

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
TECNOLOGIA AMBIENTAL**

MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

**ESTUDO DE CASO APLICADO À REDUÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO DE FLUORETO NO EFLUENTE FINAL DE
UMA USINA INTEGRADA DE FABRICAÇÃO DE AÇO**

Kellen Cristiane Moreno Esteves

**Belo Horizonte
2010**

Kellen Cristiane Moreno Esteves

**ESTUDO DE CASO APLICADO À REDUÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO DE FLUORETO NO EFLUENTE FINAL DE
UMA USINA INTEGRADA DE FABRICAÇÃO DE AÇO**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Engenharia Sanitária.

Área de concentração: Tratamento de Efluente Industrial

Orientador: Eduardo Delano Leite Ribeiro

AGRADECIMENTOS

A Autora agradece a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, e em particular:

Ao Professores Mônica Maria Diniz Leão e Eduardo Delano Leite Ribeiro pela disponibilidade e orientação na elaboração desta monografia.

Ao Professor Eduardo Carneiro pelos conselhos e incentivo inicial, que me ajudaram a optar por este curso de especialização.

À Universidade Federal de Minas Gerais pela infra-estrutura disponibilizada.

Aos colegas de trabalho e à equipe do GMC, pelos momentos de incerteza, pelas dúvidas e pelos inúmeros momentos de trabalho em equipe.

RESUMO

No processo de fabricação do aço, a utilização de matérias-primas com elevado teor de flúor resulta na presença do íon fluoreto nos sistemas de tratamento de água, decorrente dos processos de lavagem de gás por contato direto e refrigeração direta ou indireta.

Na empresa em questão, os índices de recirculação de água estão próximos de 98% e os sistemas de tratamento físico-químicos convencionais garantem a qualidade de água exigida para reuso interno. O *blow-down* destas estações é encaminhado para tratamento secundário na ETE biológica da concessionária local, através de uma rede pública de coleta.

Apesar de não lançar efluentes industriais diretamente para o corpo receptor, a empresa segue o padrão de lançamento de efluentes definidos na Norma Técnica da concessionária local, que limita a concentração de fluoreto em 10ppm.

No presente trabalho, foram identificadas as fontes de utilização de flúor no processo de fabricação do aço, a partir da metodologia do PDCA. As ferramentas empregadas evidenciam a existência de uma significativa correlação entre as matérias-primas adicionadas no Conversor LD (em especial a Fluorita) e a concentração de fluoreto presente no efluente final lançado na rede pública de coleta (merecendo destaque a contribuição da ETE 2 – Estação de Tratamento de Água de Lavagem de Gás da Aciaria).

O estudo desenvolvido orientou ações de substituição e/ou supressão da Fluorita no Conversor LD, com resultados de redução da concentração de fluoreto de 17,1ppm (média de 2009) para 13,4ppm (média de janeiro a julho de 2010). Em relação a este item, constatou-se a necessidade de implantação de outras ações que possam contribuir para a redução da concentração de fluoreto ao limite de 10ppm definido na Norma Técnica associada.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3 REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1 O flúor.....	3
3.2 O íon fluoreto: Origem Antrópica	3
3.2.1 Presença na Siderurgia	4
3.2.1.1 Preparação de Carga e Redução	5
3.2.1.2 Refino Primário e Secundário	5
3.2.1.3 Lingotamento	7
3.3 Íon fluoreto: Presença nos Sistemas de Água.....	9
3.3.1 Lavagem de Gases.....	9
3.3.2 Refrigeração	10
3.4 Íon fluoreto: Processos de Remoção	12
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1 Identificação do Problema.....	15
4.2 Observação	17
4.3 Análise.....	18
4.4 Plano de Ação.....	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
6 CONCLUSÕES.....	22

7	RECOMENDAÇÕES.....	24
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GMC	Grupo de Melhoria Contínua
PDCA	Plan, Do, Check, Act
ppm	parte por milhão
pH	potencial Hidrogeniônico
SIG	Sistema Integrado de Gestão

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma do processo de fabricação do aço em uma usina siderúrgica integrada	4
Figura 3.2 - Representação esquemática do Conversor LD com sopro combinado.....	6
Figura 3.3 - Esquema do processo de Lingotamento Contínuo.....	7
Figura 3.4 - Sistema de limpeza por via úmida para lavagem dos gases gerados no Conversor LD	10
Figura 3.5 - Solidificação do aço em máquina de Lingotamento Contínuo.....	11
Figura 4.1 - Método de solução de problemas em oito etapas	13
Figura 4.2 - Identificação do problema e levantamento dos resultados em 2009	14
Figura 4.3 - Concentração de fluoreto e volume descartado por cada uma das ETEs em 2009	15
Figura 4.4 - Diagrama de Pareto para identificação da margem de contribuição de cada ETE na concentração total de fluoreto no efluente final lançado em 2009.....	16
Figura 4.5 - Diagrama de causa-efeito gerado a partir da sessão de brainstorming	17
Figura 5.1 - Evolução da concentração média real de fluoreto no efluente final (2009 e 2010).....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Faixas de composição típicas de pó fluxante	8
Tabela 4.1 - Matriz de GUT para priorização de causas	18
Tabela 5.1 - Composição química e consumo mensal de escorificantes em 2009	19
Tabela 5.2 - Principais fontes de adição de flúor em 2009	19
Tabela 5.3 - Composição química e consumo mensal de escorificantes em 2009 e 2010	20
Tabela 5.4 - Principais fontes de adição de flúor em 2009 e 2010.....	20
Tabela 5.5 - Concentração teórica de fluoreto no efluente final em 2010	20

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica tem sofrido a exigência por aços mais nobres, implicando na evolução e na adequação dos processos de fabricação (ALMEIDA, 2005). Fundentes e fluxantes têm sido cada vez mais utilizados com a finalidade de reduzir o ponto de fusão dos elementos indesejáveis presentes nas matérias-primas e combustíveis, e fornecer substâncias que combinem preferencialmente com estas impurezas em vez de deixá-las no metal, formando uma escória fluida (SUSAKI, 2008).

Fundentes e fluxantes contribuem para a adição de flúor nas diversas etapas do processo de fabricação, refino e lingotamento do aço. Dada a necessidade de utilização de água para lavagem dos gases gerados e/ou refrigeração das máquinas, moldes e lingotes, o flúor é facilmente encontrado nos sistemas de tratamento de água, na forma de íon fluoreto.

O presente trabalho está relacionado à utilização do flúor na Siderurgia e conseqüente dificuldade de remoção do fluoreto pelos sistemas de tratamento físico-químicos convencionais utilizados para reuso interno da água.

Na empresa em questão, o fluoreto é encontrado com facilidade no efluente final lançado na rede pública de coleta após tratamento primário para remoção e/ou redução de uma série de elementos e substâncias. Tal tratamento visa enquadrar os parâmetros pré-estabelecidos aos limites de concentração definidos na norma técnica da concessionária local, responsável pelo recebimento e tratamento secundário do efluente, antes do lançamento em corpo receptor (COPASA, 2002). Para o caso específico do fluoreto, o tratamento físico-químico adotado pela siderúrgica analisada não é capaz de reduzir a concentração ao limite estabelecido.

A partir da metodologia de trabalho de um Grupo de Melhoria Contínua (GMC) na identificação das fontes de utilização de flúor, objetiva-se estabelecer a sua relação com a concentração de fluoreto no efluente final lançado na rede pública de coleta e atuar no processo para minimização da contribuição na fonte.

A metodologia utilizada é descritiva e explicativa, composta pelo uso das seguintes ferramentas: diagrama de Pareto, *brainstorming* (tempestade de idéias), diagrama de causa e efeito, teste de hipóteses e plano de ação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é a identificação das fontes de utilização de flúor em uma usina siderúrgica integrada e sua relação com a concentração de fluoreto presente no efluente final lançado na rede pública de coleta, com proposição de alterações no processo para redução de tal contaminante.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificação das correntes principais que contribuem para a elevada concentração de fluoreto no efluente final;
- caracterização e quantificação do teor de flúor presente em cada corrente (entradas e saídas);
- avaliação do impacto da substituição ou supressão de matérias-primas utilizadas no processo de fabricação do aço;
- avaliação da redução do teor de fluoreto após implantação das modificações sugeridas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O flúor

O flúor é um elemento que ocorre naturalmente e em pequenas quantidades nas águas naturais (0,1 a 2,0mg/L). É produto do intemperismo de minerais no qual é elemento principal ou secundário: fluorita, apatita, flúor-apatita, turmalina, topázio e mica. O flúor liberado pelo intemperismo destes minerais passa para as soluções aquosas na forma do íon fluoreto, de alta mobilidade, podendo formar complexos estáveis com elementos como Al, Fe, B e Ca. Em pequenas quantidades, o flúor é benéfico à saúde humana, principalmente em crianças, promovendo o endurecimento da matriz mineral dos dentes e esqueleto e tem se mostrado como o agente químico mais eficiente na prevenção da cárie dentária, daí sua adição nos sistemas de abastecimento público de água ser uma prática muito difundida. Contudo, acima de certos teores, passa a ser prejudicial, causando fluorose dental e esquelética, tanto em seres humanos como em animais. Os teores máximos permitidos são estabelecidos em função da idade do consumidor e da quantidade de água ingerida diariamente. Nos países tropicais, onde a ingestão diária de água é maior, admite-se que se deva ser mais rigoroso no controle de flúor nas águas de abastecimento público. Segundo a Organização Mundial da Saúde o teor de flúor estabelecido como ótimo na água potável varia entre 0,7 a 1,2mg/L, segundo as médias de temperaturas anuais (ALBUQUERQUE, 2002).

3.2 O íon fluoreto: Origem Antrópica

Como produto da ação humana e, ainda segundo Albuquerque (2002), o flúor é originado de diversas atividades industriais: fundições, fabricação do alumínio, de louças e esmaltados, vidro, teflon e siderurgia, entre outras. Estas atividades são responsáveis pela sua introdução no ciclo hidrológico pelo lançamento na atmosfera ou em corpos hídricos superficiais.

3.2.1 Presença na Siderurgia

Uma usina siderúrgica consiste de um complexo industrial que objetiva a fabricação do aço tendo como matéria-prima básica o minério de ferro e, como agente redutor, o carvão vegetal ou coque. Este complexo envolve operações diretamente ligadas ao processo produtivo, como redução do minério de ferro, refino do ferro gusa, lingotamento e conformação (laminação) à quente do aço.

Na Siderurgia, em particular, o flúor está presente na composição química dos escorificantes (fundentes e fluxantes) utilizados para a formação de escórias com características tais que apresentem máxima capacidade de absorção de impurezas presentes nas matérias-primas e combustíveis e que possam ser separadas do metal líquido (SUSAKI, 2008).

São normalmente utilizados nas etapas de preparação da carga, redução, pré-tratamento de gusa, refino primário, refino secundário e lingotamento, ilustrados no fluxograma abaixo.

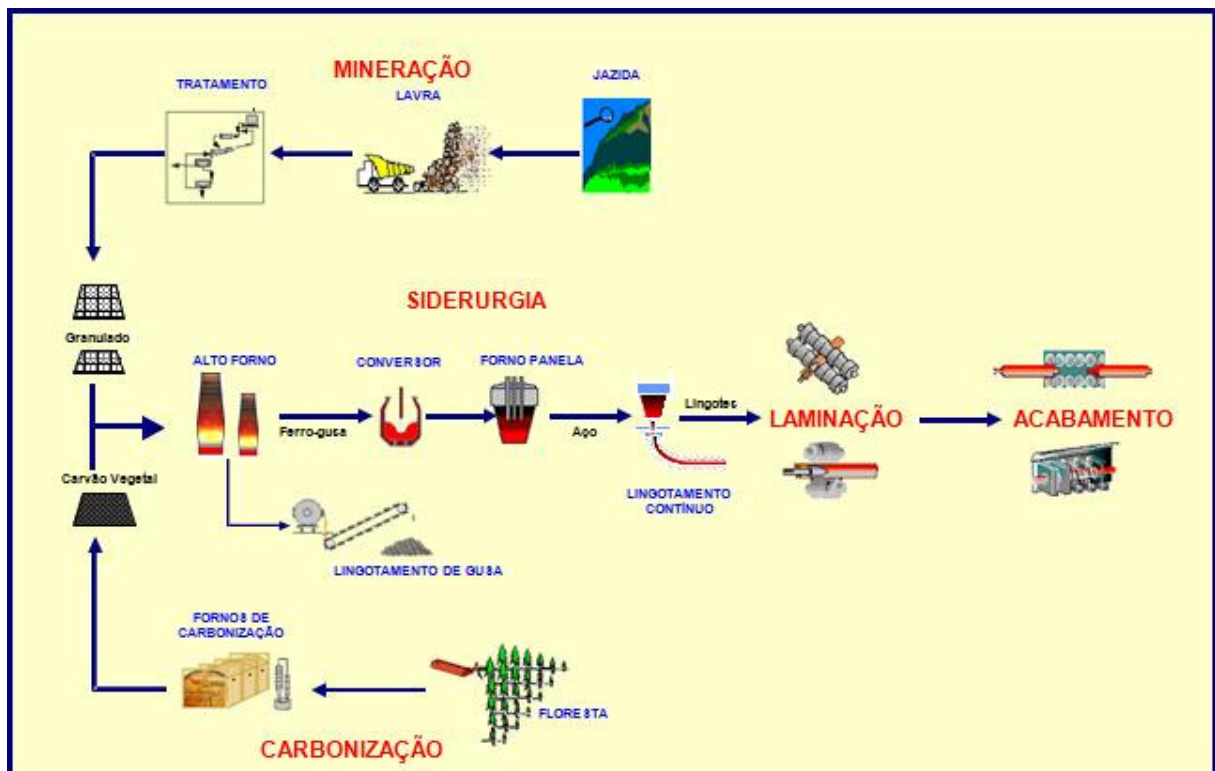


Figura 3.1 - Fluxograma do processo de fabricação do aço em uma usina siderúrgica integrada

3.2.1.1 Preparação de Carga e Redução

Nas usinas integradas, onde se produz aço a partir de minério de ferro, utilizam-se, nas fases de preparação de carga e redução, basicamente fundentes brutos (calcário e dolomito).

Nos altos fornos a carvão vegetal a função principal destes fundentes é absorver os compostos não redutíveis presentes no minério, particularmente Al_2O_3 e SiO_2 , e impurezas presentes no carvão vegetal. Carregam-se fundentes britados, classificados granulometricamente e sem outro beneficiamento adicional (SUSAKI, 2008).

3.2.1.2 Refino Primário e Secundário

Segundo Almeida (2005), durante a transformação do ferro-gusa em aço líquido, por intermédio da injeção de oxigênio no banho metálico (Processo LD), os teores de carbono, silício, manganês e fósforo são reduzidos a níveis residuais. A carga sofre refino oxidante, sendo especialmente importante a formação de FeO , SiO_2 e P_2O_5 . A cal é adicionada no processo LD com a finalidade de absorver estes produtos da oxidação e outras impurezas de origem exógena, dando origem à escória que é separada do aço refinado durante o vazamento. Utilizam-se dois tipos de cal: a calcítica e a dolomítica.

- Cal Calcítica e Cal Dolomítica

A Cal Calcítica é utilizada no processo LD como purificador do ferro gusa, fluidificante de escória e estabilizador do P_2O_5 . Já a Cal Dolomítica visa saturar a escória em MgO , minimizando o desgaste do revestimento refratário do conversor LD (CSN, 2006).

Nas usinas integradas brasileiras este consumo equivale a aproximadamente 35kg de cal calcítica e 23kg de cal dolomítica, por tonelada de aço líquido, com teores de flúor que variam em torno de 0,2 a 0,4% (SUSAKI, 2008).



Figura 3.2 - Representação esquemática do Conversor LD com sopro combinado
(FRUEHAN, 1998)

Após o refino primário (LD), o aço é enviado a uma ou mais unidades de refino secundário para controle mais preciso da temperatura e composição química. Boa parte do consumo de fluxantes, senão a maior, se dá nesta etapa de refino. E, invariavelmente, o fluxante utilizado é a fluorita (CaF_2). Este material acelera a formação da escória e diminui a sua viscosidade, duas características muito importantes para melhorar a limpidez do aço. É um material essencial para a obtenção de aços mais nobres (SUSAKI, 2008).

- Fluorita

Segundo Peçanha (2001), a fluorita é a principal fonte comercial de flúor. Sua composição química é CaF_2 (fluoreto de cálcio) correspondendo, quando pura, com 51,2% de Ca (cálcio) e 48,8% de F (flúor). A fluorita é comercializada, basicamente, em duas especificações:

- a) Grau Ácido: teor mínimo de 97% de CaF_2 contido, máximos de 1,5% de sílica e 0,1% de enxofre livre, granulometria de 100 mesh.
- b) Grau Metalúrgico: teor de 80% a 85% de CaF_2 , sílica menor que 15%, enxofre menor que 0,3%, granulometria entre 5cm a 15cm (graúda) e 0,6cm a 2,5cm (miúda).

A fluorita possui um amplo espectro na utilização industrial. Além do uso na siderurgia/metalurgia, cujo mercado responde por cerca de 33% do consumo nacional, a indústria química utiliza a fluorita para a fabricação do ácido fluorídrico (HF), produção de ferro-ligas, produção do alumínio, indústria do vidro e fluoretação de águas.

Na siderurgia/metalurgia é também utilizada na fundição de ligas especiais e na fundição de zinco, magnésio e outros metais. Na produção do aço é consumido de 1 a 10kg de concentrado de fluorita grau metalúrgico por tonelada de aço produzido, dependendo do tipo de forno utilizado (PEÇANHA, 2001).

3.2.1.3 Lingotamento

No lingotamento, o flúor está presente no pó fluxante acrescentado à superfície do molde para: 1- proteger o aço líquido da atmosfera oxidante, 2- funcionar como um isolante térmico, direcionando a extração de calor para as paredes do molde, 3- lubrificar as paredes do molde minimizando as marcas de oscilação na placa lingotada, 4- capturar inclusões não metálicas ainda presentes no aço e 5- uniformizar a transferência de calor (BARRAL, 2006).

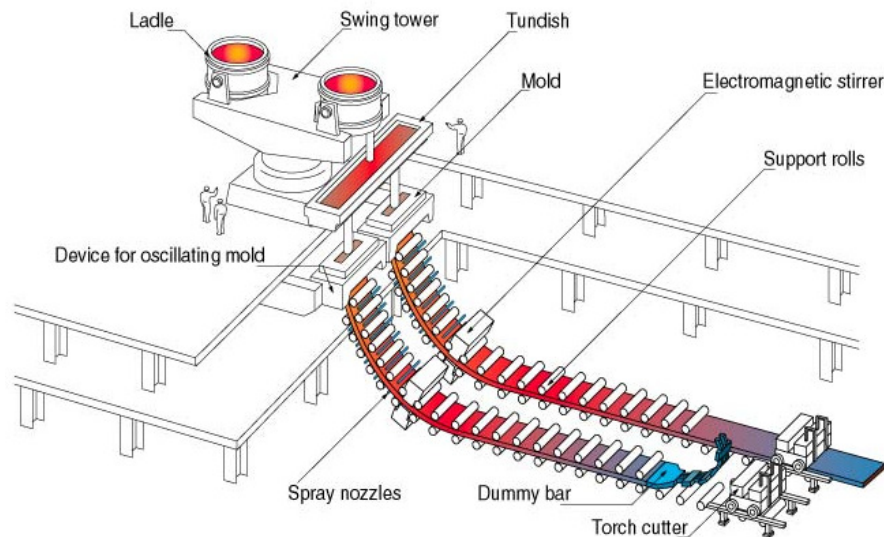


Figura 3.3 - Esquema do processo de Lingotamento Contínuo (BARRAL, 2006)

- Pó Fluxante

É essencialmente um tipo especial de escória sintética, sendo a composição química uma de suas principais características. A especificação da composição química do pó fluxante depende basicamente do tipo de aço a ser lingotado e das condições operacionais de lingotamento. Afeta uma série de características importantes, tais como: taxa de fusão, viscosidade, temperatura de cristalização e de solidificação e taxa de absorção de alumina (BARRAL, 2006).

A Tabela 3.1 mostra a composição típica do pó fluxante para lingotamento contínuo, segundo Vieira (2002).

Tabela 3.1 - Faixas de composição típicas de pó fluxante

(VIEIRA, 2002)

Constituintes	Faixa de composição química (%)	Constituintes	Faixa de composição química (%)
CaO	25-45	FeO	0-5
SiO ₂	20-50	MgO	0-10
Al ₂ O ₃	0-10	MnO	0-10
TiO ₂	0-5	BaO	0-10
C	1-25	LiO ₂	0-4
Na ₂ O	1-20	B ₂ O ₃	0-10
K ₂ O	0-5	F	4-10

3.3 Íon fluoreto: Presença nos Sistemas de Água

A disponibilidade de água sempre foi um fator fundamental para o desenvolvimento da siderurgia, sendo utilizada como meio de transporte, agente de limpeza, agente de refrigeração e tratamento superficial do aço, como fonte de vapor e/ou produção de energia.

Em uma usina siderúrgica, a água é necessária e extensivamente usada. Basta dizer que são necessários até 200m³ de água para a produção de uma tonelada de aço. Como a água é tão necessária como o minério, o coque (ou carvão vegetal) e os elementos de liga, uma usina siderúrgica apresenta altos índices de recirculação da água, ou seja, a água é reaproveitada e, para isso, precisa ser tratada.

Os efluentes hídricos (águas que resultam dos processos siderúrgicos) apresentam sólidos em suspensão, óleos, graxas, fenóis, fluoretos, sulfetos, amônia e cianetos, entre outros. Esses vários tipos de agentes poluidores, gerados em função do processo e das etapas de produção, necessitam ser removidos, antes que os efluentes sejam lançados ao meio ambiente. Nos tópicos abaixo serão abordados os principais processos de lavagem de gases e refrigeração, que contribuem significativamente para a presença do íon fluoreto no efluente industrial das usinas siderúrgicas integradas.

3.3.1 Lavagem de Gases

Braile e Cavalcanti (1979) descreveram que o processo de fabricação do aço em Conversor LD consiste, essencialmente, em se efetuar a oxidação das impurezas presentes na carga inicial por intermédio de um jato de oxigênio de alta pureza.

Devido à elevada temperatura na área de impacto do jato de oxigênio com a superfície do banho, certa quantidade de ferro se volatiliza, arrastando consigo demais elementos presentes no banho (dentre eles, o flúor presente nos fluxantes e escorificantes). O ferro arrastado junto com os gases (que consistem, quase exclusivamente, de monóxido de carbono) queima com o ar da chaminé ao sair do Conversor, convertendo-se em óxido de ferro (poeira avermelhada de Fe₂O₃ e uma parte de poeira escura de Fe₃O₄). Para aproveitamento do gás ou mesmo lançamento na atmosfera, faz-se necessária a sua refrigeração e redução da concentração de material particulado, sendo comum o uso de um sistema de limpeza por via úmida, mostrado na Figura a seguir.

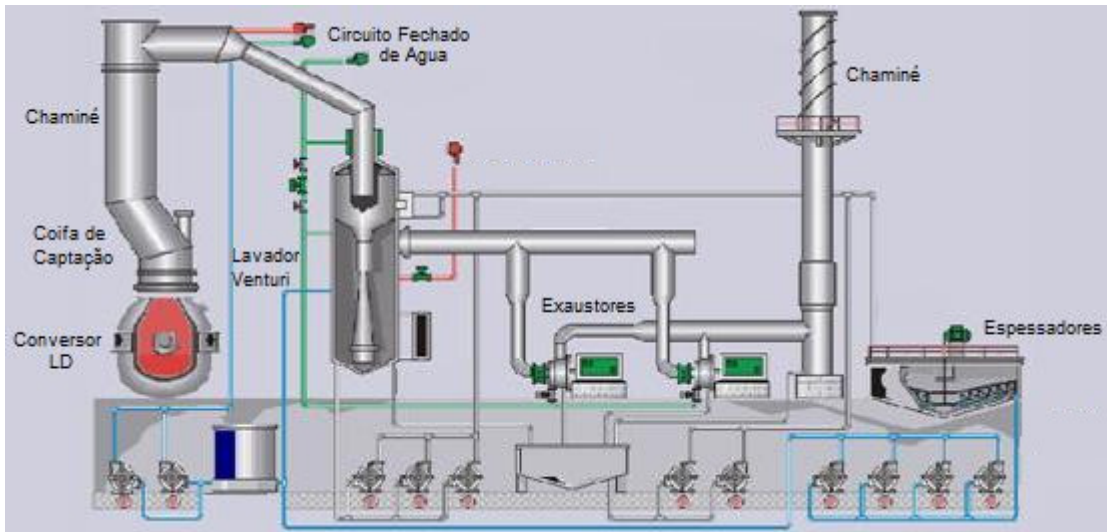


Figura 3.4 - Sistema de limpeza por via úmida para lavagem dos gases gerados no Conversor LD

O sistema de lavagem de gases consiste em uma chaminé de resfriamento, tendo na sua extremidade inferior uma coifa de captação. A chaminé é um trocador de calor onde, no interior dos tubos que a constituem, circula água de caldeira. Resfriados a uma temperatura de 1000°C, os gases vão a um lavador tipo Venturi, de dois estágios: no primeiro, o gás é saturado com água introduzida pelos jatos na goela do Venturi e sua temperatura baixa para 80°C. No segundo, as partículas menores são coletadas e o gás passa, a seguir, por uma torre de separação e um exaustor.

O emprego de lavadores úmidos resulta em despejos líquidos contendo sólidos suspensos, fluoretos e calor, sendo o tratamento normalmente feito por sedimentação e/ou floculação e refrigeração (ARAÚJO, 1997).

3.3.2 Refrigeração

Toda a etapa de refino do aço se dá no estado líquido, sendo necessário solidificá-lo de forma adequada em função da sua utilização posterior.

O lingotamento contínuo é hoje a forma mais usual de se processar o aço líquido industrialmente. A Máquina de Lingotamento Contínuo é o equipamento que, através de um processo direto, permite que o aço líquido seja vazado continuamente em moldes de cobre e resfriado conformando em um produto semi-acabado, tarugo, perfis ou placas para subsequente laminação.

Essas máquinas possuem um sistema de spray responsável pelo fornecimento de água para resfriamento de maneira uniforme e controlada do aço durante todo o processo de lingotamento. A água é distribuída pelos bicos aspersores em quantidades rigorosamente controladas de acordo com as especificações do material lingotado.

Além do sistema de spray e refrigeração da máquina propriamente dita, a água também é utilizada para remoção do calor indesejável presente no molde. Este contribui para a presença do íon fluoreto no efluente deste processo, a partir do contato direto entre a água e o pó fluxante acrescentado à sua superfície.

Os despejos líquidos resultantes deste processo contêm sólidos suspensos, fluoretos e calor, sendo o tratamento normalmente feito por sedimentação e/ou floculação e refrigeração.



Figura 3.5 - Solidificação do aço em máquina de Lingotamento Contínuo

3.4 Íon fluoreto: Processos de Remoção

A remoção de flúor em água de consumo geralmente envolve processos de precipitação e de adsorção. Os processos de adsorção normalmente utilizam o carvão, a alumina ou resinas de troca iônica. O uso de carvão ativado e resinas de troca iônica são eficientes para remoção de flúor. No entanto, os processos envolvendo resinas são caros e frequentemente incluem etapas de regeneração. De uma forma geral, os processos de adsorção são altamente dependentes do pH do meio. Já nos processos de precipitação, geralmente o flúor é precipitado a partir da adição de Ca^{2+} e sais de alumínio, sendo posteriormente removido através de processos de coagulação/floculação. Dependendo da concentração de flúor na água, pode ser necessária a inclusão de outras etapas para sua remoção (SILVA et al., 2006).

Em uma usina siderúrgica integrada, em que a água possui vasta aplicação industrial e é tão necessária quanto o minério, o flúor liberado pelas matérias-primas (principalmente fundentes e fluxantes) passa para as soluções aquosas na forma do íon fluoreto, de alta mobilidade. Dada a necessidade de recirculação e reaproveitamento desta água, a mesma é normalmente tratada em processos físico-químicos primários de floculação, decantação, filtração e resfriamento. Os níveis de fluoretos nos efluentes devem ser controlados para o descarte, bem como deve-se controlar os níveis de flúor enviados para o tratamento secundário devido à influência desse sobre os microrganismos responsáveis pela depuração dos efluentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia PDCA adotada neste estudo consistiu da aplicação das ferramentas da qualidade do Sistema Integrado de Gestão (SIG) adotado pela empresa, por meio dos Grupos de Melhoria Contínua (GMCs).

Utilizando-se como base do trabalho os dados do ano de 2009, em que a concentração média real foi de 17,1ppm de fluoreto no efluente industrial lançado na rede pública de coleta da concessionária local, nomeou-se uma equipe de trabalho para o estudo e proposição de ações que tivessem por objetivo o atendimento da meta de 10ppm.

O GMC foi composto por oito pessoas e as reuniões do grupo foram realizadas semanalmente. O trabalho seguiu todas as oito etapas propostas por Campos (2004), detalhadas na Figura 4.1 e foram utilizadas as seguintes ferramentas: diagrama de Pareto, *brainstorming*, diagrama de causa e efeito, análise de hipóteses e plano de ação.

PDCA	FLUXO-GRAMA	FASE	OBJETIVO
P	①	Identificação do problema	Definir claramente o problema e reconhecer sua importância.
	②	Observação	Investigar as características específicas do problema com uma visão ampla e sob vários pontos de vista.
	③	Análise	Descobrir as causas fundamentais.
	④	Plano de ação	Conceber um plano para bloquear as causas fundamentais.
D	⑤	Execução	Bloquear as causas fundamentais.
C	⑥	Verificação	Verificar se o bloqueio foi efetivo.
	?	(Bloqueio foi efetivo?)	
A	⑦	Padronização	Prevenir contra o reaparecimento do problema.
	⑧	Conclusão	Recapitular todo o processo de solução do problema, para trabalho futuro.

Figura 4.1 - Método de solução de problemas em oito etapas

(CAMPOS, 2004)

Seguindo a metodologia, iniciou-se o estudo pela identificação do problema e levantamento dos resultados obtidos em 2009, demonstrados na Figura 4.2:

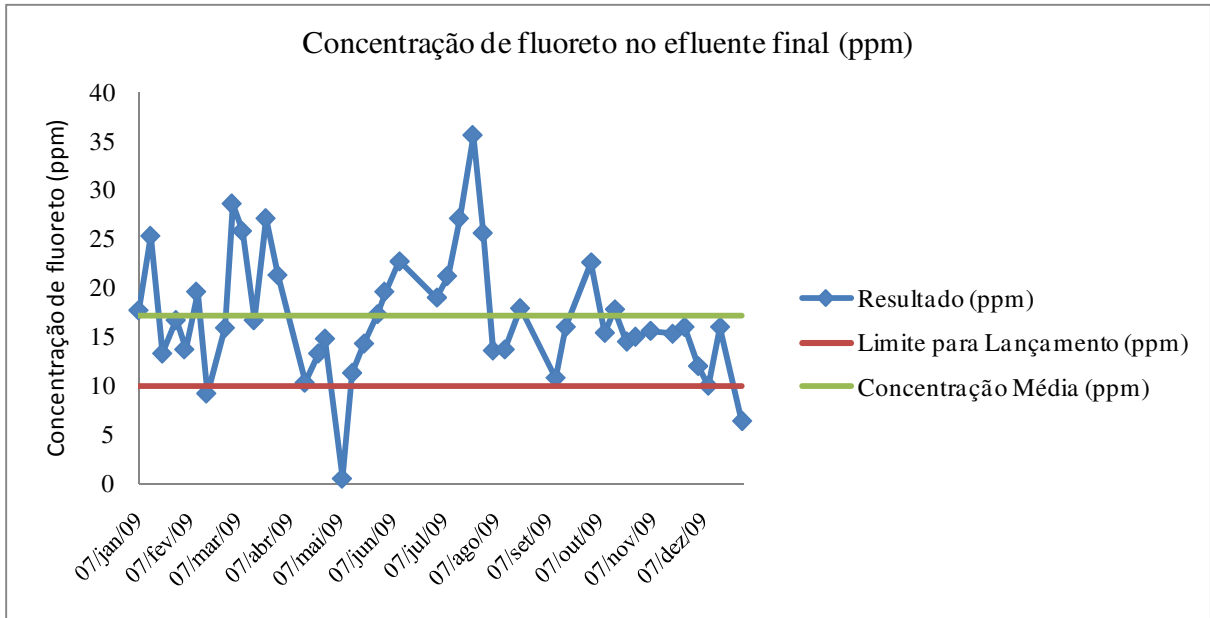


Figura 4.2 - Identificação do problema e levantamento dos resultados em 2009

A Figura 4.2 demonstra que no ano de 2009 a empresa não atingiu a sua meta relativa ao lançamento do efluente final para a rede pública de coleta (concentração de fluoreto abaixo do limite máximo de 10ppm) em 93% dos monitoramentos realizados. Para o ano de 2010, a empresa tem como meta a redução da concentração para abaixo do limite de 10ppm estabelecido na Norma Técnica.

4.1 Identificação do Problema

Na empresa em questão, os índices de recirculação de água estão próximos de 98% e os sistemas de tratamento físico-químicos convencionais garantem a qualidade de água exigida para reuso interno. O *blow-down* destas estações, equivalente à vazão média de 13.440m³/mês, é encaminhado para tratamento secundário na ETE biológica da concessionária local, através de uma rede pública de coleta.

De posse dos dados de concentração de fluoreto no efluente final lançado para a concessionária local no ano de 2009, a equipe do GMC iniciou a estratificação dos dados para identificação das características do problema a partir do diagrama de Pareto.

Sabendo-se que três estações de tratamento de água para recirculação interna (ETEs) contribuem para a presença de fluoreto no efluente final, foi analisada a contribuição de cada ETE, a partir da concentração de fluoreto em recirculação e o volume descartado por cada uma delas (vide Figura abaixo).

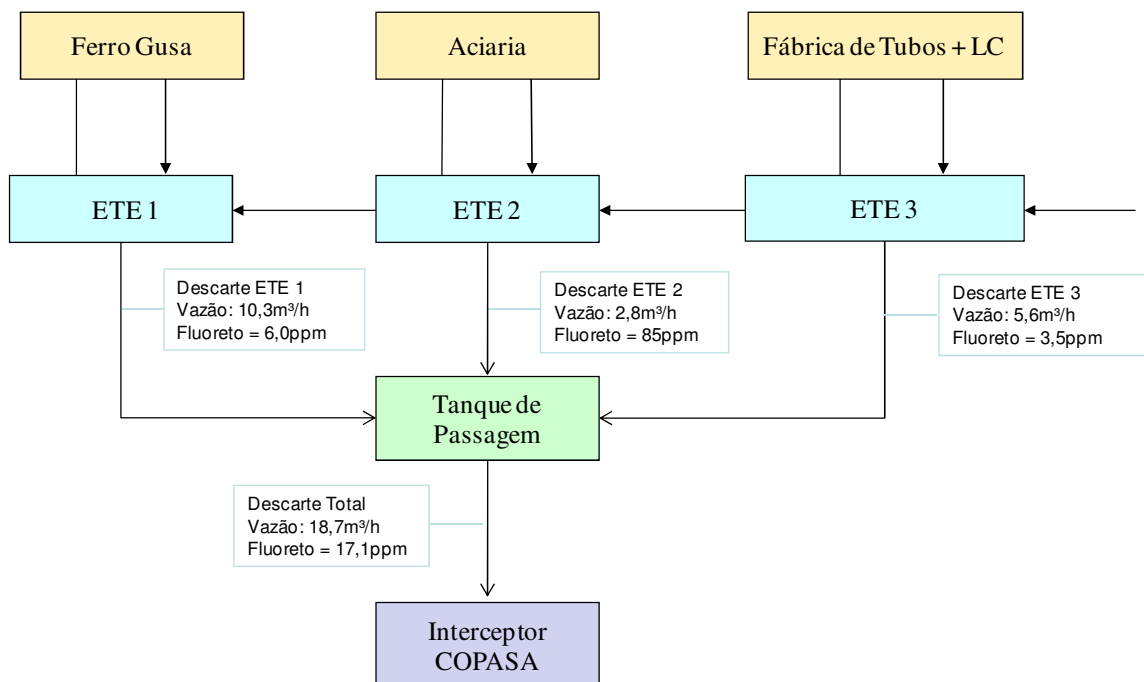


Figura 4.3 - Concentração de fluoreto e volume descartado por cada uma das ETEs em 2009

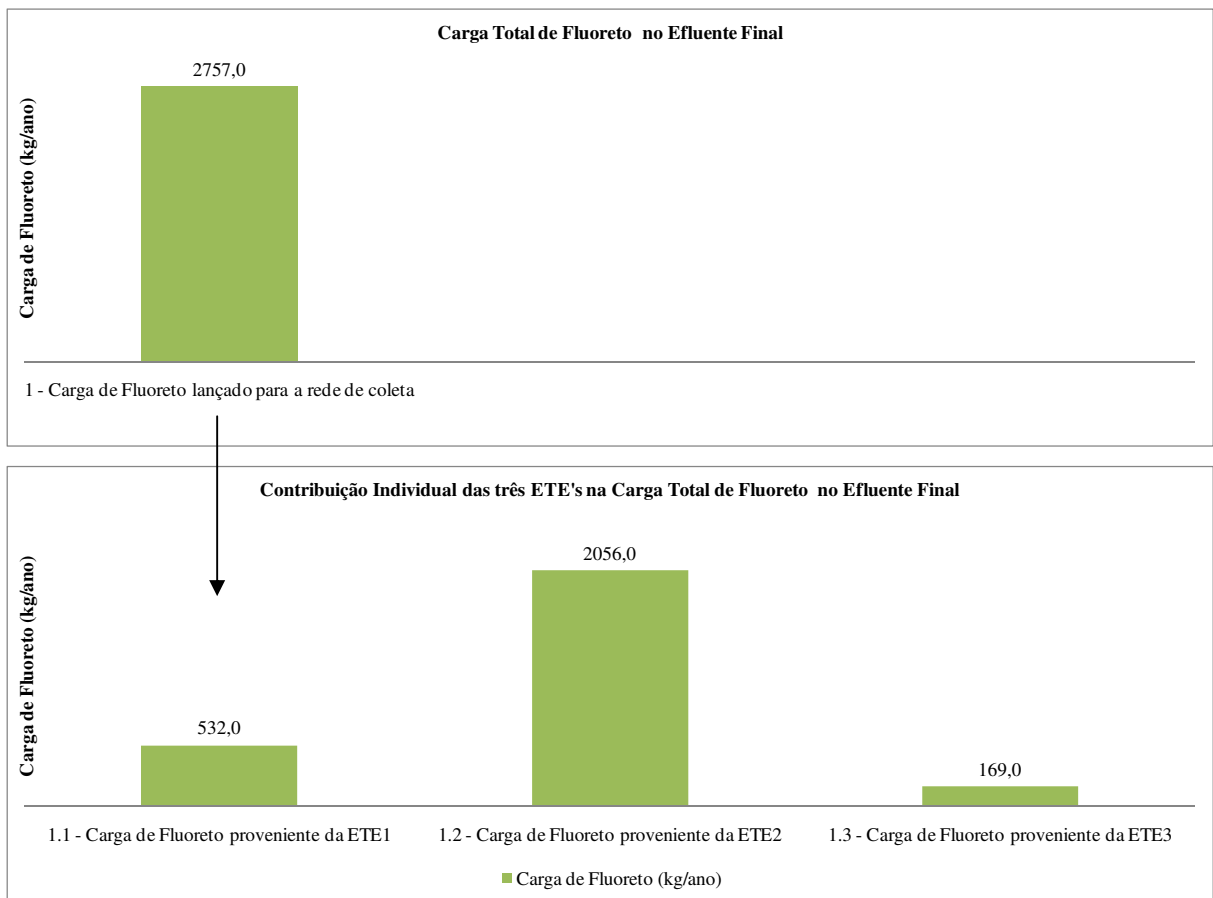


Figura 4.4 - Diagrama de Pareto para identificação da margem de contribuição de cada ETE na concentração total de fluoreto no efluente final lançado em 2009

Com a primeira estratificação, verificou-se que aproximadamente 75% de toda a carga de fluoreto no efluente final (o que corresponde a aproximadamente 2056kg de fluoreto/ano) é função da contribuição do efluente proveniente da ETE 2 (Estação de Tratamento de Água de Lavagem de Gás de Aciaria da empresa).

4.2 Observação

O passo seguinte da Equipe GMC foi realizar uma sessão de *brainstorming* para levantamento das prováveis causas e identificação das fontes potenciais de contribuição de fluoreto no efluente da ETE 2, as quais foram relacionadas em um diagrama de causa-efeito (espinha de peixe). Foram consideradas nesta análise as seguintes informações:

- a ETE 2 caracteriza-se por um processo de tratamento físico-químico, nível primário, cuja função é tratar e recircular a água proveniente da limpeza dos gases gerados no Conversor LD, por contato direto;
- a água da ETE 2 recebe constante adição de produtos químicos (polímeros e dispersantes) e a eficiência do processo de limpeza dos gases está diretamente relacionada à sua concentração;
- as perdas de água no processo de lavagem de gás da Aciaria são compensadas pela reposição de água proveniente da ETE 3, com concentração de fluoreto em torno de 3,5ppm e as taxas de reposição não são controladas.

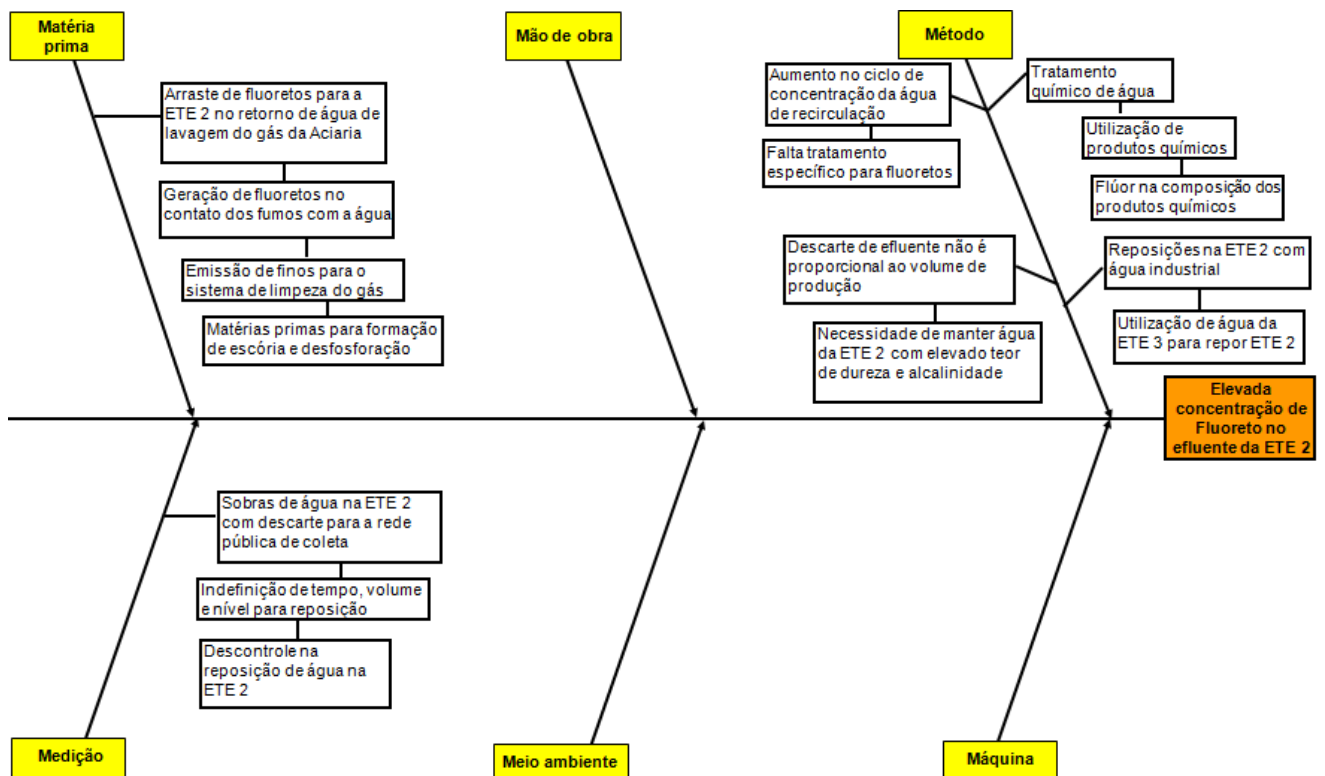


Figura 4.5 - Diagrama de causa-efeito gerado a partir da sessão de brainstorming

4.3 Análise

Levantadas as principais causas, foi realizada pelo GMC uma análise das hipóteses para priorizar as causas consideradas como mais prováveis para a ocorrência do problema. Na análise das hipóteses, as causas levantadas na espinha de peixe foram avaliadas de acordo com a matriz GUT, que permite a priorização/análise das hipóteses de causas influentes de um determinado problema com base nos fatores Gravidade, Urgência e Tendência, eliminando o fator subjetividade.

Tabela 4.1 - Matriz de GUT para priorização de causas

GUT - Elevada concentração de Fluoreto no efluente da ETE 2					Base: 2009
Item	CAUSA	GRAVIDADE	URGÊNCIA	TENDÊNCIA	ESCORE
1.1	Presença de Flúor nas matérias-primas adicionadas no Conversor LD	3	3	3	27
1.2	Tratamento químico adotado na ETE 2 requer redução de purgas, mantendo-se elevada concentração de sais (elevado teor de dureza e alcalinidade conferem maior eficiência na lavagem do gás)	3	3	3	27
1.3	Ausência de tratamento específico para remoção de fluoretos na ETE 2	2	2	3	12
1.4	Utilização de água da ETE 3 (com concentração média de 3,5ppm de Fluoreto) para repor perdas de água na ETE 2	2	1	3	6
1.5	Descontrole na reposição de água na ETE 2 (contribuições de águas pluviais)	3	1	2	6
1.6	Presença de Flúor na composição dos produtos químicos utilizados para tratamento de água na ETE 2	2	1	2	4

4.4 Plano de Ação

A partir da matriz GUT foram identificadas as causas consideradas como mais prováveis para a ocorrência do problema, sendo o presente trabalho focado nas duas primeiras: 1- presença de flúor nas matérias-primas utilizadas no Conversor LD; 2- tratamento químico adotado na ETE 2 requer redução de purgas, mantendo-se elevada concentração de sais (elevado teor de dureza e alcalinidade conferem maior eficiência na lavagem do gás).

Para detalhar as ações a serem implementadas, definir responsabilidade e prazos, a Equipe GMC elaborou um plano de ação simplificado 3W1H (o que, quem, como e quando). Dentre as principais ações, destaca-se a identificação e quantificação do flúor adicionado no Conversor LD (principalmente pela adição dos escorificantes), seguida da avaliação do impacto da substituição, redução ou supressão de matérias-primas específicas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cálculos para quantificação do flúor foram feitos para três escorificantes distintos, todos adicionados no Conversor LD durante o sopro: Cal Calcítica, Cal Dolomítica e Fluorita, cujas características e respectivos consumos são mostrados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 - Composição química e consumo mensal de escorificantes em 2009

Descrição do Material	Fornecimento	Teor Médio de flúor	Parâmetros	média 2009
Cal Dolomítica (CaO 50%)	A Granel	0,29%	Consumo Médio (t)	882,35
			Consumo Específico (kg/t aço)	27,21
Cal Calcítica (Baixo Enxofre)	A Granel	0,37%	Consumo Médio (t)	1.539,06
			Consumo Específico (kg/t aço)	48,93
Fluorita (5 -50mm; CAF ₂ ≥78%)	Bag de 1000kg	39,00%	Consumo Médio (t)	13,92
			Consumo Específico (kg/t aço)	0,44

A partir do teor médio de flúor e o consumo médio mensal de cada material, calculou-se a adição de flúor no Conversor LD para cada um dos três escorificantes. Os dados mostrados na tabela abaixo apontam a Cal Calcítica como a maior fonte de contribuição deste elemento, seguida pela Fluorita.

Tabela 5.2 - Principais fontes de adição de flúor em 2009

Fonte de Contribuição de flúor	média 2009
Adição de flúor pelo uso da Cal Dolomítica (t)	2,559
Adição de flúor pelo uso da Cal Calcítica (t)	5,695
Adição de flúor pelo uso da Fluorita (t)	5,429
Adição Total de flúor (t)	13,683

Dada a dependência do processo LD em relação à Cal Calcítica, a primeira sugestão do GMC foi substituir a Fluorita por um fluxante similar, cuja composição química apresentasse menor teor de flúor. A sugestão foi levada ao conhecimento da superintendência de produção da Aciaria, que concordou com a utilização da Sodalita Nefelinica na carga do Conversor. A substituição foi feita na proporção de 1:1 e os testes envolveram a adição de cerca de 54 toneladas do material. O plano de experiência foi acompanhado pelo GMC, mas os resultados não apresentaram boa eficiência, no que diz respeito principalmente à remoção de Fósforo do aço. A opção de uso da Sodalita foi então descartada pelo grupo.

Diante desta condição e, sabendo-se da necessidade de uso da Fluorita principalmente para fabricação de aços mais nobres, o GMC propôs à Aciaria a adição de Fluorita apenas na etapa de refino secundário do aço no Forno Panela, em que não há contato dos fumos com o processo da ETE 2. Um novo plano de experiência foi elaborado e executado. Em função dos bons resultados, a ação foi procedimentada e a Fluorita retirada da carga do LD em 2010.

Tabela 5.3 - Composição química e consumo mensal de escorificantes em 2009 e 2010

Descrição do Material	Fornecimento	Teor Médio de flúor	Parâmetros	média 2009	média 2010 (jan a jul)
Cal Dolomítica (CaO 50%)	A Granel	0,29%	Consumo Médio (t)	882,35	945,01
			Consumo Específico (kg/t aço)	27,21	23,66
Cal Calcítica (Baixo Enxofre)	A Granel	0,37%	Consumo Médio (t)	1.539,06	2.097,59
			Consumo Específico (kg/t aço)	48,93	52,20
Fluorita (5 -50mm; CAF ₂ >=78%)	Bag de 1000kg	39,00%	Consumo Médio (t)	13,92	0,00
			Consumo Específico (kg/t aço)	0,44	0,00

A partir dos novos consumos de cal calcítica e dolomítica em 2010 e a supressão da Fluorita do Conversor LD, os dados de adição de flúor foram recalculados. Conforme Tabela 5.4, os resultados apontaram redução de aproximadamente 23%, em peso, de todo flúor adicionado (o que corresponde a cerca de 3,18 toneladas de flúor por mês).

Tabela 5.4 - Principais fontes de adição de flúor em 2009 e 2010

Fonte de Contribuição de flúor	média 2009	média 2010 (jan a jul)
Adição de flúor pelo uso da Cal Dolomítica (t)	2,559	2,741
Adição de flúor pelo uso da Cal Calcítica (t)	5,695	7,761
Adição de flúor pelo uso da Fluorita (t)	5,429	0,000
Adição Total de flúor (t)	13,683	10,502

Como resultado desta ação e, mantida a proporção de descarte de efluente para a rede pública mostrada na Figura 4.3, a concentração teórica de fluoreto no efluente final foi estimada em 13,95ppm, conforme verificado na tabela abaixo.

Tabela 5.5 - Concentração teórica de fluoreto no efluente final em 2010

Efluente Final	média 2009	média 2010 (jan a jul)
Descarte Total (m³/mês)	13440	13700
Concentração de fluoreto (ppm)	17,10	13,95
Carga de fluoreto no Efluente Final (kg/mês)	229,82	191,11
Partição do flúor (Fluor no efluente/flúor total)	1,25%	1,25%

Com a finalidade de confirmar a redução na concentração de fluoreto no efluente final, a partir da supressão da Fluorita no processo de fabricação do aço, foram realizados monitoramentos semanais para análise da concentração real de fluoreto. Conforme verificado na Figura 5.1, os resultados de análises confirmam a redução da concentração de 17,1ppm (média de 2009) para 13,4ppm já no primeiro semestre do ano de 2010 (valor muito próximo ao teórico mostrado anteriormente). Como resultado, mais de 46kg de fluoreto deixaram de ser lançados mensalmente para a rede pública de coleta da concessionária local.

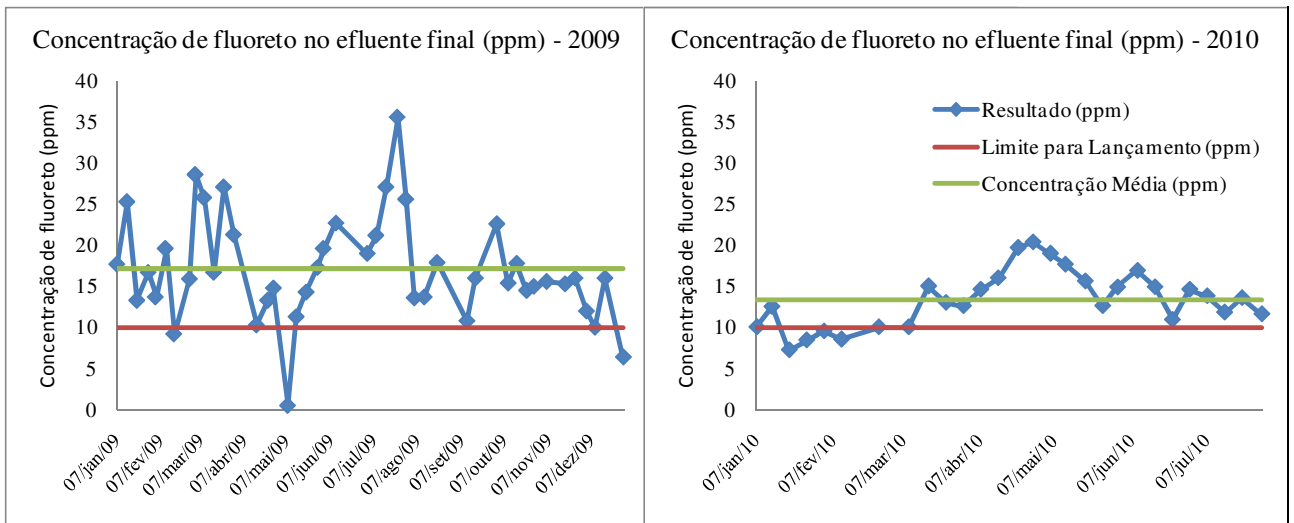


Figura 5.1 - Evolução da concentração média real de fluoreto no efluente final (2009 e 2010)

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre a relação da concentração do íon fluoreto do efluente lançado para a rede pública de coleta com as fontes de utilização do flúor nas etapas de fabricação do aço de uma usina siderúrgica integrada.

O estudo englobou a identificação das correntes principais que contribuem para a elevada concentração de fluoreto no efluente final, além da determinação do teor de flúor presente em cada corrente. Os resultados alcançados com o desenvolvimento do estudo e priorização de ações, definidas a partir do uso da Metodologia PDCA, permitiram que fossem tiradas as seguintes conclusões:

- as três estações de tratamento de água da empresa em questão contribuem para o lançamento do íon fluoreto na rede pública de coleta da concessionária local. Destas, a margem de contribuição da ETE 2 (Estação de Tratamento de Água de Lavagem de Gás da Aciaria) correspondia a cerca de 75% de toda a carga de fluoreto lançada para a rede pública de coleta no ano de 2009;
- a matriz GUT apontou a presença de flúor nas matérias-primas utilizadas no Conversor LD como a fonte principal de contribuição deste elemento para a ETE 2, dado o processo de lavagem do gás da Aciaria, em que há contato direto da água com os fumos gerados no Conversor;
- os cálculos para quantificação do flúor, elaborados para três escorificantes distintos adicionados no Conversor LD (Cal Calcítica, Cal Dolomítica e Fluorita) apontaram a Fluorita como a segunda maior fonte de contribuição deste elemento;
- a substituição da Fluorita por um fluxante alternativo (Sodalita Nefelinica) não apresentou bons resultados, principalmente no que se refere à partição do Fósforo entre escória e metal líquido;
- a supressão da Fluorita do Conversor LD e a padronização de sua adição apenas na etapa de refino secundário do aço (Forno Panela) resultou em uma redução de aproximadamente 23%, em peso, de todo flúor adicionado no processo de fabricação do aço;

- o erro percentual associado à previsão do teor de fluoreto no efluente final foi de aproximadamente 4,1%, se comparado aos dados de monitoramento semanal da concentração real de lançamento;
- mantidas as mesmas condições de descarte de efluente para a rede pública de coleta, a concentração média real de fluoreto reduziu de 17,1ppm (média de 2009) para 13,4ppm (média de janeiro a julho de 2010);
- apesar da redução, as ações implantadas ainda não foram suficientes para garantir que a concentração do fluoreto esteja abaixo do limite de 10ppm definido na Norma Técnica associada.

7 RECOMENDAÇÕES

Para o contínuo aprimoramento de soluções que visem reduzir os níveis de contaminantes de flúor na fonte, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

- investigar a influência da granulometria da Cal Calcítica e Cal Dolomítica no processo LD e sua relação com a concentração de fluoreto no sistema de lavagem de gás da Aciaria;
- avaliar o aumento do consumo específico da Cal Calcítica em 2010, quando comparada ao consumo específico de 2009;
- desenvolver novos fornecedores para aquisição de Cal Calcítica e Cal Dolomítica com teores reduzidos de flúor em sua composição;
- desenvolver ferramenta de controle do teor de flúor na água da ETE 2 utilizando as informações das análises dos gases gerados durante o sopro da corrida;
- realizar um interlaboratorial para determinação da concentração do íon fluoreto, verificar presença de possíveis interferentes e comparar resultados de metodologias distintas;
- estudar a possibilidade de instalação de um sistema de retirada de material particulado na saída da Chaminé do Conversor LD, antes do sistema de limpeza por via úmida, com o objetivo de reduzir a concentração de particulado presente nos despejos líquidos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, Humberto Rabelo. Química da Água Subterrânea. 2002. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/aguasubterranea.htm>>. Acesso em: 31 mar 2010.

ALMEIDA, Leandro Peixoto. Desenvolvimento de um Modelo de Previsão de Fósforo para o Convertedor LD da V&M do Brasil. 2005. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ARAÚJO, L. A. Manual de Siderurgia. São Paulo: Editora Arte & Ciência, 1997. v.1.

BARRAL, Carlos Eduardo Passagli. Efeito de parâmetros geométricos e operacionais sobre o comportamento do pó fluxante no molde de lingotamento contínuo de placas. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: Editora: CETESB, 1979. 764p.

CAMPOS, V. F. Gerenciamento da rotina do trabalho do dia-a-dia. 8. ed. Belo Horizonte: INDG Tecnologia e Serviços Ltda, 2004.

COPASA. Norma Técnica T.187/2: Lançamento de Efluentes Líquidos Não-domésticos na Rede Pública Coletora de Esgotos. Belo Horizonte, 2002. 9P.

CSN. Calcinados. 2006. Disponível em:

<http://www.csn.com.br/portal/page?_pageid=456,188482&_dad=portal&_schema=PORTAL>. Acesso em: 31 mar 2010.

FRUEHAN, R. J. The Making, shaping and treating of steel. 11th ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. 759p.

PEÇANHA, R. M. Fluorita. Balanço Mineral Brasileiro, DNPM-SC, 2001.

SILVA, C. A.; MIRANDA, F. M.; DE PAULA, L. O.; COELHO, N. M. M. Uso da Moringa Oleifera para Remoção de flúor em Águas. Revista Analytica, v. 21, Fevereiro/Março 2006.

SUSAKI, K. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: 2008. Brasília. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. 25p.

VIEIRA, F. B. Desenvolvimento de uma Metodologia para Seleção de Pó Fluxante para o Lingotamento de Placas de Aços com Comportamento Peritético. 2002. 97f. Dissertação, (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.