

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Balanço ambiental de elementos-traço na sinterização

Autor: Lucas Ladeira Lau  
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro

Novembro/2015

Lucas Ladeira Lau

Balanço ambiental de elementos-traço na sinterização

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro.

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2015

## **AGRADECIMENTO**

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro pelo apoio, dedicação, amizade e pela oportunidade que me permitiu grande crescimento acadêmico.

À Vale, por todo o apoio técnico e financeiro. Em especial aos amigos engenheiros Marcos Vinícius Cantarino e Flávio de Castro Dutra, que contribuíram de forma direta para o desenvolvimento técnico deste trabalho.

À todos os demais técnicos e funcionários do CTF – Centro de Tecnologia de Ferrosos da Vale, que contribuíram de forma direta, ou indireta, na execução dos inúmeros testes realizados.

À minha namorada, Thiara, por compreender quando tive que abrir mão de algum momento nosso em prol dos meus estudos e por não me deixar desanimar, me incentivando a buscar cada vez mais e a fazer sempre o meu melhor.

À minha família e amigos, por acreditarem em mim e me apoiarem nas difíceis decisões que tomei e me possibilitaram realizar este estudo.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 Objetivos gerais.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1 Legislação Ambiental .....	4
3.2 O Processo de Sinterização .....	9
3.3 Caracterização das Matérias-Primas.....	19
3.4 Comportamento dos Elementos-traço na Sinterização .....	30
3.5 Partição dos Elementos-traço na Sinterização .....	35
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>42</b>
4.1 Caracterização química.....	42
4.2 Balanço de massa.....	44
4.3 Ensaio de volatilização .....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
5.1 Elementos-traço totais.....	49
5.2 Arsênio.....	54
5.3 Cádmio.....	58
5.4 Cloro .....	62
5.5 Cobre .....	68
5.6 Cromo .....	75
5.7 Mercúrio .....	82

5.8 Chumbo.....	86
5.9 Manganês .....	91
5.10 Níquel.....	97
5.11 Vanádio.....	103
5.12 Zinco .....	109
5.13 Urânio e Tório.....	113
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>121</b>
<b>7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....</b>	<b>124</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>125</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>126</b>
<b>ANEXO I .....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXO II .....</b>	<b>134</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Finos de minério prejudicam a permeabilidade do leito. Fonte: Figueira (s/d).....	9
Figura 3.2 - Fenômeno de sinterização. Fonte: Adaptado de Figueira (s/d). ....	10
Figura 3.3 - Desenvolvimento da microtextura do sínter. Fonte: Dawson (1993).....	11
Figura 3.4 - Esquema do processo Dwigth & Lloyd. Fonte: Adaptado de Figueira (s/d). .....	12
Figura 3.5 - Deslocamento da frente de combustão no processo Greenwalt. Fonte: Adaptado de Figueira (s/d). ....	14
Figura 3.6 - Fluxograma do processo Dwigth & Lloyd. Fonte: Figueira (s/d).....	14
Figura 3.7 - Esquema do fluxo de massa de uma planta de sinterização. Fonte: Adaptado de Remus <i>et al.</i> (2013).....	15
Figura 3.8 - Comportamento das partículas na sinterização, em função do tamanho. Fonte: Takehara (2004).....	24
Figura 3.9 - Caracterização química do pó de alto-forno para diferentes granulometrias. Fonte: Dados de Lanzerstorfer e Kröppl (2014). ....	28
Figura 3.10 - Caracterização química da lama de aciaria em duas faixas granulométricas. Fonte: Dados de Cantarino (2011). ....	30
Figura 3.11 - Série radioativa natural do $^{238}\text{U}$ . ....	34
Figura 3.12 - Série radioativa natural do $^{232}\text{Th}$ .....	34
Figura 3.13 - Emissão de elementos traço, em ppm, por etapa do processo siderúrgico. Fonte: Dados de Plickert (2014).....	36
Figura 3.14 - Diagrama esquemático de uma planta de sinterização destacando os pontos de emissões gasosas. Fonte: Adaptado de Remus <i>et al.</i> (2013). ....	36
Figura 3.15 - Escala preliminar de tendência dos elementos-traço a estarem presentes nas emissões atmosféricas do processo de sinterização. Fonte: Dados de Hammond (2009).....	39

Figura 4.1 – Teste de sinterização piloto, panela utilizada no teste e tambor de desintegração do síter.....	45
Figura 4.2 – Cadinhos utilizados no teste de volatilização.....	46
Figura 4.3 – Forno irradiante.....	47
Figura 4.4 - Arranjo dos cadinhos no ensaio de volatilização. ....	47
Figura 4.5 - Curva de aquecimento do teste de volatilização.....	48
Figura 5.1 - Concentração média de elementos-traço nas diferentes classes de insumos.....	49
Figura 5.2 - Concentração de elementos-traço nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.....	50
Figura 5.3 - Concentração de elementos-traço nos diferentes concentrados chineses. ....	51
Figura 5.4 - Concentração de elementos-traço nos diferentes pellet feeds. ....	51
Figura 5.5 - Concentração de elementos-traço nos combustíveis de diferentes origens. ....	52
Figura 5.6 – Concentração média de elementos-traço nos sinter feeds por região.....	53
Figura 5.7 - Concentração de elementos-traço nos diferentes sinter feeds. ....	53
Figura 5.8 - Concentração média de arsênio nas diferentes classes de insumos.....	54
Figura 5.9 - Concentração de arsênio nos concentrados .....	55
Figura 5.10 - Concentração média de arsênio nos sinter feeds agrupados por origem. ....	55
Figura 5.11 - Concentração de arsênio nos diferentes sinter feeds. ....	56
Figura 5.12 - Concentração de arsênio nos diferentes pellet feeds. ....	57
Figura 5.13 - Principais aportadores de arsênio na mistura padrão.....	57
Figura 5.14 - Variação da concentração de arsênio após o ensaio de volatilização. ...	58

Figura 5.15 - Concentração média de cádmio nas diferentes classes de insumos. ....	59
Figura 5.16 - Concentração de cádmio nos diferentes resíduos siderúrgicos.....	59
Figura 5.17 - Principais aportadores de cádmio na mistura padrão. ....	60
Figura 5.18 - Partição de cádmio no processo de sinterização piloto. ....	60
Figura 5.19 - Variação da concentração de cádmio após o ensaio de volatilização.....	61
Figura 5.20 - Concentração média de cloro nas diferentes classes de insumos.....	62
Figura 5.21 - Concentração média de cloro nos diferentes resíduos siderúrgicos usados na sinterização.....	63
Figura 5.22 - Concentração de cloro nos diferentes concentrados. ....	64
Figura 5.23 - Concentração de cloro nos diferentes pellet feeds. ....	65
Figura 5.24 - Concentração média de cloro nos sinter feeds agrupados por origem. ..	65
Figura 5.25 - Concentração de cloro nos diferentes sinter feeds.....	66
Figura 5.26 - Principais aportadores de cloro na mistura padrão.....	66
Figura 5.27 - Variação da concentração de cloro após o ensaio de volatilização. ....	67
Figura 5.28 - Concentração média de cobre nas diferentes classes de insumos.....	68
Figura 5.29 - Concentração de cobre nos diferentes resíduos siderúrgicos usados na sinterização.....	69
Figura 5.30 - Concentração de cobre nos diferentes concentrados.....	69
Figura 5.31 - Concentração de cobre em combustíveis de diferentes origens.....	70
Figura 5.32 - Concentração de cobre nos diferentes pellet feeds.....	71
Figura 5.33 - Concentração média de cobre nos sinter feeds agrupados por origem. .	71
Figura 5.34 - Concentração de cobre nos diferentes sinter feeds.....	72
Figura 5.35 - Principais aportadores de cobre na mistura padrão.....	73
Figura 5.36 - Partição de cobre no processo de sinterização piloto.....	73



Figura 5.37 - Variação da concentração de cobre após o ensaio de volatilização. ....	74
Figura 5.38 - Concentração média de cromo nas diferentes classes de insumos.....	76
Figura 5.39 - Concentração média de cromo nos diferentes resíduos siderúrgicos usados na sinterização.....	76
Figura 5.40 - Concentração de cromo nos combustíveis de diferentes origens. ....	77
Figura 5.41 - Concentração de cromo nos diferentes pellet feeds. ....	78
Figura 5.42 - Concentração média de cromo nos sinter feeds agrupados por origem. ....	78
Figura 5.43 - Concentração de cromo nos diferentes sinter feeds. ....	79
Figura 5.44 - Principais aportadores de cromo na mistura padrão.....	80
Figura 5.45 - Partição de cromo no processo de sinterização piloto. ....	80
Figura 5.46 - Variação da concentração de cromo após o ensaio de volatilização. ....	81
Figura 5.47 - Concentração média de mercúrio nas diferentes classes de insumos. ....	82
Figura 5.48 - Concentração média de mercúrio nos sinter feeds agrupados por origem. ....	83
Figura 5.49 - Concentração de mercúrio nos diferentes sinter feeds. ....	83
Figura 5.50 - Concentração de mercúrio nos diferentes pellet feeds. ....	84
Figura 5.51 - Principais aportadores de mercúrio na mistura padrão.....	85
Figura 5.52 - Partição de mercúrio no processo de sinterização piloto. ....	85
Figura 5.53 - Variação da concentração de mercúrio após o ensaio de volatilização. ....	86
Figura 5.54 - Concentração média de chumbo nas diferentes classes de insumos. ....	87
Figura 5.55 - Concentração de chumbo nos combustíveis de diferentes origens. ....	87
Figura 5.56 - Concentração de chumbo nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos. ....	88
Figura 5.57 - Principais aportadores de chumbo na mistura padrão. ....	89
Figura 5.58 - Partição de chumbo no processo de sinterização piloto. ....	89

Figura 5.59 - Variação da concentração de chumbo após o ensaio de volatilização. ...	90
Figura 5.60 - Concentração média de manganês nas diferentes classes de insumos.	91
Figura 5.61 - Concentração de manganês nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos. .....	92
Figura 5.62 - Concentração de manganês nos diferentes concentrados. ....	92
Figura 5.63 - Concentração de manganês nos combustíveis de diferentes origens. ...	93
Figura 5.64 - Concentração média de manganês nos sinter feeds agrupados por origem. ....	94
Figura 5.65 - Concentração de manganês nos diferentes sinter feeds. ....	94
Figura 5.66 - Concentração de manganês nos diferentes pellet feeds. ....	95
Figura 5.67 - Principais aportadores de manganês na mistura padrão. ....	96
Figura 5.68 - Variação da concentração de manganês após o ensaio de volatilização. .....	97
Figura 5.69 - Concentração média de níquel nas diferentes classes de insumos. ....	97
Figura 5.70 - Concentração de níquel nos combustíveis de diferentes origens. ....	98
Figura 5.71 - Concentração de níquel nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos. ....	99
Figura 5.72 - Concentração de níquel nos diferentes pellet feeds. ....	100
Figura 5.73 - Concentração média de níquel nos sinter feeds agrupados por origem. .....	100
Figura 5.74 - Concentração de níquel nos diferentes sinter feeds. ....	101
Figura 5.75 - Principais aportadores de níquel na mistura padrão. ....	102
Figura 5.76 - Partição de níquel no processo de sinterização piloto. ....	102
Figura 5.77 - Variação da concentração de níquel após o ensaio de volatilização. ...	103
Figura 5.78 - Concentração média de vanádio nas diferentes classes de insumos. ...	104
Figura 5.79 - Concentração de vanádio nos diferentes pellet feeds. ....	105

Figura 5.80 - Concentração de vanádio nos diferentes concentrados. ....	105
Figura 5.81 - Concentração de vanádio nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos. .....	106
Figura 5.82 - Concentração média de vanádio nos sinter feeds agrupados por origem. .....	107
Figura 5.83 - Concentração de vanádio nos diferentes sinter feeds. ....	107
Figura 5.84 - Principais aportadores de vanádio na mistura padrão. ....	108
Figura 5.85 - Variação da concentração de vanádio após o ensaio de volatilização..	109
Figura 5.86 - Concentração média de zinco nas diferentes classes de insumos. ....	109
Figura 5.87 - Concentração de zinco nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos. ...	110
Figura 5.88 - Concentração de zinco nos diferentes concentrados. ....	111
Figura 5.89 - Concentração de zinco nos combustíveis de diferentes origens.....	111
Figura 5.90 - Principais aportadores de zinco na mistura padrão. ....	112
Figura 5.91 - Variação da concentração de zinco após o ensaio de volatilização.....	113
Figura 5.92 - Concentrações médias de urânio e tório nas diferentes classes de insumos.....	113
Figura 5.93 - Concentração de urânio e tório nos diferentes pellet feeds. ....	114
Figura 5.94 - Concentração de urânio e tório nos diferentes concentrados. ....	115
Figura 5.95 - Concentração média de vanádio nos sinter feeds agrupados por origem. .....	115
Figura 5.96 - Concentração de urânio e tório nos diferentes sinter feeds. ....	116
Figura 5.97 - Principais aportadores de urânio e tório na mistura padrão. ....	117
Figura 5.98 - Partição de urânio no processo de sinterização piloto. ....	117
Figura 5.99 - Variação da concentração de urânio após o ensaio de volatilização. ...	118
Figura 5.100 - Variação da concentração de tório após o ensaio de volatilização. ....	119

Figura 5.101 - Séries de decaimento do $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}$ . .....	119
--	-----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Limites de emissão atmosférica para a sinterização na EU28. Fonte: União Europeia (s/d). .....	5
Tabela 3.2 - Limites de qualidade do ar no EU28. Fonte: Adaptado de European Parliament and Council (2004), Milieu Ltda, Danish National Environmental Research Institute e Center for Clean Air Policy (2004) e União Europeia (s/d). .....	6
Tabela 3.3 - Limites de emissão atmosférica para as sinterizações chinesas. Fonte: Ministry of Environmental Protection of China (2012). .....	7
Tabela 3.4 - Limites de qualidade do ar na China. Fonte: Ministry of Environmental Protection of China (1996). .....	7
Tabela 3.5 - Limites de emissão atmosférica para sinterização no Brasil. Fonte: CONAMA (2011). .....	8
Tabela 3.6 - Limites de qualidade do ar no Brasil. Fonte: CONAMA (1990). .....	8
Tabela 3.7 - Composição típica da mistura de sinterização. Fonte: Relatório interno. .	13
Tabela 3.8 - Consumo específico de insumos para a produção de sinter da EU25 em 2004. Fonte: Adaptado de Remus <i>et al.</i> (2013). .....	16
Tabela 3.9 - Características típicas dos finos de coque utilizados em plantas de sinterização. Fonte: Remus <i>et al.</i> (2013). .....	20
Tabela 3.10 - Níveis médios de concentração dos elementos-traço nos combustíveis, em ppm. Fonte: Relatório interno. ....	20
Tabela 3.11 - Atividade de radionuclídeos no coque da sinterização de Port Kembla, NSW, Australia. Fonte: Cooper (2005). .....	20
Tabela 3.12 - Concentração de elementos traço no carvão e no coque para quatro diferentes coquerias. Fonte: Konieczynski, Zajusz-Zubek e Jabłonska (2012). .....	21
Tabela 3.13 - Tabela de pontuação do modo de ocorrência dos elementos traço no carvão. Fonte: Boyd (2004). .....	22
Tabela 3.14 - Classificação do sinter feed em termos de granulometria. Fonte: Adaptado de Takehara (2004). .....	23

Tabela 3.15 - Concentração típica de elementos traço no <i>sinter feed</i> . Fonte: Relatório interno.....	24
Tabela 3.16 - Atividade de radionuclídeos no <i>sinter feed</i> da sinterização de Port Kembla, NSW, Australia e na maior planta siderúrgica do Egito. Fonte: Adaptado de Cooper (2005) e Khater e Bakr (2011). .....	25
Tabela 3.17 - Consumos e composições químicas típicas de fundentes nas sinterizações brasileiras. Fonte: Adaptado de Susaki (2008) e Castro, Figueira e Tavares (2004).....	26
Tabela 3.18 - Concentração típica de impurezas/elementos-traço no calcário. Fonte: Oates (1998). .....	26
Tabela 3.19 - Atividade de radionuclídeos no calcário da sinterização de Port Kembla, NSW, Australia. Fonte: Cooper (2005). .....	27
Tabela 3.20 - Composição química, em % de massa, dos pós do alto-forno e da sinterização. Fonte: Adaptado de Lanzerstorfer e Kröppel (2014) e Hleis <i>et al.</i> (2013). 28	
Tabela 3.21 - Atividade de radionuclídeos no pó coletado em sinterização alemã. Fonte: Doring <i>et al.</i> (2005).....	28
Tabela 3.22 - Composição química típica da lama e escória de aciaria. Fonte: Adaptado de Das <i>et al.</i> (2006) e Cantarino (2011). .....	29
Tabela 3.23 - Concentração média das emissões na esteira de sinterização após limpeza dos gases para a produção de sinter na EU25 em 2004. Fonte: Adaptado de Remus <i>et al.</i> (2013).....	37
Tabela 3.24 - Evolução dos fatores de emissão atmosférica de plantas de sinterização alemãs. Fonte: Plickert (2014).....	38
Tabela 3.25 - Atividade de radionuclídeos no particulado emitido na sinterização de Port Kembla, NSW, Australia. Fonte: Cooper (2005).....	38
Tabela 3.26 - Geração média de resíduos na esteira de sinterização, para a produção de sinter na EU25 em 2004. Fonte: Adaptado de Remus <i>et al.</i> (2013).....	39
Tabela 3.27 - Concentração de 21 elementos no particulado de uma sinterização em Taiwan. Fonte Tsai <i>et al.</i> (2007).....	40

Tabela 3.28 - Concentrações de alguns compostos no pó da sinterização. Fonte: Remus <i>et al.</i> (2013).....	41
Tabela 3.29 - Atividade de radionuclídeos no pó coletado em sinterização alemã. Fonte: Doring <i>et al.</i> (2005).....	41
Tabela 4.1 - Descrição das amostras de insumos da sinterização caracterizadas. ....	42
Tabela 4.2 - Classificação dos minérios por sistema. ....	43
Tabela 4.3 - Mistura de sinterização padrão adotada para balanço de massa. ....	44
Tabela 4.4 - Dados de umidade e ppc da mistura padrão utilizada. ....	45
Tabela 5.1 - Perda de massa durante o teste de volatilização.....	62
Tabela 6.1 – Resumo das conclusões para cada elemento-traço.....	123

## LISTA DE NOTAÇÕES

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
CAFE	<i>Clean Air for Europe</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ESCS	<i>Electrostatic Space Cleaner Super</i>
EU25	União Europeia com 25 países membros
EU28	União Europeia com 28 países membros
EUA	Estados Unidos da América
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i>
MEEP	<i>Moving Electrode Electrostatic Precipitator</i>
NM-VOC	<i>Non-Methane Volatile Organic Compound</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAF	Poder de Aglomeração a Frio
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>
PCB	<i>Polychlorinated Biphenyl</i>
PCDD/F	<i>Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins / Polychlorinated Dibenzofurans</i>
PM	<i>Particulate Matter</i>
RDI	<i>Reduction Degradation Index</i>
SFCA	<i>Silicoferrite of Calcium and Aluminum</i>
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i>



## RESUMO

**Introdução:** A legislação ambiental vem tornando-se cada vez mais restritiva em diversos setores industriais, especialmente para a indústria siderúrgica que é notadamente conhecida pelo seu grande potencial poluidor. Dentro desse novo cenário de legislações ambientais mais rígidas, novos estudos têm sido realizados e controles mais precisos das emissões implantados. Destaca-se em relação a evolução dessas legislações a inclusão de alguns limites de emissão de elementos-traço, visto que o interesse pelo impacto que tais elementos causam ao ambiente e à saúde tem crescido nos últimos anos. Assim, este estudo tem por objetivo formular uma proposta de partição dos elementos-traço entre os produtos e as emissões da planta, visando conhecer o comportamento desses elementos no processo de sinterização e subsidiar intervenções capazes de modificar tais partições. **Materiais e métodos:** Trata-se de um estudo experimental, no qual, inicialmente, foi realizada a caracterização química de diversos insumos da sinterização. A partir do conhecimento das concentrações de elementos-traço nos insumos foi analisado o aporte de elementos-traço em uma sinterização piloto, quando utilizada uma mistura de sinterização padrão. Em seguida, considerou-se o balanço de massa para determinar a partição teórica dos elementos-traço nos produtos e nas emissões. Após o balanço de massa foi realizado um estudo de volatilização. Nesse estudo selecionou-se seis amostras de sinter feed de diferentes origens e simulou-se a curva de aquecimento da sinterização em um forno irradiante. Com base nas caracterizações químicas das amostras antes e após serem submetidas ao aquecimento foi possível verificar a tendência de cada elemento volatilizar ou não durante o processo de sinterização. **Resultados e Discussão:** Em relação à caracterização química dos insumos da sinterização, destacam-se como grandes concentradores de elementos-traço os resíduos siderúrgicos e observa-se baixa concentração de elementos-traço nos fundentes. No que se refere ao balanço de massa, os elementos que se mostraram com maior tendência de concentração nas emissões são: cádmio, níquel, chumbo, mercúrio e cobre. Observou-se também que, apesar de não serem, de maneira geral, grandes concentradores de elementos-traço, os insumos ferrosos (sinter feed, pellet feed e outros) apresentam grande relevância no aporte de elementos-traço no processo. Isso porque são responsáveis por grande parte da massa de insumos utilizados na mistura de sinterização. Por sua vez, o teste de volatilização apontou a tendência, ou não, de volatilização dos elementos. Para alguns elementos o resultado obtido foi inconclusivo. **Conclusão:** Os insumos ferrosos, em especial o sinter feed, são os principais responsáveis pela entrada de

elementos-traço no sistema da sinterização, sendo que esses mesmos insumos, quando de origem brasileira ou sul africana, apresentam pequenas concentrações destes elementos frente aos de origem chinesa, indiana e australiana. O estudo do comportamento dos elementos-traço na sinterização é bastante complexo, pois um mesmo elemento pode comportar-se de três maneiras distintas dependendo da fase em que o mesmo se encontra. Os elementos e compostos com menor temperatura de vaporização devem volatilizar e se concentrar nas emissões. Por outro lado, os elementos que não volatilizarem durante o processo podem se manter na mistura e compor o sínter ou podem ser levados a fazerem parte das emissões através do arraste das partículas. Portanto, conhecer o comportamento dos elementos-traço no processo de sinterização é de fundamental importância para a prevenção de emissões e otimização do processo de trabalho nas indústrias siderúrgicas.

## ABSTRACT

**Introduction:** Environmental legislation is becoming more restrictive in several industrial sectors, especially in the steel industry, which is well known for its large pollution potential. With the recent growth of interest in the effects of trace elements on the environment and health, the inclusion of emission limits for these elements in this legislation has become increasingly popular. This article aims to describe the partitioning of trace elements between the products (sinter) and plant emissions in an iron ore sinter plant, aiming to better understand the behavior of these elements in the sintering process to eventually support interventions to modify these partitions.

**Methods:** This was an experimental study in which, initially, the chemical characterization of several sintering inputs was initially performed. Based on the trace elements concentrations, we analyzed the injection of them in a sintering pilot using a sintering mixture. Mass balance was then used to determine the theoretical partitioning of trace elements in the sinter and emissions. After the mass balance, a volatilization study was carried out. In this study six sinter feed samples of different origins were selected and then a simulation of the sintering heating curve was performed in a radiant oven. With the chemical characterization of the samples before and after being subjected to heating, the tendency of each element to volatilize during the sintering process was determined.

**Results and Discussion:** Regarding the chemical characterization of sintering inputs, it reveals that the steel-making residues contained large concentrations of trace elements, whereas low concentrations were observed in the flux. As to the mass balance, cadmium, nickel, lead, mercury, and copper exhibited greater tendencies to concentrate in atmospheric emissions. It was also observed that, although they are not, in general, major hubs of trace elements, ferrous inputs (sinter feed, pellet feed and others) have great relevance in the contribution of trace elements to the process, as they represent a great part of the mass of inputs used in the sintering mix. Meanwhile, the volatilization test showed which of the elements have the tendency to volatilize. For some elements the result was inconclusive.

**Conclusion:** The ferrous raw materials, especially the sinter feed, are mainly responsible for the inputs of trace elements in the sintering system, and these same inputs, when original from Brazil or South Africa, have lower concentrations of these elements when compared to the ones with Chinese, Indian and Australian origins. The study of the behavior of trace elements in sintering is very complex since the same element may behave in three different ways depending on the phase it is located. The elements and compounds that have lower vaporization temperatures should volatilize and

concentrate on the emissions. Moreover, elements that do not volatilize during the process can remain in the mixture and form the sinter, or they can become a part of emissions through the drag of the particles. Therefore, knowing the behavior of trace elements in the sintering process is of fundamental importance for the prevention of emissions and optimization of the processes in the steel industry.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica é conhecida pelo seu grande potencial poluidor e dentro de um novo cenário de legislações ambientais mais rígidas e restritivas, novos estudos são realizados e controles mais precisos das emissões estão sendo implantados. Espelhando-se na União Europeia (EU28), o restante do mundo tem adotado novas legislações ambientais ou revisto as antigas, o que tem gerado uma grande incerteza quanto ao futuro da indústria minero-metalúrgica. Isto fica muito evidente na China. Atualmente a nação mais poluidora do mundo tem mostrado sinais de avanço em sua legislação, baseando-se nos parâmetros europeus (The Economist, 2014). Um aspecto nítido na evolução dessas legislações é a inclusão de alguns elementos-traço nos limites de emissão. Essa iniciativa começou na Europa e tende a ser implantada para mais elementos e em mais regiões do globo.

O interesse pelo impacto causado ao ambiente e à saúde pelos elementos-traço tem crescido nos últimos anos e com isso 14 elementos foram considerados prejudiciais, o arsênio, o cádmio, o cloro, o cobre, o cromo, o mercúrio, o chumbo, o manganês, o níquel, o vanádio, o zinco, o polônio, o urânio e o tório (Konieczynski, Zajusz-Zubek, & Jablonska, 2012). Elementos esses podem muitas vezes serem encontrados associados ao minério de ferro, ao carvão, aos fundentes e aos resíduos siderúrgicos, todos eles insumos da sinterização.

As emissões gasosas de uma planta de sinterização apresentam uma contribuição significativa para as emissões totais de uma usina siderúrgica integrada sendo inclusive um dos principais emissores de particulados (Debrincat & Loo, 2007). O aporte destes elementos no processo de sinterização ocorre através da carga metálica, combustíveis sólidos, fundentes e demais insumos. Uma das razões das grandes emissões da sinterização está no caráter de reaproveitamento do processo, que recebe como insumos diversos resíduos das demais etapas da produção do aço, como pó do alto-forno, carepas, pós da coqueria e da própria sinterização. Tal situação faz com que o processo de sinterização opere como concentrador de alguns poluentes, uma vez que recebe como insumo resíduos que apresentam concentração elevada de alguns elementos-traço.

Este estudo pretende estudar o comportamento dos elementos-traço durante o processo de sinterização, fornecendo embasamento para a compreensão dos

mecanismos de poluição por elementos-traço na sinterização. Em suma, esta pesquisa justifica-se devido à necessidade emergente de se restringir as emissões desses poluentes.

Para alcançar este objetivo, inicialmente serão realizadas caracterizações químicas dos mais diversos insumos e produtos da sinterização e estes dados serão tratados. Entendidas as concentrações de elementos-traço nos insumos será analisado o aporte de elementos-traço em uma sinterização piloto, quando utilizada uma mistura de sinterização padrão. Através de balanço de massa determinar-se-á uma proposta de partição dos elementos-traço e, finalmente, utilizando-se de ensaios em forno irradiante, estudos mineralógicos e termodinâmicos buscar-se-á explicar o comportamento destes elementos durante o processo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Descrever, através de estudo de caracterização química, balanço de massa, ensaios laboratoriais, estudo mineralógico e estudo termodinâmico, o comportamento dos elementos-traço no processo de sinterização.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Estudar e interpretar os dados de caracterização química de cada elemento traço nos diversos insumos da sinterização das mais variadas origens;
- Efetuar balanço de massa dos elementos-traço no processo de sinterização piloto adotando-se uma mistura padrão;
- Realizar ensaio de volatilização dos elementos-traço em forno irradiante;
- Com auxílio da literatura e dos ensaios realizados propor modelo de comportamento para cada um dos elementos-traço no processo de sinterização.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Legislação Ambiental

Um novo contexto vem se formando com o estreitamento das restrições ambientais em todo o mundo, estando os principais impactos relacionados à cadeia de produção do aço associados às emissões atmosféricas e resíduos nas sinterizações. Neste aspecto, as principais restrições estão voltadas para as emissões de material particulado (PM), particulados de diâmetro menor ou igual a 10 micrômetros (PM<sub>10</sub>), particulados de diâmetro menor ou igual a 2,5 micrômetros (PM<sub>2,5</sub>), SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Elementos-traço, Radionuclídeos, *Polychlorinated dibenzodioxins/Polychlorodibenzofurane* (PCDD/F), Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH), Cl<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, HF, HCl, Compostos Orgânicos Voláteis (VOC), Bifenilas Policloradas (PCB) e Compostos Orgânicos Voláteis Não-Metano (NM-VOC).

Existem dois tipos de controle sobre as emissões gasosas estabelecidos pelas legislações ambientais, sendo um deles realizado no ponto de emissão e outro referente à qualidade do ar na região. A União Européia (EU28) e os Estados Unidos da América (EUA) configuram-se como as regiões com legislação vigente mais restritiva e são apontados como referência para o restante do mundo.

##### 3.1.1 Europa

A Europa possui uma legislação ambiental bastante rígida quando comparada com o restante do mundo. Na Tabela 3.1 pode-se observar que para a siderurgia, além de possuir limites restritivos para um número maior de poluentes, a legislação define valores específicos para cada processo, condição operacional e tecnologia de abatimento.

Na Tabela 3.2, observa-se a presença de limites muito mais restritivos para a concentração de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e PM<sub>10</sub>, quando comparado a outros países. A legislação europeia também merece destaque por apresentar restrições para a concentração de PM<sub>2,5</sub> no ar e pela inclusão de limites restritivos para alguns elementos-traço tais como chumbo, o arsênio, o cádmio e o níquel.



Tabela 3.1 - Limites de emissão atmosférica para a sinterização na EU28. Fonte: União Europeia (s/d).

Fonte de emissão	Equipamento de proteção utilizado	Condições do processo	Parâmetro	Limites (mg/Nm <sup>3</sup> )
Esteira de sinterização	Injeção de coque; Precipitador eletrostático.	12% O <sub>2</sub> capacidade de 550.000 m <sup>3</sup> /h	PM	50
			NOx	400
			SOx	500
			Metais	0,2 a 0,1
			PCDD/F	0,5 ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
			HF	5
			HCL	30
			NM-VOC	75
			PM	20
			NOx	70
	Precipitador eletrostático; Injeção de carbono ativado; filtro de manga		SOx	500
			Metais	0,2 a 5,0
			PCDD/F	0,4 ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
			HF	1
			HCL	7
			PM	20
			SOx	600
			Metais	0,2
			PCDD/F	0,4
			HCL	30
	Injeção de cal; Injeção de coque; Precipitador eletrostático; filtro de manga (coberto com teflon)		VOC	75
			PM	50
			NOx	400
SOx		500		
Metais		2		
PCDD/F		0,4 ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>		
HF		3		
HCL		30		
CO		100		
NM-VOC		150		
Exaustão utilizando coifa (canopy)	Metais	0,2		
	F	5		
	PM	50		
	PAH	0,1		
		35		
Exaustão utilizando coifa (canopy); ciclone; precipitador eletrostático		50		
		50		
Injeção de carvão ativado; Injeção de cal; ciclone; precipitador eletrostático		50		
		50		
Precipitador eletrostático		50		
		50		
Filtro de manga		50		
		50		
Blendagem e mistura	Precipitador eletrostático		PM	75
Peneiramento e resfriamento do sinter	Precipitador eletrostático			35
	Exaustão utilizando coifa (canopy); ciclone; precipitador eletrostático			50
	Exaustão utilizando coifa (canopy); precipitador eletrostático		PM	50
Quebra de coque	Precipitador eletrostático			50

Tabela 3.2 - Limites de qualidade do ar no EU28. Fonte: Adaptado de European Parliament and Council (2004), Milieu Ltda, Danish National Environmental Research Institute e Center for Clean Air Policy (2004) e União Europeia (s/d).

Parâmetro	Limites
<b>PM<sub>10</sub></b>	Média anual de 40 µg/m <sup>3</sup> para proteção à saúde humana Média diária só pode exceder 50 µg/m <sup>3</sup> por 35 dias no ano
<b>PM<sub>2,5</sub></b>	Média anual de 25 µg/m <sup>3</sup> para proteção à saúde humana
<b>SO<sub>2</sub></b>	Média anual de 0,043 ppm para proteção à vegetação Média anual de 0,0069 ppm para proteção à saúde humana Média diária de 0,016 ppm para proteção à saúde humana
<b>NO<sub>2</sub></b>	Média anual de 0,016 ppm para proteção à saúde humana Média anual de 0,021 para proteção à vegetação
<b>Pb</b>	Média anual entre 0,13 e 0,25 µg/m <sup>3</sup> para proteção à saúde humana
<b>As</b>	6 ng/m <sup>3</sup>
<b>Cd</b>	5 ng/m <sup>3</sup>
<b>Ni</b>	20 ng/m <sup>3</sup>
<b>PAH</b>	1 ng/m <sup>3</sup>

\*Todos os valores se referem a condições ambientes de temperatura e pressão

O *Clean Air for Europe* (CAFE), programa desenvolvido pela Comissão Europeia que visa a implantação de uma política integrada, estratégica e de longo prazo contra os efeitos da poluição do ar na saúde humana e no meio ambiente, aponta para uma legislação ainda mais rigorosa nos próximos anos. Entre os principais pontos que tendem a ser modificados, destaca-se a inclusão de regulamentações para a emissão de outros elementos-traço, o estanho, o vanádio, o cobalto e o tântalo (Cofala, Klimont, & Amann, 2006).

### 3.1.2 China

A China tem apresentado uma grande evolução em termos de legislação ambiental, o que tem colocado suas indústrias sobre pressão. As empresas chinesas emitem hoje quase o dobro do dióxido de carbono emitido pelas empresas do segundo país mais poluidor do mundo, os EUA, e serão obrigadas a tornar pública informações sobre emissões gasosas, efluentes líquidos e emissões de elementos-traço. (The Economist, 2014). Outro ponto importante são as medidas a serem tomadas com as empresas infratoras, que passarão a sofrer multas que se acumulam ilimitadamente e poderão até mesmo serem suspensas ou fechadas. (Rajagopalan, 2014).

Recentemente a China estreitou drasticamente os limites de emissão para as siderúrgicas, atingindo, para a sinterização, os valores da Tabela 3.3. Esta mudança representa um impacto muito grande, uma vez que os valores anteriores eram significativamente maiores (100 - 150mg/m<sup>3</sup> para material particulado e 2000mg/m<sup>3</sup> para dióxido de enxofre) (Steel Times International, 2012).

Tabela 3.3 - Limites de emissão atmosférica para as sinterizações chinesas. Fonte: Ministry of Environmental Protection of China (2012).

Fonte	Parâmetro	Limites de emissão (mg / Nm <sup>3</sup> )
Sistema de despoejamento primário	Material Particulado	50
	SO <sub>x</sub>	200
	NO <sub>x</sub>	300

A poluição atmosférica se tornou um dos principais problemas da China, que chegou a ter em Pequim uma concentração de poluentes no ar quarenta vez maior do que a considerada segura pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Diante deste problema, a China também tem apresentado evolução nos parâmetros de qualidade do ar, o que pode ser visto na Tabela 3.4, a qual define limites mais rígidos e diferentes para regiões residenciais, comerciais e industriais (The Economist, 2014).

Tabela 3.4 - Limites de qualidade do ar na China. Fonte: Ministry of Environmental Protection of China (1996).

Parâmetro		Área residencial	Área comercial	Área industrial
SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	Média horária	0,15	0,50	0,70
	Média diária	0,05	0,15	0,25
	Média anual	0,02	0,06	0,10
NO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	Média horária	0,12	0,12	0,24
	Média diária	0,08	0,08	0,12
	Média anual	0,04	0,04	0,08
PM <sub>10</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	Média diária	0,05	0,15	0,25
	Média anual	0,04	0,10	0,15
CO (mg/m <sup>3</sup> )	Média diária	4	4	6
O <sub>3</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	Média horária	0,12	0,16	0,20
Pb (µg/m <sup>3</sup> )	Média anual	1	1	1
PAH (µg/m <sup>3</sup> )	-	0,01	0,01	0,01

Dentro deste cenário, observamos uma franca evolução na legislação ambiental chinesa, que tende a se aproximar da legislação adotada na Europa com especial destaque para o controle de chumbo na qualidade do ar. Entretanto, os limites na China ainda podem ser até quatro vezes mais frouxos do que na Europa. A dificuldade política no desdobramento das metas ambientais para as províncias dificulta a obtenção de resultados.

### 3.1.3 Brasil

Em ritmo menos acelerado do que a China, a legislação brasileira tem apresentado uma evolução em termos de rigidez nos limites de emissão, embora ainda esteja muito distante dos limites chineses e europeus e da abrangência das regulamentações da

EU28 (Tabela 3.5). Além da menor rigidez nos limites estabelecidos, o Brasil apresenta dificuldades em nível de fiscalização por parte dos órgãos ambientais. Foi estabelecido na Resolução nº 436 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2011, que as usinas instaladas ou com licença de operação emitida antes de 2 de janeiro de 2007, teriam um prazo para se adequar aos limites definidos variando de 3 a 7 anos contados a partir de janeiro de 2011 dependendo do poluente e do tipo de operação siderúrgica.

Tabela 3.5 - Limites de emissão atmosférica para sinterização no Brasil. Fonte: CONAMA (2011).

Fonte	Parâmetro	Limite (mg / Nm <sup>3</sup> )
Sistema de despoejamento primário	Material Particulado	70
	SO <sub>2</sub>	600
	NO <sub>x</sub>	700
Sistema de despoejamento secundário	Material Particulado	70

No que diz respeito aos parâmetros de qualidade do ar, a legislação brasileira é de 1990 e deverá passar por uma reformulação em um futuro próximo. Como a legislação norte americana muitas vezes é utilizada como referência para a brasileira, a tendência é que nesta reformulação sejam incluídos parâmetros adotados pela *Environmental Protection Agency* (EPA). Os limites atuais podem ser observados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Limites de qualidade do ar no Brasil. Fonte: CONAMA (1990).

Parâmetro		Padrão primário (µg/m <sup>3</sup> )	Padrão secundário (µg/m <sup>3</sup> )
Partículas totais em suspensão	Média anual	80	60
	Média diária*	240	150
MP <sub>10</sub>	Média anual	50	50
	Média diária*	150	150
SO <sub>2</sub>	Média anual	80	40
	Média diária*	365	100
CO	Média de 8 horas*	10.000	10.000
	Média de 1 hora*	40.000	40.000
O <sub>3</sub>	Média de 1 hora*	160	160
NO <sub>2</sub>	Média anual	100	100
	Média de 1 hora	320	190

As condições de referência para temperatura e pressão são 25°C e 760mmHg.

As médias anuais se equivalem a médias aritméticas com exceção dos particulados totais em suspensão, que se trata de média geométrica.

\*Esses valores não devem ser excedidos mais do que 1 vez por ano.

## 3.2 O Processo de Sinterização

### 3.2.1 Definição

Uma das principais restrições no processo de fabricação de ferro gusa em altos-fornos é a granulometria das matérias primas. Granulometrias muito grosseiras ( $>50\text{mm}$ ) prejudicam as reações com os gases, enquanto granulometrias muito finas ( $<6,35\text{mm}$ ) comprometem a permeabilidade da carga, como pode ser observado na Figura 3.1. Afim de se permitir a utilização de minérios e combustíveis de granulometria menor do que  $6,35\text{ mm}$  e o reaproveitamento de resíduos siderúrgicos, foram desenvolvidos os processos de aglomeração, denominados sinterização e pelotização.

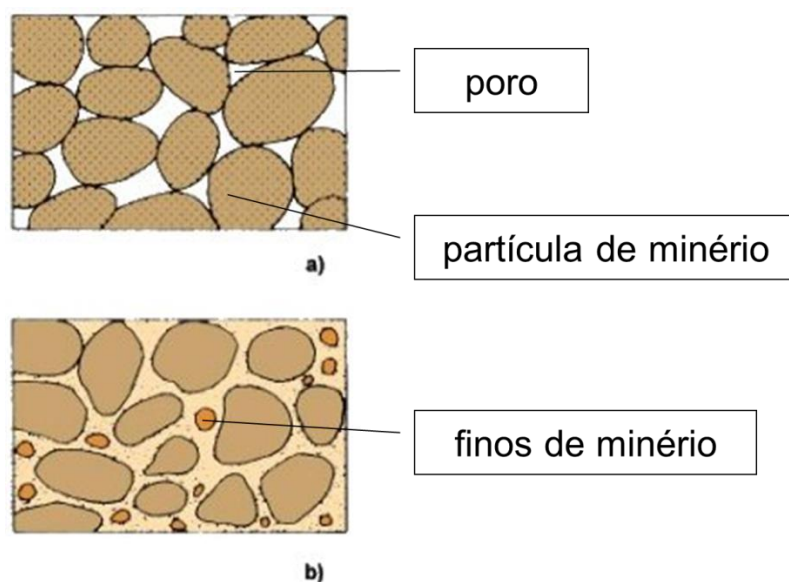


Figura 3.1 - Finos de minério prejudicam a permeabilidade do leito. Fonte: Figueira (s/d).

O processo de sinterização utiliza o sinter feed (minério de ferro com granulometria entre  $0,15$  e  $6,35\text{mm}$ ) enquanto a pelotização tem como matéria-prima o pellet feed (minério de ferro com granulometria abaixo de  $0,15\text{mm}$ ). Em comparação com a pelotização, a sinterização é um processo que demanda menor investimento e menor custo, trabalhando tipicamente com uma menor escala de produção, entre  $25$  mil e  $1$  milhão de  $t/\text{ano}$  (Figueira, s/d).

Segundo Castro, Figueira e Tavares (2004) a sinterização consiste essencialmente em misturar e homogeneizar um conjunto de matérias-primas, com uma umidade adequada e um certo teor de combustíveis e submeter a mistura a uma semifusão redutora-oxidante, à temperaturas da ordem de 1200<sup>o</sup>C a 1400<sup>o</sup>C. O produto resultante desse processo é denominado sínter. Como pode ser observado na Figura 3.2, ocorre o aquecimento periférico das partículas a valores próximos à sua temperatura de fusão, ocasionando na formação de ligações entre as partículas durante o resfriamento.

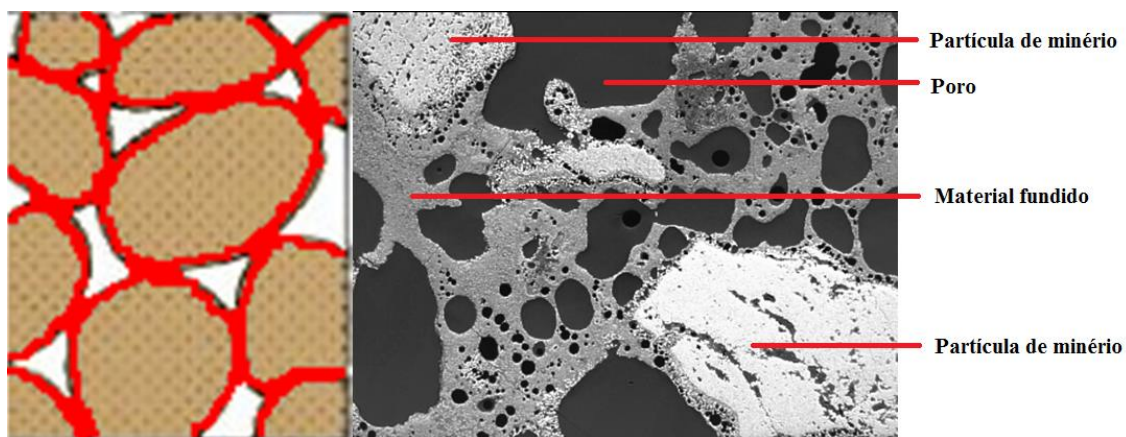


Figura 3.2 - Fenômeno de sinterização. Fonte: Adaptado de Figueira (s/d).

O fator mais importante na produção do sínter atualmente é a relação custo/qualidade. Desta forma, busca-se obter o menor custo possível garantindo alguns parâmetros de qualidade, a saber:

- Alta porosidade e redutibilidade;
- Alta resistência mecânica à queda e à abrasão;
- Granulometria e composição química controladas;
- Baixo nível de impurezas indesejáveis ao alto-forno.

Dependendo da temperatura de sinterização é possível produzir sínter com microtexturas diferentes. Em temperaturas abaixo de 1300<sup>o</sup>C obtêm-se o sínter de microtextura heterogênea, pois grande parte das partículas primárias da mistura não

participam da reação, conferindo ao sínter um aspecto heterogêneo. Já em temperaturas acima de  $1300^{\circ}\text{C}$ , praticamente toda a mistura é fundida conferindo ao sínter um aspecto homogêneo (Figura 3.3). A formação do sínter de microestrutura heterogênea é desejada, por apresentar um menor consumo de combustível e uma maior resistência mecânica (Takehara, 2004).

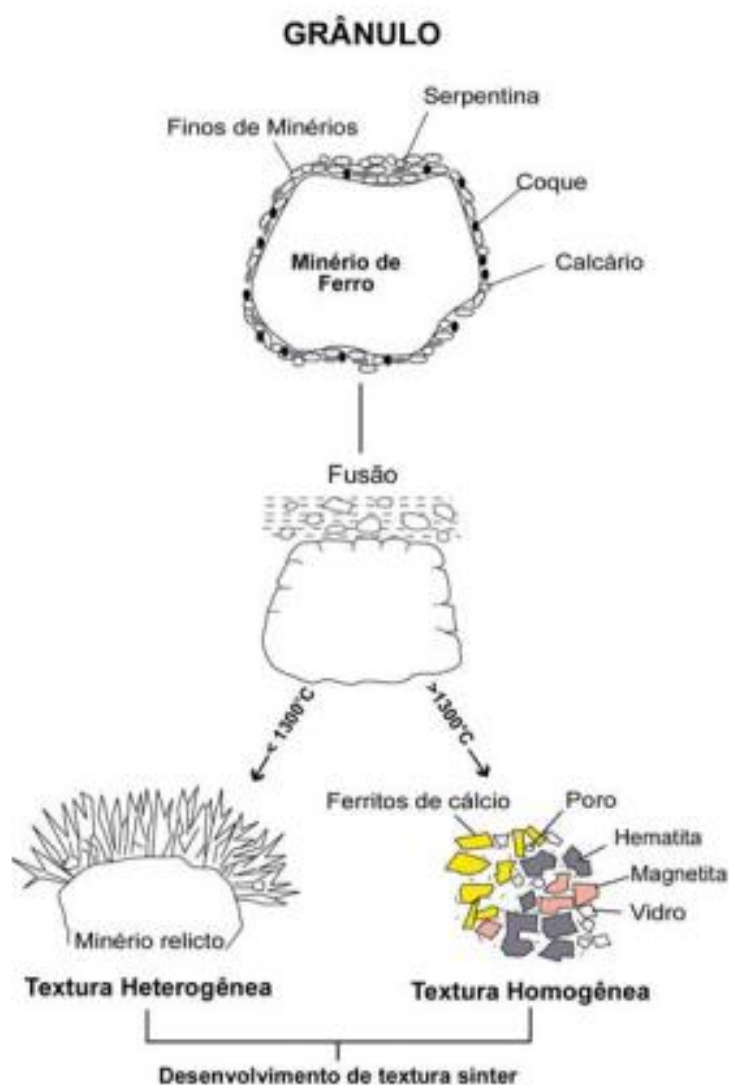


Figura 3.3 - Desenvolvimento da microestrutura do sínter. Fonte: Dawson (1993).

Também é possível classificar o sínter em não auto-fundente ou auto-fundente. Segundo Castro, Figueira e Tavares (2004) o sínter auto-fundente é proveniente de minério hematítico ou magnetítico com ganga de sílica e alumina e tem a adição de

algumas bases para corrigir a composição química, podendo ainda ser ácido ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$ ) ou básico ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$ ). Já no sinter não auto-fundente não são acrescentadas bases ( $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$ ).

No final do século XIX e início do século XX surgiram dois processos de sinterização de minério de ferro, o Greenwalt e o Dwight & Lloyd. O primeiro consiste em um processo intermitente realizado em uma panela basculável com fundo de grelha e forno de ignição móvel. Já o processo Dwight & Lloyd é contínuo, realizado em uma esteira móvel com fundo de grelha e forno de ignição fixo (Castro, Figueira, & Tavares, 2004). Um esquema do processo Dwight & Lloyd pode ser observado na Figura 3.4.

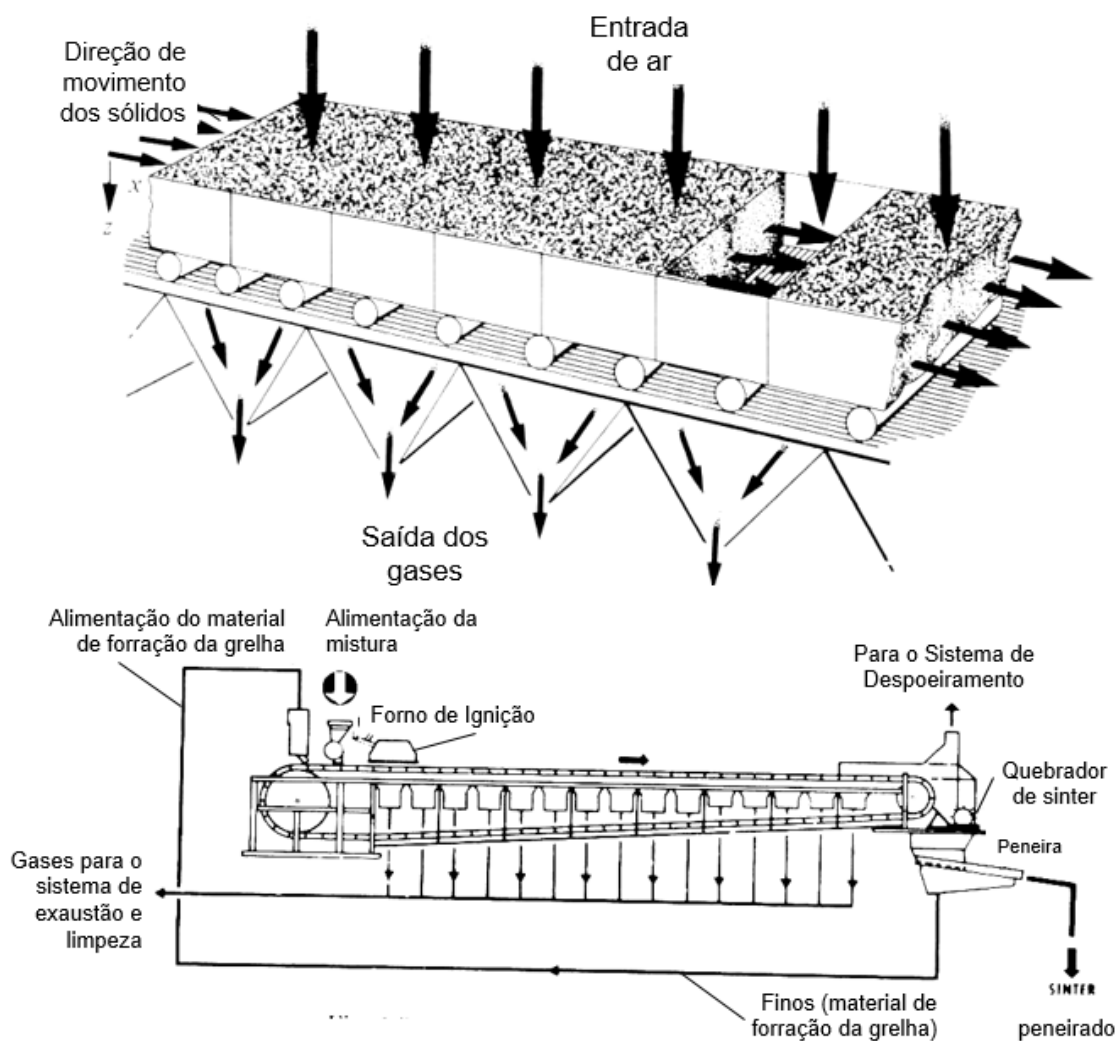


Figura 3.4 - Esquema do processo Dwight & Lloyd. Fonte: Adaptado de Figueira (s/d).



O primeiro equipamento contínuo de sinterização de minério de ferro foi construído na cidade de Birdsboro, na Pensilvânia (EUA) em 1910 tendo uma produtividade de 140t/dia (Ricketts, 1998).

### 3.2.2 Etapas do processo

Segundo Castro, Figueira e Tavares (2004), o processo de produção do sinter segue algumas etapas:

- É preparada uma mistura de *sinter feed*, fundentes, adições, combustível sólido e água, que é carregada na esteira. A composição típica de uma mistura de sinterização pode ser observada na Tabela 3.7. Ao processo de sinterização também podem ser adicionados materiais a serem reciclados (lamas, pós, carepas e resíduos industriais).

Tabela 3.7 - Composição típica da mistura de sinterização. Fonte: Relatório interno.

<b>Carga</b>	<b>Proporção na carga (%)</b>
<b><i>Sinter feed</i></b>	48,56%
<b>Fundentes</b>	6,56%
<b>Lama de aciaria</b>	1,17%
<b>Finos de minério</b>	8,81%
<b>Pó da coqueria</b>	0,03%
<b>Calcário calcítico fino</b>	0,24%
<b>Coke breeze</b>	0,47%
<b>Finos de retorno</b>	34,17%

- Em seguida, o forno de ignição faz iniciar a combustão da superfície da mistura, enquanto exaustores succionam o ar de cima para baixo através do leito, permitindo a continuidade da queima. Este fluxo de ar gera uma frente de combustão que se move ao longo da mistura (Figura 3.5);

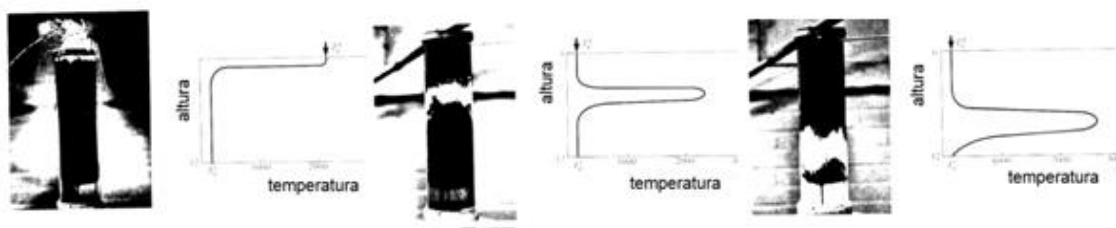


Figura 3.5 - Deslocamento da frente de combustão no processo Greenwalt. Fonte: Adaptado de Figueira (s/d).

- Quando esta frente de combustão atinge as grelhas, todo o combustível deverá ter sido queimado e todo o material carregado deverá ter sido aglomerado;
- Este material aglomerado é então britado e classificado de acordo com sua granulometria, sendo a fração superior a 5 mm aproveitada nos altos-fornos, enquanto a fração inferior é utilizada como fino de retorno da sinterização.

A Figura 3.6 apresenta o fluxograma de uma planta típica de sinterização no processo Dwight & Lloyd.

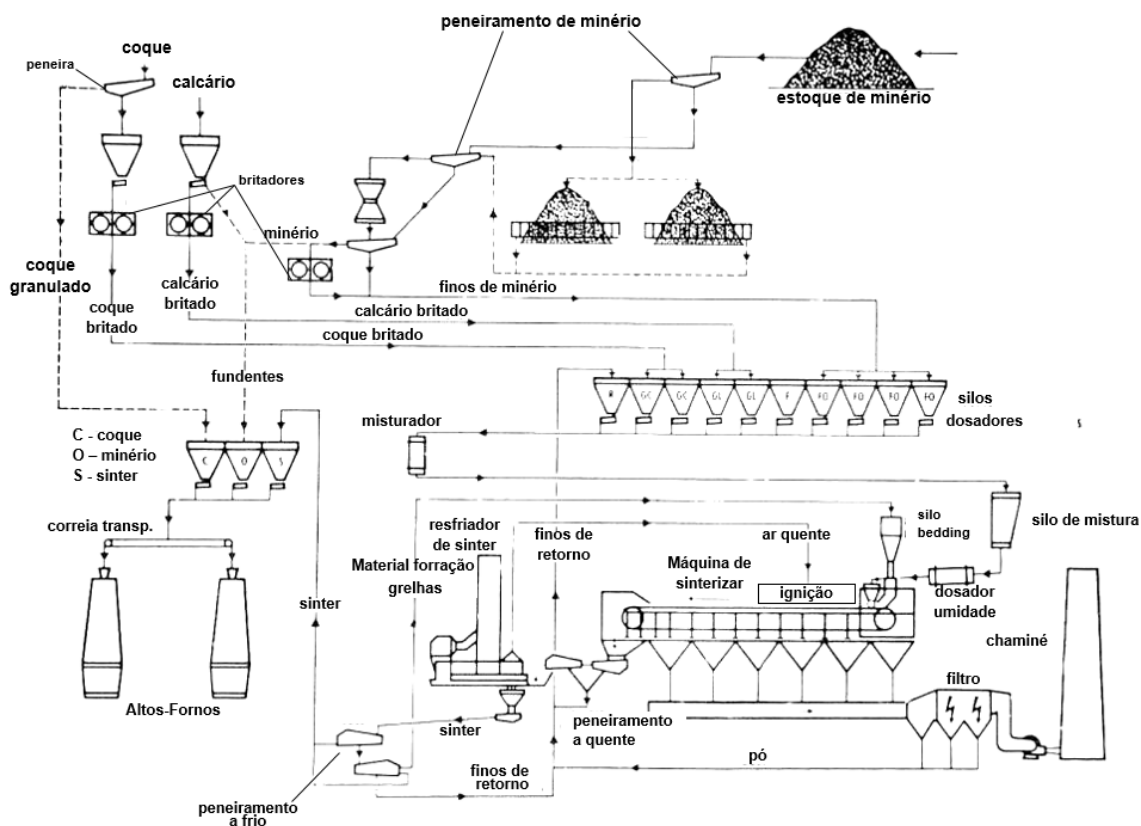


Figura 3.6 - Fluxograma do processo Dwight & Lloyd. Fonte: Figueira (s/d).

### 3.2.3 Consumo e emissões do processo

A Figura 3.7 apresenta uma visão geral do fluxo de massa de uma planta de sinterização, evidenciando os insumos, produtos, coprodutos e emissões do processo.

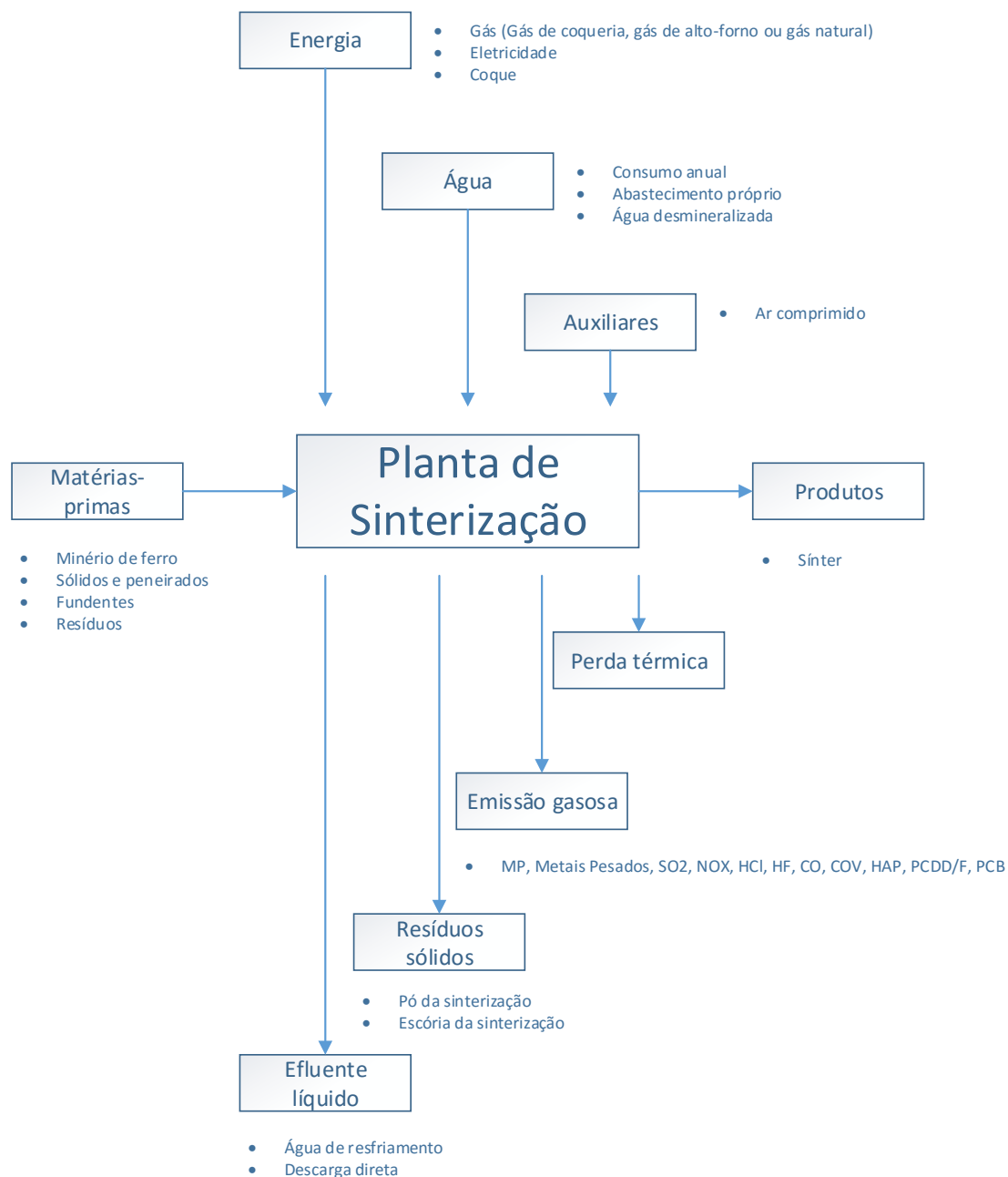


Figura 3.7 - Esquema do fluxo de massa de uma planta de sinterização. Fonte: Adaptado de Remus *et al.* (2013).

Os consumos específicos do processo de sinterização foram determinados para diversas plantas na Europa. Estes dados estão descritos na Tabela 3.8 e equivalem a uma produção de 91,13 milhões de toneladas de sínter no ano de 2004, o que representa aproximadamente 80% de toda a produção de sínter no EU25 neste mesmo ano (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Tabela 3.8 - Consumo específico de insumos para a produção de sínter da EU25 em 2004. Fonte: Adaptado de Remus *et al.* (2013).

Insumos	Unidade	Consumo médio		
<b>Minério de Ferro</b>	kg/t de sínter	813,1	58%	
<b>Finos de retorno (sinterização)</b>		250,7	18%	
<b>Calcário/Dolomita</b>		131,1	9%	
<b>Finos de retorno (Alto-forno)</b>		63,0	5%	
<b>Outros materiais de retorno</b>		51,8	4%	
<b>Outros (pelotas, granulado, etc.)</b>		31,4	2%	
<b>Aditivos</b>		26,4	2%	
<b>Pó de balão</b>		12,7	1%	
<b>Cal</b>		10,2	1%	
<b>Total da mistura</b>		1390,4	100%	
Energia	Unidade	Máximo	Mínimo	Consumo médio
<b>Combustíveis sólidos</b>	MJ/t de sínter	1.834	1.254	1.276,6
<b>Combustíveis gasosos</b>		185	35	67,0
<b>Eletricidade</b>		155	92	-

Segundo Conama (2011), emissão fugitiva é o “lançamento difuso na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte desprovida de dispositivo projetado para dirigir ou controlar seu fluxo” enquanto emissão pontual é o “lançamento na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte provida de dispositivo para dirigir ou controlar seu fluxo, como dutos e chaminés”. Uma planta típica de sinterização apresenta 5 pontos de emissões, sendo eles:

1. Silos dosadores e misturador;
2. Britador de coque;
3. Esteira de sinterização;
4. Britador de sínter;
5. Resfriador de sínter.

O principal ponto de emissão é o ponto 3 (Esteira de sinterização). Nesta etapa é emitido entre 1.500 e 2.500 Nm<sup>3</sup>/t de sínter, contendo materiais particulados, metais pesados (principalmente compostos de Fe e Pb), cloretos alcalinos, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, cloretos de hidrogênio, fluoretos de hidrogênio, hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Também são encontrados traços de PAH e compostos organo-halogenados aromáticos (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013). Desta forma, as emissões gasosas da sinterização apresentam significativa importância sobre a emissão global de uma usina siderúrgica integrada.

Uma série de equipamentos e técnicas podem ser utilizados para o tratamento dos gases de uma planta de sinterização. O equipamento mais comum é o precipitador eletrostático seco de três ou quatro campos. Este equipamento gera um campo elétrico no caminho do gás, carregando negativamente as partículas que são atraídas para as placas de coleta (carregadas positivamente). Através da vibração destas placas de coleta as partículas se deslocam e caem em funis de coleta, sendo então recirculadas na sinterização. A maior parte das partículas dos gases de uma planta de sinterização estão na faixa de resistividade adequada para a separação com precipitadores eletrostáticos (10<sup>4</sup> a 10<sup>9</sup> Ωm). Porém, alguns compostos apresentam uma resistividade mais elevada o que dificulta a sua separação, como cloretos alcalinos, cloretos de metais pesados e óxidos de cálcio (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013). Existem alguns modelos de precipitadores eletrostáticos de alta performance:

- O precipitador com uso de superimposição de pulsos de energia: utilizado para partículas de alta resistividade;
- O Moving Electrode Electrostatic Precipitator (MEEP): escovas rotativas limpam constantemente os eletrodos, evitando a formação de uma camada de particulados com efeito isolante;
- O Electrostatic Space Cleaner Super (ESCS): É operado com tensão elétrica elevada, permitindo uma maior distância entre os eletrodos.

Os precipitadores eletrostáticos reduzem as emissões de particulado com eficiência maior do que 95%, e apresentavam em 1996 custo de implantação da ordem de 10.000 a 15.000 EUR/t de sínter/h e custos operacionais da ordem de 0,10 a 0,16 EUR/t de sínter. Afim de se capturar as dioxinas e furanos pode ser realizada a injeção de carvão ativado e calcário antes do precipitador eletrostático. Esta técnica ainda não

é muito difundida e apresentou em 2000 na ArcelorMittal, Ghent, um investimento de 3.125 EUR/t de sinter/h e um aumento no custo operacional de 0,15 EUR/t de sinter. Todos os custos são estimados considerando-se uma planta com emissão de 2.000 Nm<sup>3</sup> de gás por tonelada de sinter produzido (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Outro equipamento de abatimento utilizado no tratamento dos gases da sinterização são os filtros de mangas. O filtro de mangas geralmente é utilizado em conjunto com o precipitador eletrostático ou o ciclone, mas também pode ser utilizado separadamente. Sua operação ocorre com a injeção de adsorventes (para a remoção de PCDD/F, PCB, PAH, e outros) e cal ou bicarbonato de sódio (para a remoção de HCl, HF e SO<sub>x</sub>). O pó é então coletado e pode ser recirculado para aumentar a eficiência. A utilização do filtro de mangas com aditivos é eficiente na redução da emissão de particulados, metais pesados, PCDD/F, HCL, HF e SO<sub>2</sub>, o que permite a reciclagem de resíduos contendo dioxinas e metais pesados no processo de sinterização. O investimento necessário para implantação do sistema é da ordem de 32.000 a 70.000 EUR/t de sinter/h e o custo operacional varia de 0,3 a 0,6 EUR/t de sinter (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Os ciclones são uma alternativa de equipamento de abatimento que não são utilizados individualmente e sim como uma etapa de pré-tratamento. Neste processo, o particulado é separado pela ação de uma força centrífuga o que o torna eficiente somente na remoção de partículas grosseiras. Nas sinterizações os ciclones são utilizados como etapa intermediária do processo de tratamento dos gases, a fim de proteger os demais equipamentos da abrasão gerada pelas partículas grosseiras contidas nos gases. O investimento necessário para a implantação de ciclones é estimado na faixa de 1.000 a 1.500 EUR/t de sinter/h e os custos operacionais dependem da queda de pressão gerada pelo equipamento e do custo da energia, sendo estimado em aproximadamente 0,014 a 0,030 EUR/t de sinter (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Outra alternativa de equipamento para abatimento dos gases da sinterização é o lavador de gás. Neste equipamento o particulado é removido utilizando-se um líquido que é então retirado do sistema e reaproveitado na sinterização após o tratamento. Lavadores de gás convencionais, como o venturi, não são efetivos para particulados finos e por isso não são utilizados na sinterização (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Um lavador de alta performance, denominado AIRFINE, é utilizado em algumas sinterizações europeias. Este lavador permite a remoção das partículas mais finas, incluindo os cloretos alcalinos e de metais pesados, e também é eficiente na remoção de componentes ácidos, como HF, HCl e SO<sub>2</sub>. Na planta de Corus, Holanda, o custo de implantação em 1997 foi de aproximadamente 127.000 EUR/t de sinter/h (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

### 3.3 Caracterização das Matérias-Primas

#### 3.3.1 Combustíveis

Existem dois tipos de combustíveis envolvidos no processo de sinterização: o sólido (coque ou antracito), e o gasoso (gás de alto-forno ou coqueria). Enquanto os combustíveis líquido e gasoso são utilizados no forno de ignição, com o objetivo de fornecer o calor necessário para a combustão, o combustível sólido em forma de fino é adicionado à mistura, que irá se transformar no sinter após o processo de queima.

O combustível mais utilizado no processo de sinterização é o coke breeze ou finos de coque, que pode ser obtido diretamente como fino a partir da coqueria da usina ou obtido através da britagem do coque adquirido de fonte externa. A compra de antracito pode ser uma alternativa economicamente viável para suprir a demanda de usinas integradas com capacidade insuficiente de coque, desde que tomado o devido cuidado na seleção de material com baixo conteúdo de voláteis. Isto porque se deve evitar o aumento das emissões de hidrocarbonetos, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013). A Tabela 3.9 apresenta características típicas dos finos de coque utilizados em algumas plantas de sinterização.

No que diz respeito à concentração dos elementos-traço, a Tabela 3.10 apresenta valores médios de alguns destes elementos para dois diferentes combustíveis, os finos de coque e o antracito.

Outra referência aponta valores médios de atividade dos radionuclídeos <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po no que se refere ao coque utilizado na sinterização. Esses valores de atividade podem ser vistos na Tabela 3.11.

Tabela 3.9 - Características típicas dos finos de coque utilizados em plantas de sinterização. Fonte: Remus *et al.* (2013).

Parâmetro		% massa
< 0,25 mm		0,1 – 7,2
Carbono fixo		81,3 – 86,6
Voláteis		0,8 – 2,4
Análise química do coque	C	82,0 – 88,1
	H	0,55 – 1,03
	S	0,42 – 1,00
	N	1,06 – 1,23
	Cl	0,0050 – 1,0235
Cinza		10 – 15
Análise química da cinza	SiO <sub>2</sub>	44,3 – 55,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,1 – 27,7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0 – 17,4
	CaO	1,28 – 3,27
	TiO <sub>2</sub>	0,93 – 1,31
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,87 – 1,51
	K	0,56 – 1,12
	Na	0,27 – 0,52
	S	0,05 – 0,09
	Cu	0,008 – 0,020

Tabela 3.10 - Níveis médios de concentração dos elementos-traço nos combustíveis, em ppm. Fonte: Relatório interno.

Elemento traço	Antracito	Coke Breeze
Mn	200	300
Cl	1.200	300
Zn	500	500
Pb	500	500
Cu	500	500
Cd	1.000	1.000
Cr	300	-
Ni	300	300
As	-	500

Tabela 3.11 - Atividade de radionuclídeos no coque da sinterização de Port Kembla, NSW, Australia. Fonte: Cooper (2005).

Radionuclídeo	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po
Atividade [Bq/kg]	26	26	26	61



Segundo Konieczynski, Zajusz-Zubek e Jabłonska (2012), os valores destas concentrações dependem de diversos fatores, como a concentração pré-existente no carvão mineral utilizado e as características técnicas e tecnológicas da coqueria. A fim de determinar essa influência, Konieczynski, Zajusz-Zubek e Jabłonska (2012) estudou a concentração destes elementos no carvão e no coque de quatro diferentes plantas na Polônia. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 3.12 e evidenciam o significativo impacto das condições de operação na composição do coque.

Tabela 3.12 - Concentração de elementos traço no carvão e no coque para quatro diferentes coquerias. Fonte: Konieczynski, Zajusz-Zubek e Jabłonska (2012).

	Coqueria	Victoria		Carbo-Koks		Debiensko		Przyjazn	
	Amostra	Carvão	Coque	Carvão	Coque	Carvão	Coque	Carvão	Coque
Concentração dos elementos [ppm]	As	2,43	2,98	3,04	2,07	0,54	0,75	2,46	2,80
	Be	1,05	1,29	0,66	0,83	-	-	0,82	0,77
	Cd	0,04	-	0,14	0,06	0,02	-	0,12	0,05
	Co	6,82	8,47	4,29	5,51	-	-	5,96	6,19
	Hg	0,08	0,02	0,07	0,01	0,09	0,01	0,07	0,02
	Mn	97,50	120,00	42,40	55,50	53,00	74,50	56,90	68,20
	Ni	21,20	25,90	11,00	13,20	10,50	14,20	14,00	15,80
	Se	0,56	0,60	0,96	0,79	0,32	0,39	0,90	1,09
	Sr	78,00	92,00	91,10	120,00	169,00	227,00	105,00	136,00
	Tl	0,18	0,17	0,70	0,29	0,21	0,15	0,22	0,28
	V	50,80	59,00	31,20	38,50	38,90	44,80	45,60	36,80
	Zn	42,50	53,90	42,20	52,60	21,80	21,60	36,00	29,90

Além da concentração, o modo de ocorrência mineralógica dos elementos-traço é importante para se prever o comportamento destes elementos durante o processo. Um combustível pode possuir menor concentração de um determinado elemento traço quando comparado com outro, mas emitir maior quantidade deste elemento para a atmosfera, se o seu modo de ocorrência permitir uma fácil liberação do mesmo (Boyd, 2004). Os elementos-traço são encontrados nos carvões nos mais diferentes modos de ocorrência. A fim de determinar quais as principais formas em que se encontram cada um dos elementos-traço, Boyd (2004) realizou um estudo comparando diversos artigos que tratam do tema e expressou os resultados através de uma pontuação, como pode ser visto na Tabela 3.13. Os artigos que apontam um modo de ocorrência de determinado elemento receberam a pontuação 1 para este modo. Os artigos que

assinalam para mais de uma forma de ocorrência tiveram este 1 ponto dividido igualmente entre o número de modos citados. Quando o artigo apresenta mais de uma forma de ocorrência, porém destacando um modo preferencial, o ponto foi dividido de forma a distribuir maior peso para este modo.

Tabela 3.13 - Tabela de pontuação do modo de ocorrência dos elementos traço no carvão. Fonte: Boyd (2004).

Elemento	Orgânico	Inorgânico	Sulfeto	Argilas	Carbonato	Outra
As	15	14	69	1	-	1
Be	75	-	-	25	-	-
Cd	-	-	32	-	-	68
Cl	61	-	-	-	-	39
Co	33	19	23	14	6	5
Cr	22	28	-	30	-	20
Cu	22	20	38	13	-	7
Hg	-	8	78	-	-	14
Mn	18	19	10	-	37	16
Ni	23	11	36	-	-	31
Pb	5	13	65	-	-	17
Se	25	7	43	-	-	24
Tl	-	-	83	-	-	17
Th	1	40	-	-	-	59
U	39	32	-	22	-	7
V	30	25	-	35	-	10
Zn	7	16	35	-	-	42

### 3.3.2 Sinter feed

O processo de sinterização utiliza, como fonte de ferro, o *sinter feed*. Segundo Castro, Figueira e Tavares (2004), para ser considerado *sinter feed*, o minério deve atender à seguinte distribuição granulométrica:

- 0% > 10 mm;
- 45% a 60% entre 1 mm e 10 mm;
- no máximo 15% < 200 mesh.

Para ser considerado *sinter feed*, também é necessário se atentar para o poder de aglomeração a frio, a densidade, a porosidade, o índice de crepitação e a forma do grão do minério.

Os minérios de ferro podem ser caracterizados por diferentes parâmetros, como mineralogia, microestrutura, composição química, textura, porosidade, granulometria, morfologia dos minerais de ferro, orientação cristalográfica preferencial e outros, sendo que cada uma destas características apresentam influências distintas no comportamento do minério e nos processos de beneficiamento. Esta condição confere aos minérios a possibilidade de serem incluídos em grupos diferentes, dependendo do critério utilizado para sua caracterização.

As características físicas e químicas do minério a ser utilizado dependem das condições operacionais da usina, como a partição de sínter na carga metálica, a sua qualidade e natureza e o volume de escória do alto-forno. Algumas características comuns desejadas ao minério de ferro são um alto teor de ferro e um baixo grau de impurezas, representada pela presença de fósforo, alumínio, silício, enxofre, titânio, álcalis e outras (Takehara, 2004).

Do ponto de vista físico, as principais características do minério de ferro são a granulometria e o Poder de Aglomeração a Frio (PAF). A granulometria, desde que respeite os limites citados anteriormente, pode variar em função das condições operacionais e de oferta de matéria-prima de cada usina. Porém ela influencia diretamente no PAF. O PAF mede a capacidade de aglomeração do minério de ferro e depende diretamente da proporção de partículas nucleantes, intermediárias e aderentes que compõe a carga. A definição e o comportamento destas partículas podem ser observados na Tabela 3.14 e na Figura 3.8. Vale ressaltar que estas propriedades apresentam consequências diretas na produtividade da sinterização, interferindo na permeabilidade do leito.

Tabela 3.14 - Classificação do sinter feed em termos de granulometria. Fonte: Adaptado de Takehara (2004).

<b>Diâmetro da partícula</b>	<b>Definição</b>	<b>Observações</b>
<b>&gt; 0,6 mm</b>	Nucleante	Formam os núcleos para a aglomeração a frio das partícula primária mais finas.
<b>&gt; 0,2 mm e &lt; 0,7 mm</b>	Intermediária	Não formam núcleo e não atuam como aglomerantes, devendo ser evitadas na mistura
<b>&lt; 0,2 mm</b>	Aderente	Servem de aglomerantes, se aderindo à camada externa das partículas nucleantes

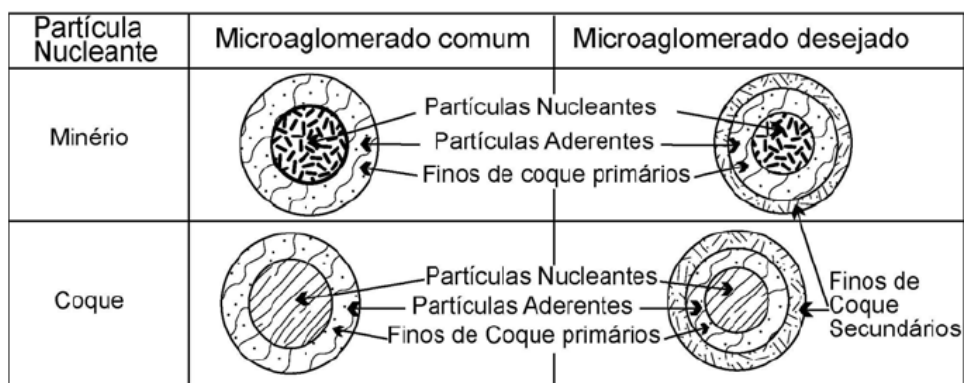


Figura 3.8 - Comportamento das partículas na sinterização, em função do tamanho.  
Fonte: Takehara (2004).

Do ponto de vista químico a Tabela 3.15 apresenta valores típicos de concentração de elementos traço no *sinter feed*.

Tabela 3.15 - Concentração típica de elementos traço no *sinter feed*. Fonte: Relatório interno.

Elemento traço	Concentração [%]
Mn	3.200
Cl	120
Zn	11
Pb	7
Cu	190
Cd	,05
Cr	60
Ni	0,9
As	6,7

Cooper (2005) relatou os valores médios de atividade dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  no minério de ferro utilizado em uma planta de sinterização na Austrália. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 3.16, juntamente com os valores obtidos para  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  em outro estudo, realizado por Khater e Bakr (2011), na maior planta siderúrgica do Egito.

Tabela 3.16 - Atividade de radionuclídeos no *sinter feed* da sinterização de Port Kembla, NSW, Austrália e na maior planta siderúrgica do Egito. Fonte: Adaptado de Cooper (2005) e Khater e Bakr (2011).

Radionuclídeo	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po
Austrália	31	42	16	39
Atividade [Bq/kg]	Egito 1	-	50	25
	Egito 2	-	15	6

### 3.3.3 Fundentes

As matérias-primas dos processos siderúrgicos possuem alguns elementos indesejáveis no produto final que conseqüentemente precisam ser removidos. Essa remoção ocorre ao longo das diversas etapas do processo siderúrgico ou via fase gasosa, como ocorre com o carbono ou na maioria dos casos através da formação de escórias.

A fim de se produzir aços com baixos níveis de impurezas se faz necessário produzir escórias com determinadas características que as tornam capazes de absorver o máximo desses elementos indesejáveis. A função dos fundentes na siderurgia é proporcionar a formação dessas escórias.

Uma das principais maneiras adotadas pelas empresas para se adicionar os fundentes ao alto-forno é através do sinter. Porém, as quantidades adicionadas variam de acordo com a composição química dos fundentes, as características do minério de ferro e do combustível utilizados (carvão vegetal ou coque) e da composição de carga do alto-forno. A Tabela 3.17 apresenta os consumos e composições químicas típicas de fundentes nas sinterizações brasileiras (Susaki, 2008).

Com a adição dos fundentes à mistura de sinterização, diversos elementos-traço que constituem esses fundentes são inseridos no processo de sinterização. A Tabela 3.18 apresenta concentrações típicas de impurezas e elementos-traço no calcário.

Tabela 3.17 - Consumos e composições químicas típicas de fundentes nas sinterizações brasileiras. Fonte: Adaptado de Susaki (2008) e Castro, Figueira e Tavares (2004).

<b>Fundente</b>	<b>Unidade</b>	<b>Cal Calcítica</b>	<b>Calcário Calcítico</b>	<b>Calcário Dolomítico</b>	<b>Quartzito</b>
<b>Composto</b>					
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	%	-	95,0	55,0	-
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	%	-	0,5	40,0	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	%	0,9	0,7	0,4	1,0
<b>SiO<sub>2</sub></b>	%	2,5	1,7	0,7	98,0
<b>CaO</b>	%	82,0	-	-	-
<b>MgO</b>	%	1,0	-	-	-
<b>Consumo</b>	kg/t de sínter	22 a 30	80 a 100	40 a 50	1,5 a 3,5

Tabela 3.18 - Concentração típica de impurezas/elementos-traço no calcário. Fonte: Oates (1998).

<b>Impureza ou elemento traço</b>	<b>Concentração típica</b>		
	<b>Unidade</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	%	0,1	2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	%	0,04	1,5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	%	0,02	0,6
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	%	0,01	0,5
<b>Carbono</b>	%	0,01	0,5
<b>MnO<sub>2</sub></b>	mg/kg	20	1000
<b>Sb</b>	mg/kg	0,1	3
<b>As</b>	mg/kg	0,1	15
<b>B</b>	mg/kg	1	20
<b>Cd</b>	mg/kg	0,1	1,5
<b>Cr</b>	mg/kg	3	15
<b>Cu</b>	mg/kg	1	30
<b>Fluoreto</b>	mg/kg	5	3000
<b>Pb</b>	mg/kg	0,5	30
<b>Hg</b>	mg/kg	0,02	0,1
<b>Mo</b>	mg/kg	0,1	4
<b>Ni</b>	mg/kg	0,5	15
<b>Se</b>	mg/kg	0,02	3
<b>Ag</b>	mg/kg	0,2	4
<b>Sn</b>	mg/kg	0,1	15
<b>V</b>	mg/kg	1	20
<b>Zn</b>	mg/kg	3	500

Cooper (2005) explicita a atividade dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  no calcário utilizado na sinterização. Esses valores de atividade podem ser vistos na Tabela 3.19.

Tabela 3.19 - Atividade de radionuclídeos no calcário da sinterização de Port Kembla, NSW, Australia. Fonte: Cooper (2005).

Radionuclídeo	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
Atividade [Bq/kg]	<20	14	7	92

#### 3.3.4 Resíduos na carga da sinterização

Recentemente se tem utilizado a adição de diversos outros insumos à mistura de sinterização, como por exemplo limonita, finos de minério e sinter, escória de aciaria, lama de aciaria, carepas, finos de calcário calcítico e pó do despoejamento da coqueria, da sinterização e do alto-forno. Segundo Liu, Sha e Hua (s/d) estas adições tendem a aumentar o conteúdo de metais alcalinos e a resistividade do pó, além de reduzir o tamanho médio dos particulados e a temperatura do gás, afetando negativamente a eficiência dos precipitadores eletrostáticos.

Entre os resíduos mais utilizados na sinterização estão os pós do alto-forno e da própria sinterização. A Tabela 3.20 apresenta valores médios referentes à concentração de alguns elementos em cada um destes insumos.

Devido às propriedades físicas de cada um dos elementos serem diferente, observa-se uma tendência deles concentrarem-se de maneira distinta dependendo do tamanho da partícula e das condições do processo. Diante disto, Lanzerstorfer e Kröppl (2014), caracterizaram o pó de alto-forno em diferentes granulometrias. Os dados obtidos são mostrados na Figura 3.9. Essa informação pode ser útil caso se decida classificar o pó antes de reaproveitá-lo na sinterização, a fim de se obter maior ou menor concentração de determinado elemento na carga.

Tabela 3.20 - Composição química, em % de massa, dos pós do alto-forno e da sinterização. Fonte: Adaptado de Lanzerstorfer e Kröppl (2014) e Hleis *et al.* (2013).

Elemento	Pó do alto-forno	Pó da sinterização
Al	-	0,8 – 2,2
C	15 – 47	-
Ca	1,4 – 13	4,6 – 7,8
Cr	-	0,04
Cu	-	0,2
Fe	7 – 40	27,7 – 52,1
K	0,07 – 0,80	0,1 – 10,3
Mg	-	0,5 – 1
Mn	-	0,2 – 0,3
Na	0,02 – 0,47	0,1 – 1,0
P	-	0,04 – 0,2
Pb	0,02 – 2	6,0
S	-	4,1
Si	-	1,9 – 3,6
Ti	-	0,1
Zn	0,1 – 10	0,3
Cl-	-	9,6

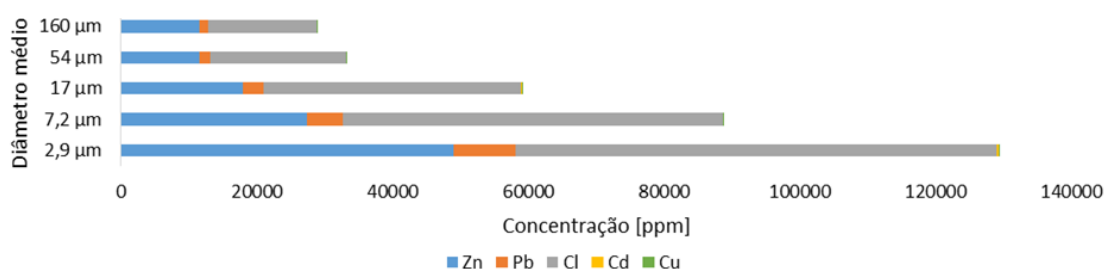


Figura 3.9 - Caracterização química do pó de alto-forno para diferentes granulometrias. Fonte: Dados de Lanzerstorfer e Kröppl (2014).

Cooper (2005) levantou os dados das atividades dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  no pó da sinterização reaproveitado no processo. Esses valores de atividade podem ser vistos na Tabela 3.21.

Tabela 3.21 - Atividade de radionuclídeos no pó coletado em sinterização alemã. Fonte: Doring *et al.* (2005)

Radionuclídeo	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
Atividade [Bq/kg]	<24	23	15.200	50.300

Outros resíduos siderúrgicos que podem ser utilizados na sinterização são as escórias e as lamas de aciaria. A caracterização química de ambas encontra-se na Tabela



3.22. Para a utilização da escória, é necessário realizar um processo de desfosforação (Das, Prakash, Reddy, & Misra, 2006).

Assim como no pó de alto-forno, na lama de aciaria os elementos-traço se concentram de maneira diferente de acordo com a granulometria. Como pode ser observado na Figura 3.10 os elementos-traço tendem a se concentrar na lama fina, dificultando seu reaproveitamento. Desta forma, apenas a lama grossa de aciaria é utilizada como insumo no processo de sinterização (Cantarino, 2011).

Tabela 3.22 - Composição química típica da lama e escória de aciaria. Fonte: Adaptado de Das *et al.* (2006) e Cantarino (2011).

<b>Parâmetro</b>	<b>Lama de aciaria</b>	<b>Escória de aciaria</b>
<b>P</b>	0,101 – 0,126	0,67 -1,49
<b>Ca</b>	4,25	31,17 – 64,4
<b>CaO</b>	8,9 – 10,59	-
<b>Mn</b>	-	0,28 – 5,8
<b>MnO</b>	0,10 – 0,24	-
<b>Al</b>	-	0,18 – 6,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,32 – 0,95	-
<b>Na</b>	0,014	0 – 0,1
<b>Ti</b>	-	0 – 4,03
<b>Fe</b>	61,0 – 64,12	1,1 – 35,5
<b>K</b>	0,0210	0,11 – 0,72
<b>Si</b>	0,710	12,52 – 35,9
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,71 – 1,97	-
<b>Mg</b>	2,43	-
<b>MgO</b>	0,38	-
<b>Zn</b>	0,51	-
<b>Pb</b>	<0,01	-
<b>Cd</b>	<0,02	-
<b>Cr</b>	0,038	-
<b>C</b>	0,805	-

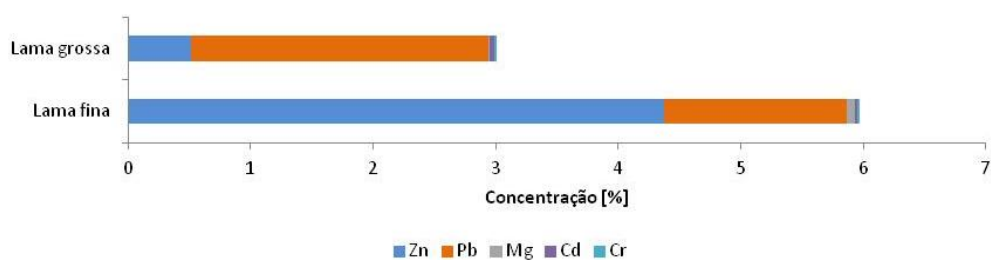
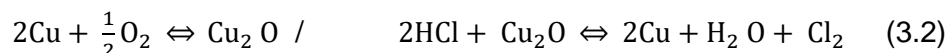
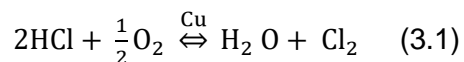


Figura 3.10 - Caracterização química da lama de aciaria em duas faixas granulométricas. Fonte: Dados de Cantarino (2011).

### 3.4 Comportamento dos Elementos-traço na Sinterização

#### 3.4.1 Cobre

O cobre atua como catalizador para reações anteriores às de formação de PCDD/F, sendo os mecanismos propostos demonstrados na Equação 3.1 e na Equação 3.2 abaixo:



A reatividade do cobre pode ser descrita na seguinte ordem  $\text{CuCl}_2 > \text{CuO} > \text{Cu}$  metálico  $> \text{CuSO}_4$ , uma vez que o  $\text{CuCl}_2$  atua como catalizador e fonte de Cl e o  $\text{CuO}$  forma  $\text{CuCl}$  reagindo com  $\text{HCl}$ . A reatividade do cobre metálico depende de sua oxidação a  $\text{CuO}$ , enquanto o  $\text{CuSO}_4$  é quase inativo, tornando possível a utilização inibidores de enxofre, que convertem o cobre a  $\text{CuSO}_4$  (Ooi & Lu, 2011).

De acordo com a literatura, a concentração de cobre na carga da sinterização é de aproximadamente 25 a 50 mg/kg, podendo variar em função do enriquecimento com a reciclagem do pó da sinterização (Ooi & Lu, 2011)

### 3.4.2 Chumbo

No processo de sinterização, o chumbo reage formando  $\text{PbO-PbCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  e  $\text{PbCl}_4$ . Devido à volatilidade relativamente alta destes compostos, eles vaporizam, entrando na fase gasosa. De acordo com o perfil de emissão dos compostos de chumbo, essa volatilização ocorre nos primeiros dois terços da esteira de sinterização (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Devido às suas propriedades, as emissões médias anuais chegam a 10 g/t de sinter no gás não tratado, o que baseado em um fluxo de emissões gasosas de  $2.100 \text{ Nm}^3/\text{t}$  de sinter, equivale a aproximadamente  $3 \text{ mg Pb/Nm}^3$  de gás. Devido ao alto conteúdo de cloreto alcalino no pó da sinterização, a eficiência de remoção das partículas finas do gás é baixa quando se utilizam precipitadores eletrostáticos convencionais. Desta forma, sabe-se que a concentração de chumbo no ar de regiões de impacto de plantas de sinterização, pode ser significativamente superior a regiões não impactadas. Dependendo da concentração de fluoretos no *sinter feed*, podem se formar fluoretos de chumbo, que por serem ainda mais voláteis, contribuem para a emissão total de chumbo (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

### 3.4.3 Cloretos

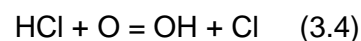
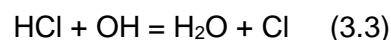
O pó fino da sinterização é composto de cloretos alcalinos e de chumbo e apresenta efeito prejudicial aos precipitadores eletrostáticos. Os cloretos alcalinos apresentam uma resistividade alta (entre  $10^{12}$  e  $10^{13} \Omega \text{ cm}$ ) formando uma camada isolante que reveste os eletrodos, reduzindo drasticamente a eficiência dos precipitadores eletrostáticos. A presença deste particulado fino faz com que não se consiga atingir valores de emissão de PM menores do que  $100 - 150 \text{ mg/Nm}^3$  quando se utiliza precipitadores eletrostáticos convencionais. Com a utilização de filtros manga ou precipitadores eletrostáticos com técnicas de controle avançadas é possível atingir emissões da ordem de  $50 \text{ mg/Nm}^3$ , sendo que utilizando-se precipitadores eletrostáticos com eletrodos móveis (MEEP), já se conseguiu médias diárias inferiores a este valor (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

O fator mais importante para a formação de cloreto de chumbo não é a concentração de chumbo na carga e sim a concentração de cloretos. Para concentrações mais

baixas de cloretos, foi constatada uma redução na emissão de chumbo, indicando possível correlação (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

Usinas que operam com recirculação total do pó da sinterização (todo o pó coletado no precipitador eletrostático é reciclado na carga) apresentam maior emissão de cloretos alcalinos e metálicos, quando comparado a plantas que apresentam recirculação parcial do pó da sinterização (o pó coletado na última porção do precipitador eletrostático, que consiste basicamente em cloretos alcalinos e metálicos, é descartado) (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013). A concentração típica dos cloretos no *sinter feed* varia entre 12 e 720 ppm, atingindo valores semelhantes nos fundentes. Quando se tratam dos combustíveis a concentração dos cloretos é baixa. No pó de recirculação da sinterização essa concentração apresenta valores de 50 a 200 ppm.

Os cloretos atuam na formação das dioxinas uma vez que nas formas de HCl, cloreto ativado e Cl<sub>2</sub>, são agentes na cloração das estruturas dos anéis aromáticos e na volatilização de metais catalíticos. A atuação dos cloretos nestas reações ocorre na zona de queima e são descritos conforme a Equação 3.3, a Equação 3.4, a Equação 3.5 e a Equação 3.6.



#### 3.4.4 Mercúrio

Os níveis de emissão de mercúrio dependem da sua concentração na carga, uma vez que esse metal se volatiliza diretamente. Como sua concentração no *sinter feed* geralmente é baixa, sua emissão também costuma ser pequena. Porém, para alguns minérios como FeCO<sub>3</sub>, essas emissões podem subir para valores consideráveis. Neste caso, pode-se obter emissões da ordem de 15 a 82 µg Hg/Nm<sup>3</sup> de gás, ou 0,1 a 207 mg Hg/ t de sinter, quando opera-se com precipitadores eletrostáticos e lavadores de gás bem projetados (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013). Devido ao princípio de acumulação dos metais pesados, estas emissões podem levar a

concentrações elevadas de mercúrio no ambiente sob efeito de uma planta de sinterização.

#### 3.4.5 Zinco

A temperaturas elevadas acima de 900°C o zinco volatiliza. Porém, retorna ao estado sólido ao reagir formando ferrita de zinco. Esta ferrita de zinco pode retornar ao sinter ou, na forma de pó ser emitida juntamente com o gás da sinterização. Essas emissões são fortemente influenciadas pelo percentual de combustível na carga que, além de possuir uma grande concentração de zinco, garantem a cinética desse processo.

A carga de zinco ao processo é de aproximadamente 70 a 200 g/t de *sinter feed*, que resultam em um gás não tratado que pode conter até 100 g Zn/t de sinter (50 mg Zn/Nm<sup>3</sup>). Com o uso de precipitadores eletrostáticos de grande eficiência e bem operados, consegue-se reduzir esse número removendo essa substância e atingindo concentrações entre 2 e 1.930 mg Zn/t de sinter (0,001 e 0,92 mg Zn/m<sup>3</sup>) (Remus, Monsonet, Roudier, & Sancho, 2013).

#### 3.4.6 Urânio e Tório

Os insumos do processo de sinterização apresentam traços de urânio e tório com atividades baixas na faixa de 20 a 30 Bq/kg para o *sinter feed* e o coque e 5 Bq/kg para o calcário (Cooper, 2005). Esses elementos decaem de acordo com suas séries radioativas, que podem ser vistas na Figura 3.11 e na Figura 3.12. Quando extraídos da natureza encontram-se em equilíbrio radioativo. Entretanto, a partir do momento em que se inicia o beneficiamento essas séries saem do equilíbrio, podendo apresentar impactos relevantes para a saúde e o ambiente. O <sup>210</sup>Pb e o <sup>210</sup>Po são as espécies mais impactantes, quando se trata do processo de sinterização.

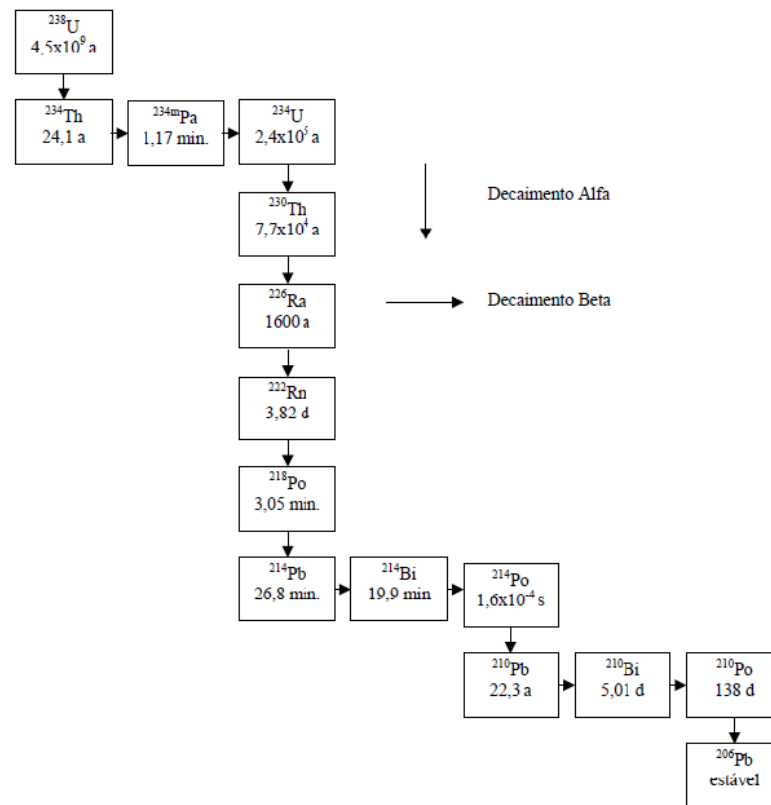


Figura 3.11 - Série radioativa natural do  $^{238}\text{U}$ .

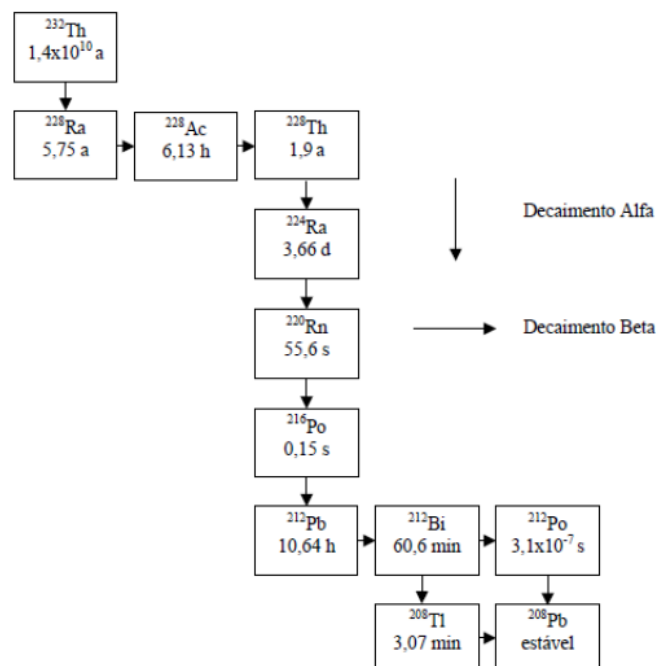


Figura 3.12 - Série radioativa natural do  $^{232}\text{Th}$ .

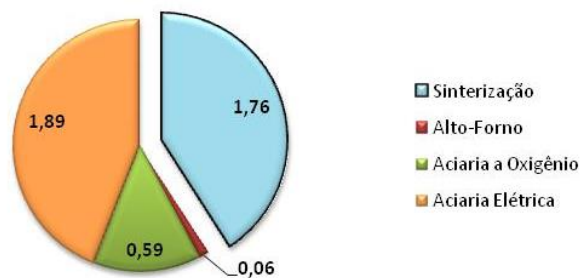
Devido à baixa temperatura de vaporização destes elementos, eles se volatilizam durante o processo e juntamente com os gases, são transferidos para o sistema de exaustão onde são novamente resfriados. Ao atingir temperaturas mais baixas, esses elementos se aderem ao particulado e passam então pelo sistema de despoeiramento. Parte desses elementos será emitida para atmosfera, enquanto outra parte será coletada. Com o reaproveitamento do pó coletado, o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{210}\text{Po}$  são realimentados no processo, o que leva a um aumento de concentração, gerando a necessidade de se controlar a atividade de radionuclídeos na sinterização.

### **3.5 Partição dos Elementos-traço na Sinterização**

#### **3.5.1 Emissões gasosas**

Em pesquisa realizada por Mohiuddin *et al.* (2014) foram caracterizadas amostras de particulados atmosféricos em regiões vizinhas a plantas siderúrgicas na Austrália, comparando-as a uma região urbana não industrial. Neste estudo, constatou-se que a concentração de  $\text{PM}_{2,5}$  e  $\text{PM}_1$  corresponde a uma grande parte da concentração total de  $\text{PM}_{10}$  em regiões vizinhas a plantas siderúrgicas (35 a 62% e 20 a 46% respectivamente, nas regiões estudadas). Outro fator detectado foi a alta concentração de metais no particulado coletado nestas áreas, de 3,4 a 14 vezes maior do que na região não industrial, sendo o ferro e o zinco os principais contribuintes, com concentrações de 0,2 a 12,2% e 0,05 a 2,0% respectivamente (Mohiuddin, Strezov, Nelson, & Stelcer, 2014).

Dentre as etapas do processo siderúrgico, a sinterização chama atenção com seu potencial poluidor. Juntamente com a aciaria elétrica, a sinterização apresentou maior taxa de emissão de elementos-traço em siderúrgicas alemãs no ano de 2010, o que pode ser observado na Figura 3.13.



\*Elementos Traço considerados: Cd, Cr, Hg, Ni e Pb

Figura 3.13 - Emissão de elementos traço, em ppm, por etapa do processo siderúrgico. Fonte: Dados de Plickert (2014).

Como citado anteriormente, no tópico que trata do consumo e emissões do processo, uma planta de sinterização apresenta 5 pontos de emissões gasosas que são destacados na Figura 3.14.

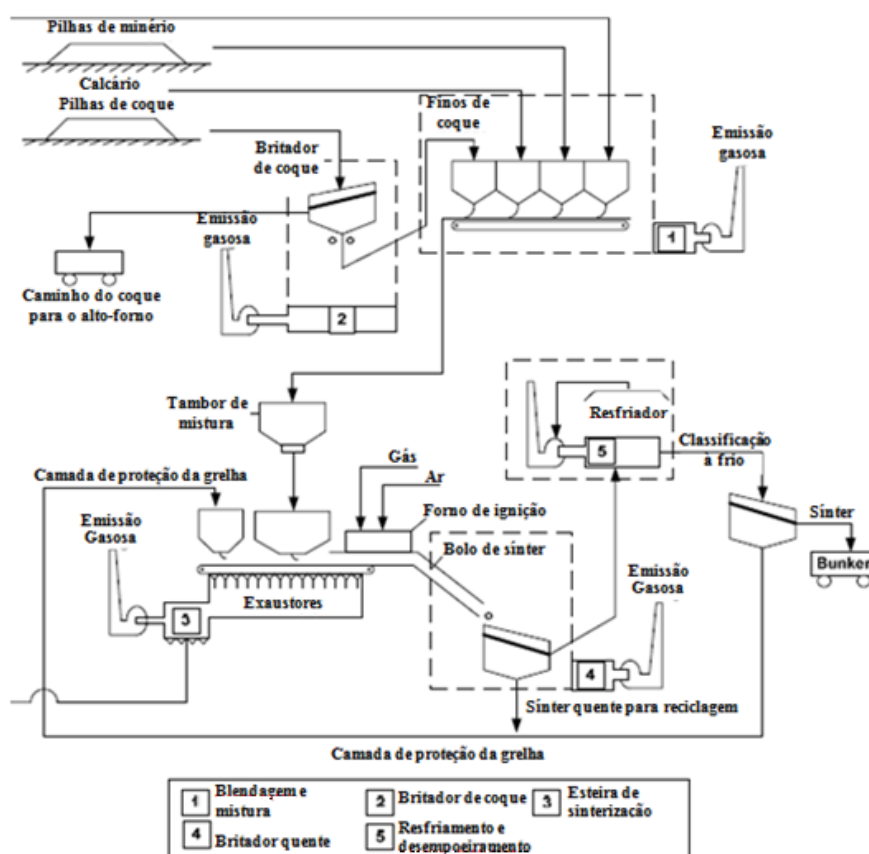


Figura 3.14 - Diagrama esquemático de uma planta de sinterização destacando os pontos de emissões gasosas. Fonte: Adaptado de Remus *et al.* (2013).



A Tabela 3.23 apresenta as características das emissões do ponto 3 da Figura 3.14, a esteira de sinterização, que se trata da principal fonte de emissões gasosas desse processo.

Tabela 3.23 - Concentração média das emissões na esteira de sinterização após limpeza dos gases para a produção de sinter na EU25 em 2004. Fonte: Adaptado de Remus *et al.* (2013).

Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Quantidade de dados	Produção de sinter coberta pelos dados (kt)
<b>Emissões gasosas</b>					
<b>Fluxo de gás</b>	Nm <sup>3</sup> /t	2.500	1.500		
<b>Particulado</b>	g/t	559,4	40,7	21	94.321
<b>MP<sub>10</sub></b>		177,13	66,30	13	60.385
<b>As</b>	mg/t	15,0	0,6	15	66.358
<b>Cd</b>		176,7	1,2	18	77.731
<b>Cr</b>		125,1	3,6	16	69.140
<b>Cu</b>		600,5	1,9	16	69.140
<b>Hg</b>		207,0	0,1	17	72.693
<b>Mn</b>		539,4	3,4	13	56.612
<b>Ni</b>		175,6	1,3	17	65.492
<b>Pb</b>		5.661,2	26,1	16	69.140
<b>Se</b>		120,5	21,8	8	40.598
<b>TI</b>		86,6	0,5	12	56.612
<b>V</b>		158,5	0,6	12	47.156
<b>Zn</b>		1.931,3	2,1	17	75.197
<b>HCl</b>		847,6	1,4	18	63.579
<b>HF</b>		8,2	0,4	17	59.129
<b>NO<sub>x</sub></b>		1.031,2	302,1	21	94.321
<b>SO<sub>2</sub></b>		g/t	973,3	219,9	21
<b>CO</b>	37.000		8783	19	81.284
<b>CO<sub>2</sub></b>	368.000		161.533	15	81.326
<b>Metano</b>	412,5		35,5	12	48.835
<b>NM-VOC</b>	260,9	1,5	15	56.901	
<b>PAH total</b>	mg/t	591,7	0,2	10	40.441
<b>BaP</b>		41,5	0,1	11	41.243
<b>PCDD/F</b>		µg I-TEQ/t	16	0,15	18
<b>PCB</b>	ng TEQ/t	178,0	24,5	5	13.008

Ao se tratar da sinterização como um todo, o governo alemão realizou um estudo comparando a evolução das emissões siderúrgicas desde o ano de 1995. A Tabela 3.24 apresenta os valores obtidos a partir desse trabalho. Os fatores de emissão foram

calculados como média das emissões das usinas alemãs, ponderadas pela produção total de cada planta. Os resultados encontrados evidenciam a total tendência de queda nas emissões pelas siderúrgicas alemãs dos poluentes listados.

Tabela 3.24 - Evolução dos fatores de emissão atmosférica de plantas de sinterização alemãs. Fonte: Plickert (2014).

Poluente	Fonte	1995	2000	2005	2010	Unidade	Tendência
<b>Cd</b>		0,000098	0,000098	0,000052	0,000017	kg/t	Queda
<b>CO</b>		19,152	17,325	15,497	14,4	kg/t	Queda
<b>Cr</b>		0,000077	0,000077	0,000044	0,00002	kg/t	Queda
<b>Hg</b>		0,000059	0,000059	0,000028	0,000005	kg/t	Queda
<b>Ni</b>		0,000139	0,000139	0,000068	0,000015	kg/t	Queda
<b>NM-VOC</b>		0,12	0,12	0,12	0,12	kg/t	Constante
<b>NO<sub>x</sub></b>			0,558	0,46	0,401	kg/t	Queda
<b>PAH</b>		248,571	177,143	120	120	mg/t	Queda
<b>Pb</b>		0,005299	0,005299	0,003242	0,0017	kg/t	Queda
<b>PCB</b>		2,285714	1,571429	1	1	mg/t	Queda
<b>PCDD/F</b>		3,008	1,508	0,868	0,773	µg/t	Queda
<b>SO<sub>2</sub></b>			1,08	0,837	0,691	kg/t	Queda
<b>PTS</b>	Chaminé	0,65	0,465	0,234	0,09	kg/t	Queda
<b>PTS</b>	Difusa				0,046	kg/t	Novo FE
<b>PM<sub>10</sub></b>	Chaminé	0,445	0,336	0,177	0,07	kg/t	Queda
<b>PM<sub>10</sub></b>	Difusa				0,016	kg/t	Novo FE
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Chaminé	0,214	0,206	0,13	0,056	kg/t	Queda

A respeito das emissões de radionuclídeos, a atividade do <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po no pó emitido (que não é coletada pelos precipitadores eletrostáticos) foi tabelada por Cooper (2005) e os valores são apresentados na Tabela 3.25.

Tabela 3.25 - Atividade de radionuclídeos no particulado emitido na sinterização de Port Kembla, NSW, Australia. Fonte: Cooper (2005).

Radionuclídeo	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po
Atividade [Bq/kg]	30	-	100	1.670

Levando-se em consideração as temperaturas de volatilização dos elementos-traço (desconsiderando possíveis compostos formados e a mineralogia) versus a temperatura máxima do processo de sinterização (1400°C), preliminarmente é possível traçar uma escala que mostrará a tendência dos elementos-traço a estarem presentes

nas emissões atmosféricas do processo de sinterização. Este resultado pode ser visto na Figura 3.15.

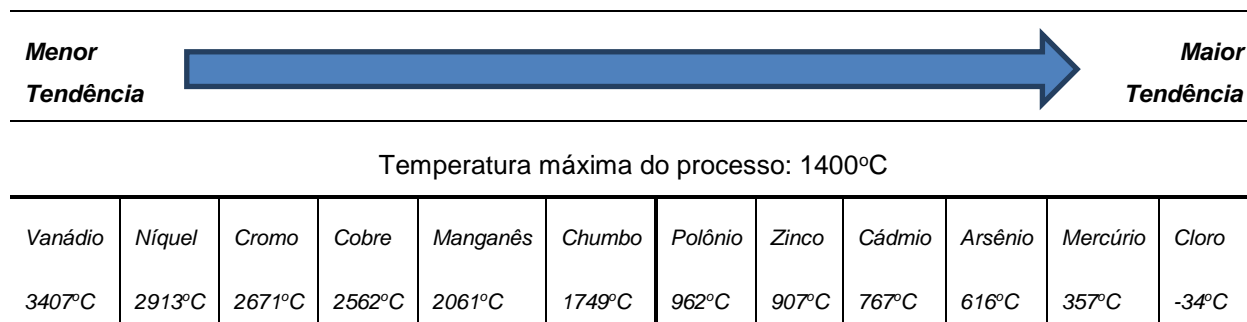


Figura 3.15 - Escala preliminar de tendência dos elementos-traço a estarem presentes nas emissões atmosféricas do processo de sinterização. Fonte: Dados de Hammond (2009).

### 3.5.2 Resíduos sólidos

As quantidades relativas de resíduos sólidos gerados no processo de sinterização, na Europa no ano de 2004 são apresentadas na Tabela 3.26.

Tabela 3.26 - Geração média de resíduos na esteira de sinterização, para a produção de sinter na EU25 em 2004. Fonte: Adaptado de Remus *et al.* (2013).

Resíduos				
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Produção de sinter coberta pelos dados (kt)
<b>Particulado</b>	g/t	3.641,29	171,05	23.021
<b>Lama</b>		4.492,18	472,73	11.341
<b>Efluente líquido</b>	m <sup>3</sup> /t	0,06	0,03	7.028

Tsai *et al.* (2007) realizou um estudo, no qual identificou os constituintes químicos no particulado de quatro processos siderúrgicos, entre eles a sinterização. Tal trabalho foi feito em uma planta, localizada em Taiwan operando com uma carga de 26 a 36 t/h de fluxantes, 139 a 170 t/h de finos de retorno, 478,5 a 585 t/h de minério, 28,2 a 33,5 t/h de coque e 1200 a 1300 Nm<sup>3</sup>/h de gás de coqueria. A produção horária desta planta é de 435 a 500 toneladas de sinter, com um fluxo de gás de 976,3 a 16673,8 Nm<sup>3</sup>/min e

emissão de 12,9 a 13,2 mg de particulado por Nm<sup>3</sup> de gás. O resultado obtido na análise elemental do particulado coletado pode ser observado na Tabela 3.27.

Tabela 3.27 - Concentração de 21 elementos no particulado de uma sinterização em Taiwan. Fonte Tsai *et al.* (2007).

Elemento	Concentração [ppm]	Método de detecção	Limite de detecção [ppm]
Al	4.276,1 ± 2.412,1	ICP-AES	24,21
Ca	15.818,6 ± 4.688,9	ICP-AES	50,98
Fe	54.572,6 ± 322,5	ICP-AES	48,61
K	157.206,7 ± 6.239,8	ICP-AES	37,54
Mg	1.387,3 ± 495,7	ICP-AES	3,72
Na	31.510,1 ± 296,2	ICP-AES	27,84
S	42.120,4 ± 528,1	ICP-AES	10,37
As	75,0 ± 12,5	ICP-MS	0,96
Ba	75,1 ± 42,5	ICP-MS	0,15
Cd	1.335,9 ± 88,5	ICP-MS	0,01
Co	7,1 ± 2,1	ICP-MS	0,12
Cr	210,6 ± 125,2	ICP-MS	4,84
Cu	1.153,5 ± 0,2525	ICP-MS	0,42
Mn	482,8 ± 7,3	ICP-MS	0,91
Ni	631,1 ± 15,1	ICP-MS	5,83
Pb	22.882,2 ± 99,0	ICP-MS	0,82
Sb	2,5 ± 1,3	ICP-MS	0,04
Se	398,4 ± 20,4	ICP-MS	4,63
V	ND	ICP-MS	2,05
Zn	4.630,6 ± 1.681,4	ICP-MS	5,73

Enquanto a Tabela 3.27 apresenta os dados de composição do particulado emitido, como um todo, na Tabela 3.28 são apresentadas as concentrações de alguns elementos no pó coletado no terceiro estágio de um precipitador eletrostático de três estágios, operando a uma temperatura de 120 – 130°C.

O particulado coletado nos sistemas de despoeiramento da sinterização apresentam uma concentração de radionuclídeos relevante. Os valores de atividade de <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po no particulado coletado foi tabelado por Cooper (2005) e são apresentados na Tabela 3.29.

Tabela 3.28 - Concentrações de alguns compostos no pó da sinterização. Fonte: Remus *et al.* (2013).

Composto	Concentração [ppm]	
Fe	437.000	- 499.000
Cl	29.000	- 258.000
S	2.200	- 40.700
Si	27.300	- 36.200
C	29.000	- 61.200
P	100	- 2.400
Ka	30.000	- 90.700
Ca	75.500	- 78.300
Al	4.300	- 21.700
Mg	10.100	- 10.400
Zn	300	- 3.400
Mn	1.000	- 3.100
Cu	50	- 1.700
Cr	400	- 1.500
Pb	900	- 59.800
Na <sub>2</sub> O	5.800	- 316.000
Ni	30	
Cd	9	
TiO <sub>2</sub>	990	

Tabela 3.29 - Atividade de radionuclídeos no pó coletado em sinterização alemã. Fonte: Doring *et al.* (2005).

Radionuclídeo	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po
Atividade [Bq/kg]	<24	23	15.200	50.300

## 4. METODOLOGIA

Este estudo será realizado mediante a execução de três etapas, a saber:

1. Caracterização química dos diversos insumos e produtos da sinterização;
2. Elaboração de um balaço de massa dos elementos-traço no processo de sinterização considerando-se uma mistura padrão adotada;
3. Realização de um ensaio de volatilização dos elementos-traço em forno irradiante para alguns insumos da sinterização previamente definidos.

### 4.1 Caracterização química

Neste estudo foram realizadas caracterizações químicas de diversos insumos da sinterização. Estes insumos foram divididos em 9 classes diferentes (*Sinter feeds*, *Pellet feed*, Concentrados, Finos de pelota, Finos de minério granulado e sinter, Finos de retorno, Combustíveis, Fundentes e Resíduos siderúrgicos) nas quais foram avaliadas as concentrações médias de cada elemento traço. A Tabela 4.1 apresenta uma descrição das amostras estudadas.

Tabela 4.1 - Descrição das amostras de insumos da sinterização caracterizadas.

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Origem</b>	<b>Número de amostras</b>
<b><i>Sinter feeds</i></b>	Brasil	17
	África do Sul	2
	Austrália	13
	China	2
	Índia	2
<b><i>Pellet feed</i></b>	Brasil	5
	Canadá	1
	China	17
<b>Concentrados</b>	China	9
<b>Finos de pelota</b>	Brasil	1
<b>Finos de minério granulado e sinter</b>	Brasil	1
<b>Finos de retorno</b>	Brasil	1
<b>Combustíveis</b>	Brasil	2
	China	1
<b>Fundentes</b>	Brasil	2
	China	5
<b>Resíduos siderúrgicos</b>	Brasil	9
<b>Total</b>	-	<b>90</b>

Para as caracterizações de Arsênio, Cádmio, Cloro, Cobre, Cromo, Chumbo, Manganês, Níquel, Vanádio, Zinco, Polônio, Urânio e Tório foram preparadas amostras de 0,25g, pulverizadas em panela de pulverização, que foram então digeridas em ácidos perclórico, nítrico e fluorídrico. O resíduo obtido foi diluído após ser lixiviado com ácido clorídrico diluído. A amostra preparada foi então submetida a análise em equipamentos de ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*) e ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) da marca Agilent. Os resultados foram, em seguida, corrigidos para interferências espectrais.

Por sua vez, para a caracterização de mercúrio foram preparadas amostras de 0,50g, pulverizadas em panela de pulverização, as quais foram digeridas em água régia, por 45 minutos em um bloco de aquecimento de grafite. Após resfriamento a solução resultante foi diluída a 12,5mL em água desmineralizada. Uma parcela da amostra foi tratada com cloreto estanoso para reduzir o mercúrio, que foi em seguida volatilizado através de purga com argônio e medido por espectrometria de absorção atômica AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*).

Os dados obtidos a partir dessas análises foram tratados elemento a elemento. Para cada elemento identificou-se primeiramente, as classes de insumos que apresentavam concentrações mais relevantes e, então, estudou-se através de gráficos de colunas as distribuições de concentração do elemento em cada amostra destas classes. Foi também estudada a influência da região de origem dos minérios na concentração de elementos-traço nos mesmos. Para tal abordou-se a concentração média de cada elemento nos minérios de quatro sistemas: Sul, Sudeste, Centro Oeste e Norte. Os itens que compõem cada um desses sistemas podem ser vistos na Tabela 4.2

Tabela 4.2 - Classificação dos minérios por sistema.

<b>Sistema</b>	<b>Minério</b>
Sul	<i>Sinter feed 4 e 7;</i> <i>Pellet feed 4.</i>
Norte	<i>Sinter feed 1;</i> <i>Pellet feed 1.</i>
Centro Oeste	<i>Sinter feed 8;</i>
Sudeste	<i>Sinter feed 2, 3, 5 e 6;</i> <i>Pellet feed 2;</i> Fino de pelota

## 4.2 Balanço de massa

Foi realizado, em planta piloto de sinterização, ensaio utilizando a mistura padrão descrita na Tabela 4.3. A sinterização piloto utilizada apresenta um panela de formato cônico, com diâmetro inferior de 270mm e diâmetro superior de 300mm, a altura do leito varia de 400 a 700mm e o volume de 25,4 a 43,9L. A temperatura de queima é de aproximadamente 1.280°C com um fluxo de ar variando de 100 a 160 Nm<sup>3</sup>/h. A Figura 4.1 apresenta imagens da planta piloto utilizada. Os produtos deste teste, sínter, finos retorno e pó da caixa de vento foram caracterizados quimicamente pelo mesmo processo adotado para os insumos.

Tabela 4.3 - Mistura de sinterização padrão adotada para balanço de massa.

Insumo	% na mistura
<i>Sinter feed</i> 10	7,86
<i>Sinter feed</i> 11	13,1
<i>Sinter feed</i> 12	2,62
<i>Sinter feed</i> 14	7,86
<i>Sinter feed</i> 15	3,06
<i>Sinter feed</i> 16	4,81
Finos de pelota 1	3,49
<i>Pellet feed</i> 5	0,87
Calcário dolomítico	9,03
Cal virgem	0,67
Limpeza de área (queda de material)	1,1
Carepa geração interna	0,48
Lama de aciaria	1,08
Escoria do processo kr de dessulfuração	0,25
Finos de minério granulado e sínter	7,8
Pó carbonoso de despoeiramento da coqueria	0,14
Escória de aciaria	0,47
Calcário fino calcítico geração interna da calcinação	0,35
<i>Coke breeze</i>	3,3
Finos de retorno	30,3

Utilizando-se dos dados de umidade e ppc (Tabela 4.4), levantou-se a massa real de entrada de cada insumo no processo. Partindo-se dos dados de caracterização dos insumos, encontrou-se a massa de entrada de cada um dos elementos-traço. Desta forma foi possível identificar os principais insumos responsáveis pelo aporte de cada um dos elementos na mistura padrão de sinterização.





Figura 4.1 – Teste de sinterização piloto, panela utilizada no teste e tambor de desintegração do sínter.

Tabela 4.4 - Dados de umidade e ppc da mistura padrão utilizada.

Insumo	Umidade (%)	ppc
<i>Sinter feed 10</i>	4,89%	2,13%
<i>Sinter feed 11</i>	3,45%	3,30%
<i>Sinter feed 12</i>	6,27%	5,07%
<i>Sinter feed 14</i>	1,67%	0,21%
<i>Sinter feed 15</i>	5,50%	1,12%
<i>Sinter feed 16</i>	1,15%	0,57%
Finos de pelota 1	0,09%	0,25%
<i>Pellet feed 5</i>	0,65%	0,24%
Calcário dolomítico	3,30%	42,82%
Cal virgem	0,00%	6,20%
Limpeza de área (queda de material)	0,70%	16,68%
Carepa geração interna	3,38%	0,10%
Lama de aciaria	0,98%	5,34%
Escória do processo kr de dessulfuração	10,73%	5,42%
Finos de minério granulado e sínter	5,33%	0,32%
Pó carbonoso de despoeiramento da coqueria	7,16%	84,32%
Escória de aciaria	6,20%	4,46%
Calcário fino calcítico geração interna da calcinação	0,16%	41,86%
<i>Coke breeze</i>	7,92%	87,50%
Finos de retorno	0,00%	0,50%

As massas de sinter produto e finos de retorno foram medidas e a massa do pó da caixa de vento estimada em 100g. A partir dos dados de caracterização dos produtos e das massas obtidas, foram então calculadas as massas de saída de cada elemento e sua partição. As massas de elementos-traço nas emissões foram obtidas subtraindo-se da massa total de entrada, as massas presentes no sinter, nos finos de retorno e no pó da caixa de vento.

### 4.3 Ensaio de volatilização

Para o ensaio de volatilização foram selecionadas seis amostras de *sinter feeds* de diferentes origens, o *sinter feed 1* e o *sinter feed 4* brasileiros e quatro amostras australianas.

Após a realização da caracterização química desses insumos (Tópico 4.1), foram preparadas, por quarteamento, amostras de 300g, in-natura e britadas na fração menor do que 3,36mm, para cada um deles. Em seguida foram preparados 18 cadinhos, com 18mm de diâmetro e 15mm de altura, para cada uma das amostras (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Cadinhos utilizados no teste de volatilização.

Os testes de volatilização foram realizados em forno irradiante da marca ULVAC-RIKO, modelo QH-E44VHT, representado na Figura 4.3. Utilizou-se três cadinhos de

amostra por ensaio, dispostos de acordo com o arranjo da Figura 4.4, e o perfil de temperatura adotado seguiu padrão semelhante ao da sinterização, de acordo com a Figura 4.5. As massas de cada cadinho foram contabilizadas antes e após o teste.



Figura 4.3 – Forno irradiante.

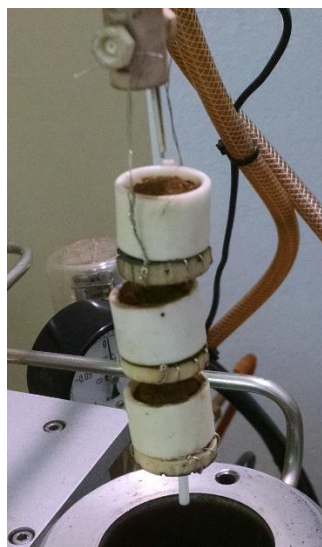
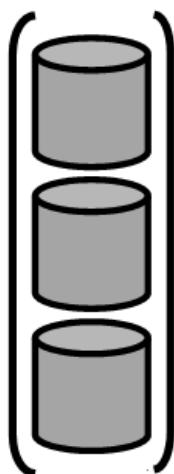


Figura 4.4 - Arranjo dos cadinhos no ensaio de volatilização.

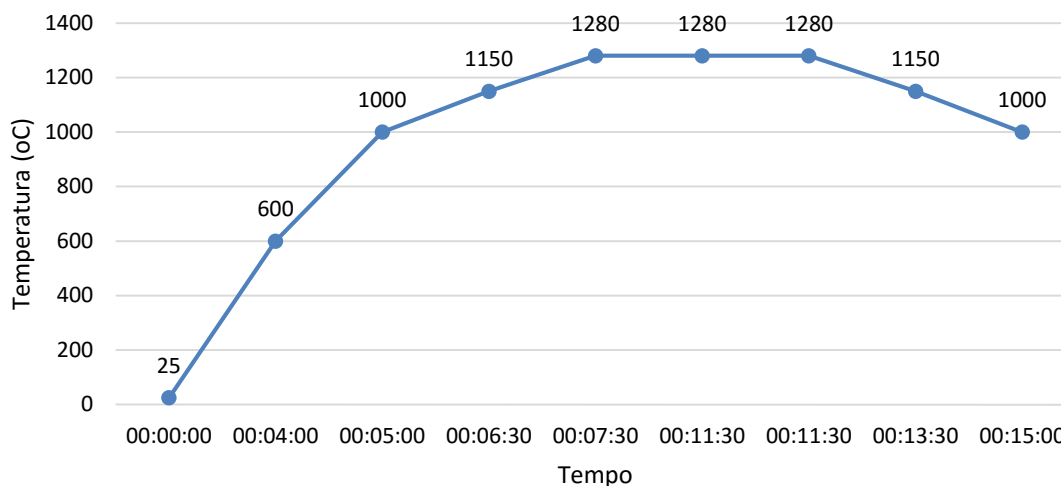


Figura 4.5 - Curva de aquecimento do teste de volatilização.

Repetiu-se o ensaio até que se atingisse a massa (pós-teste) de 100g para cada uma das amostras. Tal valor de massa é necessário para a execução de análise química posterior. A massa média foi de 18g por ensaio, tornando-se necessário 6 testes por amostra, o que totalizou 36 ensaios.

Após os testes de volatilização as amostras seguiram para uma nova etapa de caracterização química (Tópico 4.1). Os resultados obtidos foram então confrontados com os da caracterização química realizada antes do ensaio.

Como no forno irradiante o único mecanismo de emissão possível é a volatilização, a mesma explica qualquer diferença encontrada na massa de algum elemento traço. Uma vez que são estudados elementos de concentração muito baixa, qualquer heterogeneidade da amostra pode acentuar as diferenças de concentração encontradas entre as amostras antes e após o teste, desta forma este estudo passa a apresentar resultados qualitativos, capazes de apontar tendências de emissão ou retenção do elemento. Ao confrontar estes resultados com os obtidos no balanço de massa, tornou-se possível propor os mecanismos de emissão de cada um dos elementos-traço (volatilização ou arraste). Por serem realizados testes em diferentes *sinter feeds*, os resultados também permitiram obter dados sobre o potencial de liberação dos elementos-traço para as diferentes origens minerais.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização química serão apresentados de maneira agrupada e detalhado elemento a elemento discutindo-se as classes de insumos e as amostras de maior relevância para cada elemento. O resultado completo da caracterização encontra-se no ANEXO I. As partições obtidas no balanço de massa, por sua vez, são detalhadas no ANEXO II e, assim como os demais resultados, são discutidas elemento a elemento ao longo deste capítulo.

### 5.1 Elementos-traço totais

#### 5.1.1 Caracterização química

Inicialmente fez-se o agrupamento dos elementos-traço, com exceção do manganês que, por possuir uma escala de concentração significativamente maior do que os demais elementos, deslocaria a tendência encontrada. Neste estudo percebe-se um grande destaque para a concentração nos resíduos siderúrgicos com 1.682ppm (Figura 5.1). Esse resultado pode ser justificado principalmente, pelas altas concentrações de cloro e zinco. Os concentrados e os pellet feeds também apresentaram concentrações significativas, seguidos pelos combustíveis, finos de minério granulado e sinter, finos de retorno e sinter feed.

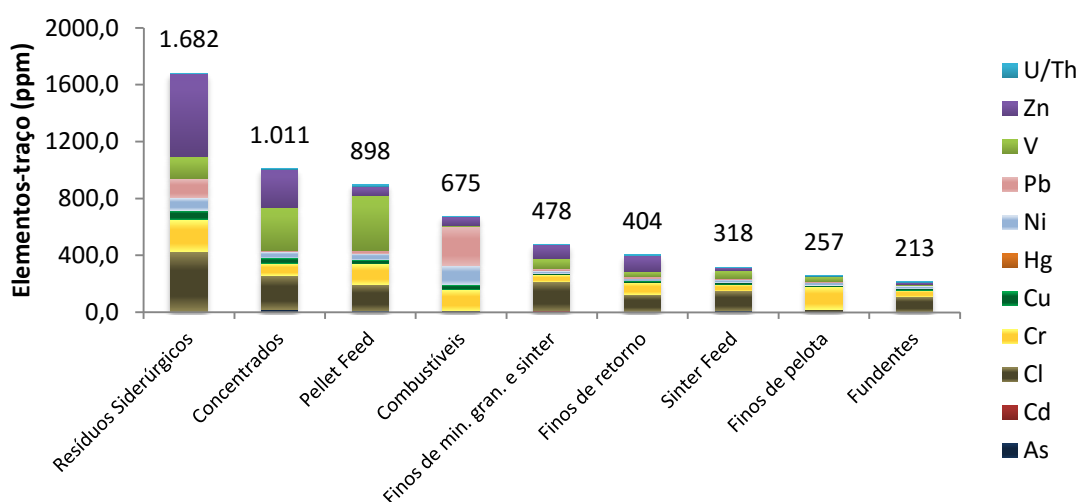


Figura 5.1 - Concentração média de elementos-traço nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

Dentre os resíduos siderúrgicos, o pó da coqueria aparece com a maior concentração de elementos-traço, principalmente devido à alta concentração de cloro, seguido da lama de aciaria e do pó de balão, devido a altas concentrações de zinco Figura 5.2. Os resíduos, cada um com sua particularidade, apresentaram elevadas concentrações de elementos-traço, à exceção da escória da dessulfuração KR e do calcário fino calcítico.

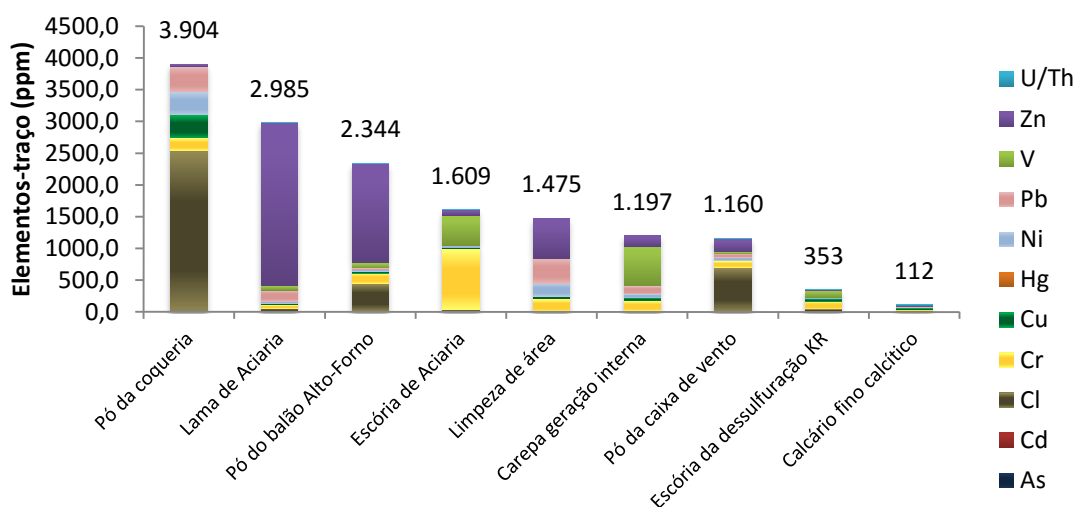


Figura 5.2 - Concentração de elementos-traço nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.

### Concentrados

Analisando-se a concentração de elementos-traço nos concentrados chineses (Figura 5.3), destacou-se a amostra 4 com 2.594ppm devido ao alto teor de zinco. Outra amostra de destaque é a amostra 1 com 1.808ppm, sendo 1.500ppm de vanádio.

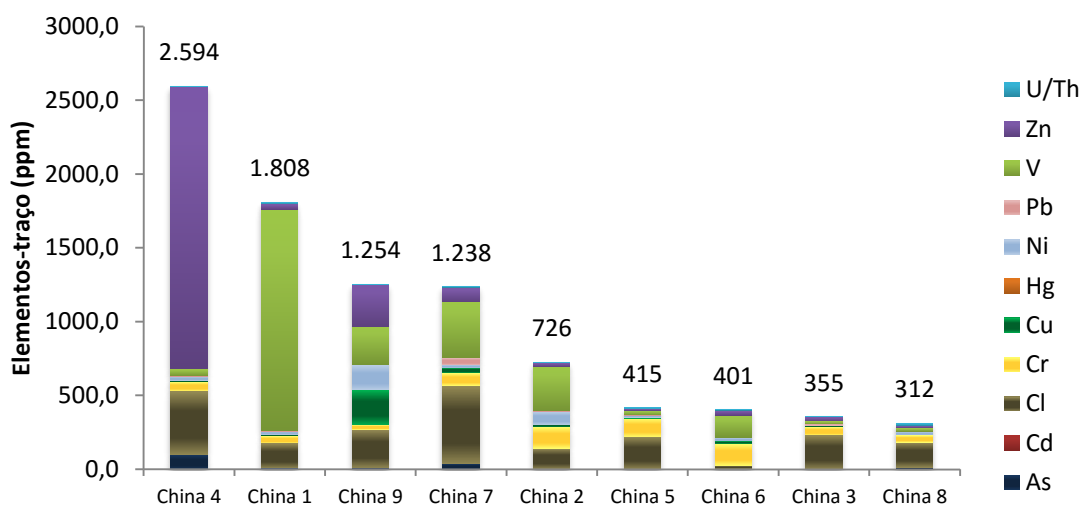


Figura 5.3 - Concentração de elementos-traço nos diferentes concentrados chineses.

#### Pellet feed

Analisando-se a Figura 5.4, nota-se que os pellet feeds chineses apresentam uma concentração de elementos-traço significativamente maior do que os demais. A primeira amostra não chinesa aparece em décimo sexto lugar, o pellet feed brasileiro 1 com uma concentração quase treze vezes menor do que a do pellet feed chinês 13, 331ppm frente 4.225ppm. A concentração média de elementos-traço nos pellet feeds chineses foi de 1.113ppm, enquanto nas amostras brasileiras a média foi 293ppm.

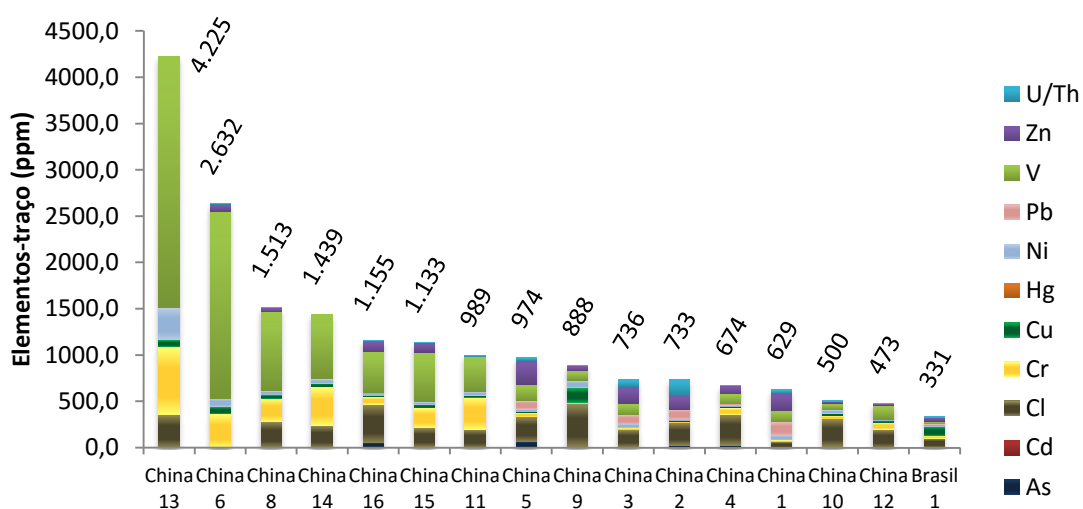


Figura 5.4 - Concentração de elementos-traço nos diferentes pellet feeds.

### Combustíveis

Ao contrário dos produtos ferrosos, onde as amostras chinesas apresentaram os maiores teores de elementos-traço, os combustíveis de uma siderúrgica brasileira apresentaram concentrações significativamente maiores do que aqueles de origem chinesa. Tal fato pode ser observado na Figura 5.5.

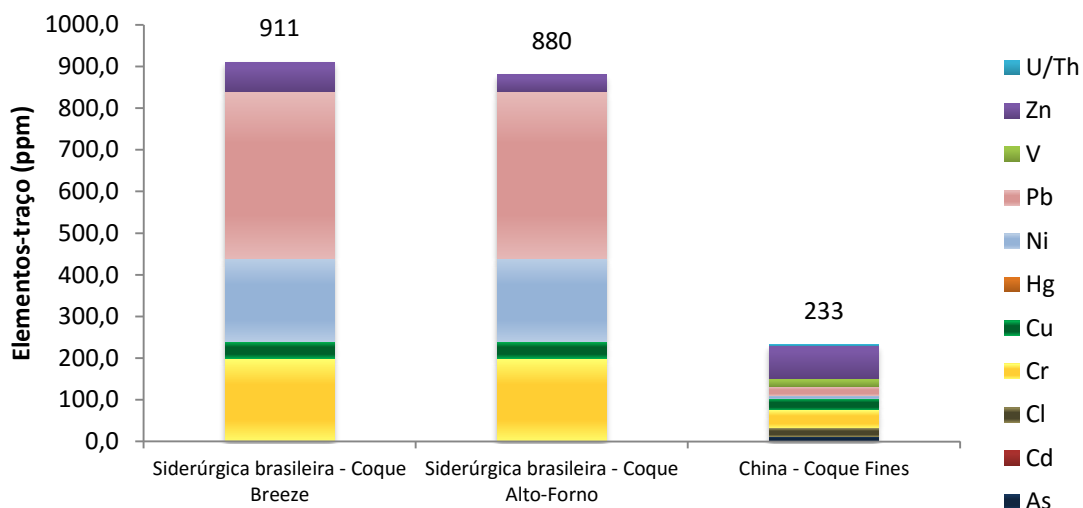


Figura 5.5 - Concentração de elementos-traço nos combustíveis de diferentes origens.

### Sinter feed

Foram estudadas dezesseis amostras de sinter feed brasileiro, treze amostras australianas, duas chinesas, duas indianas e duas sul africanas. Observando-se a Figura 5.6, nota-se que a concentração média de elementos-traço nos sinter feeds chineses, 964ppm, é significativamente maior do que nos demais, muito em função da concentração de vanádio. Por sua vez, os sinter feeds brasileiros e sul africanos se destacaram devido à baixa concentração média de elementos-traço, 213ppm e 186ppm respectivamente.



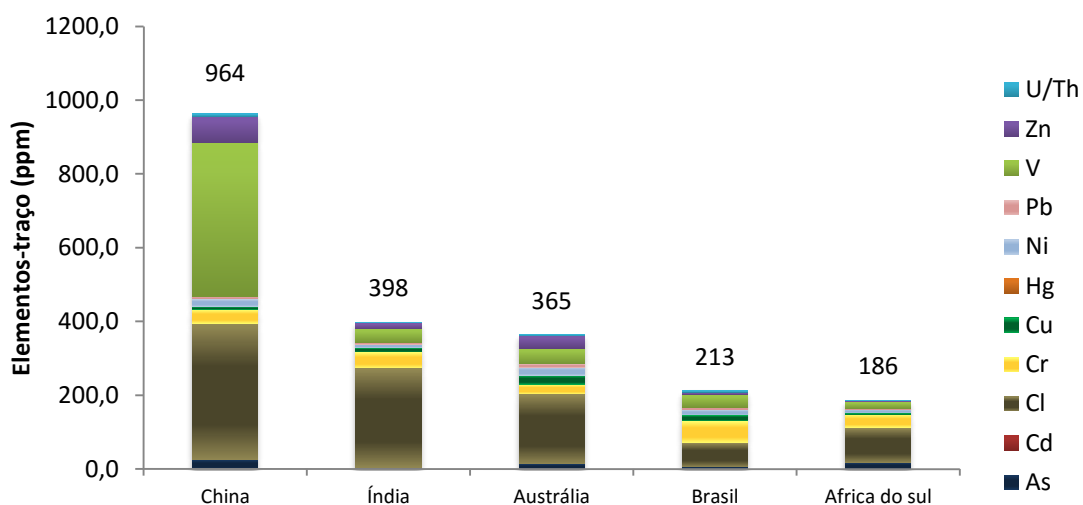


Figura 5.6 – Concentração média de elementos-traço nos sinter feeds por região.

Analisando-se a concentração de elementos-traço nos diversos sinter feeds, Figura 5.7, algumas amostras se destacam em função de determinados elementos. Duas amostras superaram os 1.000ppm: o sinter feed chinês 1 com 1.587ppm e o sinter feed australiano 7 com 1.021ppm. Nota-se também, que o cloro se destaca entre os elementos-traço presentes no sinter feed.

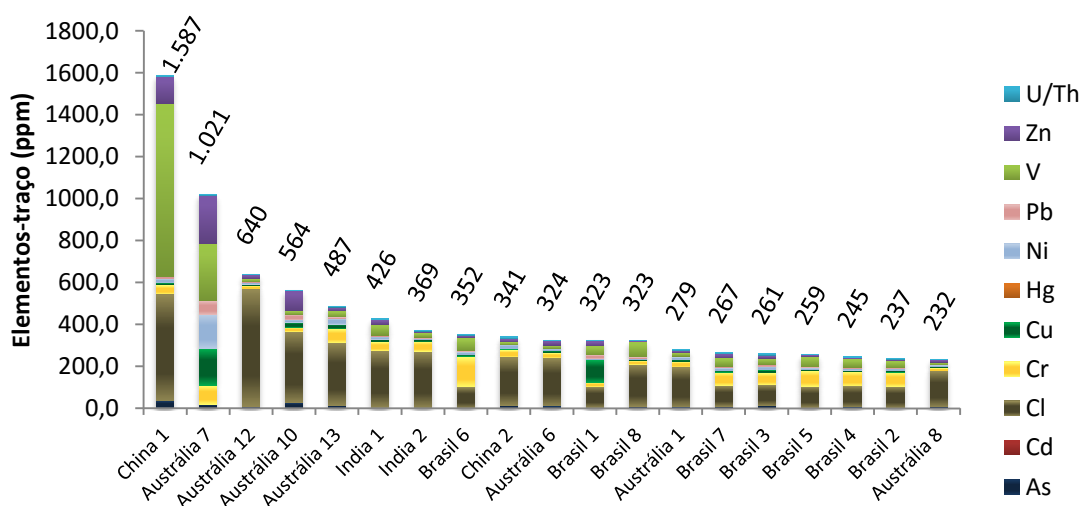


Figura 5.7 - Concentração de elementos-traço nos diferentes sinter feeds.

## 5.2 Arsênio

### 5.2.1 Caracterização química

A concentração de arsênio nas diferentes classes de insumos é apresentada na Figura 5.8. Observa-se pelo resultado que as concentrações de arsênio mais elevadas se encontram nos produtos ferrosos, destacando-se os concentrados com 19,9ppm e o sinter feed com 10,3ppm.

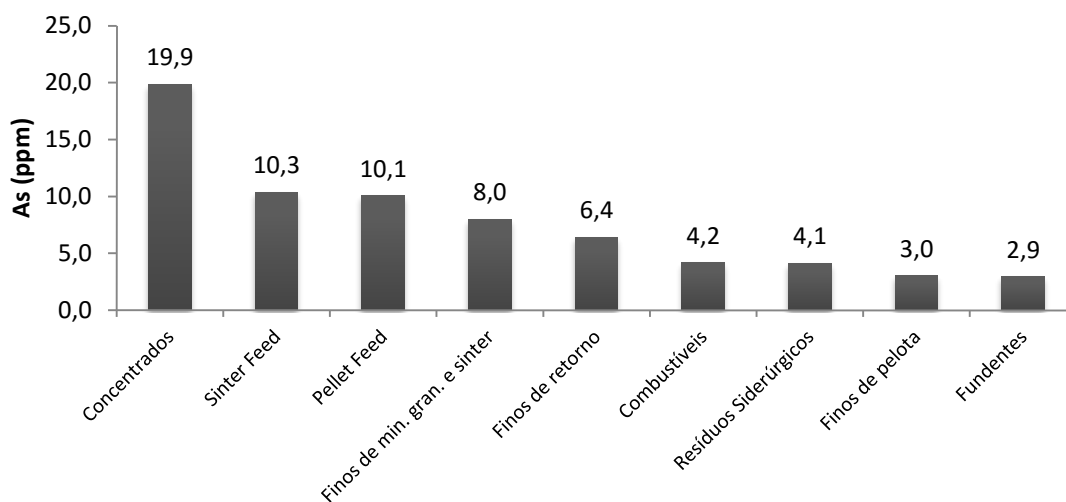


Figura 5.8 - Concentração média de arsênio nas diferentes classes de insumos.

#### Concentrados

Estudando a concentração do arsênio nos concentrados chineses nota-se uma variação muito grande entre os valores de 0,6ppm a 101,0ppm. Observando-se a Figura 5.9 percebe-se que além do concentrado chinês 4 com 101,0ppm destaca-se também o concentrado chinês 7 com 37,7ppm.

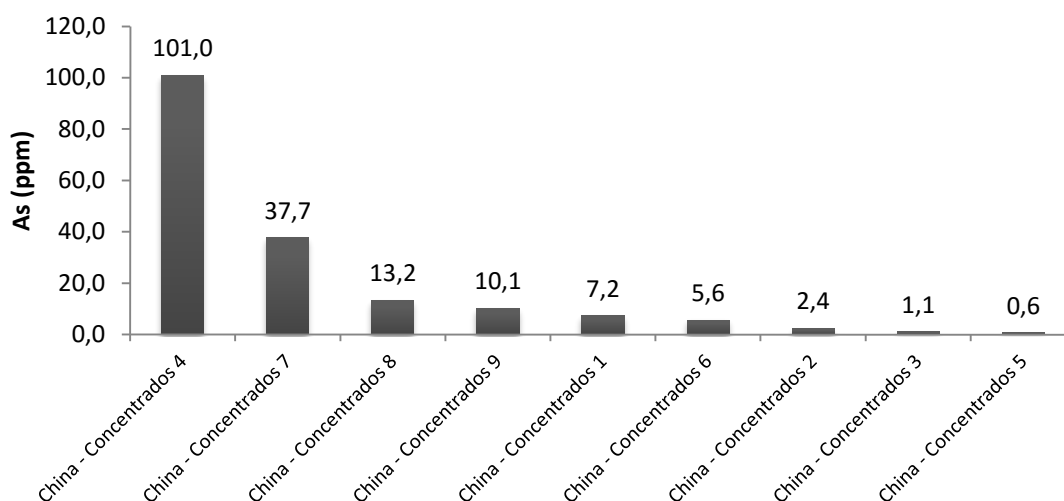


Figura 5.9 - Concentração de arsênio nos concentrados

### Sinter feed

O sinter feed, quando agrupado por região de origem, apresentou maior concentração média de arsênio nas amostras chinesas, 25,0ppm, seguidas pelas sul africanas, 17,7ppm, e as australianas, 14,1ppm, como pode ser visto na Figura 5.10. No caso dos sinter feeds sul africanos, chineses e indianos, foram testados apenas duas amostras de cada, o que resultou em um elevado desvio padrão para os dados chineses, 15,0. Para os sinter feeds brasileiros e australianos foram estudadas 16 e 13 amostras respectivamente.

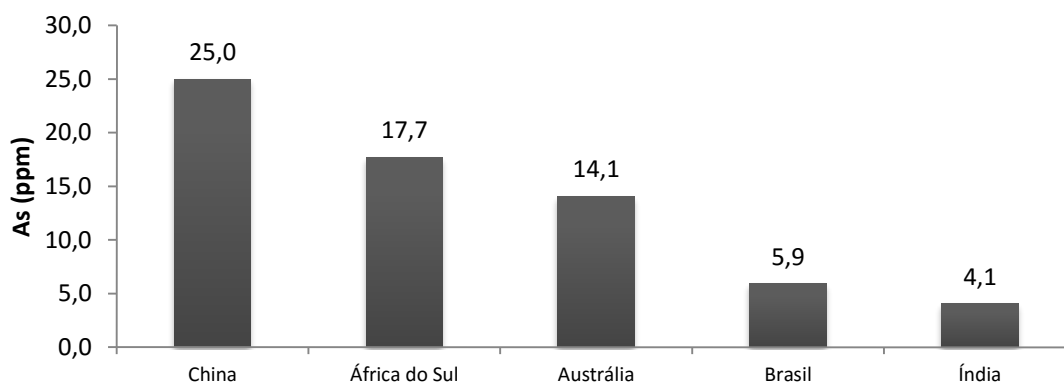


Figura 5.10 - Concentração média de arsênio nos sinter feeds agrupados por origem.

A Figura 5.11 apresenta as amostras de sinter feed caracterizadas com maior concentração de arsênio. Observa-se uma distribuição relativamente homogênea, com o sinter feed chinês 1 assumindo o maior valor 35,6ppm. Por outro lado, nota-se que das 13 amostras de sinter feed australiano estudadas, 10 encontram-se entre as 19 amostras com maior concentração de arsênio, enquanto as duas amostras chinesas e as duas sul-africanas também se encontram nesta lista. No caso do sinter feed brasileiro foram estudadas 16 amostras e apenas 5 encontram-se nesta lista, destacando-se o sinter feed 12 com 19,0ppm.

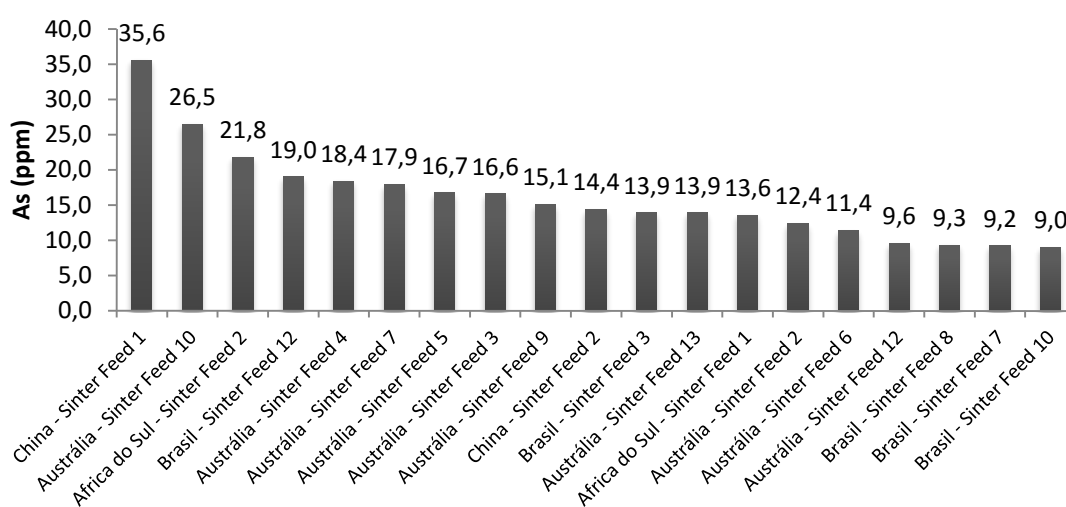


Figura 5.11 - Concentração de arsênio nos diferentes sinter feeds.

### Pellet feed

Dentre os pellet feeds foram estudadas dezessete amostras chinesas, cinco brasileiras e uma canadense. Observando-se a Figura 5.12, nota-se a predominância do pellet feed chinês como concentrador de arsênio. As oito amostras com maior concentração de arsênio são de origem chinesa, com amostras brasileiras na nona e décima colocação. Enquanto os pellet feeds chineses 5 e 16 apresentam concentrações de 65,1ppm e 50,8ppm, a maior amostra não chinesa possui concentração mais de dez vezes menor, 4,8ppm para o pellet feed 4 brasileiro. As concentrações médias de arsênio nos pellet feeds foi de 12,62ppm e 2,72ppm para as amostras chinesas e brasileiras respectivamente.

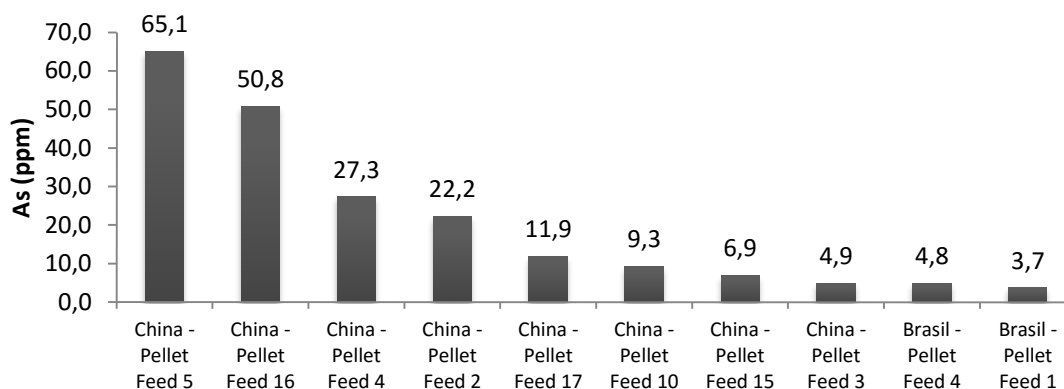


Figura 5.12 - Concentração de arsênio nos diferentes pellet feeds.

### 5.2.2 Balanço de massa

A Figura 5.13 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de arsênio no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo sinter feed 10. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 60% do aporte total de arsênio na sinterização.

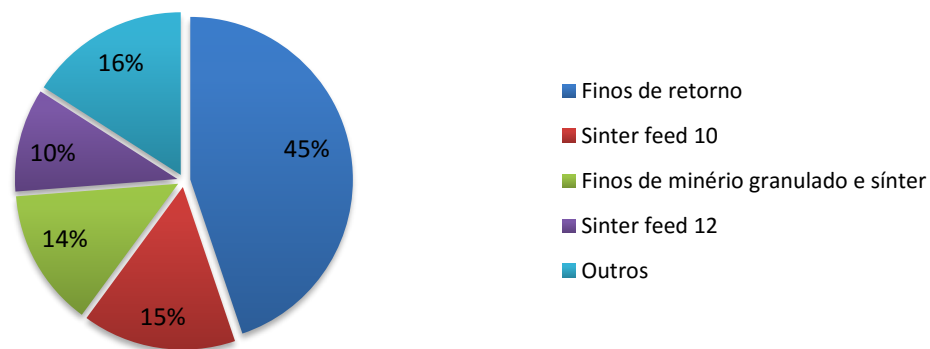


Figura 5.13 - Principais aportadores de arsênio na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do arsênio evidenciou-se um erro de medida no teste. A massa de saída do arsênio, através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento foi 2,2g/t de sinter maior do que a massa de entrada.

### 5.2.3 Ensaio de volatilização

Segundo Hammond (2009) o arsênio, na sua forma pura sublima a 616°C e seus principais compostos encontrados na natureza apresentam ponto de ebulição inferior a 800°C, desta forma é de se esperar que o mesmo se volatilize durante a sinterização. Como pode ser observado na Figura 5.14, todas as amostras estudadas apresentaram redução da concentração de arsênio após a queima, entre 19% e 45%, com média de 28%, o que só pode ocorrer pela volatilização deste elemento. Desta forma, nas amostras estudadas o arsênio apresenta tendência a se concentrar nas emissões atmosféricas.

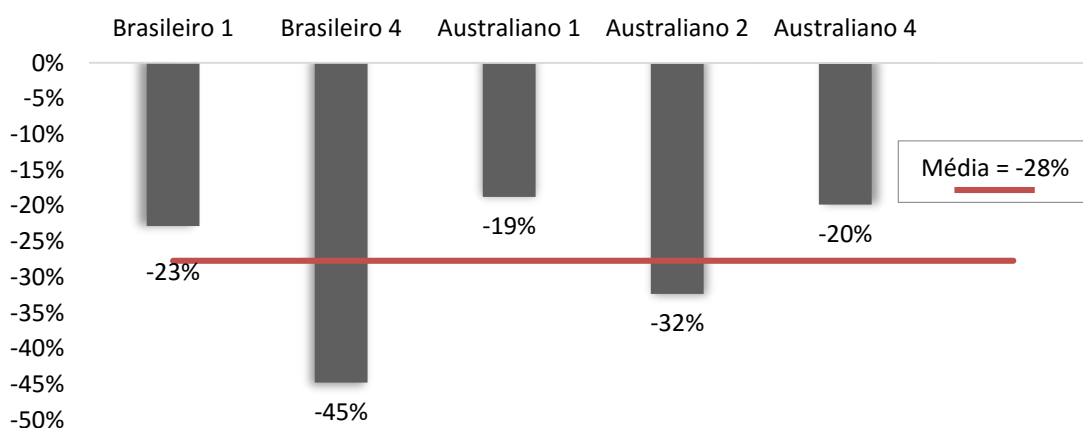


Figura 5.14 - Variação da concentração de arsênio após o ensaio de volatilização.

## 5.3 Cádmi

### 5.3.1 Caracterização química

A Figura 5.15 apresenta a concentração de cádmio nas diferentes classes de insumos. Fica evidente nos resultados apresentados a elevada concentração de cádmio nos resíduos siderúrgicos (1,76ppm), pelo menos 10 vezes maior que todas as demais classes.

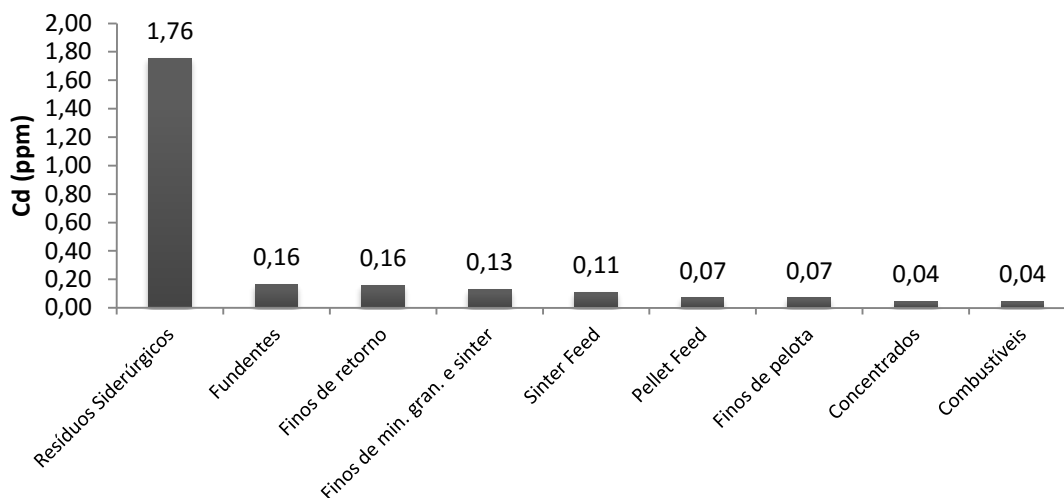


Figura 5.15 - Concentração média de cádmio nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

As concentrações de cádmio nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos utilizados na sinterização são apresentadas na Figura 5.16. Neste quesito, destaca-se a carepa de geração interna com 12,00ppm. Além da carepa, o pó do balão do alto-forno (1,58ppm), a lama de aciaria (1,44ppm) e o pó da caixa de vento (0,56ppm) também apresentam concentrações mais elevadas do que as concentrações médias de cada uma das demais classes de insumos.

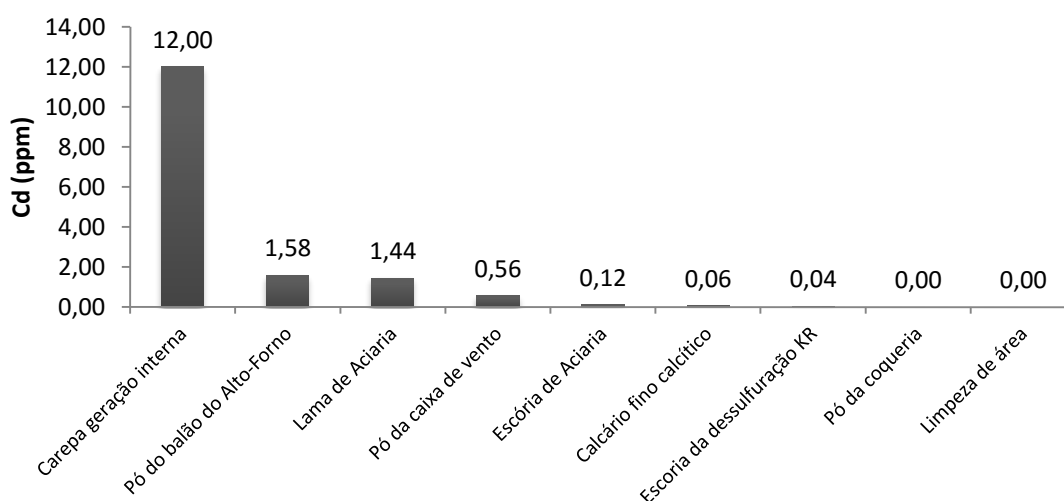


Figura 5.16 - Concentração de cádmio nos diferentes resíduos siderúrgicos.

### 5.3.2 Balanço de massa

A Figura 5.17 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de cádmio no sistema estudado. A carepa de geração interna aparece como o principal aportador deste elemento, seguido pelos finos de retorno. Juntos estes dois insumos foram responsáveis por 58% do aporte total de cádmio na sinterização.

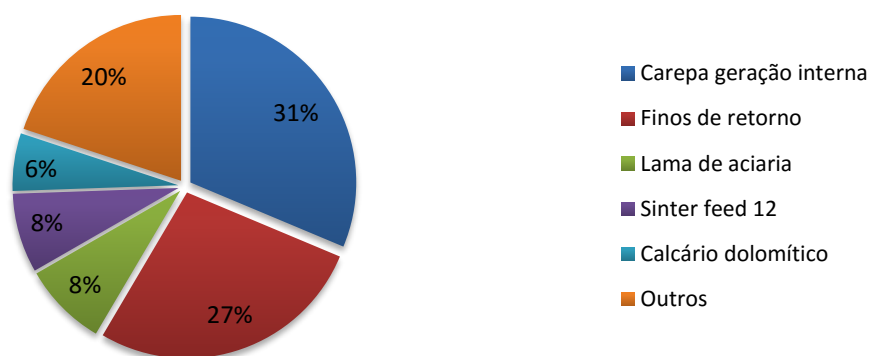


Figura 5.17 - Principais aportadores de cádmio na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do cádmio estimou-se a massa por tonelada de sínter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.18 nota-se que a proporção de saída do cádmio através do sínter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento somam 65%, restando ainda 35% para as emissões atmosféricas.

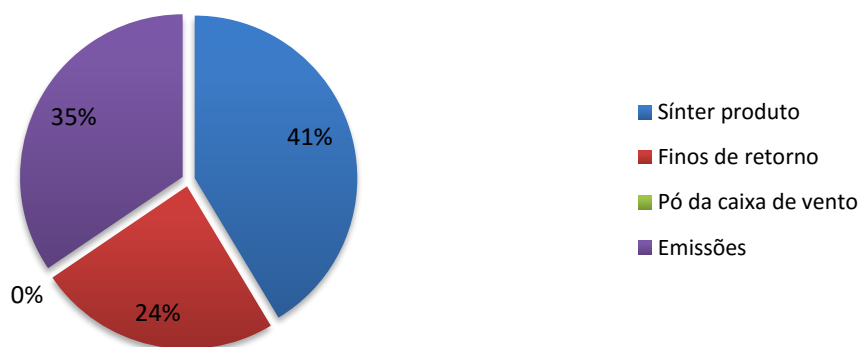


Figura 5.18 - Partição de cádmio no processo de sinterização piloto.



### 5.3.3 Ensaio de volatilização

O cádmio, quando em seu estado puro, apresenta temperatura de volatilização de 321°C, o que sugere a sua volatilização durante a sinterização. Por outro lado compostos de cádmio podem possuir temperaturas de volatilização superiores à temperatura de sinterização, é o caso, por exemplo, do CdS que volatiliza a 1480°C (Hammond, 2009).

A Figura 5.19 apresenta o resultado do teste de volatilização. Nota-se que, para os sinter feeds Brasileiro 1, Australiano 3 e Australiano 4, ocorreu uma redução da concentração de cádmio, o que somente pode ocorrer pela volatilização deste elemento. No entanto, para as amostras brasileira 4, e australianas 1 e 2 ocorreu aumento da concentração de cádmio. A perda de massa durante o teste de volatilização torna possível o aumento da concentração, mas em escalas significativamente menores do que o encontrado, como pode ser visto na Tabela 5.1. O aumento elevado pode ser explicado pelo fato de trabalharmos com concentrações de cádmio extremamente baixas, da ordem de centésimos de ppm, e alíquotas diferentes para a análise química pré e pós teste, ocasionando uma grande variação percentual para qualquer heterogeneidade da amostra. Além disto, as concentrações extremamente baixas reduzem a precisão da análise, uma vez que se trabalha com valores próximos da escala do teste

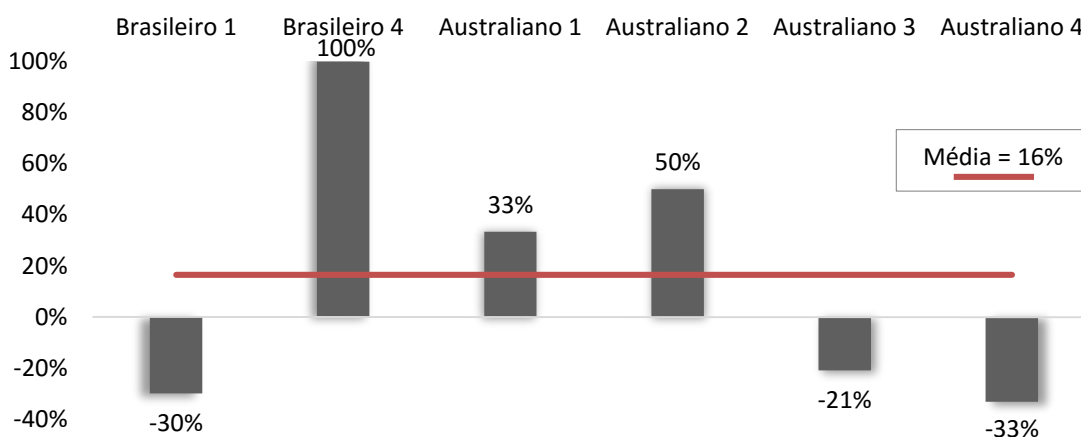


Figura 5.19 - Variação da concentração de cádmio após o ensaio de volatilização.

Tabela 5.1 - Perda de massa durante o teste de volatilização.

Amostra	massa(g)	Perda de massa
Brasileiro 1	Pré queima	118,86
	Pós-queima	115,32
Brasileiro 4	Pré queima	107,32
	Pós-queima	104,75
Australiano 1	Pré queima	131,52
	Pós-queima	123,29
Australiano 2	Pré queima	134,97
	Pós-queima	118,09
Australiano 3	Pré queima	129,85
	Pós-queima	117,40
Australiano 4	Pré queima	133,97
	Pós-queima	119,03

## 5.4 Cloro

### 5.4.1 Caracterização química

No estudo de comparação da concentração de cloro entre as diferentes classes de insumos, os resíduos siderúrgicos se destacaram com 424,4ppm. Entre os demais insumos, os combustíveis (6,7ppm) e os finos de pelotas (20,0ppm) apresentam baixas concentrações comparados com os demais (Figura 5.20).

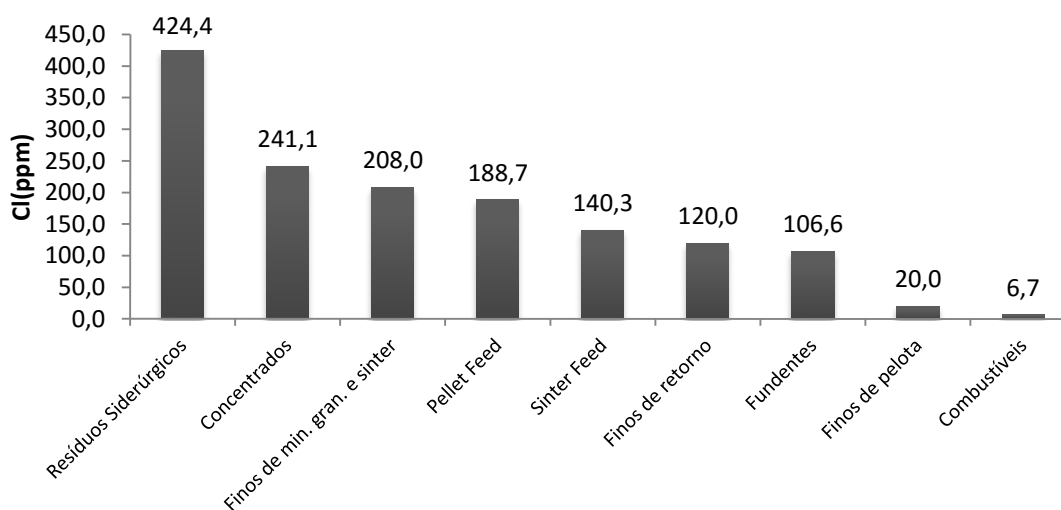


Figura 5.20 - Concentração média de cloro nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

Entre os resíduos siderúrgicos, o pó carbonoso de despoeiramento da coqueria se destaca no que se refere à concentração média de cloro, com 2.542ppm, o que pode ser observado na Figura 5.21. Ainda apresentam concentrações elevadas o pó da caixa de vento com 690ppm, e o pó do balão do alto-forno com 437ppm. Todos os demais resíduos siderúrgicos utilizados na sinterização apresentam concentração de cloro menor do que 50ppm.

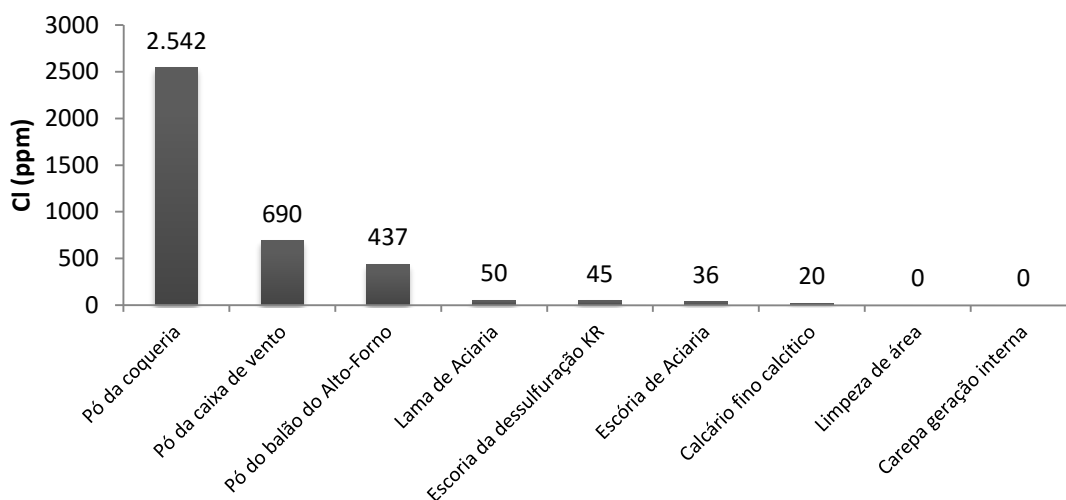


Figura 5.21 - Concentração média de cloro nos diferentes resíduos siderúrgicos usados na sinterização.

### Concentrados

Analisando os dados das concentrações de cloro nos concentrados, Figura 5.22, observa-se que o patamar de concentrações é bem mais elevado que o dos elementos anteriores, chegando ao valor de 530ppm para o concentrado chinês 7. Também se destacou o concentrado chinês 4, com 430ppm.

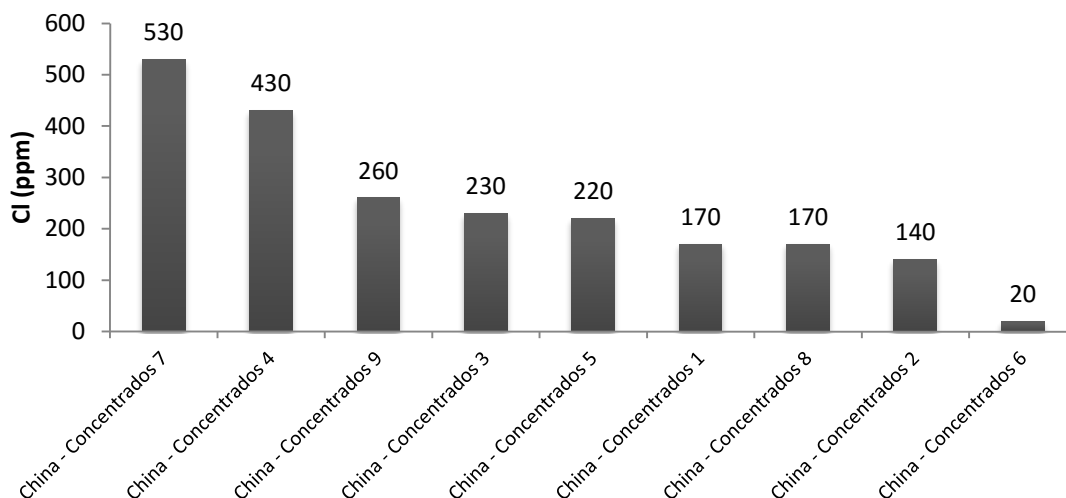


Figura 5.22 - Concentração de cloro nos diferentes concentrados.

### Pellet feed

Dentre os pellet feeds foram estudadas dezessete amostras chinesas, cinco brasileiras e uma canadense. Observando-se a Figura 5.23, nota-se a predominância do pellet feed chinês como concentrador de cloro. As treze amostras com maior concentração de cloro são de origem chinesa, com uma amostra brasileira aparecendo na décima quarta colocação. Enquanto os pellet feeds chineses 9 e 16 apresentam concentrações de 470ppm e 420ppm, a maior amostra não chinesa possui concentração quase cinco vezes menor, 100ppm para o pellet feed Brasileiro 1. A concentração média de cloro nos pellet feeds chineses foi de 225ppm, nas amostras brasileiras, por sua vez, a concentração média foi de 84ppm.

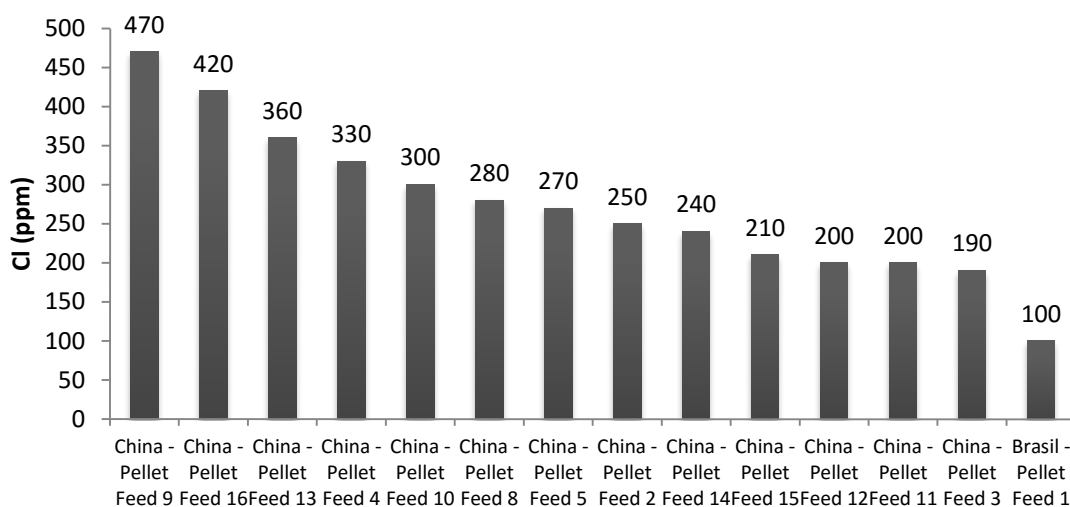


Figura 5.23 - Concentração de cloro nos diferentes pellet feeds.

#### Sinter feed

Estudando-se a concentração média de cloro nos sinter feeds agrupados por região, obteve-se a Figura 5.24. As amostras brasileiras se destacaram devido à baixa concentração, média de 66ppm frente aos 370ppm das amostras chinesas, 270ppm das indianas e 190 das australianas.

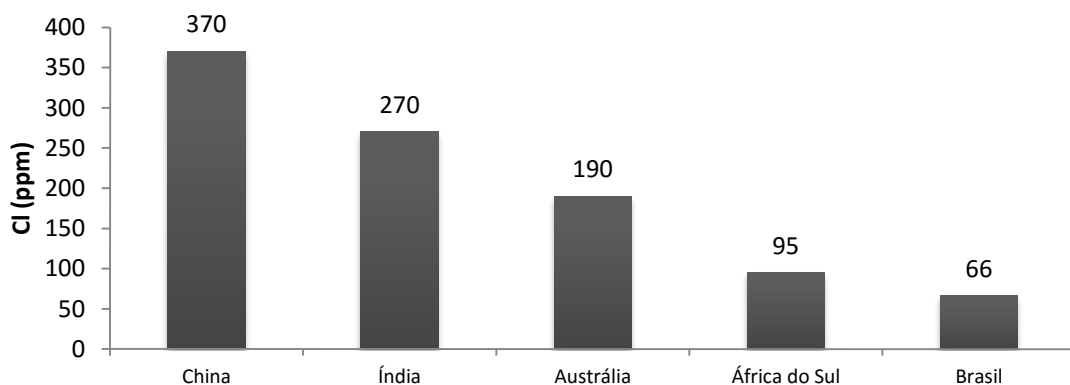


Figura 5.24 - Concentração média de cloro nos sinter feeds agrupados por origem.

A Figura 5.25 apresenta, individualmente, as amostras de sinter feed com maiores concentrações de cloro. Percebe-se que as 2 amostras chinesas (segunda e sétima) e as 2 amostras indianas (quinta e sexta) estudadas encontram-se entre as 7 maiores concentrações de cloro. Destaca-se também o sinter feed australiano, que das 13

amostras estudadas 10 encontram-se entre os 18 sinter feeds com maior concentração de cloro.

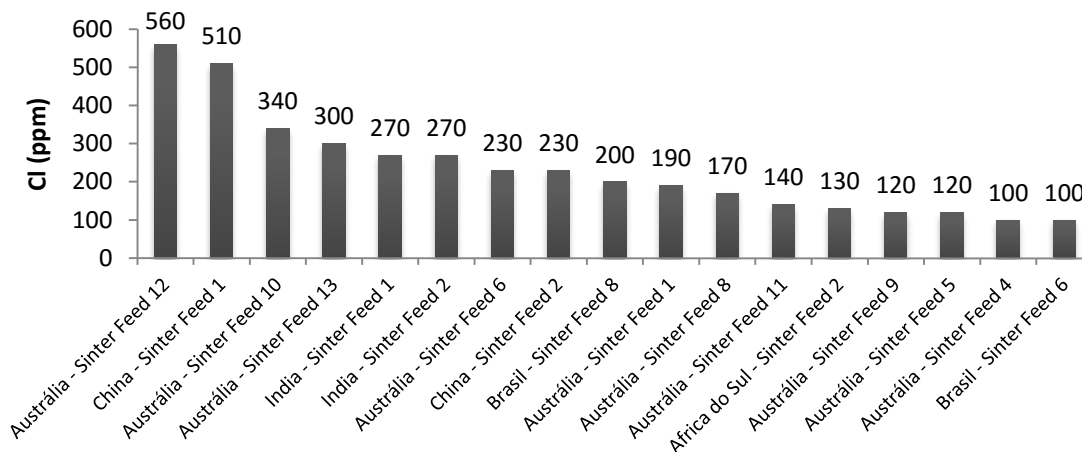


Figura 5.25 - Concentração de cloro nos diferentes sinter feeds.

#### 5.4.2 Balanço de massa

A Figura 5.26 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de cloro no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelos finos de minério granulado e sinter. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 82% do aporte total de cloro na sinterização.

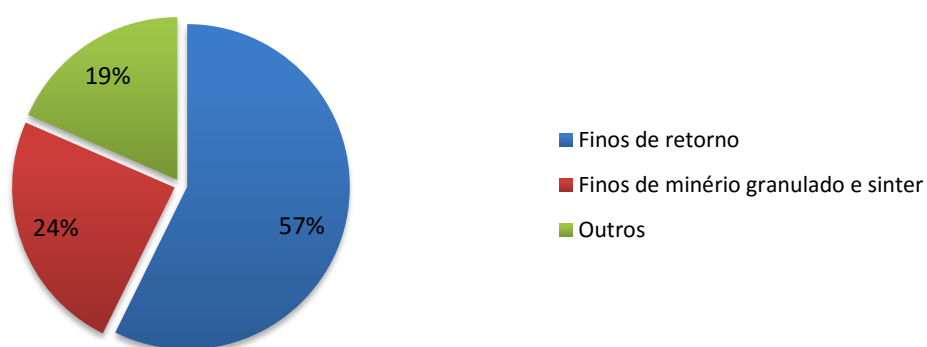


Figura 5.26 - Principais aportadores de cloro na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do cloro evidenciou-se um erro de medida no teste inicial. A massa de saída do cloro, através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento foi 1,41g/t de sinter maior do que a massa de entrada.

### 5.4.3 Ensaio de volatilização

Observando-se a Figura 5.27 nota-se que as amostras estudadas apresentaram uma redução média da concentração de cloro de 50%, o que só pode ocorrer pela volatilização deste elemento. Desta forma, nas amostras estudadas o cloro apresenta tendência a se concentrar nas emissões atmosféricas.

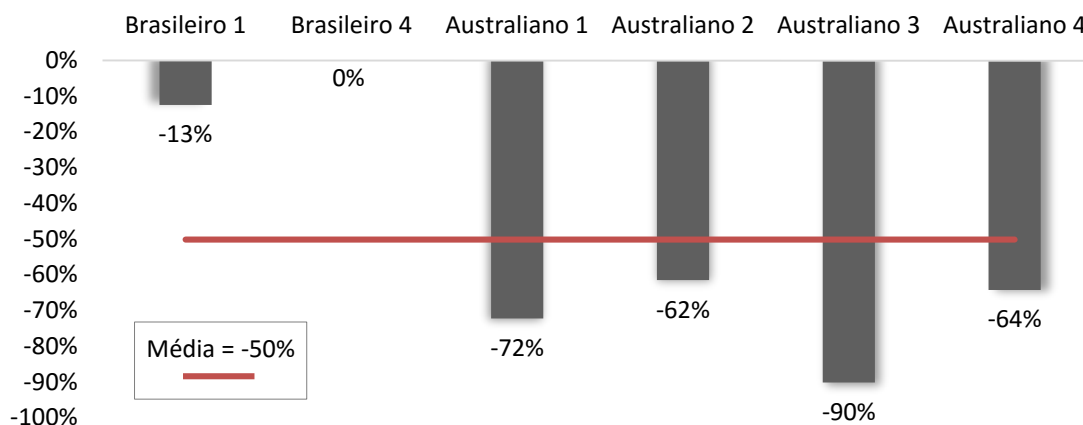
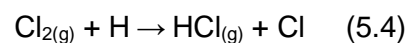
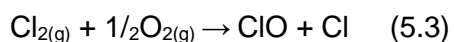
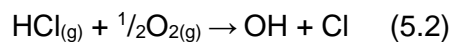
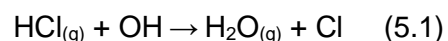


Figura 5.27 - Variação da concentração de cloro após o ensaio de volatilização.

De fato, os cloretos apresentam importante papel na formação das dioxinas, sendo que nas formas de HCl, cloreto ativado e Cl<sub>2</sub> são agentes na cloração das estruturas dos anéis aromáticos e na volatilização de metais catalíticos. A atuação dos cloretos nestes casos, ocorre na zona de queima da sinterização e está descrita nas reações:



## 5.5 Cobre

### 5.5.1 Caracterização química

Os resultados da concentração de cobre em cada uma das diferentes classes de insumos são apresentados na Figura 5.28. Neste estudo destacou-se os resíduos siderúrgicos com 67,7ppm, quase o dobro do segundo insumo com maior teor de cobre, que foram os concentrados com 37,0ppm.

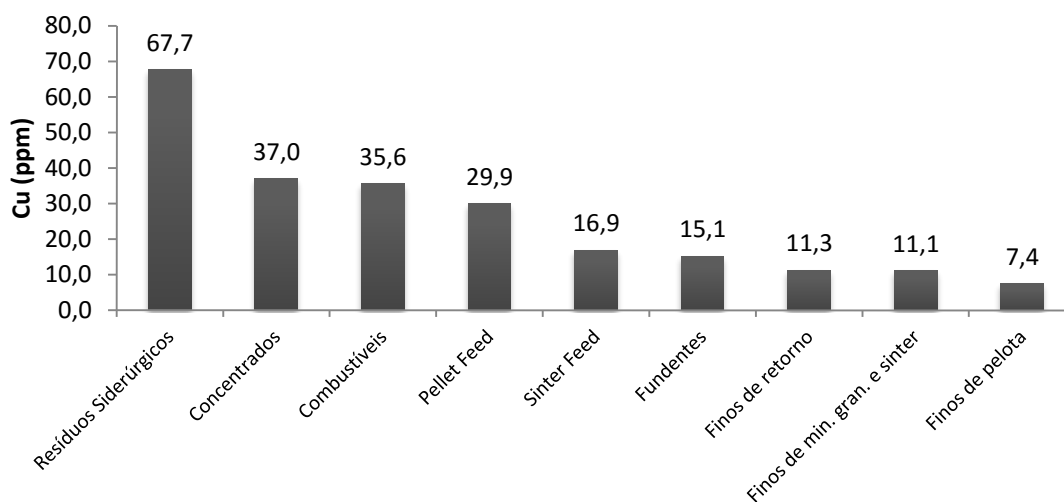


Figura 5.28 - Concentração média de cobre nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

Estudando a concentração do cobre nos resíduos siderúrgicos utilizados como insumos do processo de sinterização, observou-se a grande relevância do pó carbonoso de despoejamento da coqueria para o alto índice de concentração de cobre nos resíduos, como pode ser observado na Figura 5.29. A concentração média encontrada para este resíduo foi de 360,9ppm, enquanto os demais resíduos apresentam concentração bastante inferior, variando entre 12,7ppm e 49,0ppm.



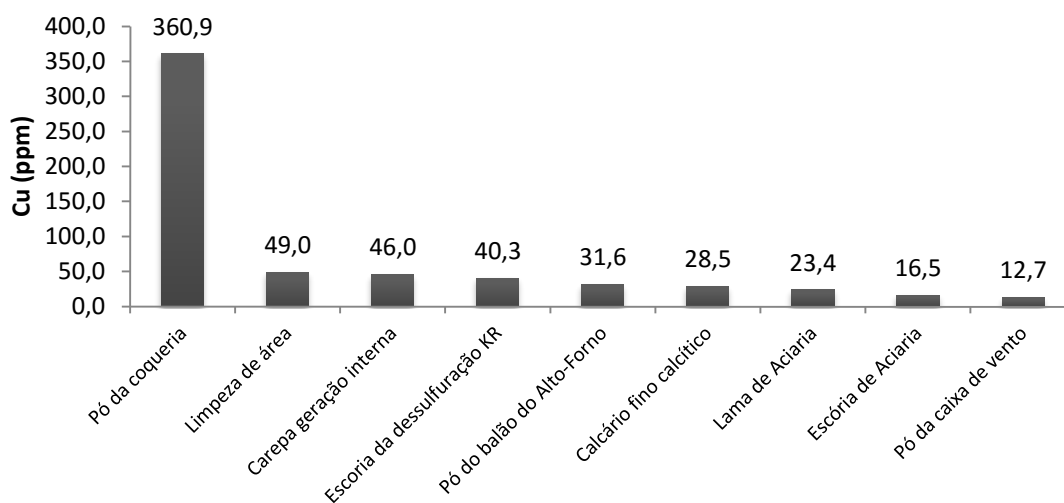


Figura 5.29 - Concentração de cobre nos diferentes resíduos siderúrgicos usados na sinterização.

### Concentrados

Estudando-se através da Figura 5.30 a concentração de cobre nas amostras de concentrados, nota-se claramente a relevância da amostra 9 de concentrado chinês, que apresentou teor de cobre de 235ppm. Esse valor é quase sete vezes maior do que o da amostra 7, que é a segunda maior concentração.

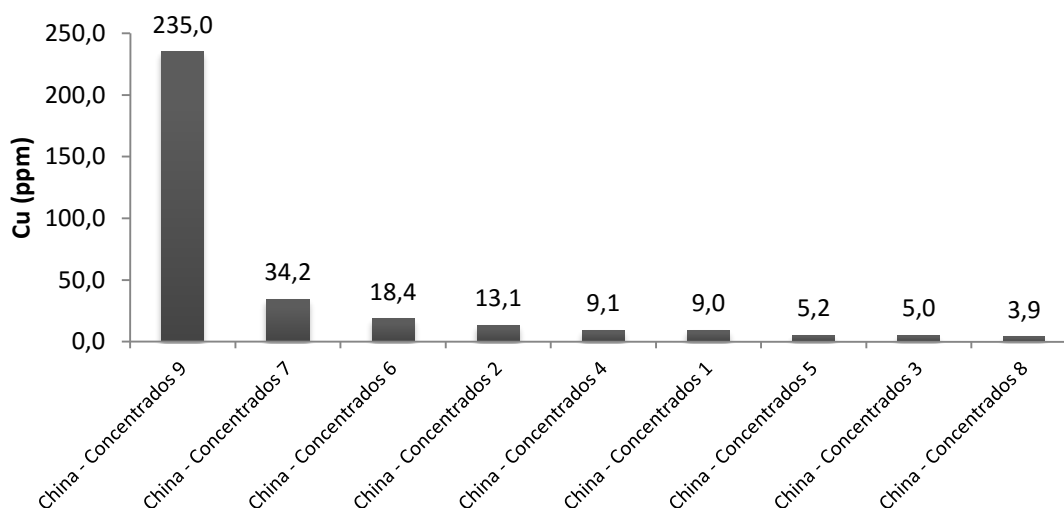


Figura 5.30 - Concentração de cobre nos diferentes concentrados.

### Combustíveis

No que se refere aos combustíveis, foram estudadas três amostras diferentes. Os finos de coque de origem chinesa apresentaram menor concentração de cobre (26,7ppm), enquanto os combustíveis obtidos juntamente a uma siderúrgica brasileira apresentaram valores 40ppm, seja no coque de alto-forno ou nos finos de coque. Estes resultados podem ser observados na Figura 5.31.

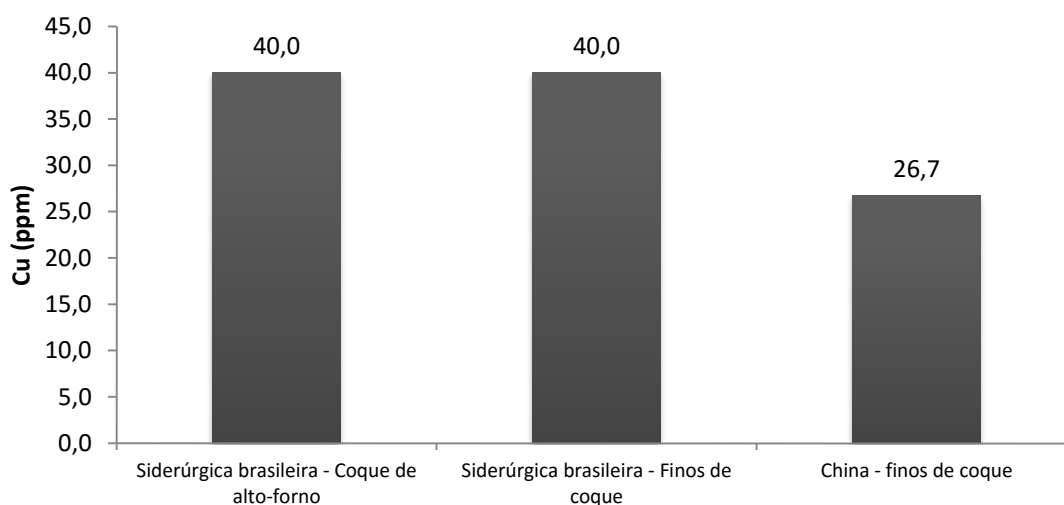


Figura 5.31 - Concentração de cobre em combustíveis de diferentes origens.

### Pellet feed

Estudando-se através da Figura 5.32 a concentração de cobre nos pellet feeds, nota-se que, das nove amostras com maior concentração de cobre, apenas duas não são chinesas. Destacou-se o pellet feed chinês 9, com 155,3ppm, e o pellet feed brasileiro 1 com 103,5ppm. A concentração média de cobre nas dezessete amostras chinesas e nas cinco brasileiras foi bastante semelhante, com 32,2ppm e 27,8ppm respectivamente.

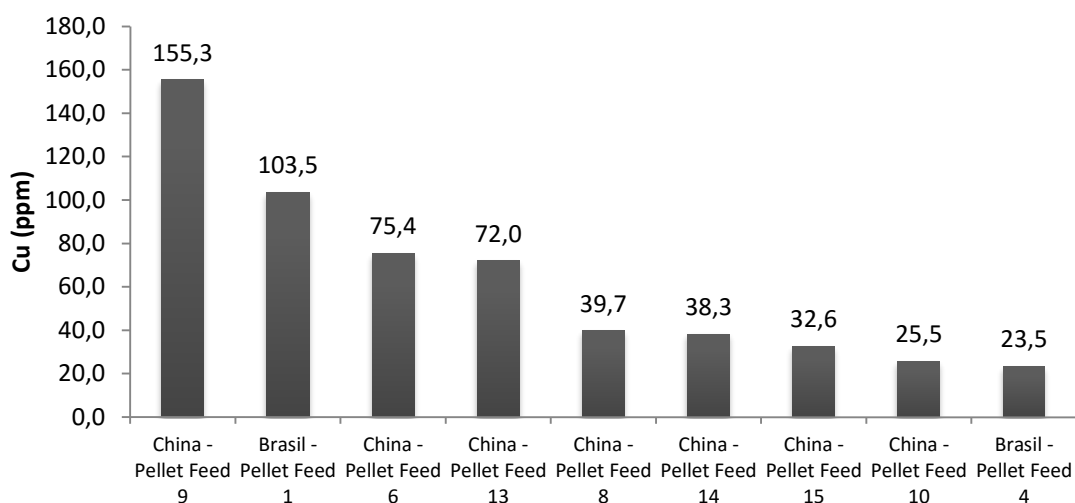


Figura 5.32 - Concentração de cobre nos diferentes pellet feeds.

### Sinter feed

O sinter feed, quando agrupado por região de origem, apresentou maior concentração média de cobre nas amostras australianas, 23,8ppm, seguidas pelas brasileiras, 15,6ppm, e as indianas, 11,4ppm, como pode ser visto na Figura 5.33. No caso dos sinter feeds sul africanos, chineses e indianos, foram testados apenas duas amostras de cada, já para os sinter feeds brasileiros e australianos foram estudadas 16 e 13 amostras respectivamente.

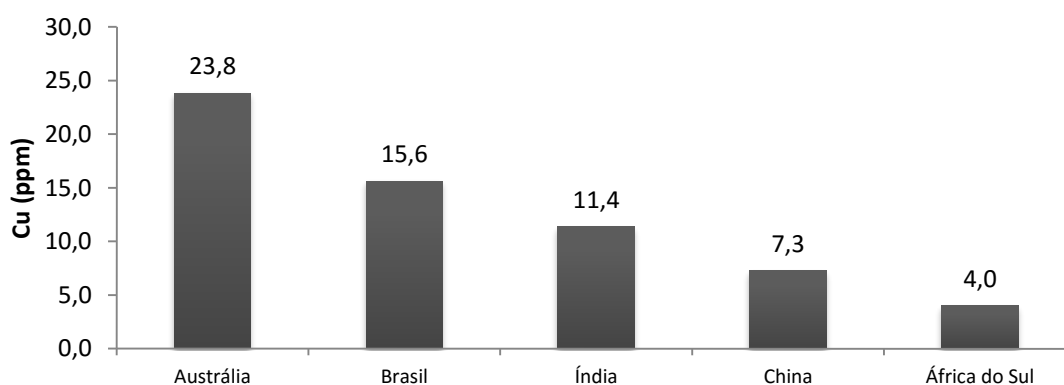


Figura 5.33 - Concentração média de cobre nos sinter feeds agrupados por origem.

Analisando-se por outro lado, nota-se que as concentrações médias, tanto no sinter feed australiano quanto no brasileiro, foram deslocadas em função de uma única amostra com concentração bastante elevada frente às demais, como pode ser observado na Figura 5.34. Este é o caso sinter feed 7 australiano e do sinter feed 1 da brasileiro, com 176,3ppm e 107,5ppm respectivamente. As demais amostras de sinter feed apresentaram uma concentração máxima de cobre quatro vezes menor, 27ppm.

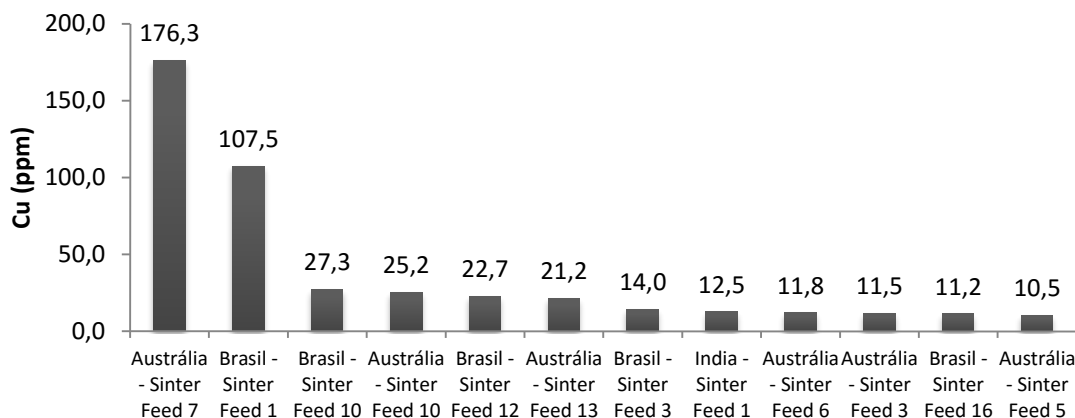


Figura 5.34 - Concentração de cobre nos diferentes sinter feeds.

### 5.5.2 Balanço de massa

A Figura 5.35 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de cobre no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo calcário dolomítico. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 47% do aporte total de cobre na sinterização.

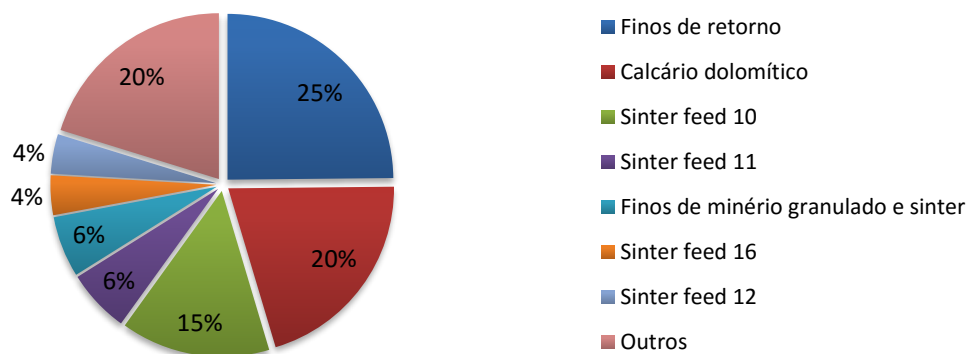


Figura 5.35 - Principais aportadores de cobre na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do cobre estimou-se a massa por tonelada de sínter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.36 nota-se que a proporção de saída do cobre através do sínter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento somam 75%, restando ainda 25% para as emissões atmosféricas.

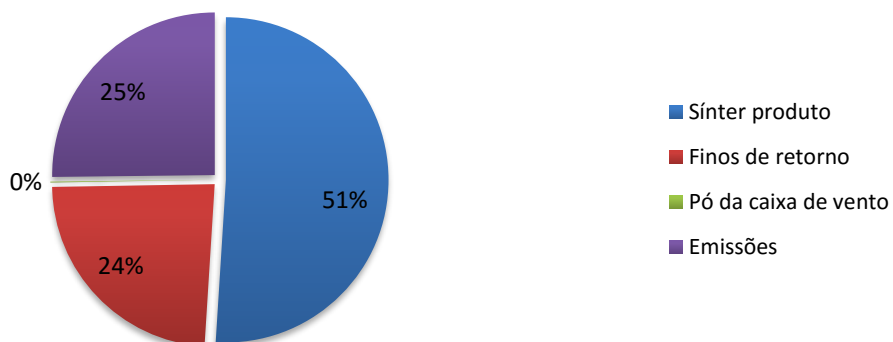


Figura 5.36 - Partição de cobre no processo de sinterização piloto.

### 5.5.3 Ensaio de volatilização

Segundo Hammond (2009), tanto o cobre em seu estado elementar quanto seus principais compostos apresentam temperatura de volatilização superior à temperatura de sinterização, o que sugere a permanência deste elemento na amostra.

No ensaio de volatilização observou-se um aumento médio de 21% na concentração de cobre nas amostras, de fato a única amostra que apresentou redução foi o sinter feed brasileiro 4 (Figura 5.37). Este aumento pode se originar parcialmente da perda de massa ocorrida durante o teste, mas como essa perda de massa variou entre 2,4% e 12,5%, não poderia explicar completamente os aumentos encontrados. Desta forma constatou-se que, em algum momento durante o teste ocorreu uma contaminação por este elemento.

Revisando-se cada etapa do ensaio observou-se que as alíquotas que foram caracterizadas antes da queima foram pulverizadas em uma panela de pulverização de tungstênio, enquanto as alíquotas caracterizadas após a queima foram pulverizadas em panela de aço-cromo. Como se tratam de panelas bastante antigas, aproximadamente 20 anos de uso, não foi possível se obter a especificação do aço utilizado, porém, sendo o cobre um elemento de liga comum neste tipo de aço, acredita-se que a contaminação ocorreu nesta etapa. Uma vez que as concentrações dos elementos estudados são muito baixas, qualquer massa da panela que tiver sido transferida para a amostra terá um impacto relevante nestas concentrações.

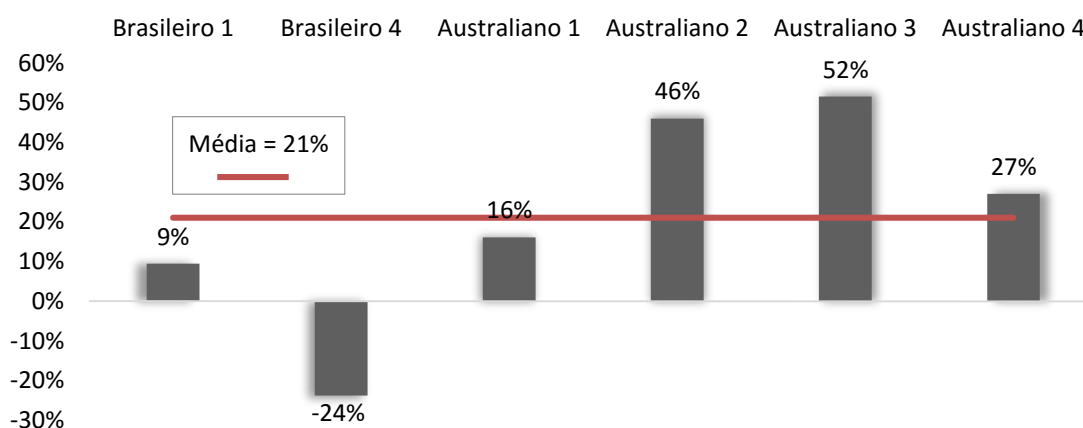
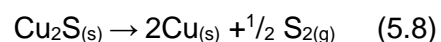
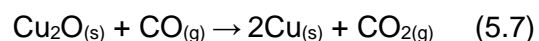
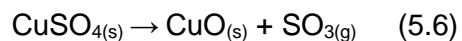
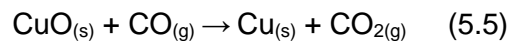


Figura 5.37 - Variação da concentração de cobre após o ensaio de volatilização.

Dependendo dos compostos de cobre presentes, algumas reações podem ocorrer durante o processo de sinterização, como:



A decomposição do  $\text{CuSO}_4$  em  $\text{CuO}$  e  $\text{SO}_3$  deve ocorrer durante o processo de sinterização uma vez que, de acordo com a literatura, esta reação ocorre à temperatura de  $650^\circ\text{C}$ .

## 5.6 Cromo

### 5.6.1 Caracterização química

Analisando-se a concentração de cromo nas diferentes classes de insumos, nota-se que o sinter feed (45,1ppm), juntamente com os fundentes (45,3ppm), apresentam uma concentração média baixa em comparação com os demais insumos. O destaque fica novamente para os resíduos siderúrgicos com 220,1ppm, como pode ser observado na Figura 5.38.

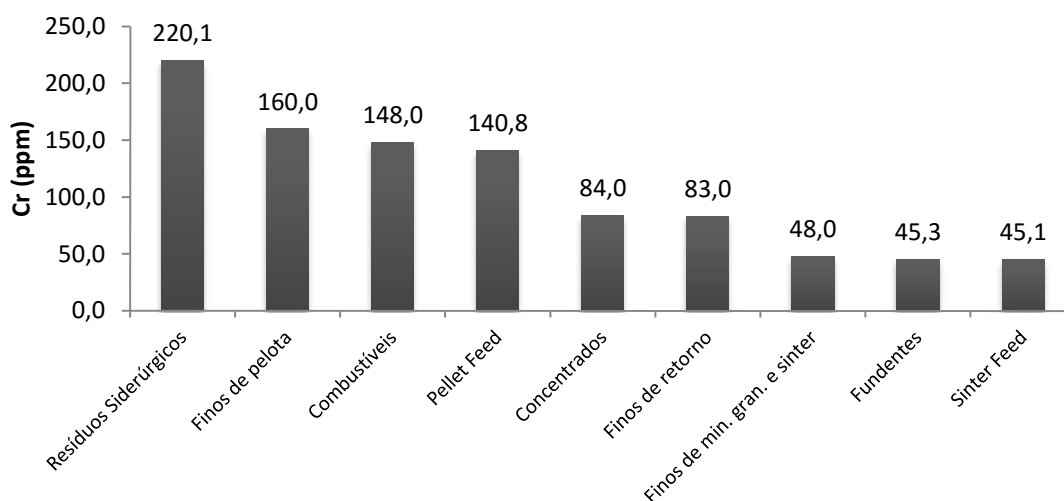


Figura 5.38 - Concentração média de cromo nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

Quando se analisa a concentração de cromo nos diferentes resíduos siderúrgicos que são utilizados como insumos na sinterização, observa-se que, como esperado, a escória de aciaria se destaca com concentração de 959,0ppm. Os demais resíduos apresentam uma concentração mais moderada, variando entre 10,0 e 202,0ppm. Estes resultados podem ser observados na Figura 5.39.

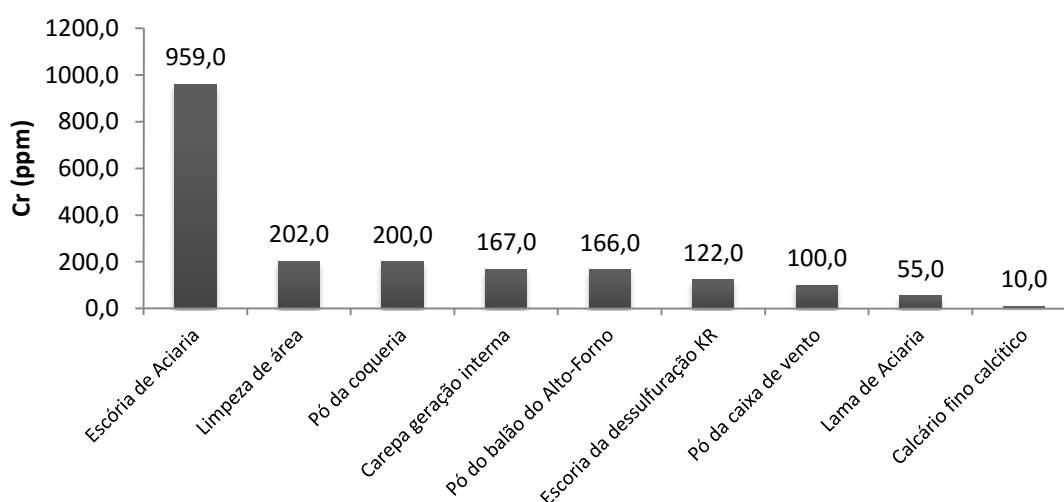


Figura 5.39 - Concentração média de cromo nos diferentes resíduos siderúrgicos usados na sinterização.



### Combustíveis

No que diz respeito à concentração média de cromo nos combustíveis, os obtidos juntamente a uma siderúrgica brasileira, se destacaram com 200,0ppm. Os finos de coque de origem chinesa apresentaram concentração de 44,0ppm de cromo, como pode ser observado na Figura 5.40.

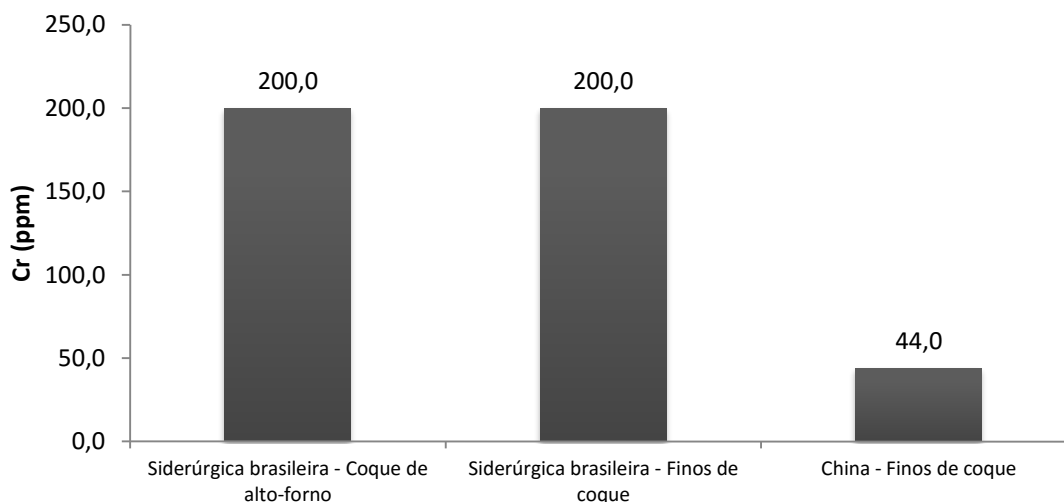


Figura 5.40 - Concentração de cromo nos combustíveis de diferentes origens.

### Pellet feed

Entre as diversas amostras de pellet feed, o pellet feed chinês 13 se destacou em termos de concentração de cromo com 731,5ppm. Como pode ser observado na Figura 5.41, os pellet feeds chineses se mostraram com elevadas concentrações de cromo quando comparados com os demais, ocupando as seis primeiras posições do ranking e apresentando concentrações até sete vezes maior do que o pellet feed não chinês com maior teor de cromo. A concentração média de cromo nas dezessete amostras chinesas foi de 161,3ppm, enquanto nas cinco amostras brasileiras a média foi de 79,0ppm.

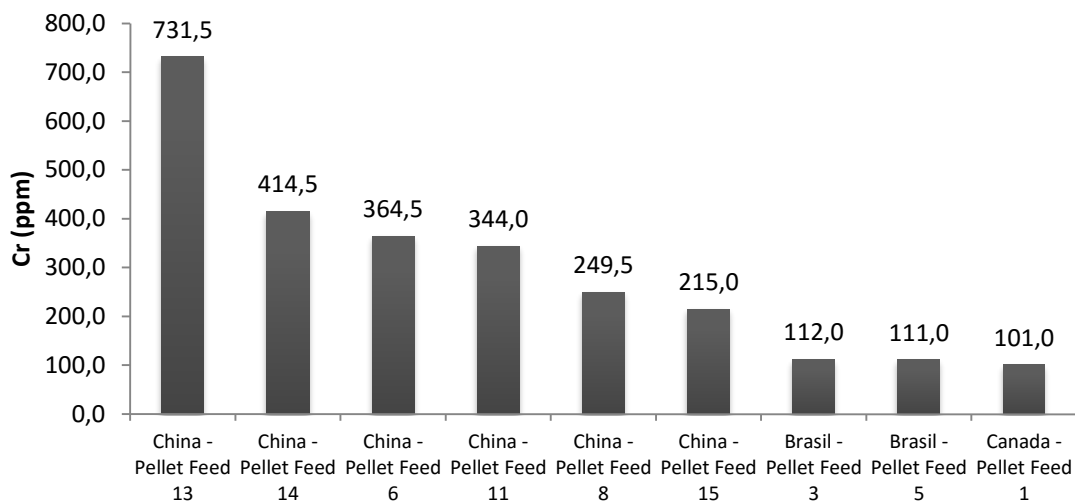


Figura 5.41 - Concentração de cromo nos diferentes pellet feeds.

### Sinter feed

Agrupando-se o sinter feed por região de origem, obteve-se maior concentração média de cromo nas amostras brasileiras, 58,9ppm, seguidas pelas indianas, 44,0ppm, e as indianas, 38,3ppm, como pode ser visto na Figura 5.42. No caso dos sinter feeds sul africanos, chineses e indianos, foram testados apenas duas amostras de cada, já para os sinter feeds brasileiros e australianos foram estudadas dezesseis e treze amostras respectivamente.

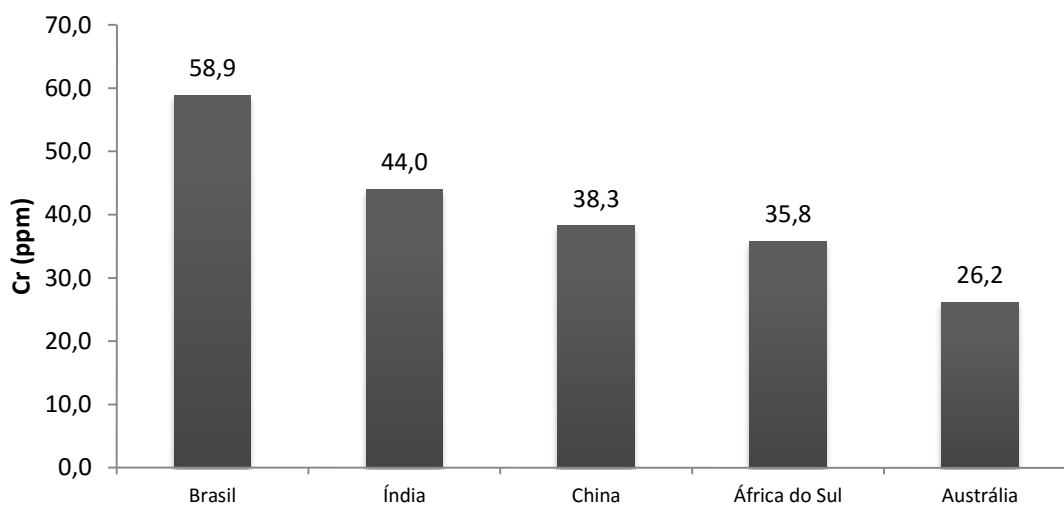


Figura 5.42 - Concentração média de cromo nos sinter feeds agrupados por origem.

A Figura 5.43 apresenta individualmente os sinter feeds com maior concentração de cromo, destacando-se frente aos demais o sinter feed brasileiro 6 com uma concentração de 147,0ppm. Além disso, das dezoito amostras com maior concentração de cromo, onze são brasileiras.

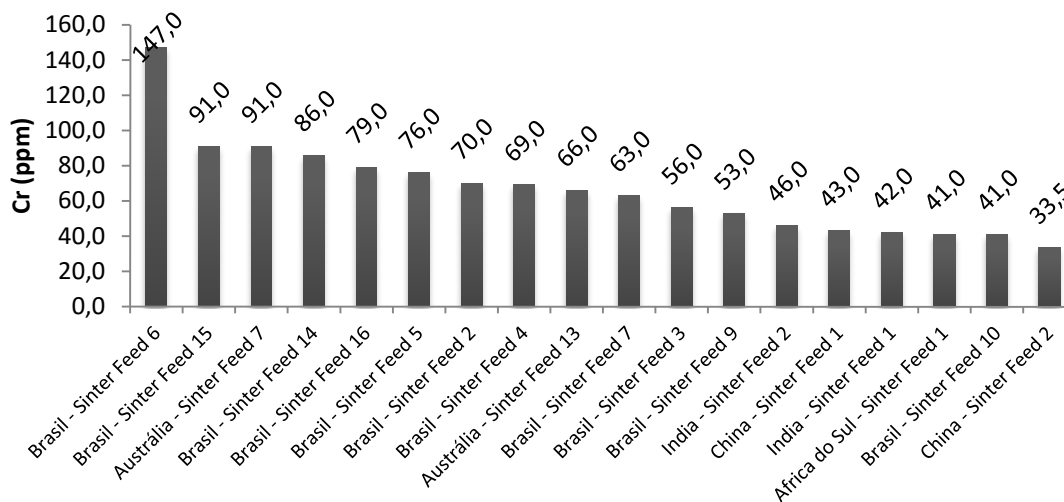


Figura 5.43 - Concentração de cromo nos diferentes sinter feeds.

### 5.6.2 Balanço de massa

A Figura 5.44 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de cromo no sistema estudado. Os fins de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo sinter feed 14. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 51% do aporte total de cromo na sinterização.

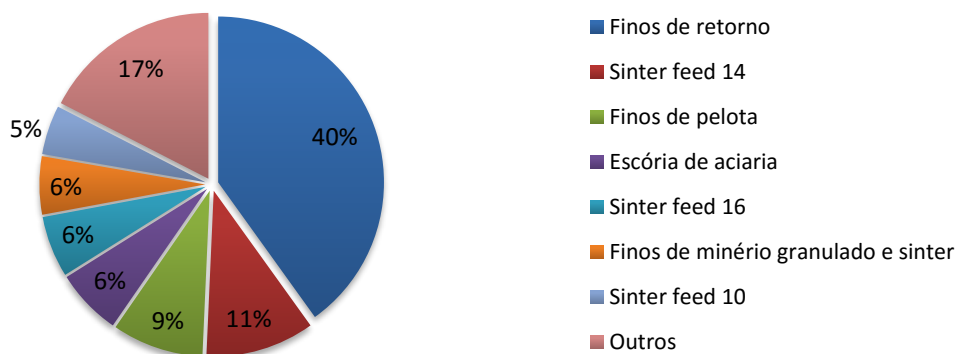


Figura 5.44 - Principais aportadores de cromo na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do cromo estimou-se a massa por tonelada de sinter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.45 nota-se que a proporção de saída do cromo através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento somam 89%, restando ainda 11% para as emissões atmosféricas.

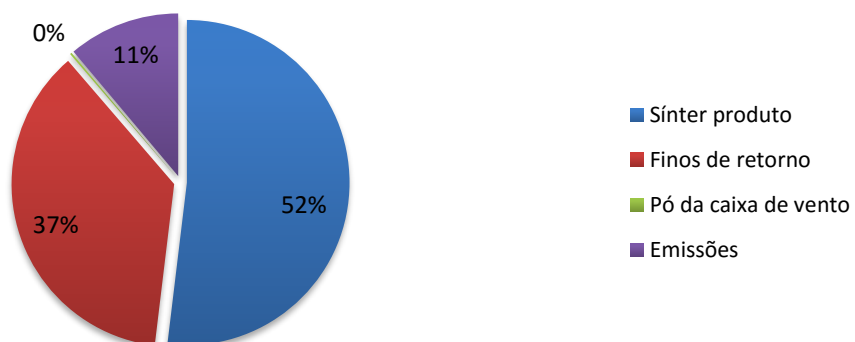


Figura 5.45 - Partição de cromo no processo de sinterização piloto.

### 5.6.3 Ensaio de volatilização

De acordo com Hammond (2009), o cromo e seus principais compostos não devem volatilizar durante o processo de sinterização, uma vez que apresentam temperaturas de volatilização superiores à temperatura máxima de sinterização.

Da mesma maneira que o ocorrido para o cobre, observou-se um aumento na concentração do cromo após o ensaio de volatilização (Figura 5.46). No caso do cromo este aumento foi ainda maior, com média de 257% entre as seis amostras. Novamente, afim de se explicar este resultado, acredita-se ter ocorrido contaminação por elementos de liga presentes na panela de pulverização, de aço-cromo. Como o cromo apresenta concentração elevada neste tipo de liga, explicaria a aumento elevado da concentração deste elemento.

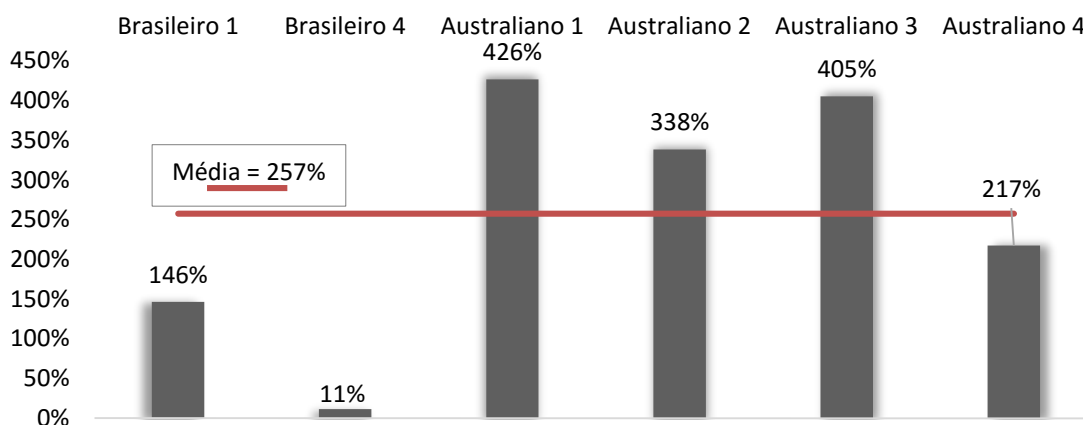
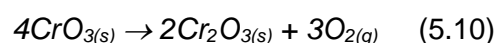
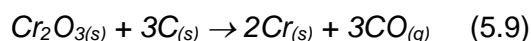


Figura 5.46 - Variação da concentração de cromo após o ensaio de volatilização.

Dependendo dos compostos de cromo presentes na mistura de sinterização, algumas reações podem ocorrer durante o processo, como:



A decomposição do trióxido de cromo deve ocorrer durante o processo de sinterização uma vez que, de acordo com a literatura, esta reação ocorre a temperatura de 197°C.

## 5.7 Mercúrio

### 5.7.1 Caracterização química

As concentrações de mercúrio nos insumos da sinterização são baixas quando comparadas com os demais elementos-traço, estando sempre abaixo da casa de 1,0ppm. Dentro deste contexto, os maiores concentradores de mercúrio são os produtos ferrosos, seja como sinter feed (0,077ppm) ou pellet feed (0,074ppm), como pode ser observado na Figura 5.47.

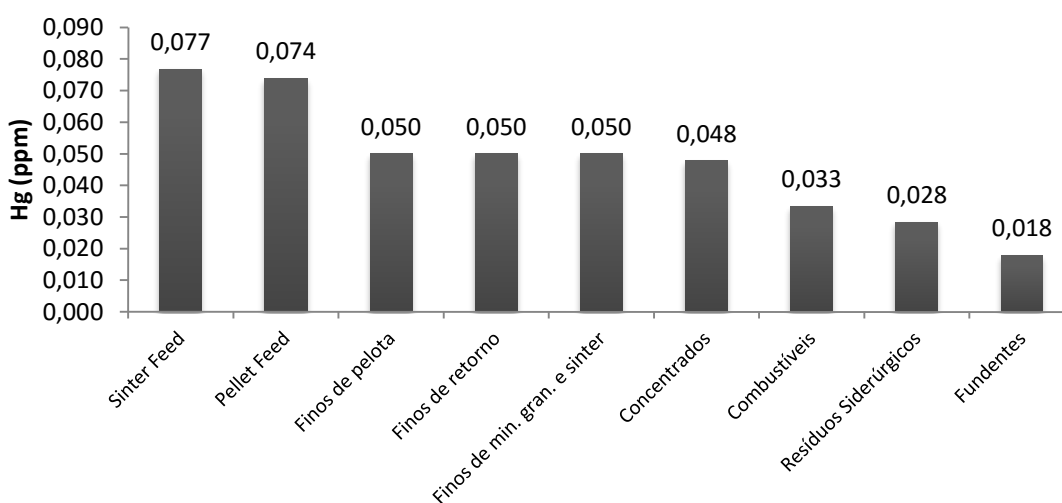


Figura 5.47 - Concentração média de mercúrio nas diferentes classes de insumos.

#### Sinter feed

Agrupando-se os sinter feeds por região de origem, observa-se a maior concentração média nas amostras chinesas, 0,095ppm, seguido pelas amostras brasileiras e australianas, com 0,084ppm e 0,075ppm respectivamente, o que pode ser observado na Figura 5.48. Foram estudadas duas amostras indianas, duas chinesas, duas sul africanas, treze australianas e dezesseis brasileiras.

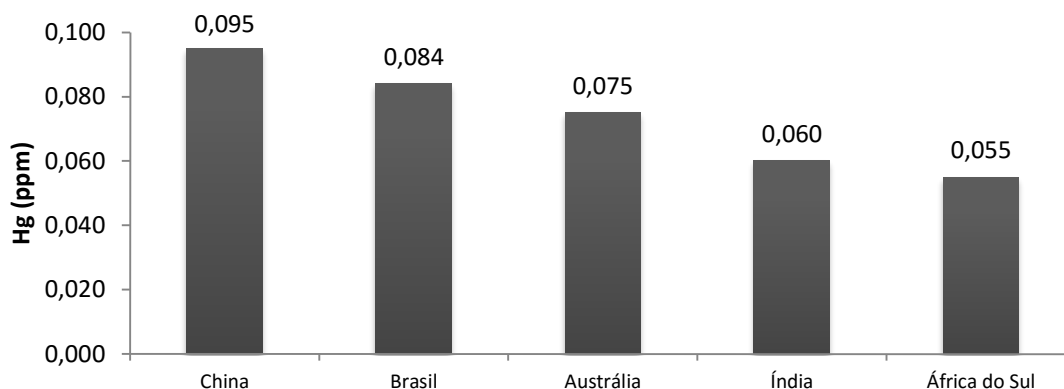


Figura 5.48 - Concentração média de mercúrio nos sinter feeds agrupados por origem.

Observando a concentração de mercúrio nos diversos sinter feeds na Figura 5.49, duas amostras se destacaram, o sinter feed 7 australiano, com 0,54ppm, e o sinter feed 12 brasileiro, com 0,30ppm. A concentração de mercúrio das demais amostras foram inferiores a 0,15ppm.

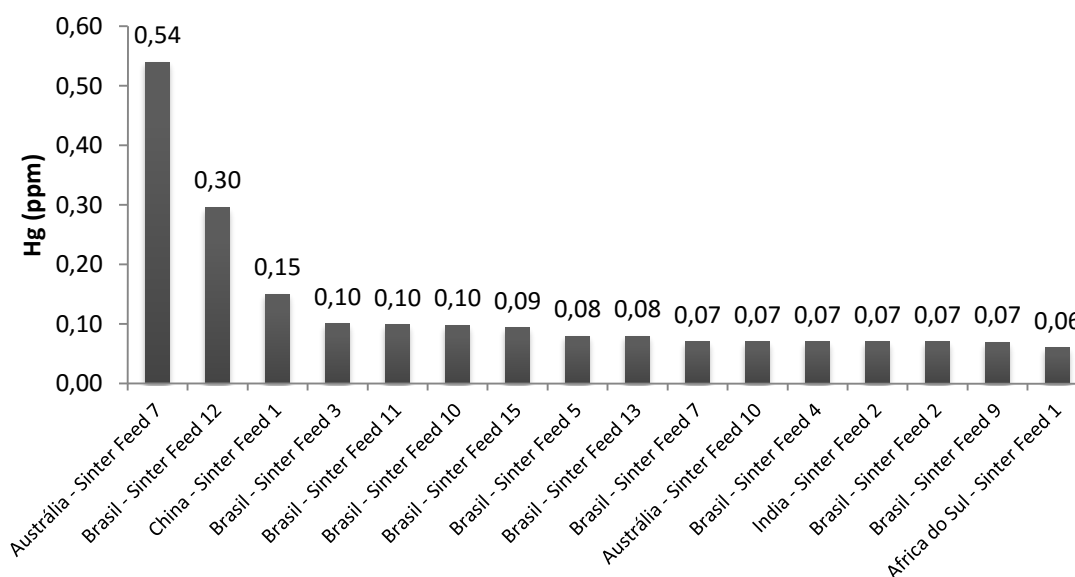


Figura 5.49 - Concentração de mercúrio nos diferentes sinter feeds.

### Pellet feed

Nos pellet feeds, no que diz respeito à concentração de mercúrio, as amostras chinesas 14 e 9 apresentaram concentrações de 0,36ppm e 0,24ppm respectivamente, sendo as mais elevadas. Como pode ser observado na Figura 5.50, os pellet feeds chineses apareceram dez vezes entre as onze amostras com maior concentração de mercúrio, inclusive ocupando as nove primeiras posições.

No que se refere às concentrações médias de mercúrio nos pellet feeds, por região de origem, as dezessete amostras chinesas apresentaram média de 0,087ppm, sendo a maior. Por sua vez, as cinco amostras brasileiras apresentaram média de 0,042ppm.

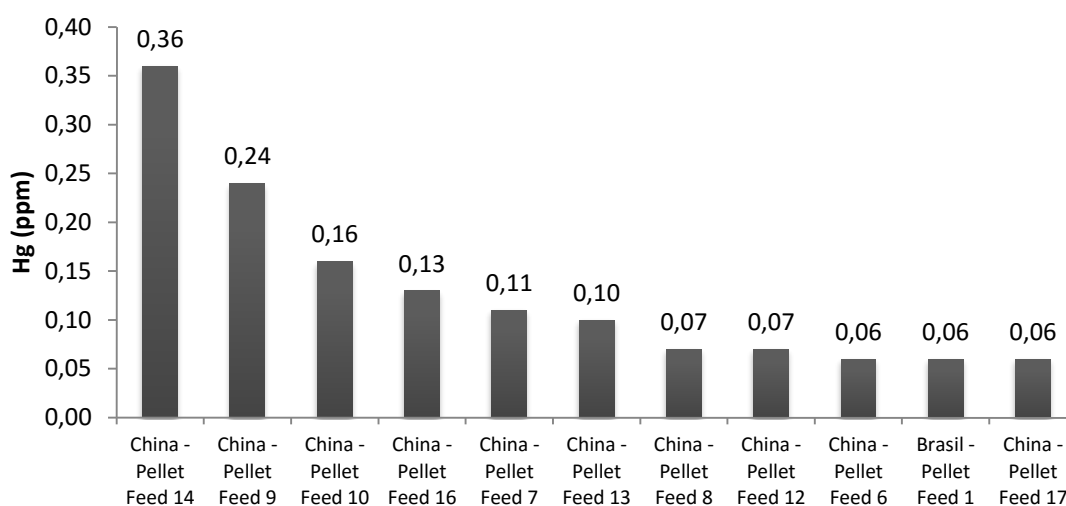


Figura 5.50 - Concentração de mercúrio nos diferentes pellet feeds.

### 5.7.2 Balanço de massa

A Figura 5.51 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de mercúrio no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo sinter feed 11. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 45% do aporte total de mercúrio na sinterização.



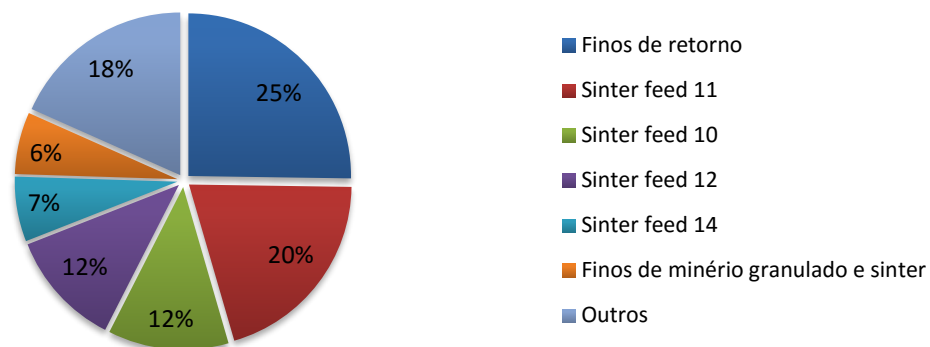


Figura 5.51 - Principais aportadores de mercúrio na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do mercúrio estimou-se a massa por tonelada de sinter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.52 nota-se que a proporção de saída do mercúrio através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento somam 70%, restando ainda 30% para as emissões atmosféricas.

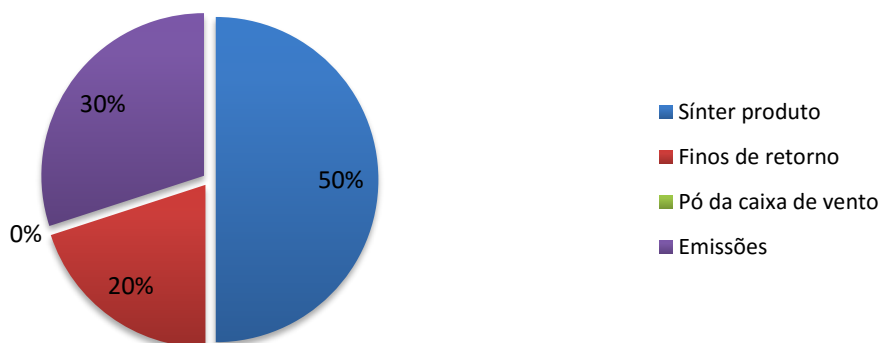


Figura 5.52 - Partição de mercúrio no processo de sinterização piloto.

### 5.7.3 Ensaio de volatilização

Segundo Hammond (2009) o mercúrio, na sua forma pura volatiliza a 357°C, desta forma é de se esperar que o mesmo se volatilize durante a sinterização. Caso ocorra a

presença de  $\text{HgO}$ , este irá se decompor em  $\text{Hg}_{(g)}$  e  $\text{O}_{2(g)}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ . De fato, como pode ser observado na Figura 5.53, todas as amostras estudadas, com exceção da australiana 4, apresentaram redução da concentração de mercúrio após a queima, entre 50% e 95%, com média de 65%, o que só pode ocorrer pela volatilização deste elemento. Desta forma, nas amostras estudadas o mercúrio apresenta tendência a se concentrar nas emissões atmosféricas. Quanto à amostra australiana 4, não foi possível observar redução da concentração de mercúrio pois, como a concentração inicial já era muito baixa os valores obtidos se encontraram no limite inferior de detecção do teste.

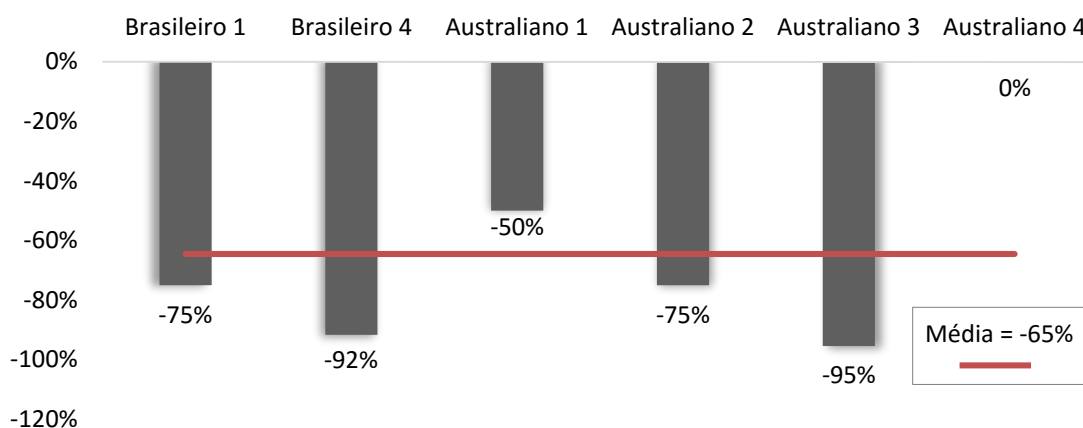


Figura 5.53 - Variação da concentração de mercúrio após o ensaio de volatilização.

## 5.8 Chumbo

### 5.8.1 Caracterização química

Analisando-se a Figura 5.54 nota-se a elevada concentração média de chumbo nos combustíveis e resíduos siderúrgicos frente às demais classes. No caso dos combustíveis o valor médio foi de 273,5ppm e nos resíduos siderúrgicos 132,7ppm. Esses valores se apresentam ao menos cinco vezes maiores do que os das demais classes.

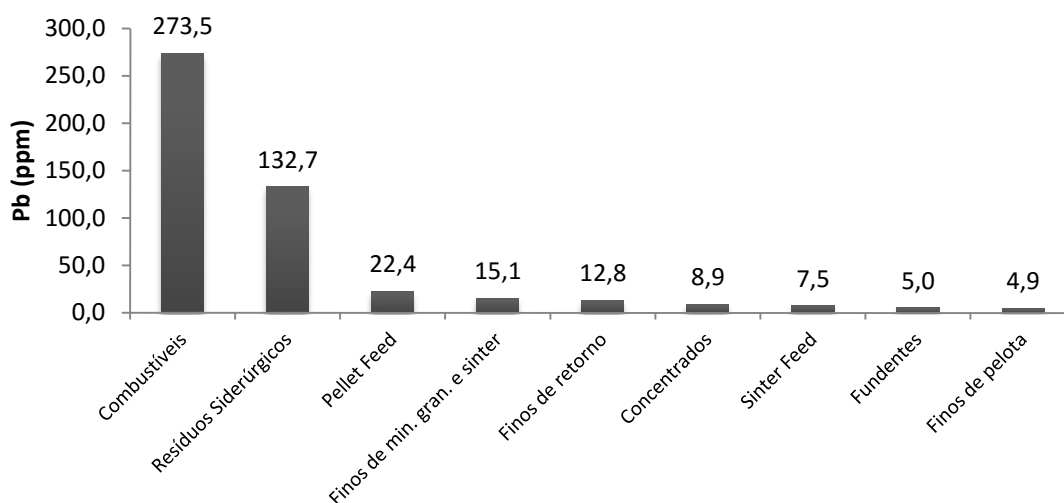


Figura 5.54 - Concentração média de chumbo nas diferentes classes de insumos.

### Combustíveis

Feita a comparação entre a concentração de chumbo nos três combustíveis estudados, notou-se uma predominância do chumbo nos combustíveis de uma siderúrgica brasileira. Enquanto os finos de coque chineses apresentaram 20ppm de chumbo, tanto o coque de alto-forno quanto os finos de coque da siderúrgica brasileira apontaram concentrações de 400ppm, como pode ser observado na Figura 5.55.

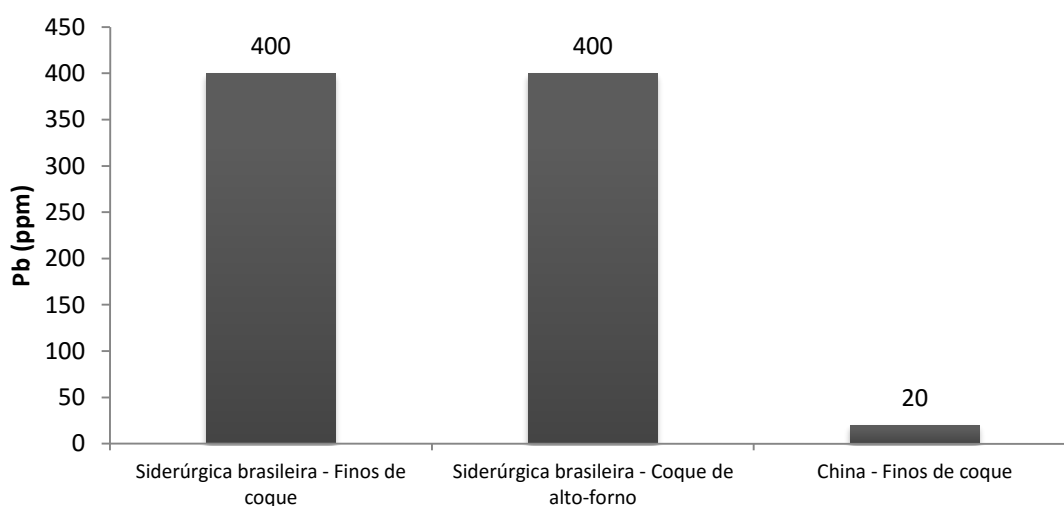


Figura 5.55 - Concentração de chumbo nos combustíveis de diferentes origens.

### Resíduos siderúrgicos

Nos resíduos siderúrgicos, por sua vez, o chumbo apresentou altas concentrações no pó da coqueria e no material da limpeza de área, com 400,0ppm em cada. A lama de aciaria e a carepa de geração interna ainda apresentaram valores relativamente altos, com 178,0ppm e 125,0ppm respectivamente, enquanto os demais resíduos possuem concentrações de chumbo inferiores a 55,9ppm. Estes resultados podem ser observados na Figura 5.56.

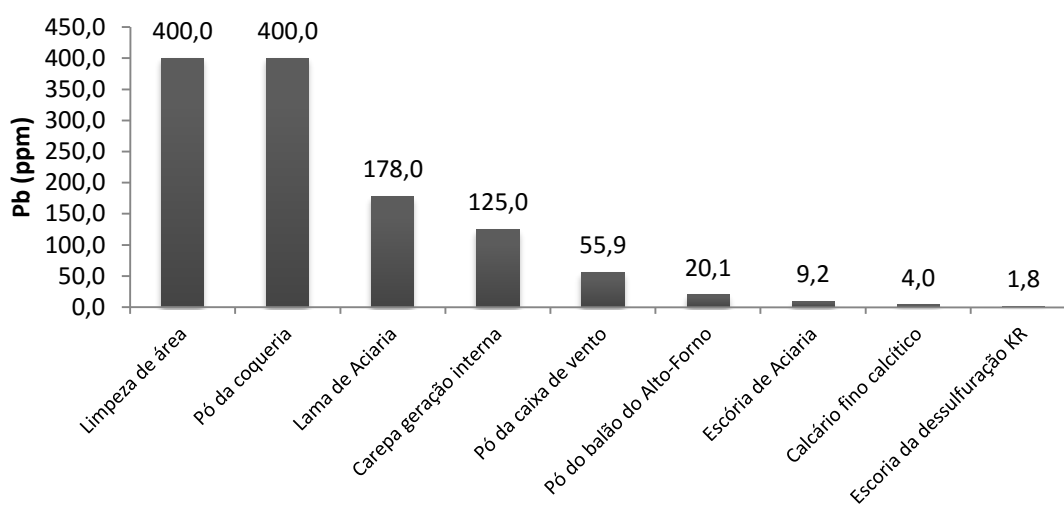


Figura 5.56 - Concentração de chumbo nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.

#### 5.8.2 Balanço de massa

A Figura 5.57 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de chumbo no sistema estudado. Os fins de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo material da limpeza de área. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 48% do aporte total de chumbo na sinterização.

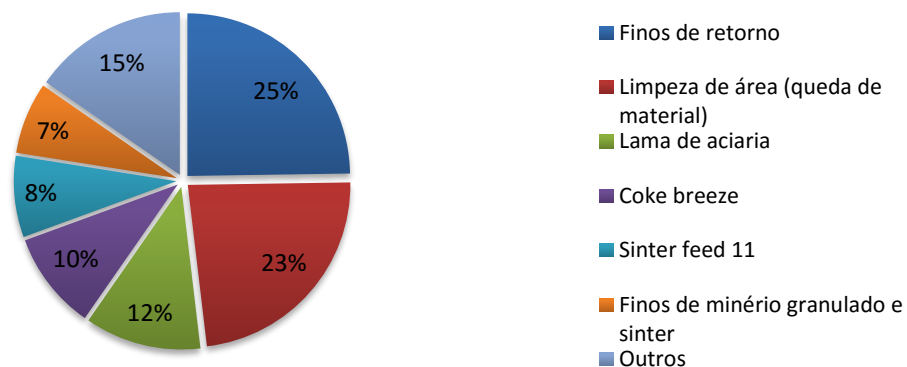


Figura 5.57 - Principais aportadores de chumbo na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do chumbo estimou-se a massa por tonelada de sinter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.58 nota-se que a proporção de saída do chumbo através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento somam 71%, restando ainda 29% para as emissões atmosféricas.

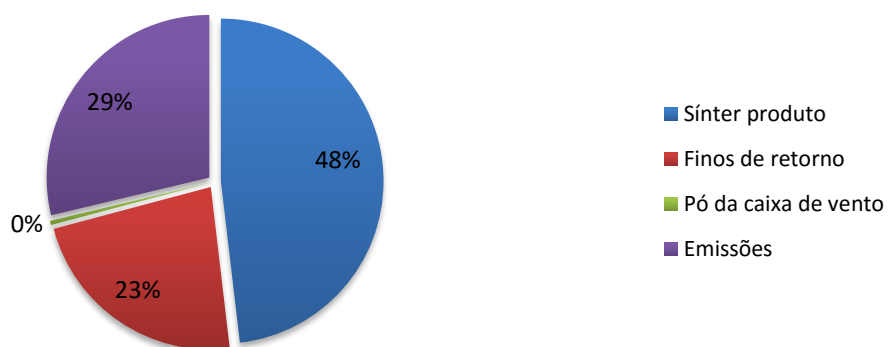
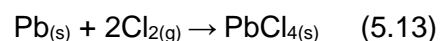
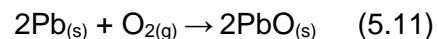


Figura 5.58 - Partição de chumbo no processo de sinterização piloto.

### 5.8.3 Ensaio de volatilização

De acordo com Hammond (2009), a temperatura de vaporização do chumbo é superior à temperatura da sinterização, 1749°C, o que sugere que o chumbo carregado na

sinterização não deve volatilizar durante o processo. Algumas reações, porém, podem ocorrer, por exemplo:



A formação do óxido de chumbo deve ocorrer durante o processo de sinterização uma vez que, de acordo com a literatura, esta reação ocorre à temperatura de 600°C. A formação do  $\text{PbCl}_2$  é indesejada e pode contribuir para as emissões de chumbo na sinterização, uma vez que este composto apresenta uma baixa temperatura de volatilização 951°C.

No ensaio de volatilização, por sua vez, obteve-se resultados inconclusivos (Figura 5.59). De maneira semelhante ao que ocorreu com o cádmio, o chumbo apresentou aumento da concentração para algumas amostras. Da mesma forma, parte deste aumento pode ser explicado pela perda de massa (Tabela 5.1), mas o restante deve estar associado à heterogeneidades da amostra, uma vez que a concentração de chumbo nos sinter feeds estudados é extremamente baixa, entre 0,01ppm e 0,22ppm.

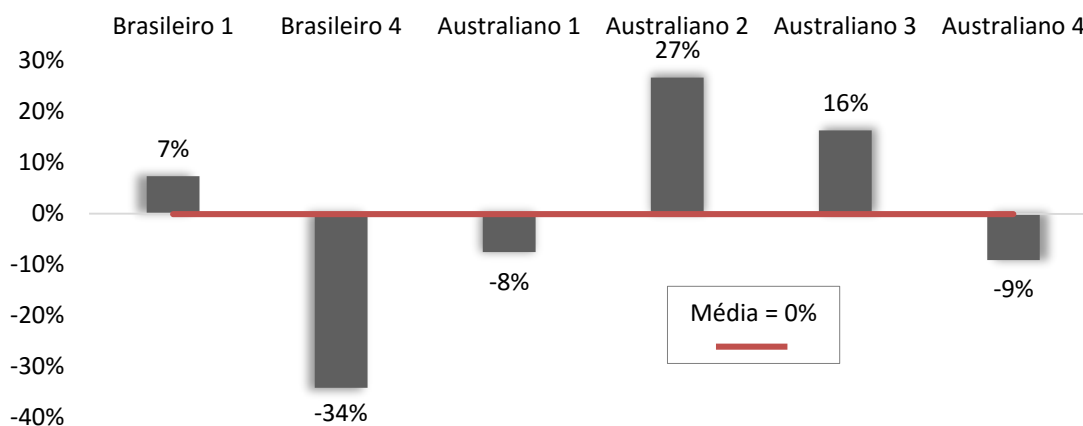


Figura 5.59 - Variação da concentração de chumbo após o ensaio de volatilização.

## 5.9 Manganês

### 5.9.1 Caracterização química

Fazendo-se a análise da concentração do manganês nas diversas classes de insumos da sinterização, destacou-se os resíduos siderúrgico com 6.948ppm. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 5.60, os fundentes e os finos de pelota apresentam concentrações de manganês muito baixas em comparação às demais classes.

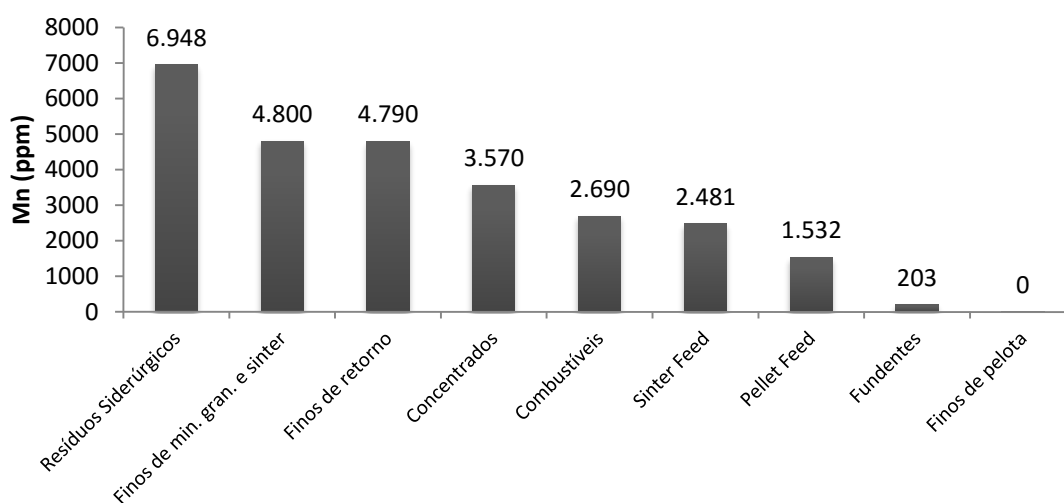


Figura 5.60 - Concentração média de manganês nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

Entre os resíduos siderúrgicos, como pode ser visto na Figura 5.61, a escória de aciaria se destacou com elevada concentração de manganês, 29.500ppm, mais de três vezes maior do que a lama de aciaria, segundo maior concentrador de manganês com 8.200ppm. Além da escória e da lama de aciaria, a escória do processo KR também apresentou concentração elevada de manganês 7.600ppm.

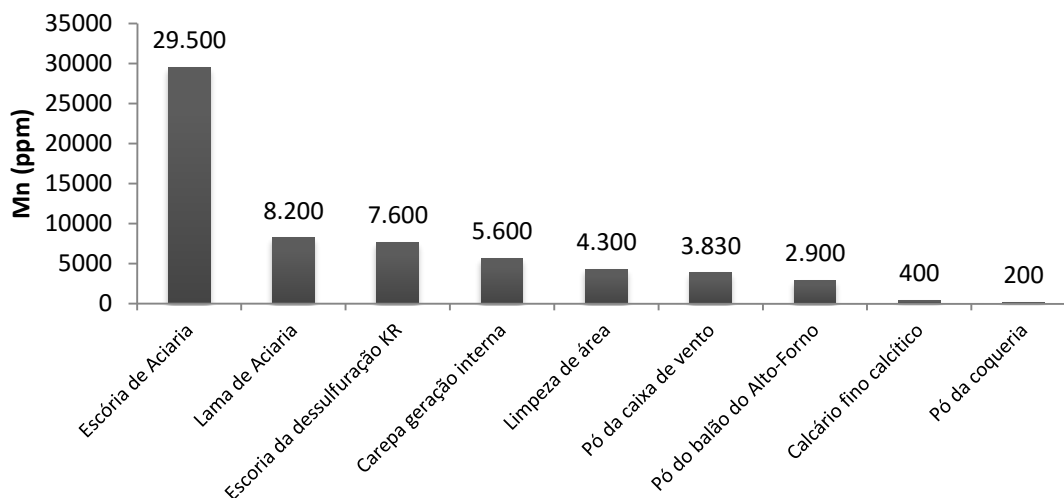


Figura 5.61 - Concentração de manganês nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.

### Concentrados

Foram estudados apenas concentrados chineses e a concentração de manganês, como fica evidente na Figura 5.62, se destacou na amostra 4 com 22.800ppm. Este valor se mostrou cinco vezes maior do que a segunda amostra de maior concentração, a amostra 9 com 4.470ppm.

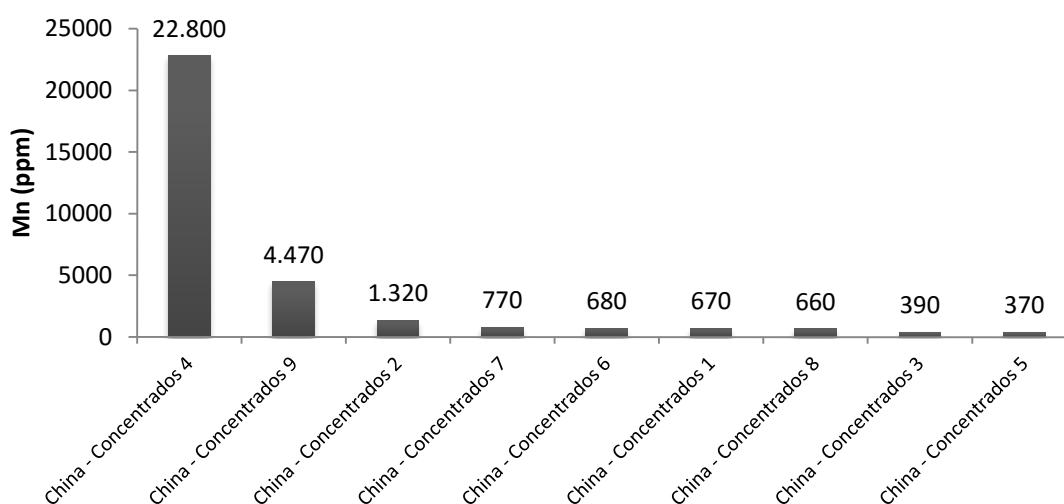


Figura 5.62 - Concentração de manganês nos diferentes concentrados.



### Combustíveis

Dentre os combustíveis, das três amostras estudadas, os finos de coque de uma siderúrgica brasileira foi o que apresentou a maior concentração de manganês, 4.100ppm, como pode ser observado na Figura 5.63. Por sua vez, os finos de coque chineses e o coque de alto-forno da siderúrgica brasileira apresentaram concentrações de 2.970ppm e 1.000ppm respectivamente.

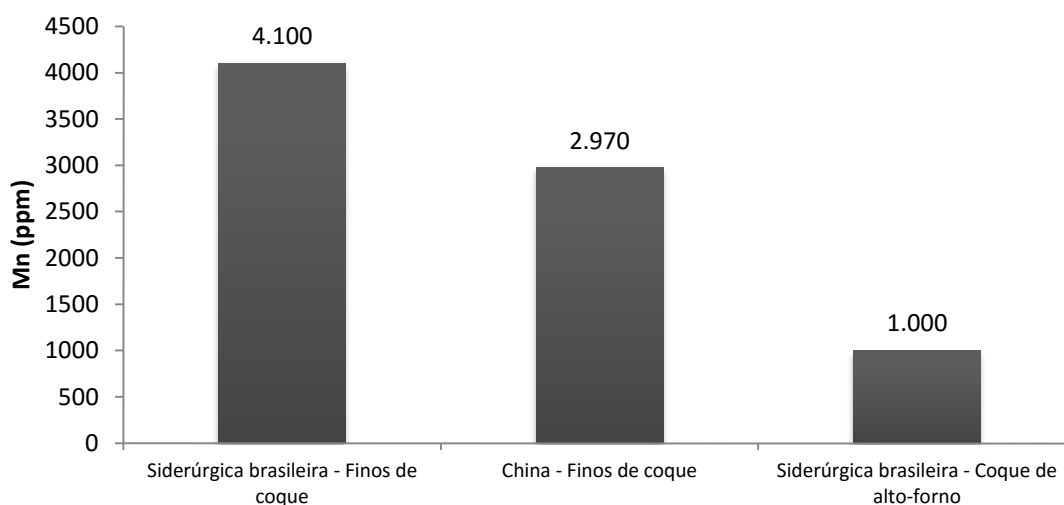


Figura 5.63 - Concentração de manganês nos combustíveis de diferentes origens.

### Sinter feed

Observando-se a Figura 5.64, nota-se que as amostras de sinter feed brasileiro apresentaram maior concentração média de manganês, com 4.487ppm. As amostras das demais origens apresentaram média bastante inferior, sendo a maior delas a indiana, com 1.750ppm. Foram estudadas duas amostras indianas, duas chinesas, duas sul africanas, treze australianas e dezesseis brasileiras.

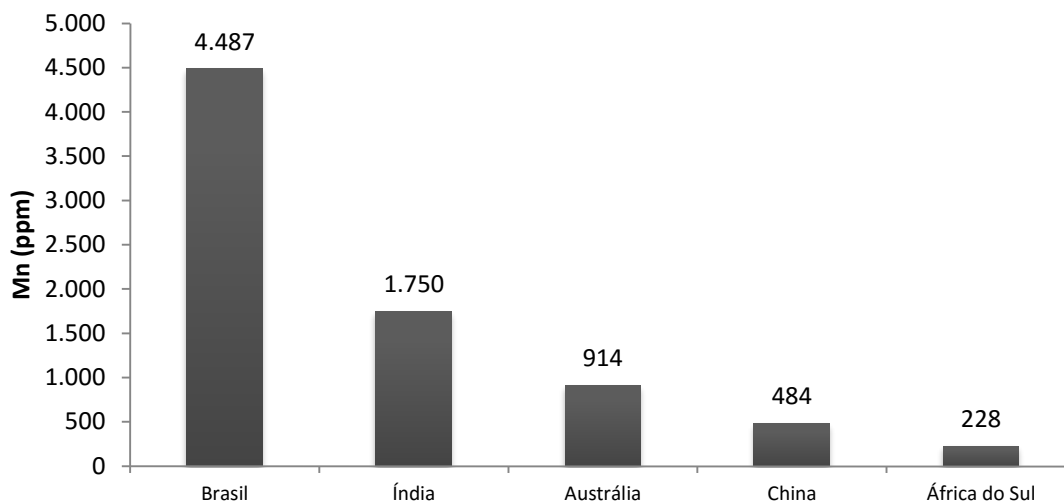


Figura 5.64 - Concentração média de manganês nos sinter feeds agrupados por origem.

Analisando-se as concentrações de manganês no sinter feed, a amostra brasileira 12 se destacou, com 38.300ppm, como pode ser observado na Figura 5.65. Vale ressaltar que este minério apresenta o alto manganês como característica e aplicação sendo, então, perfeitamente natural os altos valores encontrados. Também pode-se destacar que das dez amostras com maior concentração de manganês, sete incluindo as três primeiras são brasileiras.

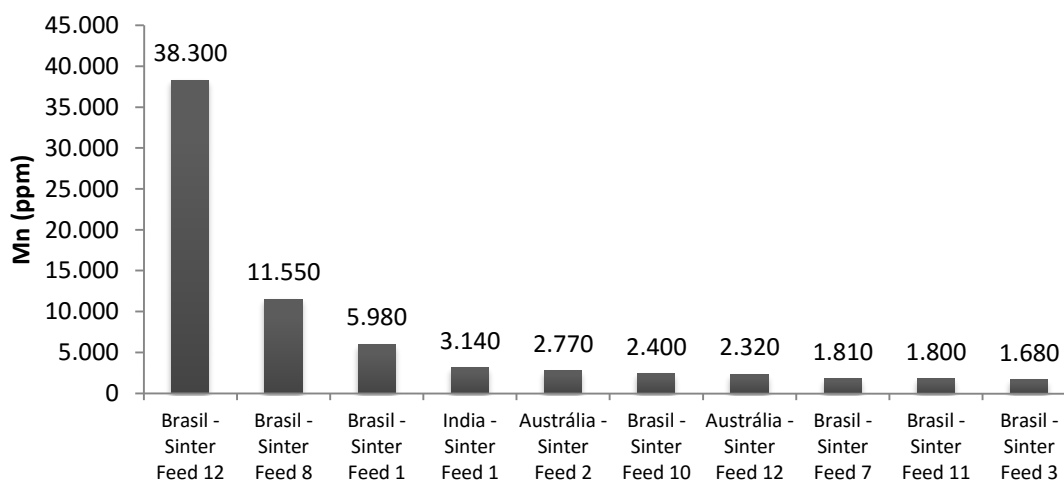


Figura 5.65 - Concentração de manganês nos diferentes sinter feeds.

### 5.9.2 Pellet feed

A concentração de manganês nos pellet feeds, como fica evidente na Figura 5.66, se destacou nas amostras chinesas, com média de 1.633ppm. As amostras brasileiras, por sua vez, apresentaram média de 1.257ppm. Das dezessete amostras chinesas estudadas, seis encontram-se entre as nove amostras de pellet feed com maior concentração de manganês. Das cinco amostras brasileiras, duas também se encontram nesta lista, assim como a amostra canadense.

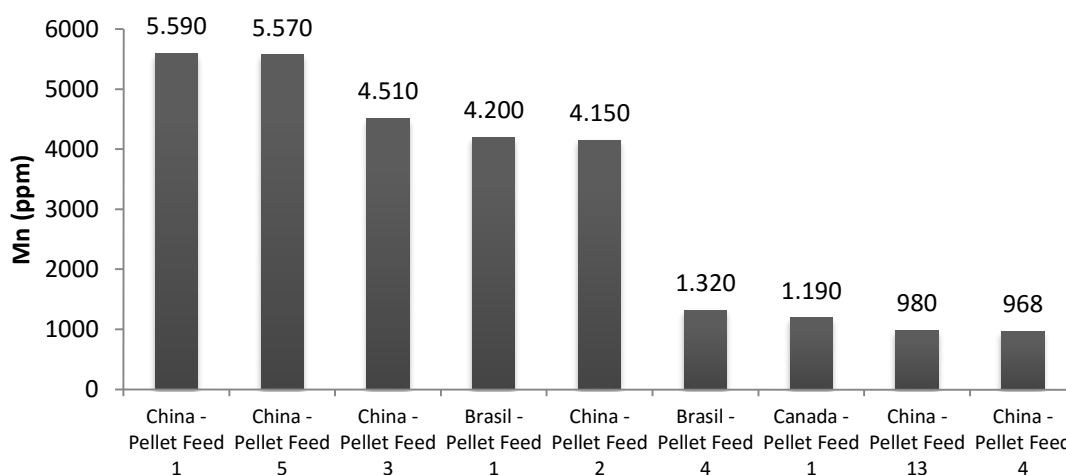


Figura 5.66 - Concentração de manganês nos diferentes pellet feeds.

### 5.9.3 Balanço de massa

A Figura 5.67 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de manganês no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo sinter feed 12. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 67% do aporte total de manganês na sinterização.

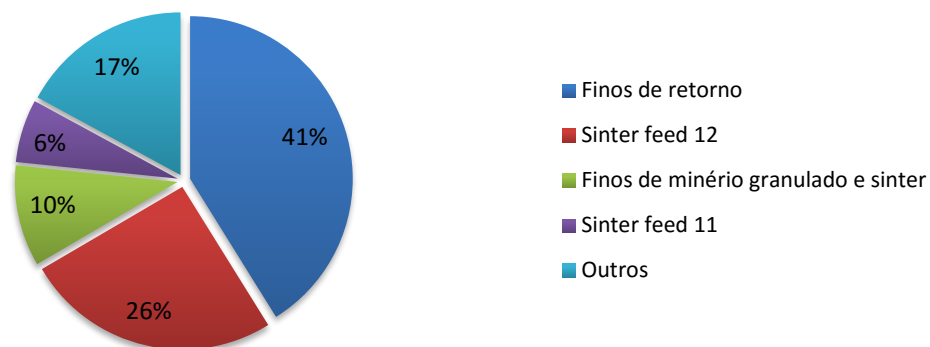


Figura 5.67 - Principais aportadores de manganês na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do manganês evidenciou-se um erro de medida no teste inicial. A massa de saída do manganês, através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento foi 465,86g/t de sinter maior do que a massa de entrada.

#### 5.9.4 Ensaio de volatilização

De acordo com Hammond (2009), a temperatura de volatilização do manganês 2061°C é superior à temperatura máxima de sinterização, indicando a permanência do manganês nos produtos e coprodutos da sinterização. Os óxidos e hidróxidos de manganês presentes na mistura formam, a aproximadamente 1000°C o  $Mn_3O_4$ . Esta reação deve ocorrer, uma vez que a temperatura máxima do processo de sinterização é maior do que 1000°C.

No ensaio de volatilização, Figura 5.68, observou-se uma variação grande de comportamento do manganês, em alguns casos inclusive com aumento na concentração. Para explicar este resultado, acredita-se ter ocorrido contaminação por elementos de liga presentes na panela de pulverização, de aço-cromo, entre eles o manganês.

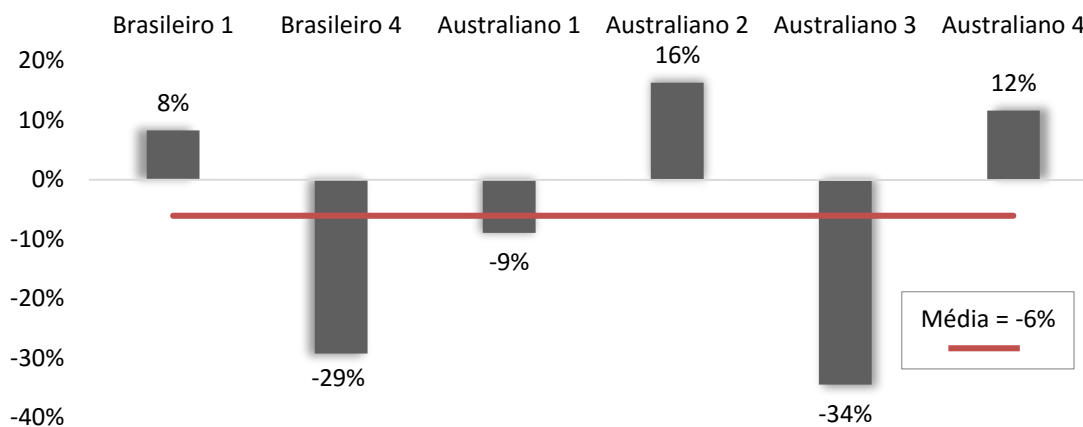


Figura 5.68 - Variação da concentração de manganês após o ensaio de volatilização.

## 5.10 Níquel

### 5.10.1 Caracterização química

A Figura 5.69 apresenta concentração média de níquel nas diferentes classes de insumos da sinterização. Entre estas classes destacam-se os combustíveis e os resíduos siderúrgicos, com concentrações médias de 135,9ppm e 87,3ppm respectivamente.

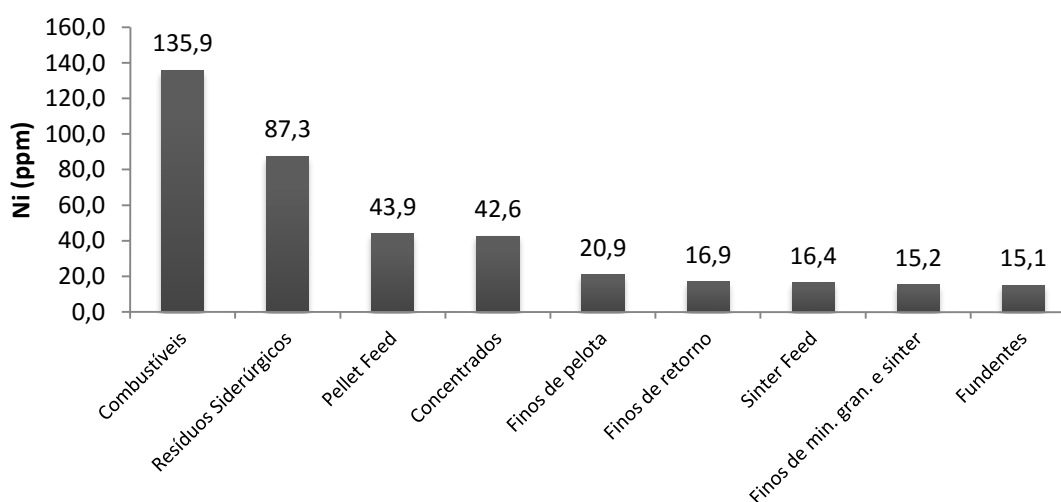


Figura 5.69 - Concentração média de níquel nas diferentes classes de insumos.

### Combustíveis

Os combustíveis de uma siderúrgica brasileira apresentaram concentrações de níquel muito superiores ao de origem chinesa, 200ppm contra 8ppm, como pode ser observado na Figura 5.70.

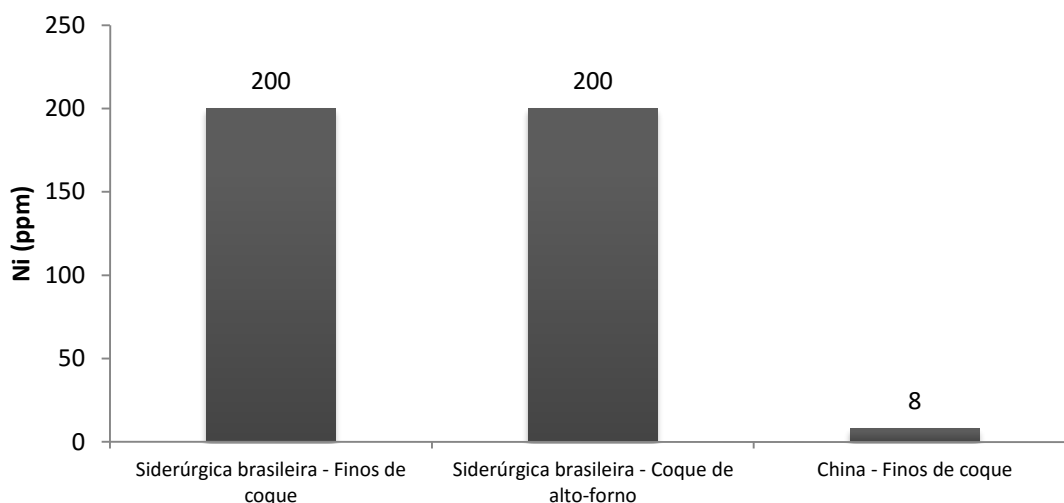


Figura 5.70 - Concentração de níquel nos combustíveis de diferentes origens.

### Resíduos siderúrgicos

Analisando-se a concentração de níquel nos resíduos siderúrgicos, Figura 5.71, observa-se valores mais elevados para o pó da coqueria e para o material da limpeza de área, com 361,1ppm e 200,0ppm respectivamente. Os demais resíduos oscilaram com concentrações de níquel variando de 10,3ppm a 62,0ppm.

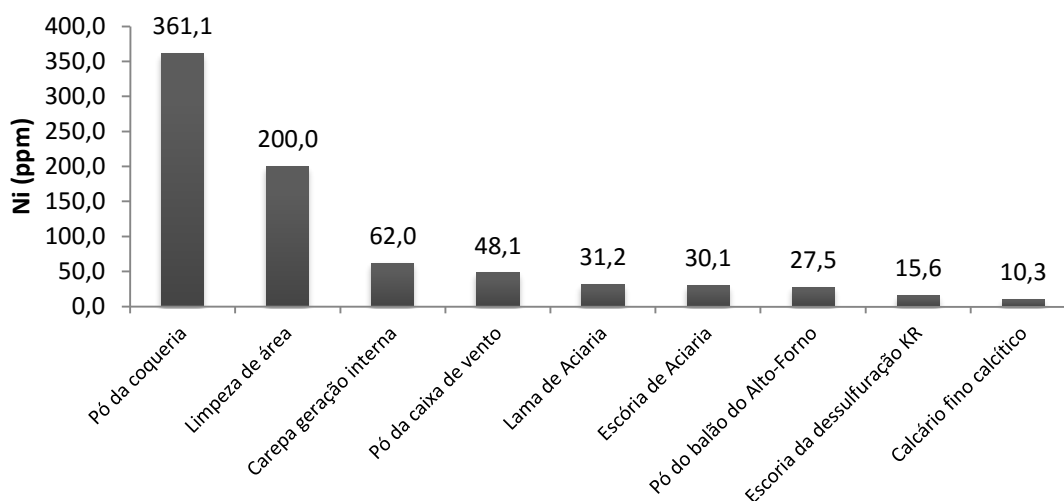


Figura 5.71 - Concentração de níquel nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.

### Pellet feed

Observando-se a distribuição da concentração de níquel nas amostras de pellet feed, Figura 5.72, nota-se um grande predomínio das amostras chinesas, que dos dez pellet feeds com maior concentração de níquel possui nove. A amostra de pellet feed com concentração mais elevada de níquel é o pellet feed chinês 13 com 349,5ppm, valor quase quatro vezes maior do que o do pellet feed chinês 6, que foi a segunda amostra com maior concentração de níquel com 93,3ppm. Foram estudadas dezessete amostras chinesas, com concentração média de níquel de 54,9ppm e cinco amostras brasileiras com concentração média de 14,4ppm, além de uma amostra canadense com concentração de 4,3ppm.

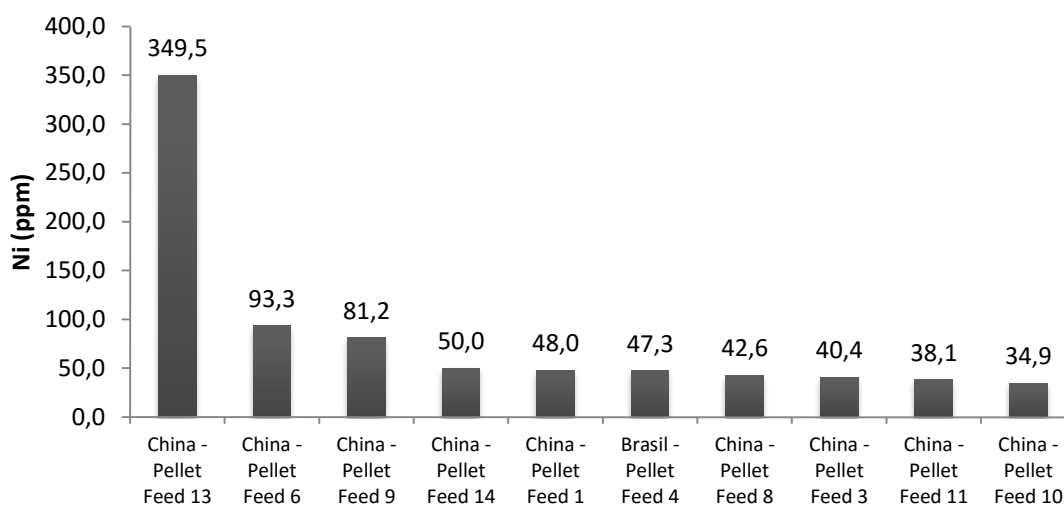


Figura 5.72 - Concentração de níquel nos diferentes pellet feeds.

### Sinter feed

A Figura 5.73 apresenta a concentração média de níquel nos sinter feeds de diferentes regiões. Nota-se que as treze amostras australianas apresentaram elevada concentração média, com 21,9ppm. Destacaram-se também as duas amostras chinesas, com 20,2ppm. As demais amostras estudadas apresentaram concentrações médias inferiores, com 13,8ppm para as dezesseis amostras brasileiras, 9,4ppm para as duas amostras indianas e 9,0ppm para as duas amostras sul-africanas.

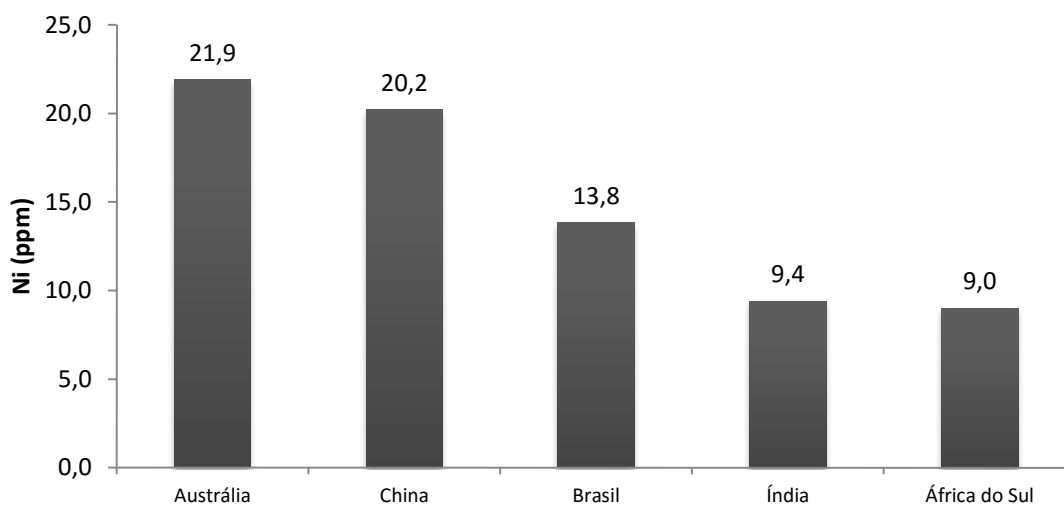


Figura 5.73 - Concentração média de níquel nos sinter feeds agrupados por origem.



A Figura 5.74 mostra a concentração de níquel nas diversas amostras de sinter feed estudadas. Destacou-se a amostra número 7 do sinter feed australiano com 161,0ppm, enquanto as demais amostras apresentaram concentrações ao menos cinco vezes menor, inferiores a 30,0ppm.

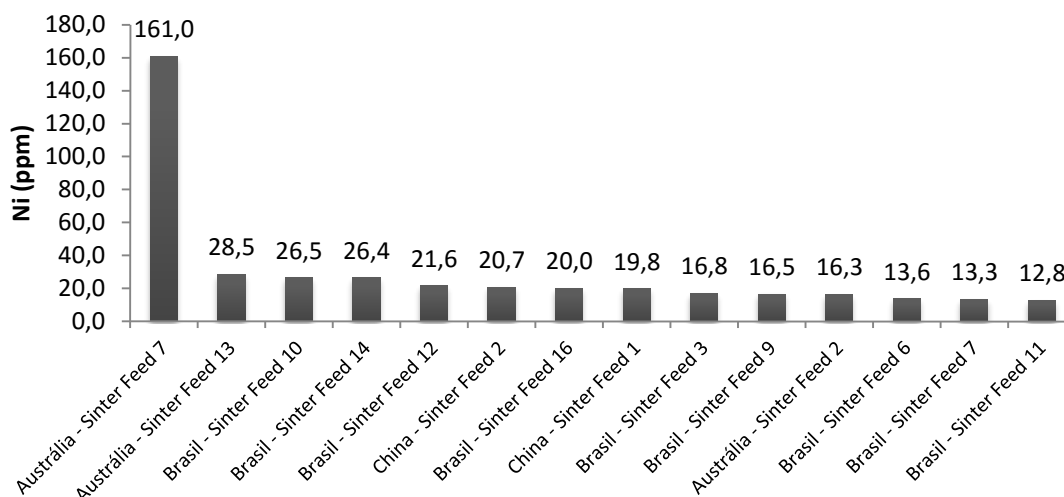


Figura 5.74 - Concentração de níquel nos diferentes sinter feeds.

### 5.10.2 Balanço de massa

A Figura 5.75 apresenta os resultados do balanço de massa referentes a entrada de níquel no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelo sinter feed 14. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 39% do aporte total de níquel na sinterização.

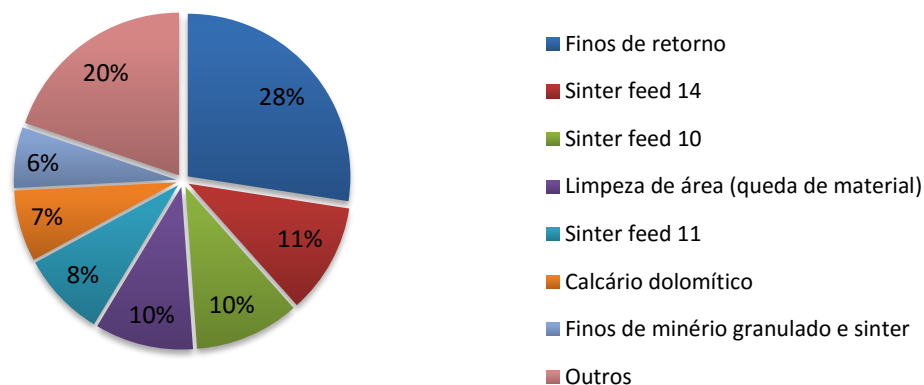


Figura 5.75 - Principais aportadores de níquel na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do níquel estimou-se a massa por tonelada de sinter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.76 nota-se que a proporção de saída do níquel através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento somam 66%, restando ainda 34% para as emissões atmosféricas.

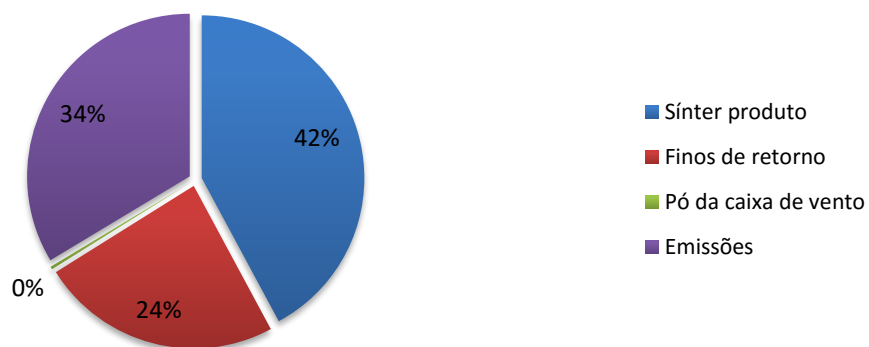
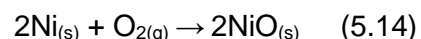


Figura 5.76 - Partição de níquel no processo de sinterização piloto.

### 5.10.3 Ensaio de volatilização

De acordo com Hammond (2009), o níquel não deve volatilizar durante o processo de sinterização, uma vez que apresenta temperatura de volatilização de 1913°C, sendo superior à temperatura máxima de sinterização.

A formação do óxido de níquel (Equação 5.14) deve ocorrer durante o processo de sinterização uma vez que esta reação ocorre à temperatura de 400°C.



Da mesma maneira que o ocorrido para outros elementos, observou-se um aumento na concentração do níquel após o ensaio de volatilização (Figura 5.77). Neste caso o aumento médio ocorrido foi de 18%. Novamente, afim de se explicar este resultado, acredita-se ter ocorrido contaminação por elementos de liga presentes na panela de pulverização, de aço-cromo, entre eles o níquel.

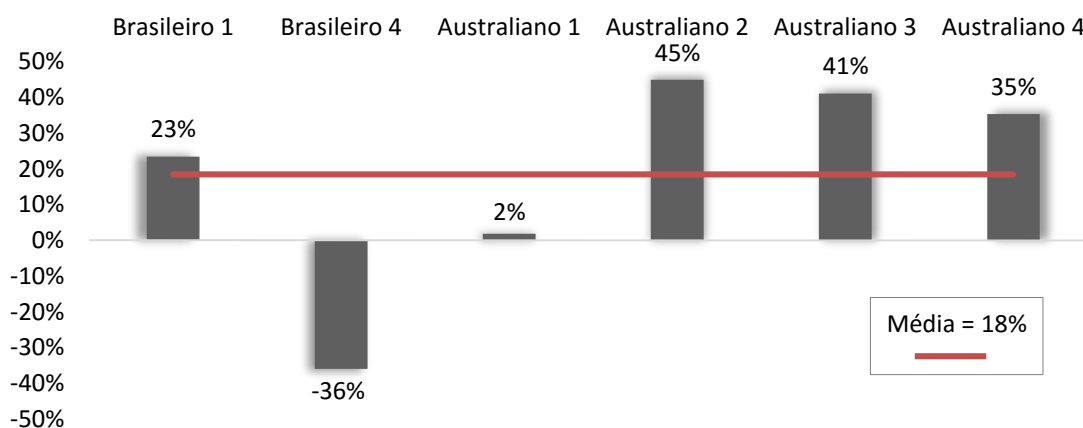


Figura 5.77 - Variação da concentração de níquel após o ensaio de volatilização.

## 5.11 Vanádio

### 5.11.1 Caracterização química

Entre as classes de insumos da sinterização, o pellet feed foi a que apresentou maior concentração média de vanádio com 384,7ppm, seguido pelos concentrados com 301,4ppm e os resíduos siderúrgicos com 155,0ppm. Nota-se na Figura 5.78 que

fundentes e combustíveis apresentaram valores muito baixos frente aos demais, enquanto o sinter feed e os finos de retorno apresentaram valores medianos.

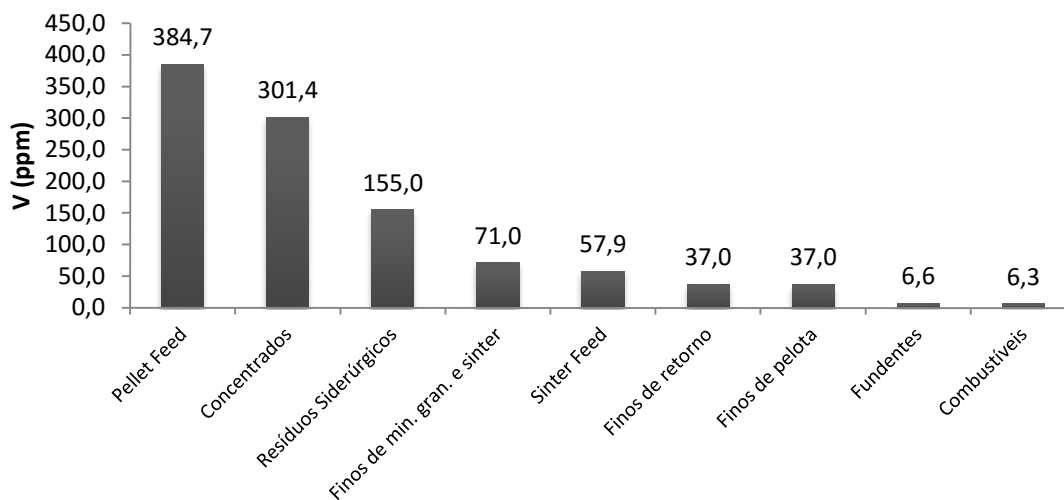


Figura 5.78 - Concentração média de vanádio nas diferentes classes de insumos.

#### Pellet feed

Na Figura 5.79 observam-se as concentrações de vanádio nos pellet feeds. Pode-se perceber que as amostras chinesas se destacaram como as oito amostras de maior teor. Ainda é possível destacar duas amostras, os pellet feeds 13 e 6 com concentrações de 2.710ppm e 2.010ppm respectivamente. Quanto às concentrações médias, as amostras chinesas apresentaram 500,0ppm frente a 62,6ppm das amostras brasileiras e 36,0ppm da amostra canadense.

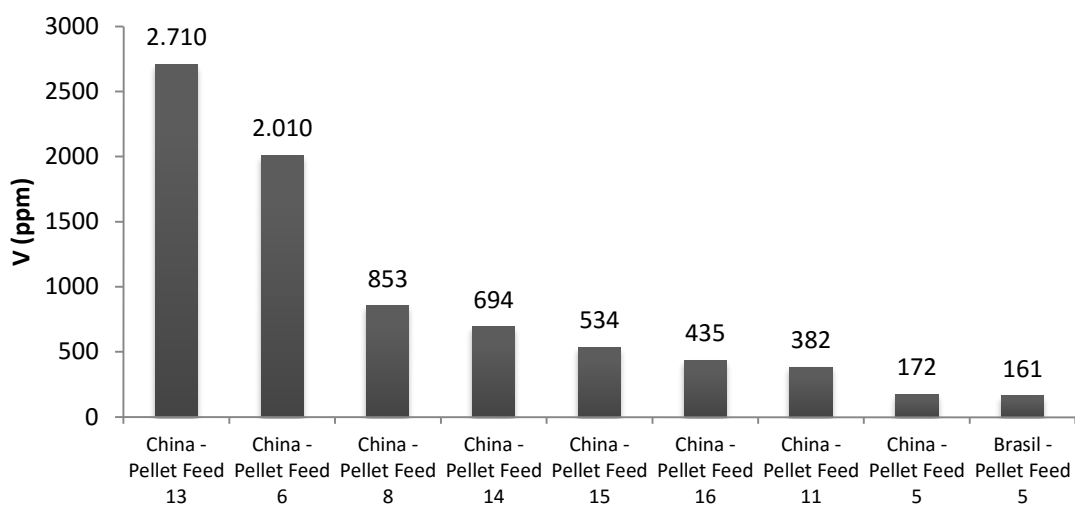


Figura 5.79 - Concentração de vanádio nos diferentes pellet feeds.

### Concentrados

Foram estudados apenas concentrados chineses e a concentração de vanádio se destacou na amostra 1 com 1.500ppm, como pode ser observado na Figura 5.80. Este valor se mostrou quase quatro vezes maior do que a segunda amostra de maior concentração, a amostra 7 com 379ppm.

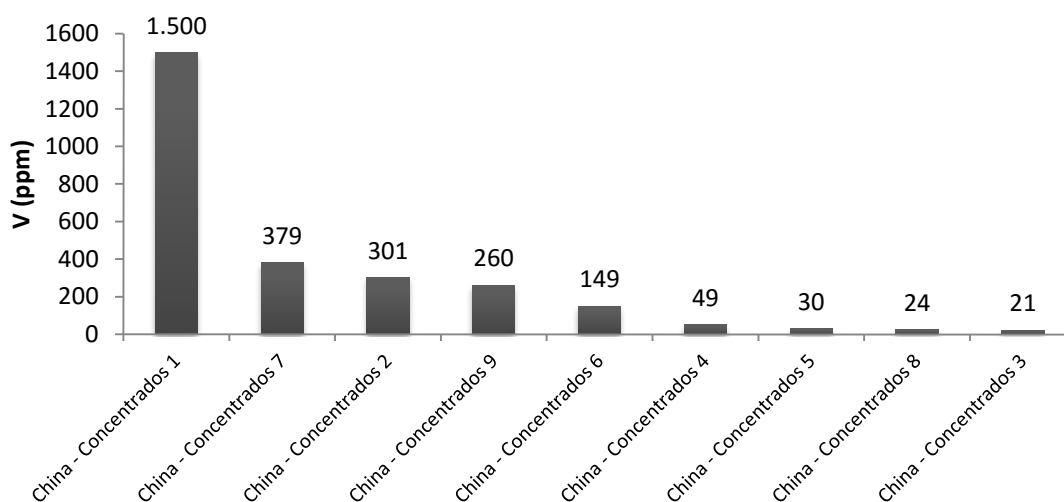


Figura 5.80 - Concentração de vanádio nos diferentes concentrados.

### Resíduos siderúrgicos

No que diz respeito à concentração de vanádio nos resíduos siderúrgicos utilizados na sinterização, duas amostras apresentaram valores significativamente maiores do que as demais. Essas amostras, como pode ser visto na Figura 5.81, foram a carepa de geração interna com 625ppm e a escória de aciaria com 470ppm.

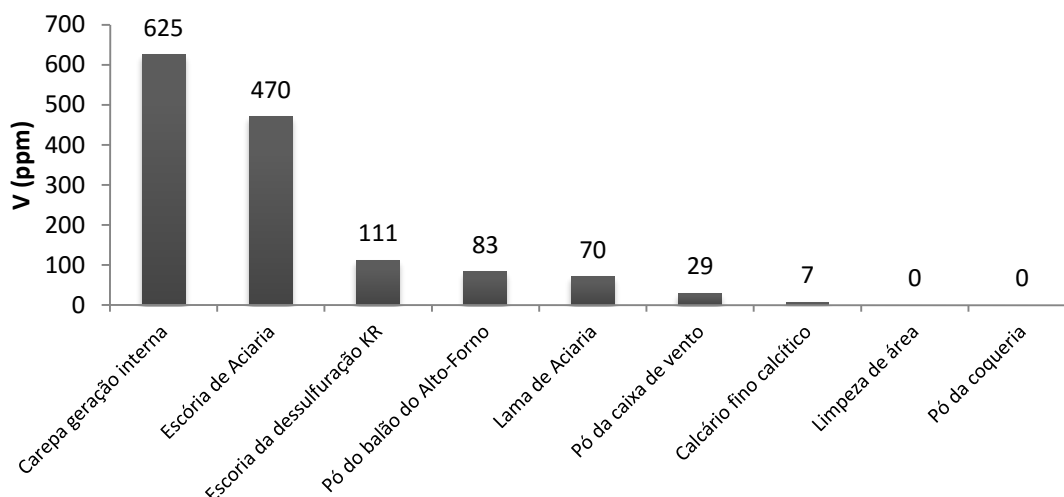


Figura 5.81 - Concentração de vanádio nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.

### Sinter feed

Observando-se a Figura 5.82 nota-se uma elevada concentração média de vanádio no sinter feed chinês, este resultado, porém, é obtido uma vez que foram estudadas apenas duas amostras chinesas e uma delas apresenta concentração bastante elevada, 823,0ppm, como pode ser visto na Figura 5.83. A outra amostra chinesa, por sua vez apresenta uma concentração baixa, 12,4ppm.

No caso das amostras australianas a média obtida, 41,3ppm, também foi deslocada pela amostra 7, com 271,0ppm, mas neste caso foram estudadas 13 amostras. Todas as demais amostras estudadas apresentaram concentração inferior a 75,0ppm.

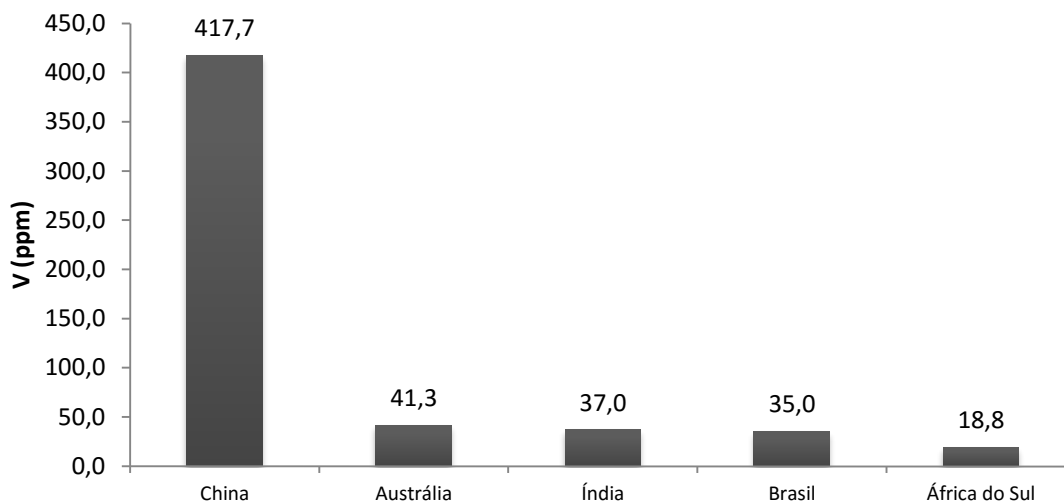


Figura 5.82 - Concentração média de vanádio nos sinter feeds agrupados por origem.

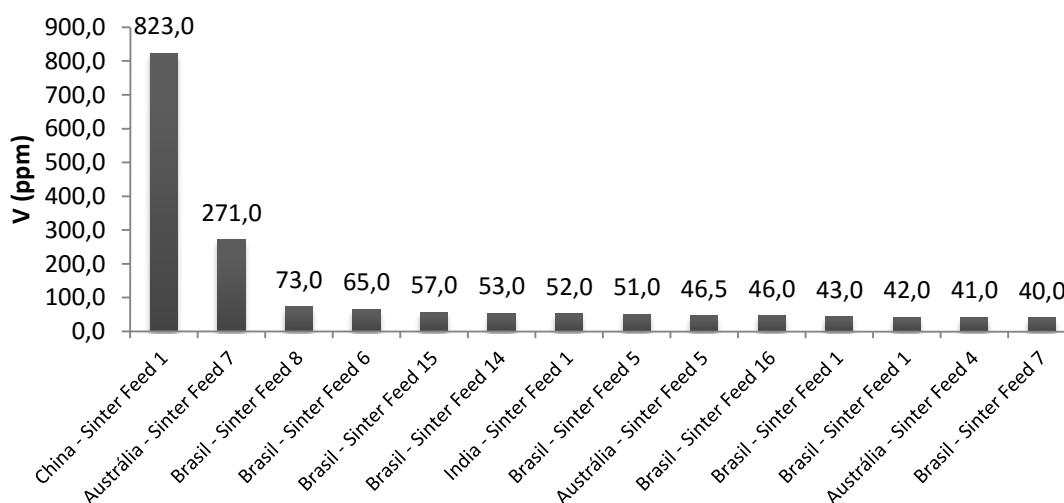


Figura 5.83 - Concentração de vanádio nos diferentes sinter feeds.

### 5.11.2 Balanço de massa

A Figura 5.84 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de vanádio no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador deste elemento, seguido pelos finos de minério granulado e sinter. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 47% do aporte de vanádio na sinterização.

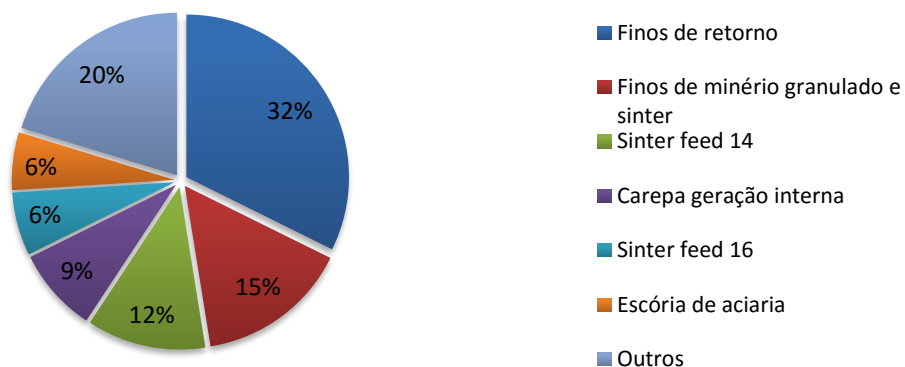


Figura 5.84 - Principais aportadores de vanádio na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do vanádio evidenciou-se um erro de medida no teste inicial. A massa de saída do vanádio através do sinter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento foi 0,59g/t de sinter maior do que a massa de entrada.

### 5.11.3 Ensaio de volatilização

De acordo com Hammond (2009), as temperaturas de volatilização do vanádio e de seus principais compostos são superiores à temperatura de sinterização, desta forma o vanádio não deve volatilizar durante o processo. O ensaio de volatilização, representado na Figura 5.85, apresentou uma pequena perda de massa de vanádio durante o ensaio, com média de 11% de redução da concentração, sendo que o sinter feed brasileiro 1 volatilizou mais, 31%, e o brasileiro 4 volatilizou menos, apresentando inclusive um aumento de 3% na concentração de vanádio. Este aumento poderia ser justificado pela perda de massa ocorrida no processo, mas uma vez que o vanádio também é um elemento comum em ligas de aço-cromo, não se pode excluir a hipótese de uma contaminação da amostra.



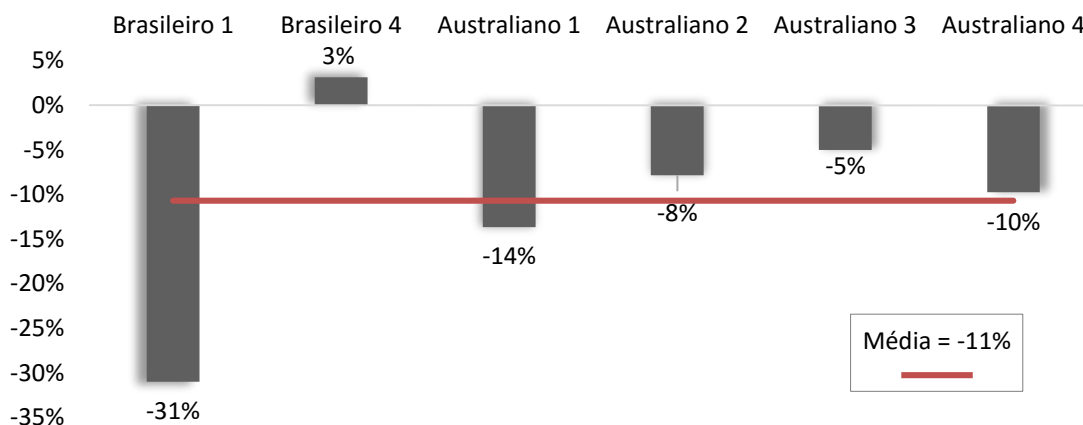


Figura 5.85 - Variação da concentração de vanádio após o ensaio de volatilização.

## 5.12 Zinco

### 5.12.1 Caracterização química

Dentre as classes de insumos da sinterização o zinco se concentra principalmente nos resíduos siderúrgicos, como pode ser visto na Figura 5.86. Enquanto nos resíduos siderúrgicos a concentração média do zinco é 587,0ppm, nas demais classes de insumos, o maior valor encontrado foi aproximadamente metade 272,1ppm para os concentrados.

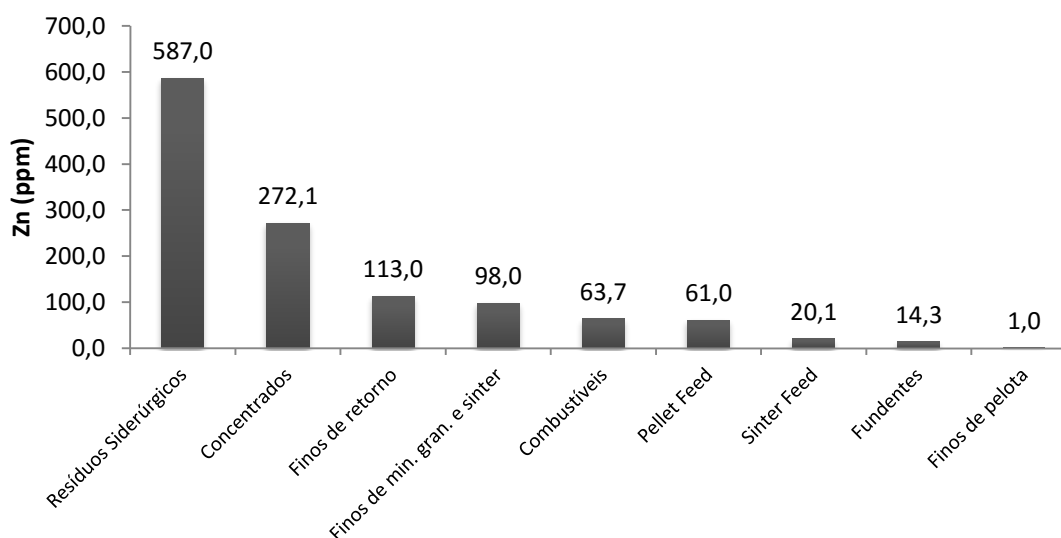


Figura 5.86 - Concentração média de zinco nas diferentes classes de insumos.

### Resíduos siderúrgicos

Dentre os resíduos siderúrgicos, o zinco apareceu em concentrações mais elevadas na lama de aciaria com 2.568ppm, no pó do balão do alto-forno com 1.562ppm e no material da limpeza de área com 624ppm. Como se pode observar na Figura 5.87, todos os demais resíduos siderúrgicos apresentaram concentrações de zinco inferiores a 210ppm.

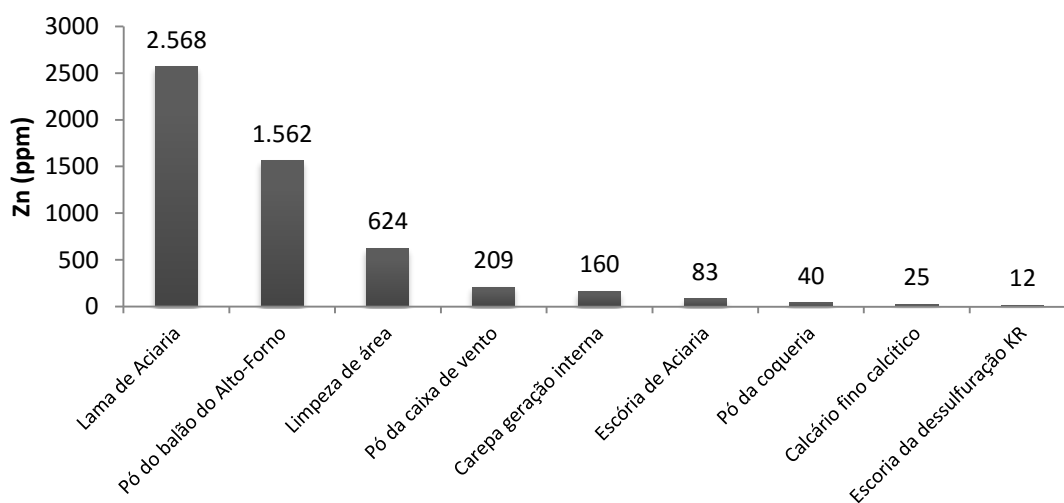


Figura 5.87 - Concentração de zinco nos diversos tipos de resíduos siderúrgicos.

### Concentrados

Foram estudados apenas concentrados chineses e a concentração de zinco, como fica evidente na Figura 5.88, se destacou na amostra 4 com 1.910ppm. Este valor se mostrou quase sete vezes maior do que a segunda amostra de maior concentração, a amostra 9 com 282ppm.

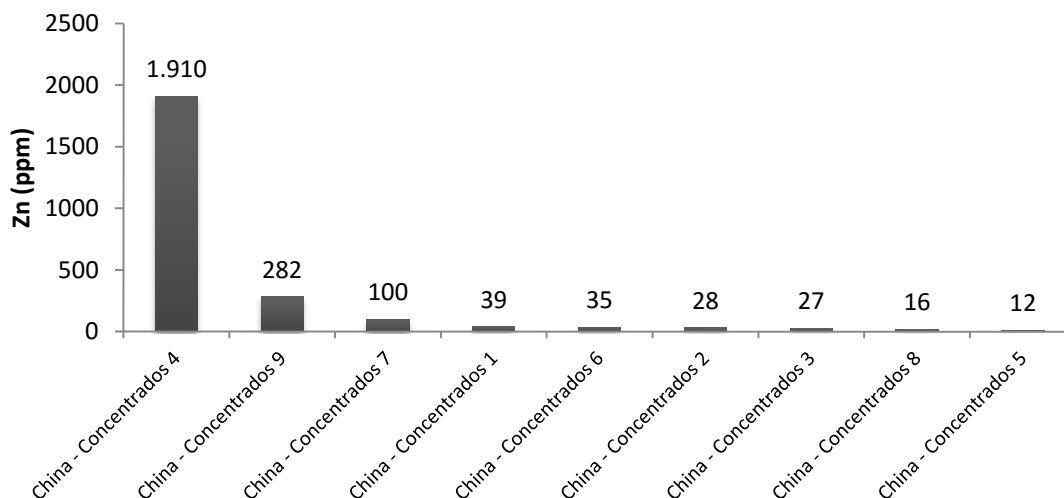


Figura 5.88 - Concentração de zinco nos diferentes concentrados.

### Combustíveis

Analisando-se a concentração de zinco nos combustíveis na Figura 5.89, nenhum valor chamou grande atenção. As concentrações variaram entre 40ppm e 80ppm.

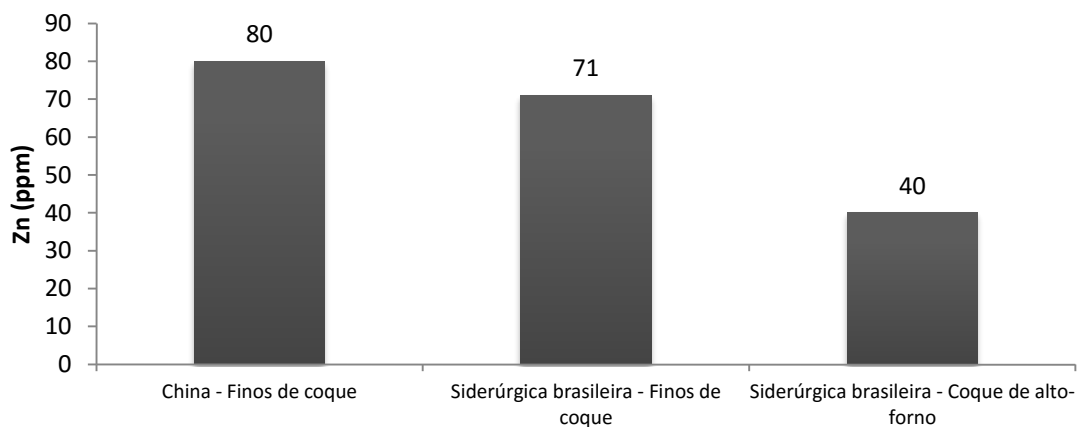


Figura 5.89 - Concentração de zinco nos combustíveis de diferentes origens.

### 5.12.2 Balanço de massa

A Figura 5.90 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de zinco no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador

deste elemento, seguido pela lama de aciaria. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 88% do aporte de zinco na sinterização.

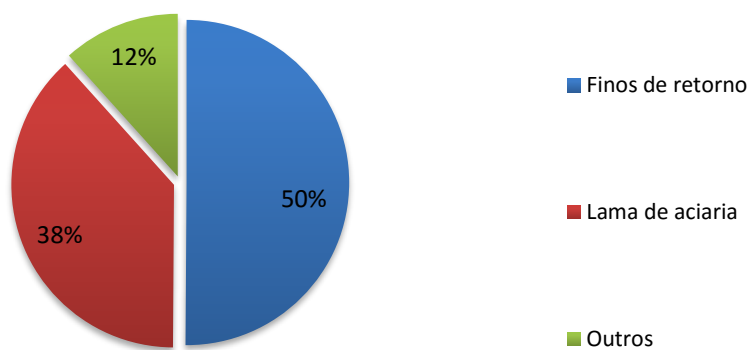


Figura 5.90 - Principais aportadores de zinco na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída do zinco evidenciou-se um erro de medida no teste inicial. A massa de saída do zinco através do sínter produto, dos finos de retorno e do pó da caixa de vento foi 42,16g/t de sínter maior do que a massa de entrada.

### 5.12.3 Ensaio de volatilização

Segundo Hammond (2009), o zinco, em seu estado elementar, volatiliza a 907°C, temperatura inferior à temperatura de sinterização, por outro lado, o óxido de zinco apenas se funde a 1974°C, temperatura superior à de sinterização. Desta forma, o comportamento do zinco depende da fase em que o mesmo se encontra na mistura de sinterização.

Durante o teste de volatilização, Figura 5.91, apenas a amostra do sínter feed brasileiro 1 apresentou tendência a volatilizar ao ser submetida à curva de aquecimento da sinterização. Este comportamento pode sugerir a presença do zinco em seu estado elementar. As demais amostras apresentaram tendência a reter o zinco, o que pode apontar a presença do zinco em forma de óxido ou outro composto de elevada temperatura de volatilização.

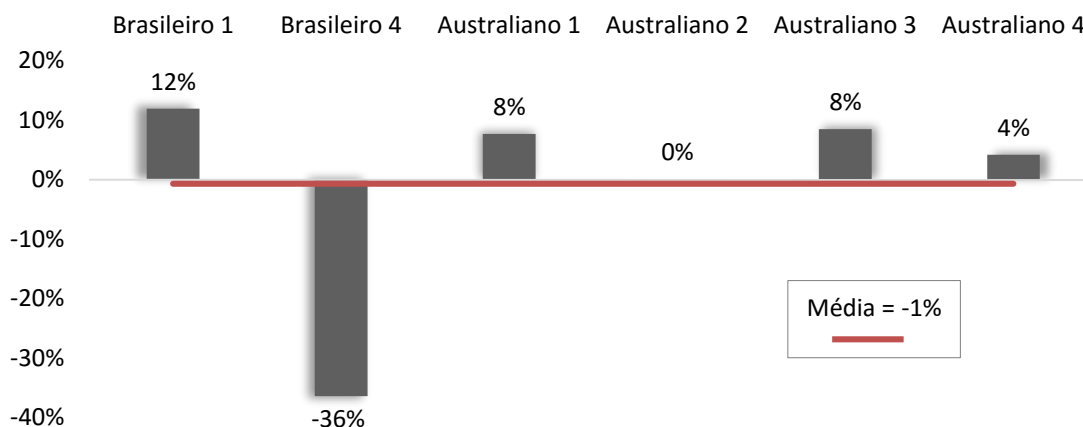


Figura 5.91 - Variação da concentração de zinco após o ensaio de volatilização.

## 5.13 Urânio e Tório

### 5.13.1 Caracterização química

Entre as diversas classes de insumos da sinterização, o pellet feed apresentou a maior concentração de urânio e tório (15,96ppm), devido principalmente à elevada concentração de tório (14,7ppm). Como pode ser observado na Figura 5.92, esse valor é três vezes maior que a concentração da segunda classe, os concentrados com 4,35ppm.

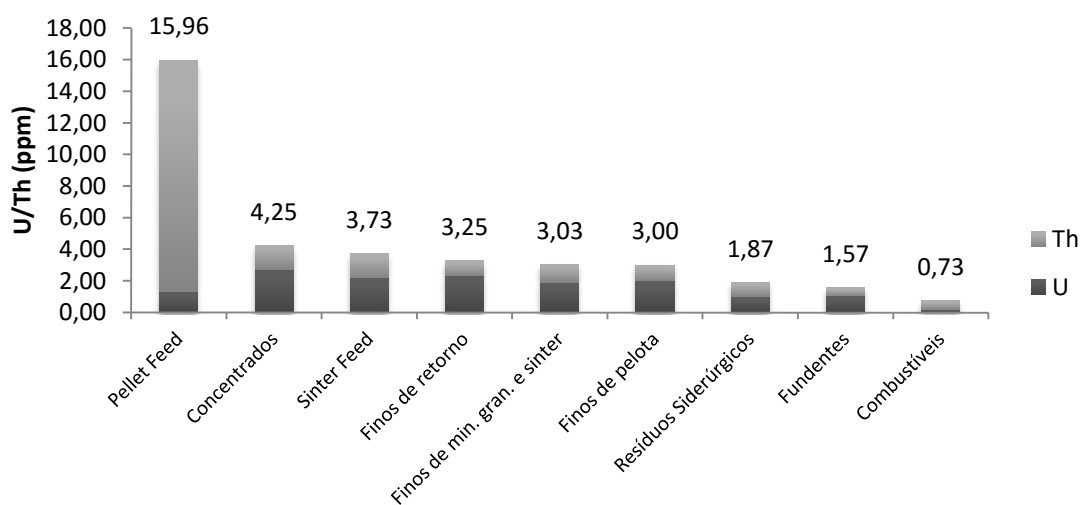


Figura 5.92 - Concentrações médias de urânio e tório nas diferentes classes de insumos.

De maneira geral os insumos ferrosos apresentaram as maiores concentrações destes elementos.

### Pellet feed

A Figura 5.93 apresenta as concentrações de urânio e tório nos diversos pellet feeds. Observando-a nota-se uma concentração mais elevada nas amostras chinesas, principalmente devido a elevadas concentrações de tório. De fato, as dezessete amostras chinesas apresentaram concentração média de 20,46ppm, enquanto as cinco amostras brasileiras apresentaram concentração média de 3,70ppm.

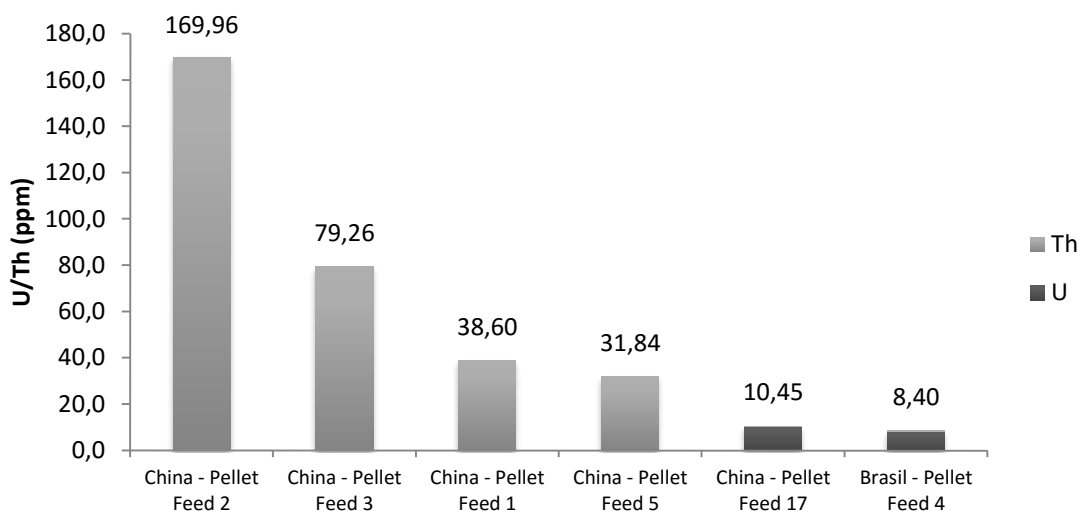


Figura 5.93 - Concentração de urânio e tório nos diferentes pellet feeds.

### Concentrados

Foram estudados apenas concentrados chineses e as concentrações de urânio e tório, como fica evidente na Figura 5.94, se destacaram na amostra 8, com 14,95ppm, em especial devido à concentração de urânio. Este valor se mostrou o dobro da segunda amostra de maior concentração, a amostra 1 com 7,61ppm.

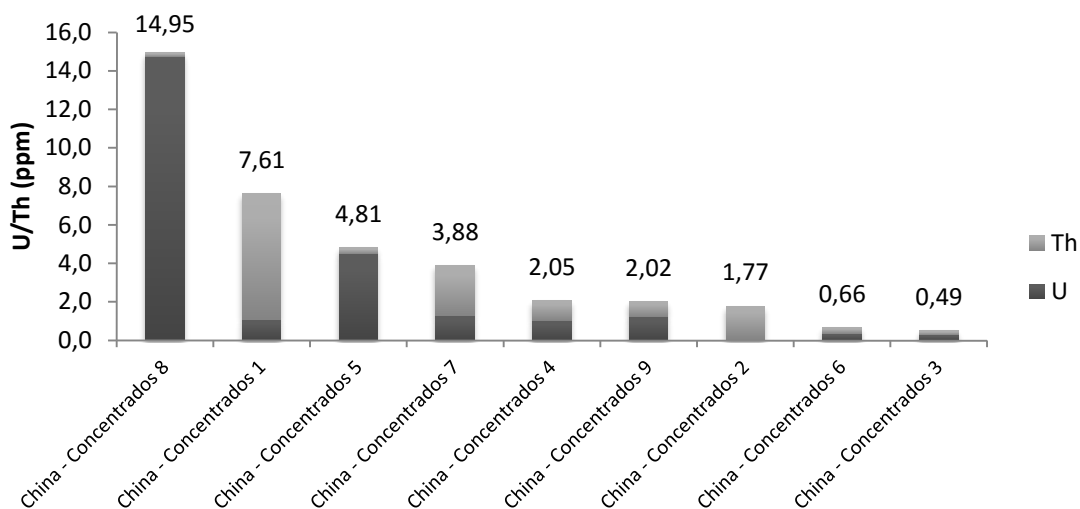


Figura 5.94 - Concentração de urânio e tório nos diferentes concentrados.

### 5.13.2 Sinter feed

Analisando as concentrações médias de urânio e tório nos sinter feeds agrupados por origem (Figura 5.95), notou-se uma concentração maior nas amostras chinesas, com 8,03ppm. Em seguida apareceram as amostras brasileiras, com 4,42ppm. Destaca-se ainda que foram estudadas apenas duas amostras chinesas, sendo que uma apresentou elevada concentração de urânio e a outra elevada concentração de tório. Também foram estudadas duas amostras indianas e duas sul africanas, enquanto trabalhou-se com treze amostras australianas e dezesseis brasileiras.

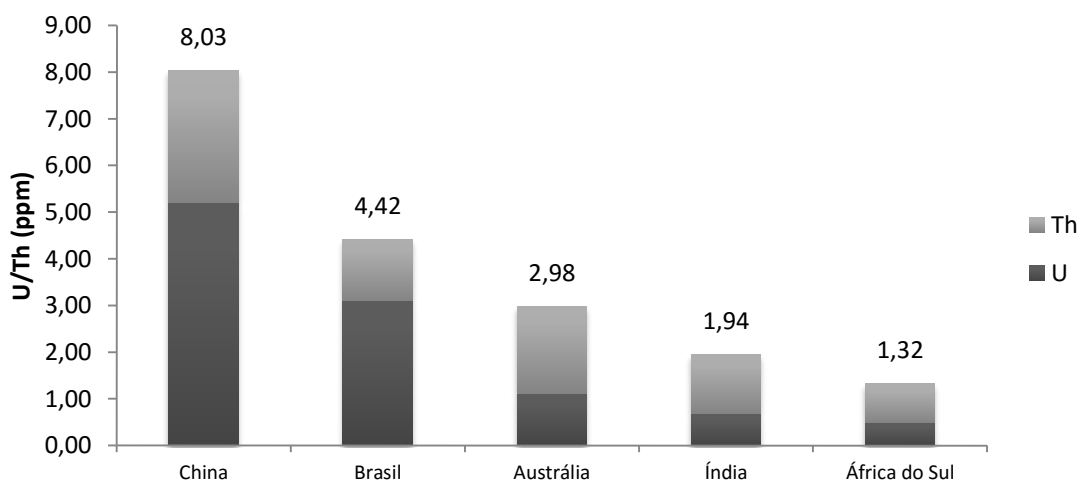


Figura 5.95 - Concentração média de vanádio nos sinter feeds agrupados por origem.

A Figura 5.96 apresenta as concentrações de urânio e tório individualmente nas diversas amostras. Observando-se os resultados não se percebe nenhum grande destaque.

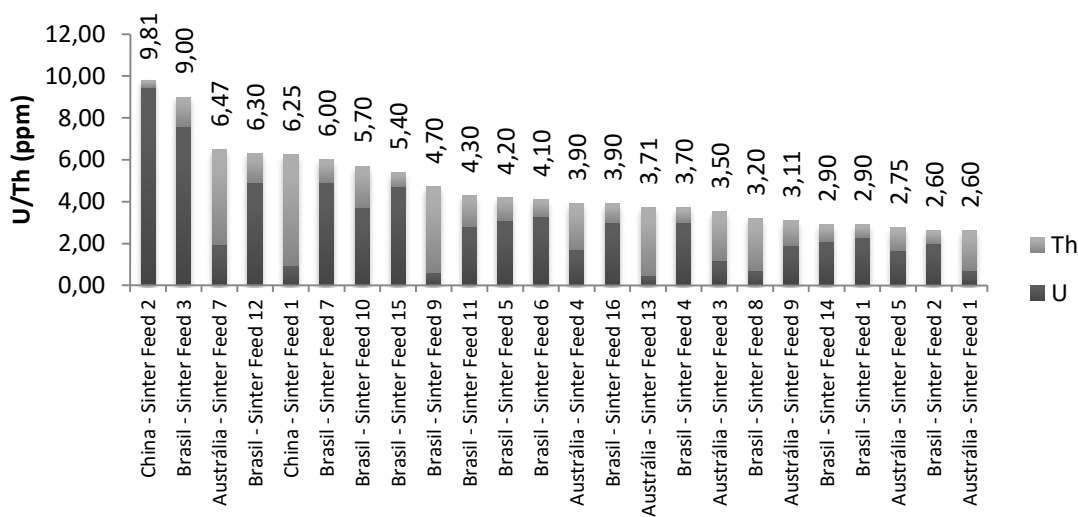


Figura 5.96 - Concentração de urânio e tório nos diferentes sinter feeds.

### 5.13.3 Balanço de massa

A Figura 5.97 apresenta os resultados do balanço de massa referentes à entrada de urânio e tório no sistema estudado. Os finos de retorno aparecem como o principal aportador destes elementos, seguido pelo sinter feed 11. Juntos, estes dois insumos foram responsáveis por 49% do aporte de urânio e tório na sinterização. Observa-se que mais de 80% de todo o urânio e tório aportado no sistema apresenta origem de insumos ferrosos.



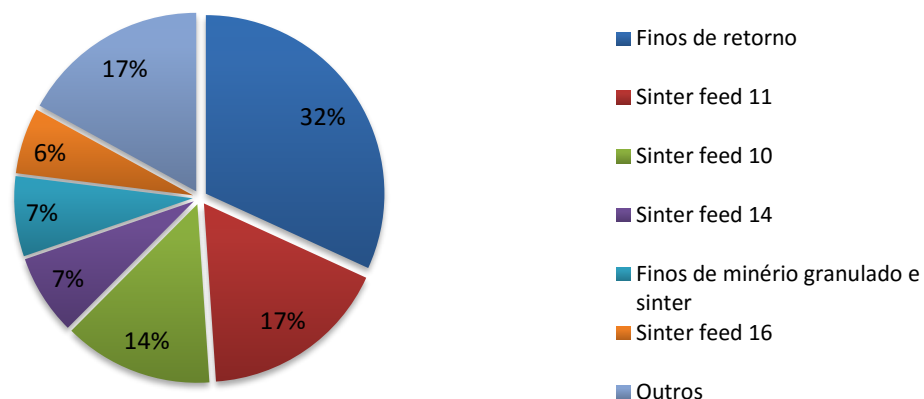


Figura 5.97 - Principais aportadores de urânio e tório na mistura padrão.

Estudando-se as massas de saída de urânio e tório estimou-se a massa por tonelada de sínter produzido a ser emitida para a atmosfera. Observando-se a Figura 5.98 nota-se que a proporção de saída de urânio e tório através do sínter produto e dos finos de retorno somam 100%, mostrando que estes elementos tendem a se concentrar nos produtos, não apresentando concentração nenhuma no pó da caixa de vento e nas emissões.

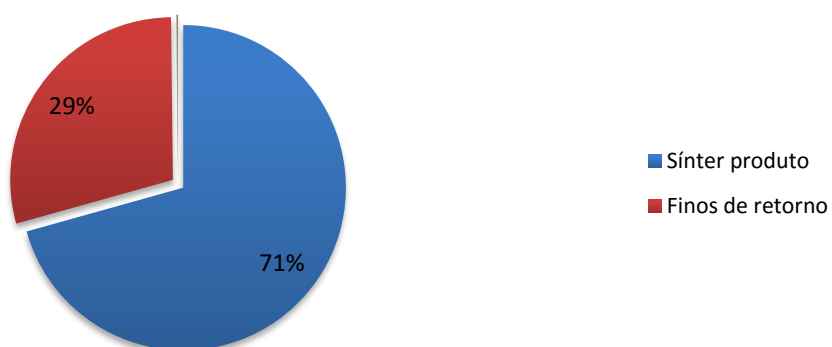


Figura 5.98 - Partição de urânio no processo de sinterização piloto.

#### 5.13.4 Ensaio de volatilização

A Figura 5.99 e a Figura 5.100 apresentam os resultados do teste volatilização para o urânio e o tório. Ao contrário dos demais elementos, pode-se ter redução das concentrações de urânio e o tório sem que ocorra volatilização, isto ocorre devido ao decaimento radioativo destes elementos.

De fato, segundo Hammond (2009), os dois elementos apresentam temperatura de volatilização significativamente maior do que a temperatura máxima de sinterização, resultando na não volatilização deles, porém, na presença de flúor a formação do  $UF_4$  pode ocorrer a  $500^\circ C$ , o que poderia gerar a emissão do urânio uma vez que a temperatura de volatilização deste composto,  $1.417^\circ C$ , é próxima à temperatura máxima do processo de sinterização.

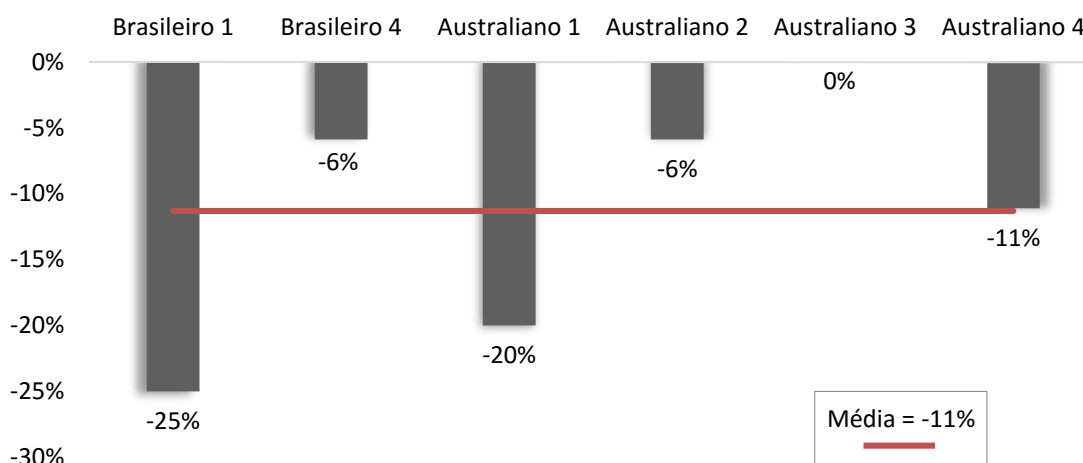


Figura 5.99 - Variação da concentração de urânio após o ensaio de volatilização.

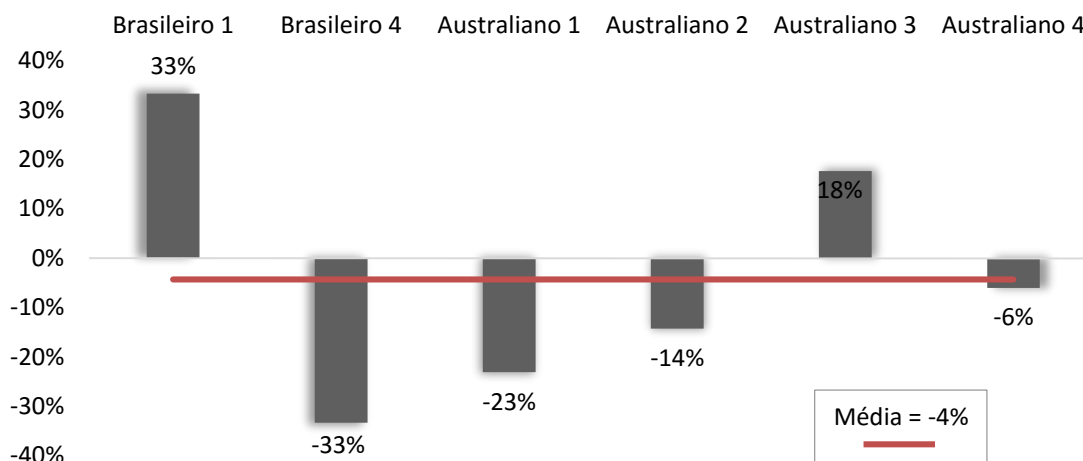


Figura 5.100 - Variação da concentração de tório após o ensaio de volatilização.

Por outro lado, na siderurgia, os principais impactos relacionados à radioatividade não estão ligados diretamente ao urânio e ao tório, e sim a seus produtos de decaimento chumbo - 210 e polônio - 210.

O urânio - 238, o tório - 232 e o urânio 235 se encontram na natureza em equilíbrio radiativo com os demais elementos de suas séries de decaimento. Ao serem submetidos aos processos siderúrgicos esse equilíbrio é quebrado, o que pode gerar um aumento nos níveis de radiação. A Figura 5.101 apresenta as séries de decaimento destes radionuclídeos.

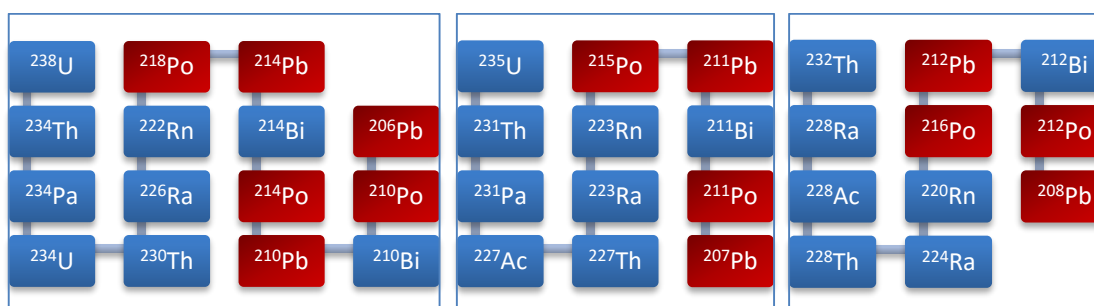


Figura 5.101 - Séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ .

O chumbo obtido do decaimento do urânio e do tório apresenta comportamento termodinâmico idêntico ao descrito para o chumbo no tópico 5.8, página 86. O polônio, por sua vez, apresenta temperatura de volatilização de 962°C, apontando sua tendência de se concentrar nas emissões atmosféricas.

## 6. CONCLUSÕES

O entendimento do comportamento dos elementos-traço no processo de sinterização mostrou-se de grande complexidade, uma vez que cada elemento pode se comportar de maneira distinta dependendo da fase em que se encontra. Na caracterização química dos insumos, os resíduos siderúrgicos destacaram-se por apresentarem o maior teor de elementos-traço, 1.682ppm, seguidos pelos concentrados chineses com 1.011ppm. Os resultados obtidos na caracterização também evidenciaram que, dentre os insumos ferrosos, os de origem chinesa apresentaram maiores concentrações de elementos-traço, enquanto que os de origem brasileira e sul africana mostraram-se com concentrações inferiores.

No que diz respeito ao aporte, os elementos que apresentaram maior entrada na sinterização foram o manganês, 5.848,77g/t de sínter, o zinco, 125,31g/t de sínter, o cloro, 105,21g/t de sínter, e o chumbo, 104,02g/t de sínter. Observou-se também que, de maneira geral os finos de retorno são apontados como os insumos responsáveis pela maior entrada de elemento traço no sistema, isso ocorre devido ao elevado percentual utilizado na carga, 30,72%. Tal resultado, porém, não deve ser tratado com especial atenção, pois é reflexo da proporção dos demais insumos adotados na carga utilizada. Desta forma, os insumos ferrosos, em especial o sinter feed, apareceram como os principais aportadores de elementos-traço na sinterização. As exceções foram o cádmio, o chumbo e o zinco, os quais tiveram os resíduos siderúrgicos como os grandes aportadores.

Na realização do balanço de massa ocorreu algum erro de medição, visto que para alguns elementos não foi possível fechar o balanço. Uma das possíveis explicações para tal erro consiste na aproximação feita para a massa do pó da caixa de vento, estimada em 100g. De qualquer forma, o cádmio com 35%, o cobre com 25%, o mercúrio com 27%, o níquel com 34% e o chumbo com 29% apresentaram a tendência de ceder massa para as emissões atmosféricas. Além disso, concluiu-se que a partição dos elementos sinaliza para a maneira como eles se distribuem em massa, entre o sínter, os finos de retorno e as emissões. Considerando que as massas de sínter e finos de retorno gerados no processo são muito maiores do que a massa das emissões, um elemento que se dirige majoritariamente para os produtos, ainda assim, pode apresentar uma maior concentração nas emissões devido à diluição.

Quanto aos testes de volatilização, o estudo de alguns elementos foi comprometido devido à uma contaminação por elementos de liga do aço-cromo da panela de pulverização. Desta forma, os elementos cobre, cromo, manganês e níquel apresentaram resultados inconclusivos. Devido às baixas concentrações de chumbo e de cádmio nas amostras de sínter feed, os resultados obtidos para esses elementos foram bastante distorcidos pela heterogeneidade da amostra. Já os elementos arsênio, cloro e mercúrio apresentaram forte tendência a volatilizar durante a sinterização, enquanto que o vanádio e o zinco parecem permanecer nos produtos. No caso específico do urânio e do tório observou-se uma redução da massa do primeiro e uma oscilação no comportamento do segundo. Tal resultado condiz com o esperado, porém as variações nas massas desses elementos podem ser explicadas também por decaimentos radioativos, além da volatilização. A Tabela 6.1 apresenta, de maneira resumida, as conclusões obtidas elemento a elemento.

Portanto, pode-se concluir que os elementos-traço comportam-se de três maneiras distintas durante a sinterização. Os elementos e compostos com menor temperatura de vaporização devem se volatilizar e se concentrar nas emissões. Por outro lado, os elementos que não se volatilizarem, durante o processo, podem se manter na mistura e compor o sínter ou podem ser levados a fazerem parte das emissões através do arraste das partículas.

Tabela 6.1 – Resumo das conclusões para cada elemento-traço.

Elemento	Principal concentrador	Sinter feed			Responsável pelo aporte	Tendência a se concentrar
		Relevância	Principal origem	Situação Brasil		
Arsênio	Ferrosos	Alta	China	4º	Sinter feed	Emissões
Cádmio	Resíduos	Baixa	-	-	Resíduos	Emissões
Cloro	Resíduos	Média	China	5º	Finos de minério granulado e sínter	Emissões
Cobre	Resíduos	Média	Austrália	2º	Calcário dolomítico	Emissões
Cromo	Resíduos	Alta	Brasil	1º	Diferentes insumos	Produtos
Mercúrio	Ferrosos	Alta	China	2º	Sinter feed	Emissões
Chumbo	Combustíveis	Baixa	-	-	Limpeza de área	Emissões
Manganês	Resíduos	Média	Brasil	1º	Sinter feed	Produtos
Níquel	Combustíveis	Média	Austrália	3º	Sinter feed	Emissões
Vanádio	Ferrosos	Média	China	4º	Diferentes insumos	Produtos
Zinco	Resíduos	Baixa	-	-	Lama de aciaria	Produtos
Urânio/ Tório	Ferrosos	Alta	China	2º	Sinter feed	Produtos
<b>Total</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Média</b>	<b>China</b>	<b>4º</b>	<b>Finos de minério granulado e sínter</b>	<b>-</b>

## **7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

Os resultados obtidos apresentam grande relevância ambiental, uma vez que permitem um entendimento do comportamento de cada elemento traço durante o processo de sinterização. Tratando-se de um estudo inédito, pode servir de subsídio para modificações nos processos e/ou sistemas de abatimento, afim de se reduzir as emissões de algum destes elementos.

Outro impacto relevante que este estudo apresenta é como diferencial competitivo para as mineradoras brasileiras, podendo ser adotado como ferramenta de marketing. Uma vez que, de uma maneira geral, o minério brasileiro apresentou teores menores de elementos-traço do que os minérios das outras origens estudadas, a utilização de minérios brasileiros pode ser benéfica para redução dos teores de determinado elemento nas emissões ou nos produtos, conforme interesse da empresa siderúrgica.



## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, visando maior controle nas emissões dos elementos-traço, propõem-se:

- Aprofundar os estudos considerando os elementos traços de maior presença e maior toxicidade, com medições das emissões para melhor fechamento do balanço de massa;
- Estudo do efeito da mineralogia/morfologia na volatilização dos elementos-traço;
- Estudo da eficiência dos diversos métodos de abatimento de emissões no que tange as emissões de elementos-traço;
- Balanço de massa realizado em sinterização de escala industrial e com análise do teor de elementos-traço no gás emitido na fonte estacionária;
- Estudo de caracterização, balanço de massa e comportamento dos elementos-traço no alto-forno, em especial compreendendo a importância da carga do alto-forno no teor de elementos-traço nas emissões atmosféricas.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCELORMITTAL. *Environment Report*. Luxemburg: ArcelorMittal, 2008.

BOYD, R. J. *Trace elements in coal from Collinsville, Bowen Basin, Australia - In-Ground mode of occurrence and behaviour during utilisation*. Townsville: School of Earth Sciences of James Cook University, 2004. 532p. (Thesis, Doctor of Philosophy in Geology).

CANTARINO, M. V. *Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. 97p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CASTRO, L. F. A.; FIGUEIRA, R. M.; TAVARES, R. P. *Princípios básicos e processos de fabricação do gusa ao aço líquido*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. 99p.

CEFET-ES. *Especificação e caracterizações e minério de ferro para alto forno*. Vitória: Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, s/d. 6p.

COFALA, J.; KLIMONT, Z.; AMANN, M. *The potential for further control of emissions of fine particulate matter in Europe*. Luxemburg: International Institute for Applied Systems Analysis, 2006. 26p.

CONAMA, Brasil. *Resolução 3*; Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Brasília, 1990. 5p

CONAMA, Brasil. *Resolução 436*; Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. Brasília, 2011. 42p

COOPER, M. B. *Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian Industries; Review of Current Inventories and Future Generation*. Melbourne: EnviroRad Services Pty. Ltd., 2005. 38p

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R.; MISRA, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 1, p. 40-57, mar. 2007.

DAWSON, P. R. Recent developments in iron ore sintering. Part 2. Research studies on sintering and sinter quality. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 20, n. 2, p. 137 - 143, fev. 1993.

DEBRINCAT, D.; LOO, C. E. Factors Influencing Particulate Emissions during Iron Ore Sintering. *ISIJ International*, Wallsend, v. 47, n. 5, p. 652 - 658, jun. 2007.

DORING, J.; GERLER, J.; BEYERMANN, M.; SCHKADE, U.; FREESE, J. Identification of enhanced concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in iron ore industry. In: Naturally occurring radioactive materials (NORM IV), 2004, Szczyrk, Poland. *Identification of enhanced concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in iron ore industry*. Viena: IAEA, out. 2005. p. 213 - 216.

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. *Processos de Aglomeração de Minérios*. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais. 52p.

EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union*, Brussels, v. 48, n. 23, p. 3 - 16, jan. 2005.

FEDORENKO, N. V.; SOKOLEVSKIKH, G. F.; RUSAKOVA, A. G.; SIDORENKOVA, I. V. Properties of sinter with a basicity of 0,6 - 3,4. *Metallurgist*, p. 552 - 554, set. 1970.

FIGUEIRA, R. M. *Sinterização. EMT 053 - Processos Metalúrgicos*. Belo Horizonte: DEMET, s/d. 15p.

GUILHERME, V. S.; CASTRO, J. A. Metalurgia e materiais: Utilização de gás de coqueria na sinterização de minério de ferro. *Rem: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 65, n. 3, p. 357-362, jul. set. 2012.

HAMMOND, C. R. The Elements. In: LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89ª Edição. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2009. v. 1, c. 4, p. 4.1 - 4.42.

HLEIS, D.; FERNÁNDEZ-OLMO, I.; LEDOUX, F.; KFOURY, A.; COURCOT, L.; DESMONTS, T.; COURCOT, D. Chemical profile identification of fugitive and confined

particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant. *Journal of Hazardous Materials*, Lille, v. 250- 251, p. 246-255, abr. 2013.

KANG, H.; CHOI, S. YANG, W.; CHO, B. Influence of Oxygen Supply in an Iron Ore Sintering Process. *ISIJ International*, Wallsend, v. 51, n. 7, p. 1065-1071, jul. 2011.

KHATER, A. E. M.; BAKR, W. F. Technologically enhanced  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in iron and steel industry. *Journal of Environmental Radioactivity*, Riyadh, v. 102, n. 5, p. 527-530, mai. 2011.

KONIECZYNSKI, J.; ZAJUSZ-ZUBEK, E.; JABIŃSKA, M. The Release of Trace Elements in the Process of Coal Coking. *The Scientific World Journal*, v. 2012, p. 1-8, 2012.

LANZERSTORFER, C.; KRÖPPL, M. Air classification of blast furnace dust collected in a fabric filter for recycling to the sinter process. *Resources, Conservation and Recycling*, Wels, v. 86, p. 132-137, mai. 2014.

LIU, Y.; SHA, G.; HUA, F. *Influence of Sinter Raw Mix on Sinter Dust Emissions at Baosteel*. Shang hai: Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., s/d. 3p.

LOPES, M. V. *Caracterização de Sínter de Minério de Ferro para Uso em Altos-Fornos a Carvão Vegetal*. Itajubá: Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Itajubá, 2012. 80p. (Dissertação, Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais).

MALYSHEVA, T. Y.; YUSFIN, Y. S.; MANSUROVA, N. R.; GIBADULIN, M. F.; LEKIN, V. P. Mechanism of mineral formation and metallurgical properties of sinter of basicity 1.1–3.1 at OAO MMK. *Steel in Translation*, v. 37, n. 2, p. 126-130, fev. 2007.

MILIEU LTD, DANISH NATIONAL ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE, CENTER FOR CLEAN AIR POLICY. *Assessment of de Effectiveness of European Air Quality Policies and Measures; Comparison of the EU and US Air Quality Standards & Planning Requirements*. Brussels: CAFE, out. 2004. 58p.

MINISTRY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION, China. *GB 3095-1996; Ambient Air Quality Standard*. Beijing, 1996. 5p.

MINISTRY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION, China. *GB 28662-2012; Emission standard of air pollutants for sintering and pelletizing of iron and steel industry*. Beijing, 2012 5p.

MOHIUDDIN, K.; STREZOV, V.; NELSON, P. F.; STELCER, E. Characterisation of trace metals in atmospheric particles in the vicinity of iron and steelmaking industries in Australia. *Atmospheric Environment*, v. 83, p. 72-79, fev. 2014.

MOURÃO, M. B. *Introdução à Siderurgia*. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, 2007. 428p.

OATES, J. A. H. *Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 455p.

OLIVEIRA, D.; WU, S.; DAI, Y.; XU, J.; CHEN, H. Sintering Properties and Optimal Blending Schemes of Iron Ores. *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 19, n. 6, p. 1-5, jun. 2012.

OOI, T. C.; LU, L. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering. *Chemosphere*, v. 85, n. 3, p. 291-299, out. 2011.

PLICKERT, S. Iron & Steel Production. In: STROGIES, M.; GNIFFKE, P.; HAUSMANN, K. *German Informative Inventory Report*. Dessau: Umweltbundesamt (Federal Environment Agency), 2014. c. 4.

RAJAGOPALAN, M. China to toughen environment law, hold polluters accountable. *Reuters*, Beijing, 9 mar. 2014. Disponível em: <<http://www.reuters.com/article/2014/03/09/us-china-pollution-idUSBREA2804920140309>>. Acesso em: 23 mar. 2014.

REMUS, R.; MONSONET, M. A. A.; ROUDIER, S.; SANCHO, L. D. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013. 621p.

RICKETTS, J. A. *A short story of Ironmaking*. In: IRONMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, Canadá, 1998. p. 3 – 40. Disponível em: <<http://digital.library.aist.org/categories/conference-proceedings.html>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

STEEL TIMES INTERNATIONAL. China to tighten pollutant control on I&S sector. In: *Steel Times International*, 18 jul. 2012. Disponível em:

<<http://www.steeltimesint.com/news/view/china-to-tighten-pollutant-control-on-iron-sector>>. Acesso em: 22 mar. 2014.

SUSAKI, K. *Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico*; NT Fundentes e escorificantes - situação atual com tendências 2025. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. 25p

TAKANO, C.; HARANO, E. L. M.; MAFRA, W. L.; KANEKO, K.; CASTRO, J. A. *Aglomerção de Minérios*. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, s/d. 37p.

TAKEHARA, L. *Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros - fração sinter feed*. Porto Alegre: Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. 403p. (Tese, Doutorado em Geociências).

THE ECONOMIST. A small breath of fresh air. *The Economist*, 8 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.economist.com/news/leaders/21595903-government-gives-its-davids-sling-use-against-polluting-goliaths-small-breath-fresh>>. Acesso em: 23 mar. 2014.

TSAI, J. H.; LIN, K. H.; CHEN, C. Y.; DING, J. Y.; CHOA, C. G.; CHIANG, H. L. Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. *Journal of Hazardous Materials*, Tainan, v. 147, n. 1-2, p. 111–119, ago. 2007.

UNIÃO EUROPÉIA. *IRIS - Industrial Reporting Information System*. s/d. Disponível em: <<http://iris.eionet.europa.eu/>>. Acesso em: 27 jun. 2014.

WATKISS, P.; FORSTER, D.; HUNT, A.; SMITH, A.; TAYLOR, T. *A Comparison of EU Air Pollution Policies and Legislation with Other Countries*. Oxfordshire: European Commission, jan. 2004. 36p.

WU, S.; WANG, Q.; BIAN, M.; ZHU, J.; LONG, F. Influence of Iron Ore Characteristics on FeO Formation During Sintering. *Journal of Iron and Steel Research*, International, v. 18, n. 5, p. 5-10, mai. 2011.

ZHANG, H.; RAO, M.; FAN, Z.; ZHANG, Y.; LI, G.; JIANG, T. Effects of Circulated Flue Gas Components on Iron Ore Sintering. *ISIJ International*, Wallsend, v. 52, n. 12, p. 2139–2144, dez. 2012.

## ANEXO I

Este anexo apresenta os resultados completos da caracterização química:

Tipo de produto	Origem	Item	As(ppm)	Cd(ppm)	Cl(ppm)	Cr(ppm)	Cu(ppm)	Hg(ppm)	Mn(ppm)	Ni(ppm)	Pb(ppm)	V(ppm)	Zn(ppm)	U(ppm)	Th(ppm)	Total
Cal Calcínada	China	1	2,00	0,06	90,00	2,00	2,50	0,01	40,00	4,30	1,50	2,00	25,00	2,12	0,20	171,69
Cal Virgem	Siderúrgica brasileira	1	11,00	0,39	166,00	6,00	25,20	0,05	300,00	64,80	5,10	30,00	23,00	2,10	1,20	634,84
Calcário	China	1	3,00	0,07	90,00	4,00	8,20	0,01	50,00	3,80	2,00	2,00	11,00	0,74	0,30	175,12
Calcário Dolomítico	Siderúrgica brasileira	1	1,00	0,20	20,00	9,00	56,40	0,05	100,00	26,40	3,90	2,00	5,00	0,40	0,50	224,85
Calcário fino calcítico	Siderúrgica brasileira	1	5,00	0,06	20,00	10,00	28,50	0,05	400,00	10,30	4,00	7,00	25,00	1,40	0,20	511,51
Coke Fines	China	1	12,50	0,13	20,00	44,00	26,70	0,10	2970,00	7,60	20,40	19,00	80,00	0,58	1,60	3202,61
Concentrados	China	1	7,20	0,01	170,00	49,00	9,00	0,02	670,00	21,90	4,40	1500,00	39,00	1,11	6,50	2478,14
		2	2,40	0,02	140,00	147,00	13,10	0,03	1320,00	89,60	3,00	301,00	28,00	0,07	1,70	2045,92
		3	1,10	0,04	230,00	57,00	5,00	0,04	390,00	4,60	8,30	21,00	27,00	0,29	0,20	744,57
		4	101,00	0,16	430,00	62,00	9,10	0,03	22800,00	25,00	5,70	49,00	1910,00	1,05	1,00	25394,04
		5	0,60	0,01	220,00	126,00	5,20	0,01	370,00	13,00	3,40	30,00	12,00	4,51	0,30	785,03
		6	5,60	0,03	20,00	149,00	18,40	0,04	680,00	20,40	3,00	149,00	35,00	0,36	0,30	1081,13
		7	37,70	0,08	530,00	86,00	34,20	0,05	770,00	19,80	47,50	379,00	100,00	1,28	2,60	2008,21
		8	13,20	0,02	170,00	47,00	3,90	0,16	660,00	20,90	1,60	24,00	16,00	14,75	0,20	971,73
		9	10,10	0,02	260,00	33,00	235,00	0,05	4470,00	168,00	3,40	260,00	282,00	1,22	0,80	5723,59
Dolomita	China	1	2,00	0,38	140,00	8,00	2,90	0,01	60,00	4,40	1,10	1,00	10,00	1,05	0,20	231,04
Escória de Aciaria	Siderúrgica brasileira	1	2,00	0,12	36,00	959,00	16,50	0,05	29500,00	30,10	9,20	470,00	83,00	1,30	1,70	31108,97
Escoria do processo KR de dessulfuração	Siderúrgica brasileira	1	2,00	0,04	45,00	122,00	40,30	0,05	7600,00	15,60	1,80	111,00	12,00	1,40	1,40	7952,59
Finos de minério granulado e sinter	Siderúrgica brasileira	1	8,00	0,13	208,00	48,00	11,10	0,05	4800,00	15,20	15,10	71,00	98,00	1,93	1,10	5277,61
Finos de pelota	Vale	1	3,00	0,07	20,00	160,00	7,40	0,05	0,05	20,90	4,90	37,00	1,00	2,00	1,00	257,37
Finos de retorno	Planta Piloto CTF	1	6,40	0,16	120,00	83,00	11,30	0,05	4790,00	16,90	12,80	37,00	113,00	2,35	0,90	5193,86
Lama de Aciaria	Siderúrgica brasileira	1	7,00	1,44	50,00	55,00	23,40	0,05	8200,00	31,20	178,00	70,00	2568,00	0,30	0,20	11184,59
Lump	Brasil	1	5,70	0,03	100,00	39,00	5,40	0,12	1720,00	7,00	3,80	17,00	6,00	1,60	0,50	1906,15
		2	8,30	0,02	100,00	89,00	6,90	0,04	392,00	16,10	4,80	37,00	9,00	5,00	6,00	674,16
		3	10,30	0,02	100,00	48,00	8,00	0,11	631,00	13,20	7,50	37,00	5,00	4,80	2,50	867,43
		4	9,00	0,02	200,00	17,00	5,10	0,01	9210,00	3,20	8,70	73,00	2,00	0,80	2,00	9530,83
		5	5,00	0,02	100,00	21,00	2,00	0,01	141,00	2,10	3,60	57,00	2,00	0,50	0,60	334,83
		6	5,50	0,02	100,00	30,00	2,30	0,01	140,00	1,80	4,00	55,00	2,00	0,80	1,00	342,43

Tipo de produto	Origem	Item	As(ppm)	Cd(ppm)	Cl(ppm)	Cr(ppm)	Cu(ppm)	Hg(ppm)	Mn(ppm)	Ni(ppm)	Pb(ppm)	V(ppm)	Zn(ppm)	U(ppm)	Th(ppm)	Total
Pellet Feed	China	1	3,50	0,14	60,00	18,00	5,75	0,02	5590,00	47,95	145,25	119,33	190,50	0,20	38,40	6219,04
		2	22,20	0,33	250,00	11,00	8,30	0,02	4150,00	18,20	104,00	0,00	149,00	0,46	169,50	4883,01
		3	4,90	0,17	190,00	17,50	5,75	0,01	4510,00	40,40	97,00	119,33	181,50	0,21	79,05	5245,82
		4	27,30	0,11	330,00	72,00	14,70	0,01	968,00	16,75	10,90	108,33	88,50	0,26	5,40	1642,26
		5	65,10	0,22	270,00	40,00	13,80	0,01	5570,00	28,60	90,40	172,00	262,00	0,29	31,55	6543,97
		6	0,90	0,02	0,00	364,50	75,40	0,06	706,00	93,30	2,80	2010,00	84,00	0,19	0,75	3337,92
		7	1,50	0,04	10,00	22,00	3,70	0,11	110,00	5,70	3,20	16,50	16,00	0,25	0,00	189,00
		8	2,20	0,04	280,00	249,50	39,65	0,07	538,00	42,60	2,80	852,67	41,50	0,53	1,40	2050,96
		9	3,30	0,02	470,00	17,00	155,25	0,24	772,00	81,15	2,10	100,67	57,00	0,58	0,50	1659,81
		10	9,30	0,06	300,00	37,50	25,50	0,16	342,00	34,85	3,50	68,00	21,00	0,42	0,20	842,49
		11	1,20	0,02	200,00	344,00	21,35	0,03	577,00	38,05	1,40	382,00	0,00	0,09	0,40	1565,54
		12	1,70	0,02	200,00	71,50	16,50	0,07	424,00	15,00	1,00	153,00	14,00	0,05	0,60	897,44
		13	0,70	0,02	360,00	731,50	72,00	0,10	980,00	349,50	1,10	2710,00	0,00	0,00	0,00	5204,92
		14	1,10	0,03	240,00	414,50	38,25	0,36	631,00	50,00	0,70	693,67	0,00	0,00	0,00	2069,61
		15	6,90	0,07	210,00	215,00	32,60	0,02	929,00	27,70	2,80	534,33	102,00	0,48	1,20	2062,10
		16	50,80	0,06	420,00	79,00	14,40	0,13	485,00	21,00	13,10	435,33	117,00	0,58	3,90	1640,30
		17	11,90	0,00	30,00	37,00	5,10	0,06	484,00	22,75	1,00	25,00	13,00	10,20	0,25	640,26
	Canada	1	3,10	0,02	100,00	101,00	1,60	0,01	1190,00	4,30	0,50	36,00	2,00	0,30	0,50	1439,33
	Brasil	1	3,70	0,06	100,00	22,00	103,50	0,06	4200,00	6,00	18,70	33,00	41,00	1,00	1,90	4530,92
		2	1,80	0,02	100,00	65,00	3,50	0,04	382,00	4,50	3,30	33,00	4,00	1,50	0,40	599,06
		3	2,30	0,02	100,00	112,00	4,40	0,03	384,00	4,60	3,20	59,00	3,00	1,80	0,50	674,85
		4	4,80	0,10	100,00	85,00	23,50	0,03	1320,00	47,30	4,00	27,00	14,00	7,90	0,50	1634,13
		5	1,00	0,04	20,00	111,00	4,00	0,05	0,03	9,40	2,10	161,00	1,00	2,30	0,70	312,62
Pelota	Brasil	1	1,00	0,02	20,00	118,00	4,40	0,05	0,06	5,00	2,20	62,00	3,00	1,46	0,50	217,69
Pó da caixa de vento	Planta Piloto CTF	1	12,00	0,56	690,00	100,00	12,70	0,05	3830,00	48,10	55,90	29,00	209,00	1,86	0,70	4989,87
Pó do balão do Alto-Forno	Siderúrgica brasileira	1	9,00	1,58	437,00	166,00	31,60	0,01	2900,00	27,50	20,10	83,00	1562,00	3,00	3,40	5244,19
Quartzito	China	1	1,20	0,04	10,00	9,00	4,90	0,01	60,00	1,70	20,60	1,00	7,00	0,62	1,00	117,07
Serpentinó	China	1	0,30	0,01	230,00	279,00	5,80	0,01	810,00	0,00	1,10	8,00	19,00	0,28	0,30	1353,80



Tipo de produto	Origem	Item	As(ppm)	Cd(ppm)	Cl(ppm)	Cr(ppm)	Cu(ppm)	Hg(ppm)	Mn(ppm)	Ni(ppm)	Pb(ppm)	V(ppm)	Zn(ppm)	U(ppm)	Th(ppm)	Total
Sinter Feed	China	1	35,60	0,07	510,00	43,00	9,80	0,15	430,00	19,75	12,20	823,00	127,00	0,95	5,30	2016,82
		2	14,40	0,03	230,00	33,50	4,75	0,04	537,00	20,70	1,10	12,33	14,00	9,46	0,35	877,66
	Africa do Sul	1	13,60	0,01	60,00	41,00	3,80	0,06	360,00	8,20	3,10	22,00	2,00	0,46	0,70	514,93
		2	21,80	0,00	130,00	30,50	4,20	0,05	95,00	9,80	2,60	15,67	1,00	0,52	0,95	312,09
	Austrália	1	6,70	0,04	190,00	26,00	10,30	0,02	760,00	10,80	4,60	18,00	10,00	0,70	1,90	1039,06
		2	12,40	0,08	100,00	11,00	8,10	0,03	2770,00	16,30	8,00	13,00	17,00	1,10	1,30	2958,31
		3	16,60	0,03	100,00	26,00	11,50	0,02	819,00	9,70	4,00	21,00	14,00	1,20	2,30	1025,35
		4	18,40	0,02	100,00	14,00	5,30	0,05	277,00	5,30	2,80	41,00	2,00	1,70	2,20	469,77
		5	16,70	0,00	120,00	8,50	10,45	0,04	272,00	5,00	2,60	46,50	2,50	1,65	1,10	487,04
		6	11,40	0,02	230,00	22,50	11,75	0,03	592,00	8,70	1,40	15,00	21,00	1,03	1,50	916,33
		7	17,90	1,79	0,00	91,00	176,25	0,54	0,00	161,00	64,10	271,00	231,00	1,97	4,50	1021,05
		8	8,40	0,04	170,00	13,50	7,00	0,02	1290,00	7,25	2,30	12,00	10,00	0,62	1,35	1522,48
		9	15,10	0,02	120,00	7,50	4,60	0,06	341,00	5,15	2,20	27,00	0,00	1,91	1,20	525,74
		10	26,50	0,35	340,00	19,50	25,20	0,07	1020,00	10,85	25,60	18,50	95,00	0,94	1,35	1583,86
		11	9,00	0,03	140,00	19,50	9,85	0,02	822,00	8,00	3,00	10,50	9,50	0,53	0,95	1032,88
		12	9,60	0,05	560,00	15,00	8,25	0,05	2320,00	8,20	2,30	15,00	19,00	0,74	1,35	2959,54
		13	13,90	0,00	300,00	66,00	21,15	0,03	605,00	28,45	6,50	28,00	19,00	0,46	3,25	1091,74
	Brasil	1	4,50	0,09	100,00	20,00	107,50	0,05	5980,00	5,60	16,80	43,00	23,00	2,30	0,60	6303,44
		2	3,50	0,02	100,00	70,00	7,00	0,07	659,00	8,60	4,00	35,00	6,00	2,00	0,60	895,79
		3	13,90	0,07	100,00	56,00	14,00	0,10	1680,00	16,80	9,20	28,00	14,00	7,60	1,40	1941,07
		4	6,90	0,04	100,00	69,00	5,40	0,07	1210,00	9,80	4,70	39,00	6,00	3,00	0,70	1454,61
		5	4,30	0,03	100,00	76,00	5,20	0,08	1340,00	6,30	4,80	51,00	7,00	3,10	1,10	1598,91
		6	2,30	0,04	100,00	147,00	5,90	0,03	1460,00	13,60	4,20	65,00	10,00	3,30	0,80	1812,17
		7	9,20	0,05	100,00	63,00	7,10	0,07	1810,00	13,30	7,80	40,00	20,00	4,90	1,10	2076,52
		8	9,30	0,03	200,00	18,00	5,00	0,03	11550,00	4,50	7,30	73,00	3,00	0,70	2,50	11873,36
		9	3,00	0,03	20,00	53,00	8,60	0,07	500,00	16,50	4,60	1,00	1,00	0,60	4,10	612,50
		10	9,00	0,08	20,00	41,00	27,30	0,10	2400,00	26,50	7,90	14,00	1,00	3,70	2,00	2552,58
		11	1,00	0,06	20,00	16,00	6,90	0,10	1800,00	12,80	10,30	1,00	1,00	2,80	1,50	1873,46
		12	19,00	0,59	20,00	28,00	22,70	0,30	38300,00	21,60	10,90	13,00	1,00	4,90	1,40	38443,39
		13	3,00	0,02	20,00	29,00	6,50	0,08	400,00	7,10	5,60	1,00	1,00	0,90	0,90	475,10
		14	1,00	0,03	20,00	86,00	3,70	0,05	500,00	26,40	2,10	53,00	1,00	2,10	0,80	696,18
		15	4,00	0,07	20,00	91,00	6,10	0,09	1600,00	11,80	4,10	57,00	1,00	4,70	0,70	1800,56
		16	1,00	0,05	20,00	79,00	11,20	0,05	600,00	20,00	3,30	46,00	1,00	3,00	0,90	785,50
	India	1	5,50	0,03	270,00	42,00	12,50	0,05	3140,00	12,70	5,80	52,00	23,00	0,88	1,40	3565,86
		2	2,60	0,01	270,00	46,00	10,20	0,07	360,00	6,10	3,80	22,00	7,00	0,50	1,10	729,38

## ANEXO II

Este anexo apresenta os resultados das saídas do balanço de massa:

Elemento	Sínter produto		Finos de retorno		Pó da caixa de vento		Emissões	
	g/t de sínter	%	g/t de sínter	%	g/t de sínter	%	g/t de sínter	%
<b>Arsênio</b>	6,40	89,20	2,95	41,10	0,02	0,32	-2,20	-30,62
<b>Cádmio</b>	0,12	40,57	0,07	24,93	0,00	0,36	0,10	34,14
<b>Cloro</b>	50,00	47,52	55,30	52,56	1,32	1,25	-1,41	-1,34
<b>Cromo</b>	54,00	51,91	38,25	36,77	0,19	0,18	11,58	11,13
<b>Cobre</b>	11,20	50,99	5,21	23,71	0,02	0,11	5,53	25,20
<b>Mercúrio</b>	0,05	50,23	0,02	23,15	0,00	0,10	0,03	26,53
<b>Manganês</b>	4100,0	70,10	2207,3	37,74	7,30	0,12	-465,9	-7,97
<b>Níquel</b>	13,70	42,14	7,79	23,96	0,09	0,28	10,93	33,62
<b>Chumbo</b>	12,50	48,14	5,90	22,71	0,11	0,41	7,46	28,74
<b>Vanádio</b>	41,00	71,29	17,05	29,65	0,06	0,10	-0,59	-1,03
<b>Zinco</b>	115,00	91,77	52,07	41,55	0,40	0,32	-42,16	-33,64
<b>Urânio e Tório</b>	3,63	73,47	1,50	30,31	0,00	0,10	-0,19	-3,88
<b>Total</b>	<b>4407,6</b>	<b>69,6</b>	<b>2393,4</b>	<b>37,8</b>	<b>9,5</b>	<b>0,2</b>	<b>-476,8</b>	<b>-7,5</b>