	67	160
Total AF	20	71	202	33	228	575	21	99	379	82	985	1713	1,3	70	164

B – baixo; M – médio; A-Alto;

4.1.1 – Gás de Alto-Forno

O gás de alto-forno depois de passar por todos os processos de purificação, como a retirada de material particulado, por exemplo, possui um valor agregado para operações dentro da própria usina. O gás de alto-forno não possui um alto poder calorífico, se compararmos por exemplo ao gás de coqueria, sendo assim, ele é consumido parcialmente (cerca de 30%) no próprio alto-forno para aquecer os regeneradores, e os outros 70%, são misturados ao gás de coqueria. Essa mistura de gás de alto-forno com gás de coqueria é utilizada na central térmica para gerar vapor, que aciona os turbo-compressores ou um turbo-gerador para produzir energia elétrica. Podemos também utilizar parte do gás de alto-forno para aquecer as câmaras de coqueificação e também nos forno de reaquecimento da laminação. A tabela 16 compara as características do gás de alto-forno com o gás de coqueria.

Tabela 16 - Comparação entre os gases de Alto-Forno e de Coqueria [3].

Gás	de Alto-Forno (%)	de Coqueria (%)
Análise		
N ₂	55-63	4,1-6,3
CO	22-30	6
CO ₂	6-13	2
CH ₄	0,4-1	26,4
C _m H _n	-	3,1
H ₂	0,5-0,9	57,7
Poder Calorífico		
kJ/ m ³ (nas CNTP)	3140-3768	15910-18420
kcal/ m ³ (nas CNTP)	(750-900)	(3800-4400)

O volume anual de produção deste gás é maior do que qualquer outro combustível gasoso. Para cada tonelada de gusa, são produzidos de 2,5 a 3,5 toneladas de gás.

A quantidade de CO e de CO₂ presentes no gás de alto-forno, está diretamente relacionada com a quantidade de carbono no coque e a quantidade de CO₂ presente no calcário carregado por cada tonelada de ferro-gusa produzido. A taxa de consumo de carbono depende principalmente do tipo de gusa que se deseja obter, das características físicas e químicas dos insumos utilizados, da distribuição da carga no interior do forno e da temperatura de operação. O total de CO+CO₂ está situado na faixa de 33-36%. O teor de hidrogênio depende da quantidade e do tipo de combustível adicionado ao processo.

A maior parte do gás de alto-forno é composta por nitrogênio, que está presente em grande escala no ar pré-aquecido injetado pela ventaneiras. Há também uma pequena quantidade de metano (CH₄), porém todos os outros tipos de hidrocarbonetos são ausentes neste gás.

Além de um baixo poder calorífico, o gás de alto-forno possui outras características como: baixa temperatura de chama (1455 °C), uma baixa taxa de propagação de chama, mais baixa que qualquer outro combustível gasoso comum e uma queima com chamas não luminosas.

4.2 – Efluentes Líquidos

4.2.1 - Fontes de Emissões

As águas utilizadas no alto-forno no processo de redução do minério de ferro tem seu uso caracterizado basicamente como água de processo, sendo três os principais usos destas águas:

Refrigeração da carcaça do alto-forno – Através deste processo, obtém-se o resfriamento da carcaça, através de troca térmica entre o refratário do forno e água, que escorre sob a forma de um filme contínuo na chapa de blindagem externa do forno. Devido às perdas por evaporação, torna-se necessária a reposição de água. A maioria das indústrias siderúrgicas adota o sistema de recirculação em circuito fechado, não havendo geração de efluentes líquidos.

Lavagem dos gases do alto-forno – A lavagem tem por objetivo a remoção de material particulado do gás produzido no alto-forno, sendo considerado o principal efluente líquido quando não recirculado.

Granulação da Escória – A granulação da escória é feita normalmente em um poço, visando, principalmente, a sua recuperação para a indústria de cimento. O próprio poço da escória atua como um meio filtrante para a água utilizada, não sendo, portanto, necessário tratamento posterior para a sua utilização.

4.2.2 – Caracterização dos Efluentes Líquidos

A água de lavagem dos gases de alto-forno, quando não recirculada, constitui-se no principal efluente líquido. Atualmente, o sistema de limpeza de gases a seco é

utilizado apenas por 14% das indústrias, não havendo, neste caso, geração de efluente líquido [21].

Os principais poluentes presentes na água de lavagem de gás de alto-forno são:

Sólidos em suspensão – Decorrentes da retenção dos sólidos (material particulado) produzido no alto-forno pelo sistema de lavagem dos gases. A quantidade depende basicamente da operação do forno.

Cianetos – Originários da atmosfera redutora do alto-forno, resultam da reação do carbono presente no coque, com o nitrogênio do ar soprado pelas ventaneiras do alto-forno, em temperaturas elevadas.

Fenóis – Geração oriunda da parte volátil remanescente do coque.

Amônia – É formada pela reação do hidrogênio contido no gás com o nitrogênio do ar soprado.

Óleos e graxas – Vaporizados da carga e carregados junto com os gases do alto-forno.

Devido à falta de dados referentes à composição química dos efluentes gerados pela limpeza dos gases em altos-fornos a coque, serão apresentados a seguir, na tabela 17, dados que caracterizam um efluente líquido de um alto-forno a carvão vegetal. Esses são resultados de análises químicas para determinação dos parâmetros apresentados acima. As análises foram feitas em amostras coletadas antes e depois do tanque de decantação.

Tabela 17 – Parâmetros típicos de efluentes líquidos de um alto-forno a carvão vegetal. Antes e depois de passar pelo tanque de decantação. Dados referentes aos produtores independentes de ferro-gusa de Minas Gerais [21].

	Temperatura (°C)	pH	Cianeto Total (mg/L)	Fenóis (mg/L)	N Amoniacal (mg/L)	Óleos e Graxas (mg/L)	Sólidos em Suspensão (mg/L)
Antes	51	7,28	2,36	541	942	8,91	42280
Depois	50	7,38	2,36	232	841	4,50	1330

4.2.3 – Controle dos Efluentes Líquidos Gerados

O controle dos efluentes líquidos gerados nas indústrias siderúrgicas integradas é feito basicamente através da recirculação da água. Atualmente, as águas de lavagem dos gases do alto-forno, são geralmente encaminhadas a decantadores ou a bacias de sedimentação, construídas no próprio terreno ou na forma de barragens, para a remoção dos sólidos em suspensão. Uma vez sedimentada, a lama é retirada com uma frequência que varia de um dia a três meses, enquanto a água clarificada é recirculada para o sistema de limpeza.

4.2.4 – Aspectos Técnicos da Sedimentação

A sedimentação é a remoção de partículas sólidas de uma fase líquida pela ação da gravidade. Pode ser dividida em duas operações básicas, dependendo do produto final que se deseja. Se o produto final desejado é a lama, a operação é denominada sedimentação ou espessamento; se, por outro lado, o produto final é o líquido “límpido”, a operação é denominada clarificação [21].

Em alguns casos, o grau de pureza do líquido sobrenadante exige alguma forma de floculação, para que ocorra a remoção das partículas mais finamente divididas que, sem isso, ficariam contidas no efluente. A floculação é usualmente efetuada por meios mecânicos ou químicos, podendo ser empregado campo magnético, quando se lida com partículas que contém ferro. A floculação mecânica requer uma lenta circulação das partículas, de modo a proporcionar oportunidade de contato e tempo de crescimento dos flocos, fazendo-se necessária a adição de um reagente químico para a aceleração da reação de floculação e melhora substancial da clareza do efluente final [21].

É importante frisar, que o tratamento de efluentes líquidos através da sedimentação visa apenas à remoção dos sólidos em suspensão. A água classificada como clarificada, que se constitui no sobrenadante do tanque de decantação, e que é recirculada para o lavador, é na realidade uma água poluída pela presença de fenóis, cianetos e amônia. Métodos para a remoção destes compostos são mais sofisticados e dispendiosos que a decantação.

Nas grandes indústrias siderúrgicas são utilizadas tecnologias avançadas para o tratamento da água clarificada antes de sua liberação para o meio ambiente. Entre elas,

pode-se citar o processo de destilação da amônia, com posterior tratamento biológico dos efluentes para remoção dos compostos orgânicos (exemplo: fenóis). Esse último constitui-se em um tratamento nitrificante em um estágio, ou seja, em um estágio bactérias heterotróficas decompõem as substâncias orgânicas, enquanto bactérias autotróficas decompõem a amônia [21].

4.3 – Resíduos Sólidos

Um dos problemas enfrentados pelo setor siderúrgico relacionado à questão ambiental é a geração de resíduos sólidos. A preocupação conferida aos resíduos está associada à sua diversidade e, principalmente, ao grande volume gerado. Esses resíduos, por sua vez, podem-se constituir em uma fonte de poluição do solo, ar e água, caso não sejam dispostos adequadamente [21].

Os resíduos sólidos, resultantes do processo de produção de ferro-gusa, são:

- Escória de alto-forno
- Finos de minério de ferro
- Finos de coque (moinha)
- Pó do sistema de limpeza a seco dos gases (pó de coletor ou pó de balão)
- Lama do sistema de limpeza a úmido dos gases (lama de alto-forno)

Dados aproximados mostram que a maior fatia dos resíduos sólidos é representada pela escória de alto-forno, com 41% do total, logo em seguida com 28% vem o minério de ferro. Os finos de coque contribuem com cerca de 18% do total. O material particulado na forma de pó ou lama, proveniente dos sistemas de limpeza a seco e a úmido, representa 13% dos resíduos gerados [21].

A seguir será feita uma descrição dos resíduos sólidos gerado no processo de redução de minério de ferro.

Escória de Alto – forno

A escória de alto-forno, obtida pela reação entre as impurezas do minério e fundentes, possui elevados teores de sílica (SiO_2), de óxido de cálcio (CaO), além de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e óxido de ferro (FeO). Sua produção nos altos-fornos varia de 120 a 180 kg/t gusa [21].

Finos de Minério de Ferro

Os finos de minério são constituídos pela fração fina, descartada da etapa de peneiramento. A composição química é semelhante à do minério, contendo uma grande porcentagem de ferro e pequenas quantidades de óxidos de alumínio, manganês, silício, fósforo e cálcio. A quantidade gerada pode variar de 80 a 130 kg/ t gusa, sendo que uma grande porcentagem de finos de minério não encontra destinação comercial no mercado consumidor [21].

Finos de Coque (moinha)

Consiste nos finos de coque resultantes do peneiramento e do manuseio do mesmo.

Pó do sistema de lavagem a seco dos gases (pó de coletor ou pó de balão)

O gás que sai no topo do alto-forno contém componentes combustíveis, tais como, monóxido de carbono e hidrogênio, apresentando um alto poder calorífico. A queima desse gás com o oxigênio do ar gera calor que é aproveitado para o aquecimento do ar soprado nas ventaneiras do alto-forno, mas, devido à grande quantidade de pó arrastado, esse gás deve ser tratado antes de ser utilizado [21].

O pó de coletor ou pó de balão consiste no material particulado, carregado do forno pelos gases efluentes, removido no coletor de pó via seca, e a quantidade gerada é da ordem de 20 – 45 kg/t gusa, sendo que a composição do resíduo varia com o processo e com as matérias-primas empregadas. Os principais componentes são: óxidos de ferro (~45%), carbono (~24%), sílica (7-25%), cinzas (~75%) e alumina (1,5-12%) [21].

Lama do Sistema de Limpeza a Úmido dos Gases (lama de alto-forno)

A lama gerada no sistema de tratamento de água de lavagem dos gases do alto-forno é composta, principalmente, por água, carbono e óxidos de ferro, silício, alumínio, cálcio e magnésio. Além desses componentes, a lama possui compostos tóxicos como fenóis, cianetos e amônia dissolvidos na água de lavagem residual. A geração de lama de alto-forno pode variar de 8-30 kg/t gusa [21].

Na tabela 18 são mostrados dados de geração mínima, média e máxima de resíduos sólidos para uma tonelada de ferro-gusa.

Tabela 18 - Geração de resíduos sólidos [21].

Resíduo	Geração mínima (kg)	Geração média (kg)	Geração máxima (kg)
Escória	120	136	180
Finos de Coque	35	61	120
Finos de minério	80	94	130
Pó do sistema de limpeza	28	29	45
Lama do decantador	8	19	30
Total	271	339	505

4.3.1 – Gestão dos Resíduos Sólidos

As práticas normalmente utilizadas para a gestão de resíduos sólidos são:

- Não geração de resíduos;
- Redução da geração de resíduos;
- Reutilização/reciclagem de resíduos;
- Tratamento de resíduos;

- Descarte final de resíduos;

No que se refere à primeira prática de gestão, apenas a lama de alto-forno pode ser eliminada do sistema de geração de resíduos. A política de não geração de lama é adotada por aquelas empresas que efetuam a limpeza dos gases de alto-forno em um sistema de purificação por via seca; nesse caso, o resíduo gerado é o chamado “pó de balão”.

A outra política de gestão, a de redução da geração, pode ser aplicada a todos os resíduos de uma usina siderúrgica. As soluções passam por um criterioso controle de qualidade das matérias-primas, projetos e técnicas operacionais que minimizam o manuseio dos insumos, boa preparação da carga e controle operacional do alto-forno. Algumas dessas técnicas são aplicadas por empresas do setor siderúrgico. O resultado dessa política é uma redução expressiva na geração de resíduos.

A prática de gerenciamento formada pela reutilização/reciclagem de resíduos é a mais adotada pelas indústrias siderúrgicas. Entretanto, não existem procedimentos definidos e permanentes que garantam o reaproveitamento contínuo e integral dos resíduos no mercado por parte de todas as empresas do setor. Essa prática é aplicada principalmente, no caso da escória de alto-forno.

A escória produzida pelo setor encontra diversos usos, entre os quais se incluem a venda para a indústria cimenteira, a doação para prefeituras e fazendeiros locais para a pavimentação de estradas, a recirculação no próprio alto-forno e a utilização na pavimentação interna das indústrias ou na construção de barragens de lama de alto-forno. Os finos de coque, por sua vez, são reaproveitados na unidade de sinterização e também podem ser utilizados como combustível em fábricas de cimento e cerâmicas. A maioria das empresas do setor consegue colocar esses finos no mercado. A maioria dos finos de minério gerados nas usinas, são reaproveitados nas unidades de sinterização. No mercado consumidor não se encontra destinação comercial para este tipo de resíduo. Uma grande parte do pó de balão e da lama de alto-forno não apresenta destinação rentável oportuna. Uma pequena parte é negociada com indústrias cerâmicas e cimenteiras da região. A última política de gerenciamento, a disposição final, é utilizada quando a indústria não consegue nenhuma destinação útil para os seus resíduos [21].

4.3.2 – Aplicações da Escória de Alto-Forno

4.3.2.1 - Indústria da Construção Civil

A escória é um sub-produto, co-produto, e, para alguns, resíduos da produção de ferro-gusa, a partir da combinação, em elevadas temperaturas, da ganga dos minérios, fundentes e cinzas de carvão vegetal ou coque. Possui várias aplicações, principalmente para a indústria da construção civil, não só como matéria(s)-prima(s) básica necessária à fabricação de cimento, mas também como adição na produção de concretos e argamassas.

A primeira referência sobre o valor hidráulico da escória foi feita por Lorient em 1774, mas apenas em 1862, Emil Langen granulou-a, resfriando-a rapidamente e percebeu que o produto obtido, depois de moído e misturado com a cal, endurecia na presença de água. Foi apenas na década de 1880-1890 que foram conhecidas satisfatoriamente as propriedades deste novo produto, e, no início do século XX, uma associação alemã de fabricantes de cimento de escória generalizou a sua utilização, cujo uso foi incrementado após a Primeira Grande Guerra Mundial, motivado especialmente pela crise do carvão.

Atualmente, a escória de alto-forno gerada no Brasil tem um grande mercado, sobretudo quando granulada, atendendo a indústria cimenteira e a grandes consumidores de agregados especiais.

Ainda que a composição e as propriedades químicas de todas as escórias de alto-forno e aciaria sejam apropriadas para uso em cimento, a escória de alto-forno é o tipo de escória mais adequada para esta finalidade [21]. Um resumo do potencial de utilização da escória como cimento pode ser observado na tabela 19:

Tabela 19 – Utilização de Escórias na Produção de Cimento [21].

<p>Escória de Alto-Forno (Granulada)</p>	<p>Benefícios:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Realça a durabilidade, densidade e resistência a sulfato; • Reduz as emissões de CO₂ que resultam do processamento do clínquer; • Menor calor de hidratação e maior ganho de resistência a longo prazo do que o cimento Portland; • Reduz o uso de combustível.
<p>Escória de Aciaria e Escória de Alto-Forno (resfriada a ar)</p>	<p>Fatores Limitativos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Na maioria dos casos não é economicamente viável devido ao aumento dos custos de energia, mão de obra e manutenção para cominuir e britar a escória; • Geralmente, requer mais energia e manuseio antes da aglomeração; • Uso diretamente no forno de processo, dificultando o controle operacional.
<p>Produtos Concorrentes</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Clínquer de cimento Portland, cinzas volantes, pozolana natural, cinzas de casca de arroz, metakaulinita, argila pré calcinada, etc.

Como insumo na produção de cimento, a escória concorre, modernamente, com cinzas volantes e com o clínquer convencional de cimento Portland na fabricação de cimento. Apesar das cinzas volantes serem comercialmente mais baratas do que a escória, não são consideradas tão resistentes nem podem ser usadas nos mesmos índices de substituição que a escória. A escória de alto-forno é usada como o componente principal do cimento de escória ou como um componente a ser misturado ao cimento Portland. O cimento contendo escória tem diversas vantagens em relação ao cimento contendo outros componentes como cinzas voláteis ou clínquer. Essas vantagens

incluem: durabilidade realçada, densidade, porosidade e resistência a sulfato. A vantagem ambiental é representada pela significativa redução no aquecimento global devido à redução na geração de CO₂ no processo de fabricação de cimento. O CO₂ é gerado pela queima de combustíveis a carvão e coque de forma a gerar as altas temperaturas necessárias para a produção de clínquer. Adicionalmente, o CO₂ é gerado na calcinação de calcário para a produção de clínquer para cimento. Adicionalmente, vários outros benefícios são atribuídos ao uso da escória em relação ao cimento Portland. Por exemplo, cimento contendo escória tem menor calor de hidratação, bom ganho de resistência a longo prazo, e uma maior resistência química do que o cimento Portland convencional. No entanto, o uso de cimento contendo mais de 80% de escória de alto-forno pode aumentar o tempo necessário para atingir a resistência ótima projetada. Pesquisas realizadas em relação ao uso de escórias de aciaria em misturas de cimento indicaram que a escória poderia se tornar instável devido à presença de óxido de cálcio livre.

Modernamente, a União Européia, através de seu organismo de padronização e normalização, reclassificou os cimentos produzidos na Europa pelos países membros, enfatizando a normalização de 32 (trinta e dois) diferentes tipos de cimento, em sua maioria compostos e produzidos a partir de produtos pozolânicos, com destaque para as cinzas volantes e escórias de alto-forno. Nesse sentido, já há no Brasil uma corrente dentro da associação dos produtores de cimento, que objetiva abandonar a produção daqueles cimentos ditos puros, ou seja, que contenham, em sua composição, apenas o clínquer, o pó calcário e o gesso anidro, em outras palavras, isentos de adições pozolânicas. Esse fato, com certeza, irá nortear, neste século, a produção de todos os cimentos fabricados no Brasil [21].

4.3.2.2 - Pavimentação de Rodovias

A aplicação de escória de alto-forno, resfriada a ar e devidamente britada, para a construção das camadas de reforço de sub-leito, sub-base e base em pavimentos rodoviários é amplamente difundida em todo o mundo, e, quando comparados ao uso de agregados convencionais (britas ou areias), proporcionam as seguintes vantagens: maior resistência à abrasão, perfeita drenagem, durabilidade e a execução de camadas com

menores espessuras, devido à sua maior resistência, provavelmente obtida da química de seus componentes.

O uso da escória como substituto de agregados naturais demanda pesquisas adicionais visando, principalmente, uma melhoria na sua estabilidade volumétrica, uma diminuição na quantidade de finos resultantes do processo de hidratação ou outras reações de degradação [21].

4.3.2.3 – Uso Agrícola

A atividade industrial é geradora de resíduos sólidos de difícil descarte, que apresentam um sério risco para o ambiente e o bem-estar das pessoas. Além disso, a disposição desses resíduos, muitas vezes, é onerosa e trabalhosa e, em alguns casos, pode inviabilizar o processo produtivo. No caso específico de produção de ferro-gusa temos uma grande quantidade de escória, entre outros resíduos sólidos. A essa escória deve ser dado um tratamento/destinação adequado, integrando-a, se possível, a outra atividade essencial para o homem. As atividades agrossilvopastoris apresentam reais possibilidades de absorver toda a escória produzida pela indústria siderúrgica, desde que ela apresente algumas características corretivas e/ou fertilizantes e, principalmente, não contamine/polua o solo ou as fontes de recursos hídricos de maneira significativa. Assim, o conhecimento das escórias é condição necessária para que sua utilização preserve as condições ambientais.

Deve-se ressaltar que, particularmente para este tipo de indústria, é importante observar que os materiais utilizados são de origem mineral, e portanto, naturais. Desta maneira, a escória, principal resíduo sólido gerado, em volume, apresenta potencial para utilização na correção de solo.

Uma escória para ser utilizada na agricultura deve apresentar as seguintes características: granulometria adequada, ação neutralizante da acidez do solo e presença de elementos nutrientes. Além dessas características positivas, a presença de metais pesados deve ser analisada pelo aspecto ambiental de contaminação do solo e das coleções hídricas superficiais e subterrâneas.

Granulometria: A forma de resfriamento da escória à saída do forno é muito importante no que se refere à sua granulometria final. Essa granulometria tem influência especial no que se refere à reatividade da escória com o solo. O resfriamento da escória à saída do forno pode ser feito pela sua exposição ao ar ou pela aplicação de jatos de água (“quenching”). No Brasil, existem normas técnicas sobre a granulometria do material a ser utilizado como corretivo do solo [21].

Ação Neutralizante: Os materiais comumente usados na correção da acidez dos solos são aqueles que contêm, como “constituente neutralizante” ou “princípio ativo”, óxidos, hidróxidos, carbonatos ou silicatos de cálcio e/ou magnésio. Nessa categoria estão os calcários, que apresentam os carbonatos de cálcio e/ou magnésio como “princípio ativo”, denominados de corretivos; são usados no Brasil, em razão de sua relativa frequência e abundância. A tendência atual, porém, é de se tornar cada vez mais difícil e onerosa para o agricultor a obtenção de calcário, devido à sua utilização em setores industriais mais lucrativos, como na fabricação de cimento, na siderurgia, na construção civil, etc.

Fonte de Nutrientes: De modo semelhante ao que ocorre com os calcários, as escórias atuam não somente como corretivos da acidez do solo, mas também como fontes de cálcio e magnésio e micronutrientes. Em certas situações, as melhores respostas das culturas à aplicação de escória podem ser atribuídas ao seu efeito fertilizante, principalmente por suas concentrações em micronutrientes.

4.3.2.4 – Uso do Pó de Coletor nas Indústrias de Cerâmicas Vermelhas

O gás que sai do topo do alto-forno de uma usina siderúrgica contém componentes combustíveis, tais como monóxido de carbono e hidrogênio, apresentando portanto, alto poder calorífico. A queima desse gás com oxigênio do ar gera um calor que é aproveitado no processo de fabricação do ferro-gusa. Devido à grande quantidade de pó arrastado, o gás de alto-forno recebe um tratamento prévio à sua queima, gerando, assim, um resíduo chamado pó de coletor. Esse, por sua vez, consiste em material arrastado do forno pelos gases efluentes e sua composição varia em função das matérias-primas empregadas.

Apesar desse resíduo ser classificado como perigoso, em decorrência da elevada concentração de fenóis, ele pode ser utilizado no processo de fabricação de tijolos. O setor cerâmico é amplo e heterogêneo, apresentando, como principais produtos, a cerâmica vermelha (produto cerâmico estrutural), cerâmica branca (porcelana, azulejos), materiais refratários, materiais abrasivos, vidros e cimento. Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas classificadas como naturais e sintéticas. Dentre as naturais mais utilizadas para a produção de cerâmica estrutural, destacam-se as argilas. Outros insumos são utilizados para compôr a matéria(s)-prima(s) principal e auxiliar no processo de queima, servindo também para acrescentar algumas características específicas de cada produto. As argilas utilizadas para tijolos são ricas em ferro e álcalis e com teor apreciável de matéria orgânica, fator responsável pela sua plasticidade.

A indústria de cerâmica vermelha é um setor que pode ser beneficiado com o uso de combustíveis alternativos. Dentre eles, destacam-se o carvão vegetal, bagaço de cana e resíduos agroindustriais. Além desses, alguns resíduos como o coque, proveniente do sistema de limpeza dos gases de alto-forno e resíduos de altos-fornos a carvão vegetal.

Os impactos ambientais decorrentes da utilização do pó de coletor na indústria da cerâmica vermelha são desprezíveis; portanto, a aplicação desse resíduo no setor cerâmico é uma alternativa viável. Os fenóis responsáveis pela classificação do resíduo como perigoso, são destruídos no processo de queima, e, além disso, os gases emitidos para a atmosfera durante a queima apresentam concentrações de fenóis inferiores aos limites estabelecidos pela legislação.

Finalmente, vale salientar outro benefício em se utilizar o pó de coletor na indústria cerâmica: uma pequena quantidade desse resíduo (10%), misturado à argila, contribui com uma economia da ordem de até 50% no consumo de combustível primário durante a fase de queima, além de auxiliar na coloração dos tijolos. Esse resultado é proveniente da liberação de calor no interior da argila, em virtude do poder calorífico do resíduo [21].

5 – ACIARIA A OXIGÊNIO E SUAS EMISSÕES

Na aciaria existem duas rotas de processamento predominantes: O conversor a oxigênio (também denominado conversor LD) e a aciaria elétrica. Neste trabalho serão apresentadas as emissões provenientes do conversor LD.

Na aciaria, a carga é oxidada, resultando em uma redução do teor de carbono para menos de 2%. Na operação de refino no conversor LD, o oxigênio é soprado sobre o ferro-gusa, oxidando o carbono até níveis desejados e também retirando impurezas indesejáveis como fósforo e silício.

Na metalurgia secundária (metalurgia de panela) é possível remover os gases que estão dissolvidos no aço líquido, por um tratamento feito sob vácuo. O enobrecimento dos produtos é proporcional a utilização da metalurgia secundária, ou seja, quanto maior a utilização da metalurgia da panela, mais nobres (baixos teores de impurezas) serão os produtos. Isso porque a panela interliga a aciaria às máquinas de lingotamento, possibilitando um ajuste fino da temperatura e composição química do aço.

5.1 – Emissões Atmosféricas (Efluentes Gasosos)

A etapa de sopro de oxigênio e extração do gás de aciaria (GAC), compreendem as emissões primárias no conversor LD, já as emissões secundárias, tem sua origem no pré-tratamento do ferro-gusa, carregamento, vazamento, retirada de escória e metalurgia secundária.

No conversor LD, dois sistemas de combustão são adotados:

- 1 – Sistema sem pós-combustão com recuperação de gás de aciaria (GAC);
- 2 – Sistema com pós-combustão com recuperação de calor;

O sistema sem pós-combustão consiste na interrupção da combustão do monóxido de carbono no duto do gás através de uma cortina retrátil resfriada a água que é levada até a abertura do conversor. Sendo assim, o gás de aciaria pode ser colhido para uso posterior dentro da própria usina. O gás de aciaria possui uma composição

aproximada de 72,5% de CO, 16,2% de CO₂, 8,0% de N₂ + Ar e 3,3% de H₂, e o poder calorífico inferior de 9,6 MJ/m³ (nas CNTP) para este sistema com ausência de pós-combustão. O volume de gás está situado numa faixa de 50-100 m³ (nas CNTP) /t aço líquido. No sistema com pós-combustão, o gás do conversor é completamente queimado devido à entrada de ar no duto, e conseqüentemente, o calor pode ser recuperado. Para este sistema, o volume de gás gerado é da ordem de 2000 a 3000 m³ (nas CNTP) /t aço líquido.

Nas emissões de material particulado, o óxido de ferro (FeO) é o principal constituinte encontrado. Metais pesados e fluoretos contribuem em menor quantidade no total de material particulado. Os pós e lama de aciaria são gerados durante a limpeza do gás de aciaria. O conteúdo de zinco no pó e lama de aciaria vem aumentando, devido à maior reciclagem de aços galvanizados. Este fator afeta a sua reciclabilidade. Além do zinco encontrado nos pós de aciaria, podemos também identificar outros elementos altamente tóxicos como o chumbo, cádmio e o cromo.

O percentual de sucata utilizada nas aciarias a oxigênio é um fator importante a ser considerado. As quantidades adotadas dependem de uma série de fatores, dentre os quais: disponibilidade de sucata de qualidade (com baixo teor de impurezas), composição e temperatura do ferro-gusa, e também está ligado ao tipo de tecnologia empregada na metalurgia secundária. A quantidade da carga de ferro-gusa e de sucata exerce influência sobre os fatores de emissão. A tabela 20 apresenta valores típicos de insumos de aciarias a oxigênio.

Tabela 20 – Valores típicos de insumos de aciarias a oxigênio por tonelada de aço líquido.
Adaptado de [7].

Insumo	Massa (kg)
Minério de Ferro	7-20
Gusa	820-980
Sucata	170-255
Coque	0,02-0,48
Cal	30-55
Dolomita	1,5-4,0
Ferro-ligas	3-9

Emissões Geradas no Conversor LD

- **Material Particulado**

Unidades com sistemas de pós-combustão

Para o sistema em questão, o conteúdo do gás é de 15-20 kg de particulado/t aço líquido. As concentrações estão situadas na faixa de 10-200 mg/ m³ (nas CNTP) para as usinas européias, das quais 5 com precipitadores eletrostáticos e 8 com lavadores úmidos.

Ausência de pós-combustão sem recuperação do gás de escape

O gás é queimado e as concentrações de material particulado variam entre 24-174 mg/m³ (nas CNTP), correspondendo a fatores de emissão de 15-185 g/t aço líquido.

Ausência de pós combustão com recuperação do gás de escape

Este tipo de combustão, apresenta valores de concentrações de 20-40 mg/m³ (nas CNTP), com fatores de emissão na faixa 1,5-16 g/t aço líquido.

- **Emissões do pré-tratamento do ferro-gusa e emissões secundárias**

Pré-Tratamento do ferro-gusa

Antes da limpeza (tratamento), a quantidade específica de particulados apresenta uma faixa 130-1230 g/t aço líquido [7]. Logo após a limpeza (tratamento), aplicam-se sistemas de alta eficiência de extração e posteriormente, sistemas de despoeiramento (filtros, lavadores (*scrubbers*) e precipitadores eletrostáticos). Fatores de emissão de 2-9 g/t aço líquido são mensurados após o despoeiramento. O resíduo sólido gerado, com um elevado teor de ferro, é reciclado nas unidades de sinterização.

Carregamento, emissões secundárias durante o sopro de oxigênio e o vazamento do aço

Geralmente, as emissões originárias do carregamento, do sopro de oxigênio e do vazamento do aço, são tratadas de forma conjunta. Antes do despoeiramento apresentam fatores de 110-1830 g/t aço líquido. Após o despoeiramento, fatores de emissão de 1-30 g/t aço líquido são detectados.

Metalurgia Secundária

Na metalurgia secundária, os fatores de emissão de material particulado antes do despoeiramento, são de 80-275 g/t aço líquido. Após o despoeiramento os fatores de emissão são de 1 a 7 g/t aço líquido são apresentados.

Em resumo, outras emissões que não foram citadas neste capítulo, apresentam fatores de emissão de 5-80 g/t aço líq., na qual estão incluídas emissões do lingotamento. A tabela 21 apresenta um apanhado geral das emissões originárias na aciaria a oxigênio.

Tabela 21-Quantidade de material particulado depois do abatimento para etapas e tipo de operações em aciarias a oxigênio. Adaptado de [7].

	Operação/fonte de emissão	Material Particulado (g/t aço líquido)
Emissões primárias do conversor e da panela	Com pós-combustão	faixa de 20-200
	Ausência de pós-combustão sem recuperação de GAC (gás de aciaria)	faixa de 15-185
	Ausência de pós-combustão com recuperação de GAC (gás de aciaria)	faixa de 1,5 - 16
Outras emissões	Dessulfuração	Faixa de 2-9
	Separação da escória e descarregamento do gusa	Faixa de 1-17
	Carregamento, vazamento, separação da escória e emissões secundárias do conversor e da panela	Faixa de 1-40
	Lingotamento contínuo e outras	Faixa de 1-13

Emissões de óxidos, hidrocarbonetos e outras substâncias

SO₂ – As emissões de dióxido de enxofre são pouco significativas. Para o sistema sem pós-combustão com recuperação de gás de aciaria, um valor máximo de 0,5 g/t aço líquido de SO₂ é reportado. Para o sistema sem pós-combustão sem recuperação de gás de aciaria foi identificado um valor de 20 mg/ m³ (nas CNTP), isto leva a um fator de emissão de 18g/t aço líquido. Para sistemas com pós-combustão, não foram encontradas informações de quantificação de SO₂ emitido.

NO_x – Para o sistema sem pós-combustão sem recuperação de gás de aciaria, fatores de emissão de 20-28 g/t aço líq. foram identificados para os óxidos de nitrogênio. Quando há a recuperação de gases, os fatores de emissão giram em torno de 6-15 g/t aço líquido. Novamente não foram encontradas informações a respeito do sistema com pós-combustão.

CO - As emissões dependem do tipo de sistema utilizado. Usando sistema sem pós-combustão com recuperação de gases, o monóxido de carbono é recuperado para utilização como combustível em outras etapas da produção, pois o gás de aciaria tem um alto teor de CO (70-80%). No sistema com pós-combustão, a partir de mensurações contínuas, na faixa de 0,05 a 0,35% em volume, fatores de emissão de 1000 e 4000 g/t aço líquido foram identificados [7].

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – Uma faixa de 0,08-0,16 mg/t aço líq. é identificada para esta classe de substância. A qualidade da sucata utilizada é um fator a ser considerado, ao se tratar dos HPAs, pois é neste insumo que este tipo de hidrocarboneto está presente.

Dioxinas e Furanos – Fator de emissão de 0,001-0,06 µg I-TEQ/t aço líquido [7].

HF – Para o ácido fluorídrico, são liberados de 8 a 10 miligramas por cada tonelada de aço bruto produzido.

5.2 – Efluentes Líquidos

A água é utilizada no conversor LD para refrigeração dos gases gerados nas reações dentro do conversor e posteriormente para a purificação deste gás. O uso da água também é feito na refrigeração da carcaça do conversor, porém nesta aplicação não há a geração de efluentes, tendo em vista que toda água é recirculada.

Os gases e as fumaças liberadas no processo de refino do ferro-gusa que ocorre no conversor LD, necessitam ter a sua temperatura diminuída para que os sistemas de purificação adequados sejam utilizados para a eliminação de material particulado e compostos que não podem estar presente no gás de aciaria para a sua reutilização em outras aplicações dentro da usina siderúrgica. Os sistemas de lavagem do gás geram efluentes líquidos que contém sólidos em suspensão e metais (principalmente chumbo e zinco, porém também possuem vestígios de arsênio, cádmio, cobre, cromo e selênio).

Nos sistemas sem pós-combustão (com recuperação de gás de aciaria) e com pós-combustão (sem recuperação de calor), são utilizados respectivamente 1000 e 1100 galões de água por tonelada de aço. Os padrões de tratamento de efluentes líquidos de aciaria consistem em sedimentação em clarificadores e espessadores.

5.3 – Resíduos Sólidos

A escória de aciaria é resultado da oxidação de diversos elementos presentes no ferro-gusa, como o silício, fósforo e até mesmo uma determinada quantidade do próprio ferro. A geração média de escória de aciaria é de 70 a 80 kg/tonelada de aço bruto produzido, o que por ano, no Brasil, atinge uma marca de 2,5 milhões de toneladas.

A escória oriunda dos conversores LD é um resíduo sólido classificado pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) como material não inerte (classe II), porém ressalta-se que o material não apresenta periculosidade para uso [29].

A tabela 22 apresenta uma composição típica de escória de aciaria a oxigênio:

Tabela 22 - Composição típica de uma escória de aciaria a oxigênio.

Elemento	CaO	MgO	MnO	Fe _{total}	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
%	42,44	8,19	4,99	17,19	10,21	11,14	1,59	1,12	0,11

Devido às suas propriedades de hidraulicidade, a escória de Alto-Forno tem como um dos seus principais destinos a indústria cimenteira, por sua vez, na escória de aciaria, essas propriedades também se manifestam, porém, de forma não tão eficiente, mas que atende satisfatoriamente a várias vertentes da indústria, como a agricultura, construção rodoviária, ferroviária e Engenharia Naval. No setor ferroviário, as características de angularidade, maior peso específico e alta resistência à abrasão das escórias de aciaria e ferro-ligas, associadas a propriedades drenantes, possibilitam a execução de um lastro duradouro. Na agricultura, sua eficiência como corretivo de solos é comprovada, dependendo do teor de P_2O_5 [31].

Porém, antes de ser direcionada a outros ramos da indústria, a escória de aciaria é inicialmente reciclada dentro da própria usina siderúrgica através das unidades de sinterização. A média de reciclagem da escória em processos dentro da usina é de 30%.

Na maioria dos casos, um pré-requisito para a utilização deste agregado em aplicações diversas, é que o material seja estável e não se expanda em condições de uso. O conteúdo de cal livre (CaO) deve ser controlado de forma severa para que a escória esteja apta para uso; para isso deve-se:

- Submeter a escória ao intemperismo por um período de 6 a 9 meses, afim de que o conteúdo de cal livre seja hidratado e a escória se expanda de forma definitiva.
- Segregar a escória em função do teor de cal livre.

O fenômeno de expansibilidade desta escória pode provocar o aparecimento de erupções superficiais no pavimento (quando aplicada em construções rodoviárias), que têm como características principais a formação de trincas radiais de pequeno tamanho e o estufamento do revestimento que, em alguns casos, pode atingir alguns centímetros de altura. Apesar destas erupções superficiais, isoladamente, não passam de um dano basicamente estético e sem maiores conseqüências estruturais, em grandes quantidades, podem tornar-se um sério problema funcional [29]. Na Alemanha, por exemplo, um valor máximo de 4% de cal livre é permitido na escória para uso na construção de rodovias [32].

Com relação à engenharia Civil e naval, a escória de aciaria devido a sua alta densidade (3 kg/dm^3) e a sua excelente resistência ao cisalhamento, é adequada para o uso em:

- Preparação da terra como material de preenchimento.
- Construção ou a estabilização dos portos, barragens, diques e aterros.

Este tipo de escória pode ser utilizada com uma granulometria mais grosseira, dispensando processos preliminares de britagem. Apenas frações acima de 40 mm (15-20% do total) devem ser utilizadas. Outra importante aplicação da escória de aciaria é na utilização para lastros de ferrovias, devido a sua resistência a abrasão e compressão.

Devido aos teores relativamente altos de CaO e MgO, a escória de aciaria pode ser utilizada na agricultura como redutora de acidez em solos ou como fertilizante, no caso do teor de P₂O₅ ser suficiente.

O gás de aciaria, para ser utilizado posteriormente como fonte de calor, precisa passar por um processo de purificação. A eliminação do material particulado contido neste gás pela sua “lavagem” gera um outro tipo de resíduo sólido, a lama de aciaria. Este processo de purificação se dá através de duas etapas que geram dois tipos diferentes de lama:

- Uma etapa de pré-limpeza a qual gera uma lama grosseira. Neste etapa, são retiradas cerca de 15 a 20% do material particulado contido no gás.
- O restante do material particulado gera uma lama mais fina.

Depois de passarem pelos tanques de decantação, a lama grosseira geralmente é reciclada para as unidades de sinterização em virtude do seu baixo teor de zinco e chumbo. Já a lama mais fina é descartada, pois os seus teores de zinco e chumbo ultrapassam os limites permitidos para uma futura alimentação do sinter no alto-forno. Os rejeitos sólidos da aciaria a oxigênio podem ser descartados sem restrições muito severas, ao contrário dos rejeitos de origem do FEA (Forno Elétrico a Arco), onde a presença de metais pesados é mais intensa.

5.3.1 – Uso da Escória de Aciaria a Oxigênio na Fabricação de Vitrocerâmicas

Vitrocerâmicas são materiais policristalinos produzidos a partir da cristalização controlada de artigos de vidro. O controle da microestrutura, característico desse processo, é uma poderosa ferramenta de engenharia de materiais, que permite a

obtenção de produtos com excelentes propriedades. Além disso, os vidros suportam grandes quantidades de elementos diferentes em solução, sendo, portanto, ideais para assimilar escórias complexas em suas composições. Os materiais assim produzidos podem, em princípio, ter propriedades mecânicas e aspecto visual atraentes e ser utilizados como revestimento na construção civil e em aplicações industriais [34].

O desenvolvimento de uma vitrocerâmica inicia-se pela obtenção do vidro do qual ela se originará por cristalização. Para isso, adiciona-se areia à escória de aciaria, para aumentar a concentração de SiO_2 na mistura e facilitar a vitrificação, e carbonato de sódio (Na_2CO_3), como fundente [34]. As fusões são realizadas em temperaturas que variam de 1200 °C a 1450 °C. Uma composição contendo nominalmente 60% em massa de escória de aciaria, 35% de areia e 5% de Na_2O (após a calcinação do carbonato de sódio), resulta em um vidro com bom comportamento de fusão e conformação de amostras (ou seja, não desvitrifica facilmente e apresenta razoável homogeneidade). O comportamento de cristalização de diversos vidros de escória de aciaria foi analisado e observou-se uma forte influência da atmosfera oxidante durante as fusões e tratamentos térmicos, devido à alta concentração de ferro nesses vidros. Com um alto grau de cristalização, resultante de tratamentos em temperaturas da ordem de 750 °C, pode-se obter um material com resistência mecânica 50% maior que a das amostras vítreas comuns.

Pelo uso da escória de aciaria como matéria(s)-prima(s), é possível produzir placas de vidros e vitrocerâmicas suficientemente grandes para utilização como revestimento em construção civil. Com acabamento superficial, a vitrocerâmica de escória de aciaria torna-se lisa e de brilho lustroso e apresenta aspecto visual similar aos obtidos para os mármore e granitos comerciais. A figura 5 ilustra amostras de vidros e vitrocerâmicas obtidas através de escória de aciaria:

5.3.2 – Aplicação da Escória de Aciaria a Oxigênio em Ciclovias de Pavimento Rígido

Uma ciclovias ou ciclofaixa é um espaço destinado especificamente para a circulação de pessoas utilizando bicicletas. Segundo dados disponibilizados pela

Organização das Nações Unidas, a bicicleta é o veículo mais rápido e prático para percursos de até 6 km de distância [35].

O Brasil, por ser um país de extensão continental, possui uma grande demanda por novas rodovias pavimentadas e pela restauração das rodovias já construídas. A malha rodoviária pavimentada, incluindo as rodovias federais, estaduais e municipais é de 165 mil km. Considerando um consumo médio de material granular de três mil m³, o consumo total de material granular necessário para a construção seria de 84 milhões de toneladas de escória. Além disso, da atual malha rodoviária, 40% está em péssimo estado de conservação, necessitando de restauração urgente, o que equivale a 32 milhões de toneladas de escória de aciaria. Portanto, é na área rodoviária que esse material encontra a mais relevante aplicação, uma vez que cada quilômetro de via poderá requerer, nas diversas etapas, 4000 m³ de escória de aciaria. A utilização da escória de aciaria, sozinha ou combinada, como agregado em revestimentos asfálticos já vem sendo aplicada desde 1970 em diversos países. No Brasil, as cidades de Vitória e Vila Velha, no Estado do Espírito Santo, utilizam esse material nas camadas dos pavimentos e em vias não pavimentadas, desde 1980 [35].

O pavimento rígido é constituído de placa de concreto de cimento Portland, camada essa que desempenha papel de revestimento e base ao mesmo tempo. Há também uma sub-base constituída também de cimento Portland. A sub-base tem como objetivo, melhorar a capacidade de suporte do sub-leito. Por causa da alta rigidez do concreto, a placa distribui o carregamento para uma maior área de solo, quando comparado ao pavimento flexível. Portanto, a maior parte da capacidade estrutural é provida pela própria placa de concreto, ao contrário de pavimentos flexíveis, onde a capacidade estrutural é atingida por camadas de sub-base, base e revestimento. A estrutura do pavimento rígido consiste de uma sub-base de escória de aciaria compactada de 10 cm de espessura e uma camada superficial de 8 cm de concreto de cimento Portland. O tipo de construção de pavimento rígido usado é o JPCP - Jointed Plain Concrete Pavement. Esse tipo de pavimento rígido não usa barras de aço, é construído apenas em concreto simples. Experimentos revelaram que, em cinco meses de uso, o pavimento rígido não mostrou nenhum tipo de patologia. Essa experiência é um bom exemplo de sucesso no uso de material reciclado [35].

Verificou-se que a escória de aciaria, após ser estabilizada e processada industrialmente para segregação das frações metálica e não metálica, além do enquadramento em faixas segundo a NBR 7211 (Agregado para concreto - especificação), pode ser usada como agregado de concreto de cimento Portland. O uso da escória de aciaria como agregado para concreto do cimento Portland pode diminuir o custo do concreto em até 50% do usual. Pois, por um lado temos o incentivo ao uso desse modo de transporte que não causa poluição e por outro temos o uso de rejeito na construção dessa via tão importante para a melhoria da mobilidade da população [35].

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil é um país que tem uma participação significativa dentro do mercado mundial siderúrgico, exportando aço para mais de 100 países. Os principais consumidores de aço são os setores da construção civil, automotivo, bens de capital, máquinas e equipamentos (incluindo agrícolas), utilidades domésticas e comerciais. O Brasil conta com um total de 27 usinas siderúrgicas, sendo que 12 delas são integradas e as outras 15 são semi-integradas. A produção de aço primário, ou seja, aço fabricado pelas indústrias siderúrgicas integradas no período entre março de 2009 e março de 2010 foi de 23,1 milhões de toneladas de aço [39].

Em média, o setor siderúrgico brasileiro gera, para cada tonelada de aço produzida, cerca de 681 kg de resíduos sólidos (baseada na quantidade de aço produzida pelas usinas integradas no período citado acima); deste total, aproximadamente 95% são reaproveitados, o que é um percentual excelente, tendo em vista que ao mesmo tempo em que a siderúrgica gera divisas com a venda desses resíduos, preserva o meio ambiente, evitando que eles sejam encaminhados para aterros industriais. Em 2008, sua maior parcela foi destinada à produção de cimento, seguido de bases e sub-bases de estrada, somando 81% da destinação total dos agregados no período. Esses valores refletem a mesma tendência do período anterior (2007), no qual essas aplicações somaram 89% do total. A tabela 23 mostra os principais destinos dos resíduos sólidos gerados no ano de 2008.

Tabela 23 – Distribuição do destino dos resíduos sólidos gerados no ano de 2008 [39].

Destino	Porcentagem (%)
Produção de cimento	59
Bases e sub-bases de estradas	22
Lastro Ferroviário	08
Condicionamento de Solos	02
Preparação de terrenos/aterros	01
Outros	08

A parcela de resíduos sólidos que não pode ser reciclada, ou seja, cerca de 34 kg (5% do valor de 681 kg citado acima), seja por razões econômicas ou inviabilidade técnica, é encaminhada à aterros industriais. Segundo a mesma referência [39], no ano de 2008, cerca de 1.561.838 toneladas [39] de resíduos sólidos foram encaminhados a aterros industriais. Através de dados estimativos para simulação de lucro com a reciclagem de resíduos sólidos, o custo para cada tonelada de resíduo enviado para aterro é de US\$ 20 [42]. Baseado neste valor estimado, no ano de 2008, o setor siderúrgico brasileiro gastou com descarte final de resíduos em aterros, a quantia aproximada de US\$ 31 milhões. A reciclagem deste tipo de resíduo no Brasil é bastante eficiente, porém, um investimento em pesquisas tecnológicas ao ponto de se obter uma redução de 50% na disposição final desses resíduos em aterros, teria gerado uma economia de cerca de US\$ 15 milhões no ano de 2008. Esta economia, feita durante todo o ano, pagaria parte ou integralmente todo o investimento feito, o que a longo prazo, com certeza representaria lucro a empresa.

As empresas do setor siderúrgico desenvolvem atividades relacionadas à gestão e ao monitoramento da qualidade de seus efluentes com o objetivo de reduzir os impactos sobre o meio ambiente, avaliando constantemente a composição dos mesmos.

O volume total de água utilizado pelo setor siderúrgico no ano de 2008 foi de 6,5 bilhões de m³ de água, considerando água de recirculação interna (86%), o que totaliza 5,6 bilhões de m³, e água captada (14%), seja ela doce, salgada ou salobra [39]. Nos últimos anos, é perceptível a evolução do setor na eficiência do uso da água,

preservando assim, de um modo geral o meio ambiente, evitando a contaminação dos solos, rios e mares. O volume total de efluentes líquidos no ano de 2008 referentes à produção das usinas integradas apresentou um valor aproximado de 266,3 milhões de m³, sendo assim, baseando-se na produção de aço primário do mesmo ano (2008), podemos afirmar que para cada tonelada de aço foi gerado um volume específico de efluente líquido de aproximadamente 115,2 m³. Informações disponíveis no relatório de sustentabilidade de 2008 do grupo ArcelorMittal, indicam que apenas 2% de todo o efluente líquido gerado é descartado, porém, antes desse descarte, o efluente passa por tratamentos adequados. Na ArcelorMittal Vega em São Francisco do Sul (SC), o efluente que não é recirculado, é tratado em estações compostas por equipamentos que realizam tratamentos físico-químicos e biológicos, além de um processo de desinfecção que utiliza raios ultra-violetas. Após o tratamento, os efluentes são enviados ao mar através de uma tubulação de aproximadamente 13 km de extensão, sendo 600 metros na parte marítima. Em 2008 foram descartados dessa forma, cerca de 187.134 m³ de efluentes.

Medidas alternativas na gestão dos recursos hídricos podem ser tomadas para que haja uma economia no consumo de água e também uma diminuição na geração de efluentes líquidos. A Belgo Bekaert Arames, localizada em Contagem (MG), pertencente ao grupo ArcelorMittal, adota uma medida muito interessante na redução do consumo de água. A água da chuva dos telhados das instalações da usina é captada e direcionada para os sistemas de resfriamento das unidades de processamento. Esta medida reduziu o consumo de água fornecida pela concessionária local em aproximadamente cinco milhões de litros por ano. Este volume de água daria para abastecer um prédio de 40 andares por seis meses. A ArcelorMittal Tubarão localizada no Espírito Santo, além de possuir a capacidade de captar e armazenar uma quantidade de 720 m³/h de águas pluviais, também adota uma medida de recirculação da água da oficina e lubrificação de caminhões e máquinas. O sistema não só reutiliza 100% da água exigida no processo, como também proporciona uma economia de R\$ 64 mil por mês, incluindo custos de descarte e aquisição de detergentes e desengraxantes. A aciaria de Cariacica, pertencente ao mesmo grupo, reaproveita as águas pluviais e sanitárias. Esta medida fez com que o descarte de efluentes líquidos fosse reduzido drasticamente, além de ter sido obtida uma redução nos custos de 30% devido à menor aquisição de água.

Na implantação e operação de indústrias, é importante considerar que a utilização das potencialidades advindas dos recursos hídricos (energia, transporte, matéria(s)-prima(s) etc.) é um benefício inquestionável e único, mas precisa ser acompanhada do uso racional da água, sendo por isso, metas fundamentais a redução e o controle do lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente, para efetiva participação no desenvolvimento sustentável [40].

A grande maioria das empresas realiza o monitoramento de emissões de fontes fixas, considerando emissões de SO_x , NO_x e CO_2 , devido não só à grande relevância desses gases quando se trata da geração de chuva ácida e conseqüentemente contaminação de solos, rios e mares, como também, uma questão muito discutida hoje em dia, o aquecimento global, neste caso agravado pelo dióxido de carbono. As usinas siderúrgicas integradas têm como principais fontes de emissão atmosférica as unidades de combustão, produção de cal, de ferro-gusa, de aço bruto, refino do aço, frota de veículos e máquinas que utilizam combustíveis fósseis.

Para as emissões atmosféricas, tomou-se como base o relatório de sustentabilidade de 2008 da ArcelorMittal Brasil. No ano de 2008, as emissões de CO_2 pela ArcelorMittal Brasil foram de 14,7 milhões de toneladas [41]. É importante frisar que este cálculo foi feito com metodologia do grupo ArcelorMittal, que segue os preceitos do *Site Balance do WISI*. Algumas medidas que podem ser tomadas para a redução das emissões de CO_2 são:

- Co-geração de energia elétrica pela recuperação de gases de aciaria;
- Transporte de bobinas por barcaças oceânicas;
- Redução das emissões de metano nas unidades de produção de carvão;
- Injeção de finos de carvão vegetal no alto-forno;
- Uso de gás de alto-forno no forno de reaquecimento de tarugos;
- Uso de biomassa renovável em altos-fornos a carvão vegetal;
- Programa produtor florestal.

Todas essas medidas são utilizadas pelo grupo ArcelorMittal na redução das emissões de dióxido de carbono.

E com relação às emissões dos óxidos de enxofre e de nitrogênio (SO_x e NO_x , respectivamente), suas emissões no ano de 2008 foram de 6,2 mil toneladas para o NO_x

e 17,3 mil toneladas para o SO_x [41]. O óxido de enxofre, quando gerado na forma de SO_2 , tem como uma das alternativas, a produção de ácido sulfúrico. É de extrema importância também que todas as unidades em que essas emissões se fazem presentes, estejam em perfeito estado de conservação e que passem por manutenções periódicas, afim de se evitar fontes secundárias de emissões, ou seja, vazamentos indesejáveis.

O grande desafio encarado pelo setor siderúrgico neste século será sem dúvida atender a demanda do mercado com produtos cada vez mais sofisticados e com preços acessíveis, porém ao mesmo tempo preocupando-se cada vez mais com questões ambientais, afim de se preservar o meio ambiente, tão castigado com atividades poluentes cada vez mais intensas. Além de fortes investimentos em tecnologias voltadas para a redução na geração de poluentes, medidas mais simples e de menor investimento podem ser tomadas, e muitas delas já são aplicadas, para a redução imediata desses poluentes. Dentre elas podemos citar a utilização de pelotas auto-redutoras na alimentação do alto-forno para que o consumo de coque seja reduzido. Uma medida utilizada pela CST é o apagamento do coque pelo nitrogênio. Esta iniciativa faz com que não haja geração de efluentes líquidos na unidade de coqueria. Quando possível utilizar na coqueificação, carvão mineral com o menor teor possível de enxofre, diminuindo assim a emissão de SO_2 . No alto-forno, a injeção de finos de carvão vegetal faz com que a quantidade de coque necessária na alimentação seja reduzida; sendo assim, há uma diminuição na produção de coque, e conseqüentemente, são reduzidas as emissões na unidade de coqueria. Pode-se dizer que os processos de redução direta também são uma alternativa viável para a redução na geração de poluentes, visto que não há geração de escória e utiliza-se gás natural como agente redutor. E de uma forma mais genérica, maximizar a reutilização dos sub-produtos gerados e dos recursos utilizados na siderurgia, sejam eles recursos hídricos, sucata gerada internamente, resíduos sólidos, poder calorífico dos gases gerados, enfim, todo tipo de “reciclagem” será válida para diminuir a intensa poluição gerada pelo setor siderúrgico.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McGANNON, H.E.; **The making, shaping and treating of steel**, 9° Ed., Pittsburgh, Heibeck & Held, 1970.
- [2] WAKELIN, D.H., **The making, shaping and treating of steel"**, **The AISE Steel Foundation**. Pittsburgh, PA, USA. 11^a ed. 1999.
- [3] ARAÚJO, L.A., **Manual de Siderurgia, Produção -Volume 1**, Arte & Ciência, 2° edição-2005.
- [4] SHUHMANN, R.; **Ingenieria Metalurgica**, Compañia Editorial Continental, S.A, 1° Edição -1968.
- [5] http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfato_de_am%C3%B3nio em 10 de outubro de 2009.
- [6] CZYSZ, W.; DENNE, A.; RUMP, H.; SCHNEIDER, W.; STAUDTE, E.; SUPPERL, W.; BLITZ, E.; BÖHNKE, B.; DOETSCH, P.; DRESCHMANN, P.; PÖPPINGHAUS, K.; SIEKMANN, K.; THOMAS, S.; **Waste Water Technology – Origin, collection, treatment and analysis of waste water**, Springer-Verlag, 1989.
- [7] COSTA, M.M.; 2002, **Princípios de ecologia Industrial Aplicados a Sustentabilidade Ambiental e aos Sistemas de Produção de aço**. D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [8]http://pt.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_nitrog%C3%A9nio em 19 de dezembro de 2009.
- [9]http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfeto_de_Hidrog%C3%A9nio em 19 de dezembro de 2009.
- [10] PRASAD, B.; SHUKLA, A.K.; SINGH. G. “Coke Plants Liquid Effluents: Characteristics and Abatement”, **Indian J. Environmental Protection**, pp 259 – 263, novembro 1991.

- [11] PRASAD, B.; SINGH, G. “Characterisation of Coke – Plant Effluents with Subsequent Treatment – An Appraisal”, **Indian J. Environmental Protection**, vol.9, n° 7, pp. 525 – 529, Julho 1989.
- [12] <http://en.wikipedia.org/wiki/TDS> em 30 de dezembro de 2009.
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/TSS> em 30 de dezembro de 2009.
- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/BOD> em 30 de dezembro de 2009.
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/COD> em 30 de dezembro de 2009.
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/BOD> em 30 de dezembro de 2009.
- [17] http://pt.wikipedia.org/wiki/Demanda_Bioqu%C3%ADmica_de_Oxig%C3%AAnio em 30 de dezembro de 2009.
- [18] http://www.proz.com/kudoz/english_to_portuguese/environment_ecology/2262985-steam_stripping.html em 31 de dezembro de 2009.
- [19] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Zelite> em 31 de dezembro de 2009.
- [20] WORLD BANK GROUP, **Pollution Prevention and Abatement Handbook**, julho de 1998.
- [21] JACOMINO, V.M.F.; CASTRO F.A.; RIBEIRO E.D.L.; LEÃO M.M.D.; SOUZA C.M.; GOMES A.M.; ALMEIDA M.L.B.; LOPES L.E.F.; **Controle Ambiental das Indústrias de Ferro-Gusa em Altos Fornos a Carvão Vegetal**, Segrac Editora e Gráfica limitada, Belo Horizonte, 2002.
- [22] Environmental Code of Practice for Integrated Steel Mills – CEPA 199 Code of Practice. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca/publications/index.cfm>. Acesso em 16 julho de 2009.
- [23] http://pt.wikipedia.org/wiki/Dibenzodioxinas_policloradas em 24 de março de 2010.
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/PCDF> em 24 de março de 2010.

- [25] HABASHI, F.; **Pollution Problems in the Mineral and Metallurgical Industries**, Métallurgie Extractive Québec 1996.
- [26] <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> em 27 de março de 2010.
- [27] http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0321142_07_cap_02.pdf em 27 de março de 2010.
- [28] http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_fluor%C3%ADrico em 29 de março de 2010.
- [29] NASCIMENTO, J.F; LANGE, L.C; **Escória de Aciaria, Alternativa Econômica e Ambientalmente Adequada para Obras de Pavimentação e Conservação Rodoviária**. ASSENDER – Associação dos Engenheiros do DER/MG, p. 37-41. Fevereiro de 2005. Disponível em: <http://www.assender.com.br/trabalhos/viasgerais5/escoria-de-aciaria.pdf> em 5 de abril de 2010.
- [30] FREITAS, H.B; MOTTA. L.M.G; **Uso de Escória de Aciaria em Misturas Asfálticas de Módulo Elevado**. TRANSPORTES, v. XVI, n. 2, p. 5-12, dezembro 2008. Disponível em: <http://www.revistatransportes.org.br/index.php/anpet/article/viewFile/22/14> em 4 de abril de 2010.
- [31] BURNIER, H; SANTO, N.R.E; GUIMARÃES, N.M; MACHADO. R.W; FILHO, R.J.M; **A Utilização de Escórias de Aciaria, Alto-Forno e de Ferro-Ligas em Obras Rodoviárias-A Experiência Brasileira**. Seminário sobre Resíduos Siderúrgicos, Volume 2, Instituto Brasileiro de Siderúrgia, junho de 1987.
- [32] RAGUIN, J; **Recycling and Disposal or Steel Industry by Products and Wastes**. Seminário sobre Resíduos Siderúrgicos, Volume 2, Instituto Brasileiro de Siderúrgia, junho de 1987.
- [33] http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbonato_de_s%C3%B3dio em 09 de abril de 2010.

[34] FERREIRA, E.B.; ZANOTTO, E.D.; **Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria**. Quím. Nova vol.25 n°5 São Paulo. Setembro/Outubro 2002. disponível em <http://www.scielo.br/> em 09 de abril de 2010.

[35] PEIXOTO, R.A.F.; PADULA, F.R.G.; **Uso de escória de aciaria em ciclovias de pavimento rígido**. Artigo. Disponível em <http://www.revistatechne.com.br/engenharia-civil/142/artigo123660-1.asp> em 10 de abril de 2010.

[36] <http://www.ifc.org/> em 14 de abril de 2010

[37] <http://www1.eere.energy.gov/industry/steel/roadmap.html> em 14 de abril de 2010

[38] MACIEL, G.S.; ANDRADE, P.M.; INTORNE, S.C.; VERNILLI JR. F.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F.; **Alterações Microestruturais e Inertização de Lama Fina de Aciaria em Cerâmica Argilosa**. p. 2195-2206. 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Disponível em <http://www.metallum.com.br> em 28 de maio de 2010.

[39] **Relatório de Sustentabilidade 2009** - <http://www.acobrasil.org.br> em 01 de maio de 2010.

[40] http://www.cimm.com.br/portal/noticia/material_didatico/3669 em 05 de maio de 2010.

[41] **Relatório de Sustentabilidade de 2008** - http://www.arcelor.com.br/sustentabilidade/relatorios/pdf/relatorio_sust_2008.pdf em 07 de maio de 2010.

[42] TAKANO, C.; CAPOCCHI, J.D.T; NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; LENZ, G.; SANTOS, D.M; **A Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos**. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. Secretaria do Meio Ambiente do Est. S. Paulo. São Paulo. 28 a 31/8/2000. Disponível em: <http://java.cimm.com.br/cimm/publication/arquivos/rrss.pdf> em 9 de junho de 2010