



# COMPORTAMENTO E PARTIÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇOS NA SINTERIZAÇÃO \*

*Lucas Ladeira Lau<sup>1</sup>*

*Luiz Fernando Andrade de Castro<sup>2</sup>*

*Liege Martins Morgado Francisco<sup>3</sup>*

*Marcos Vinícius Cantarino<sup>4</sup>*

## Resumo

A legislação ambiental vem se tornando mais restritiva em diversos setores industriais. Isto não tem sido diferente para o setor siderúrgico. Com a inclusão de limites de emissão de elementos traços nas legislações ambientais mundo afora, este tema vem ganhando importância. É conhecido que a qualidade das matérias-primas utilizadas nos processos siderúrgicos pode interferir nos impactos ambientais de seus processos. No caso do processo de sinterização, a presença de elementos traços está ligada a composição de sua carga. Com o objetivo de determinar quais elementos irão compor as emissões atmosféricas, resíduos, efluentes e produtos faz necessário estudar o modo de ocorrência dos elementos traços em cada insumo. A interação entre as propriedades de cada elemento e as condições de massa e termodinâmicas permitem o estudo de seu comportamento e partição. Assim, o objetivo deste trabalho é levantar o estado da arte da sinterização de minério de ferro e suas emissões, estudando a origem, o comportamento e a partição de elementos traços e radionuclídeos, quando submetidos às condições do referido processo.

**Palavras-chave:** Sinterização; Elementos traços; Emissões; Caracterização.

## BEHAVIOR AND PARTITION OF TRACE ELEMENTS IN IRON ORE SINTERING

### Abstract

Environmental legislation is becoming more stringent in several industrial sectors. It is no different for steel industry. With the inclusion of emission limits for trace elements in environmental laws worldwide, this issue has gained importance. It is known that the quality of raw materials used in steelmaking processes may influence the environmental impacts. In the case of sinter plants the presence of trace elements is connected to its burden composition. In order to determine which elements will be present in the air emissions, residues, liquid effluents and products is necessary to study the trace elements occurrences in each raw material. The interaction among trace elements properties, mass and thermodynamic conditions allows to study of their behavior and partition. The objective of this paper is to study the state of the art sintering iron ore and its emissions, studying the sources, the behavior and partition of trace elements and radionuclides when submitted of the sinter plant process.

**Keywords:** Iron ore sintering; Trace elements; Emissions; Characterization.

<sup>1</sup> *Engenheiro Metalurgista, UFMG, Bolsista em projeto VALE, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro Metalurgista, Professor, DEMET, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

<sup>3</sup> *Graduanda em Engenharia Metalúrgica, DEMET, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil*

<sup>4</sup> *Engenheiro Metalurgista, VALE - CTF, Nova Lima, Minas Gerais, Brasil.*

\* *Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica é conhecida pelo seu grande potencial poluidor. Dentro de um novo cenário de legislações ambientais mais rígidas, novos estudos são realizados e controles mais precisos das emissões estão sendo implantados. Espelhando-se na União Européia, o restante do mundo tem adotado novas legislações ambientais ou revisto as atuais, gerando maior pressão ambiental na indústria minero-metalúrgica. Isto fica evidente na China, que tem mostrado sinais de avanço em sua legislação [1]. Um aspecto nítido na evolução dessas legislações é a inclusão de alguns limites de emissão de elementos traços. O interesse pelo impacto causado ao ambiente e saúde pelos elementos traços tem crescido nos últimos anos. Do ponto de vista de impactos ao meio ambiente 14 elementos foram considerados mais potencialmente impactantes ambientalmente: Arsênio, Cádmio, Cloro, Cobre, Cromo, Mercúrio, Chumbo, Manganês, Níquel, Vanádio, Zinco, Polônio, Urânio e Tório [2]. Elementos esses que podem ser encontrados associados aos principais insumos da siderurgia. Estes elementos, quando presentes no sinter produto, podem apresentar impacto (positivo ou negativo) na cadeia do aço e no produto final, o que é demonstrado na Tabela .

**Tabela 1** – Efeitos dos elementos de liga nas propriedades do aço, adaptado de Spectru Instrumental Científico Ltda. [3]

Elemento	Prop. Mecânicas						Prop. Tecnológicas							
	Dureza	Resistência a tração	Limite de escoamento	Alongamento	Resiliência	Resist. Mec. a alta temp.	Veloc. de resfriamento	Formação de carbonetos	Resistência ao desgaste	Forjabilidade	Usinabilidade	Oxidação superficial	Nitretação	Resistência à corrosão
Mn em aços perlíticos	↑	↑	↑	-	-	-	↓	-	↓↓	↑	↓	-	-	-
Mn em aços austeníticos	↓↓	↑	↓	↑↑	-	-	↓↓	-	-	↓↓	↓↓	↓↓	-	-
Cromo	↑↑	↑↑	↑↑	↓	↓	↑	↓↓	↑↑	↑	↓	-	↓↓	↑↑	↑↑
Ni em aços perlíticos	↑	↑	↑	-	-	↑	↓↓	-	↓↓	↓	↓	↓	-	-
Ni em aços austeníticos	↓↓	↑	↓	↑↑	↑↑	↑↑	↓↓	-	-	↓↓	↓↓	↓↓	-	↑↑
Vanádio	↑	↑	↑	-	↑	↑↑	↓↓	↑↑	↑↑	↑	-	-	↑	↑
Cobalto	↑	↑	↑	↓	↓	↑↑	↑↑	-	↑↑	↓	-	↓	-	-
Cobre	↑	↑	↑↑	-	-	↑	-	-	-	↓↓	-	-	-	↑

As emissões gasosas de uma planta de sinterização apresentam uma contribuição significativa para as emissões totais de uma usina siderúrgica integrada, sendo um dos principais emissores de particulados [4]. Quando se trata dos elementos traços, a sinterização também merece destaque como um dos principais emissores dentro da indústria siderúrgica. O aporte destes elementos no processo de sinterização ocorre por meio de suas matérias-primas, compostas por: minério de ferro, combustíveis sólidos, fundentes e resíduos siderúrgicos reciclados.

Outro fator de grande importância ambiental e que vem sendo bastante estudado, são as emissões de radionuclídeos. Devido à geologia, as matérias-primas e insumos que compõem a carga do processo de sinterização podem possuir maiores

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



ou menores concentrações de Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (NORM). Quando extraídos da natureza e beneficiados eles saem de seu equilíbrio radioativo, passando a representar um risco ao ambiente e a saúde das pessoas.

Neste estudo foi feito um levantamento do estado da arte acerca da sinterização de minério de ferro e suas emissões, estudando a origem, o comportamento e a partição de elementos traços e radionuclídeos, quando submetidos às condições do referido processo.

## 2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Um novo contexto vem se formando com o estreitamento das restrições ambientais em todo o mundo, estando um dos principais impactos associados às emissões atmosféricas na cadeia de produção do aço. Dentre estas emissões, os elementos traços se destacam como tendência para novas restrições.

Existem dois tipos de monitoramento sobre as emissões atmosféricas, sendo um deles realizado nos pontos de emissão (monitoramento de fontes estacionárias – chaminés) e outro referente à qualidade do ar no entorno das usinas.

A Europa possui uma legislação ambiental restritiva quando comparada ao restante do mundo. Observa-se que para a siderurgia, além de possuir limites restritivos para um número maior de poluentes, define valores específicos para cada processo, condição operacional e tecnologia de abatimento [5]. Observa-se a presença de limites muito mais restritivos para a concentração de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e Particulados do que em outros países. Também merece destaque por apresentar limites para a concentração de PM<sub>2,5</sub> na qualidade do ar e para alguns elementos traços como o chumbo, arsênio, cádmio e níquel [5-7].

O *Clean Air for Europe* (CAFE) aponta para uma legislação ainda mais rigorosa no futuro próximo, com a inclusão de regulamentações para a emissão de outros elementos traços como estanho, vanádio, cobalto e tântalo [8]. A Tabela apresenta de maneira ilustrativa os limites de emissão nas sinterizações da União Européia, para um determinado tipo de sistema de abatimento de poluição atmosférica:

**Tabela 2** – Limites de emissão atmosférica, nas sinterizações da União Européia, para um determinado tipo de sistema de abatimento de poluição ambiental [5].

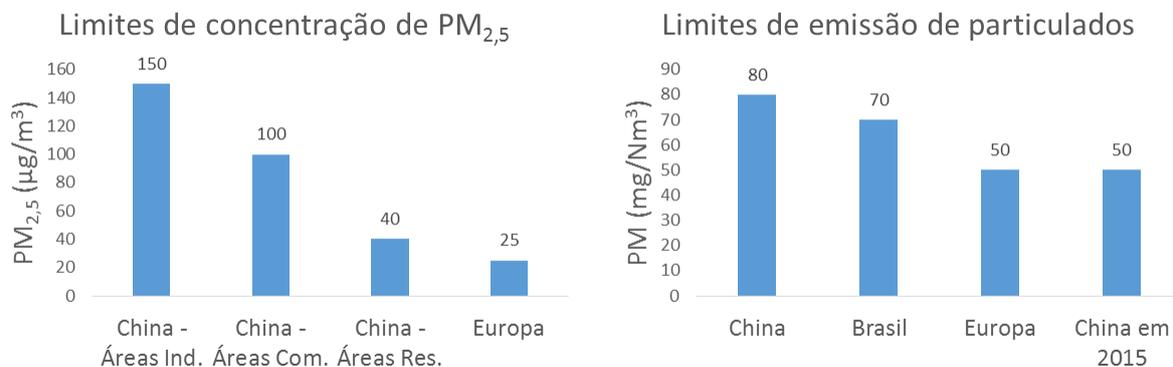
Sistema de abatimento de poluição ambiental	Parâmetro	Limites (mg/Nm <sup>3</sup> )
Injeção de coque; Precipitador eletrostático.	Particulado	50
	NOx	400
	SOx	500
	Metais	0,2 a 0,1
	PCDD/F	0,5 ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
	HF	5
	HCl	30
	NM VOC	75

A China evoluiu em termos de legislação ambiental, o que tem colocado suas indústrias sobre pressão. As empresas do país serão obrigadas a tornarem públicas informações sobre emissões gasosas, efluentes líquidos e emissões de elementos traços [1].

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Quanto à legislação brasileira, também nota-se uma evolução em termos de rigidez nos limites de emissão, embora ainda distante dos limites chineses e europeus. Foi estabelecido na Resolução nº 436 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [9] que as usinas instaladas ou com licença de operação emitida antes de 2 de janeiro de 2007 terão prazo para se adequar aos limites definidos, variando de 3 a 7 anos, contados a partir de janeiro de 2011 dependendo do tipo de poluente e operação. A Figura apresenta comparações entre os limites de emissão e de qualidade do ar para Europa, China e Brasil.



**Figura 1** – Comparação entre os limites de PM<sub>2,5</sub> na qualidade do ar e entre os limites de emissão de material particulado total para Brasil, China e Europa [5,6,9-12].

### 3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 3.1 Combustíveis

O principal combustível do 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 através da britagem do coque adquirido de fonte externa.

Segundo Konieczynski *et al.* [2], os valores das concentrações de elementos traços no coque dependem de diversos fatores, como a concentração pré-existente no carvão mineral utilizado e as características tecnológicas da coqueria. Desta forma, estudou-se a concentração destes elementos no carvão e no coque de quatro diferentes plantas na Polônia. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela .

**Tabela 3** - Concentração de elementos traços no carvão e no coque em diferentes coquerias [2]

Coquerias	Victoria		Carbo-Koks		Debiensko		Przyjazn	
	Carvão	Coque	Carvão	Coque	Carvão	Coque	Carvão	Coque
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

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Os elementos traços são encontrados nos carvões em diferentes modos de ocorrência e conhecê-los é importante para se prever o comportamento destes elementos durante o processo de sinterização. 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 durante o processo [13].

Cooper [14] aponta valores médios de atividade dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  no que se refere ao coque utilizado na sinterização. Esses valores de atividade podem ser vistos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Atividade de radionuclídeos no *coke breeze* de uma sinterização australiana [14]

Radionuclídeos	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
Atividade [Bq/g]	0,026	0,026	0,026	0,061

### 3.2 Sinter Feed

O processo de sinterização utiliza como fonte de ferro o *sinter feed*. Os minérios de ferro podem ser caracterizados por diferentes parâmetros e as características físicas e químicas desejadas dependem das condições operacionais da sinterização. Deseja-se que o *sinter feed* possua um alto teor de ferro e um baixo grau de impurezas - fósforo, alumínio, silício, enxofre, titânio, álcalis e outras [16].

Do ponto de vista químico, a Tabela apresenta valores de concentração de elementos traços comumente encontrados em *sinter feeds*

**Tabela 5** - Concentração típica de elementos traços no *sinter feed* [17]

Elementos Traços	Unidade	Concentração	
		Mínimo	Máximo
Mn	ppm	100	11.500
Cl	ppm	60	510
Cd	ppm	0,01	0,09
Cr	ppm	7	147
Ni	ppm	4,5	57
As	ppm	2,3	36

Cooper [14] 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 , juntamente com os valores obtidos para  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  em outro estudo realizado por Khater [18], no Egito.

**Tabela 6** - Atividade de radionuclídeos no *sinter feed* de uma planta australiana e uma egípcia [14,17]

Radionuclídeos		$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
Atividade [Bq/g]	Austrália	0,031	0,042	0,016	0,039
	Egito 1	-	-	0,050	0,025
	Egito 2	-	-	0,015	0,006

### 3.3 Fundentes

Uma das principais maneiras para se adicionar os fundentes ao alto-forno é através do sínter. As quantidades adicionadas variam de acordo com a composição química

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



dos fundentes, as características do minério de ferro e do combustível utilizados e a composição de carga do alto-forno.

Com a adição dos fundentes à mistura que irá produzir o sinter, diversos elementos traços que constituem esses fundentes são inseridos no processo de sinterização. A Tabela apresenta concentrações típicas de algumas impurezas no calcário.

**Tabela 7** - Concentração típica de algumas impurezas no calcário, adaptado de [19]

Impureza	Unidade	Concentração típica	
		Mínimo	Máximo
MnO <sub>2</sub>	ppm	20	1.000
Sb	ppm	0,1	3
As	ppm	0,1	15
Cd	ppm	0,1	1,5
Cr	ppm	3	15
Cu	ppm	1	30
Fluoreto	ppm	5	3.000
Pb	ppm	0,5	30
Hg	ppm	0,02	0,1
Ni	ppm	0,5	15
Se	ppm	0,02	3
V	ppm	1	20
Zn	ppm	3	500

Cooper [14] explicita a atividade dos radionuclídeos <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po no calcário utilizado na sinterização. Esses valores de atividade podem ser vistos na Tabela .

**Tabela 8** - Atividade de radionuclídeos no calcário da sinterização de Port Kembla, NSW, Austrália [14]

Radionuclídeos	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po
Atividade [Bq/g]	<0,020	0,014	0,007	0,092

### 3.4 Resíduos Siderúrgicos Reciclados na Sinterização

No processo de sinterização são reaproveitados vários resíduos. Entre os mais utilizados estão os pós do alto-forno e da sinterização. A Tabela apresenta valores médios referentes à concentração de alguns elementos em cada um destes insumos.

**Tabela 9** - Composição química em ppm do pós do alto-forno e da sinterização. Adaptado de [20].

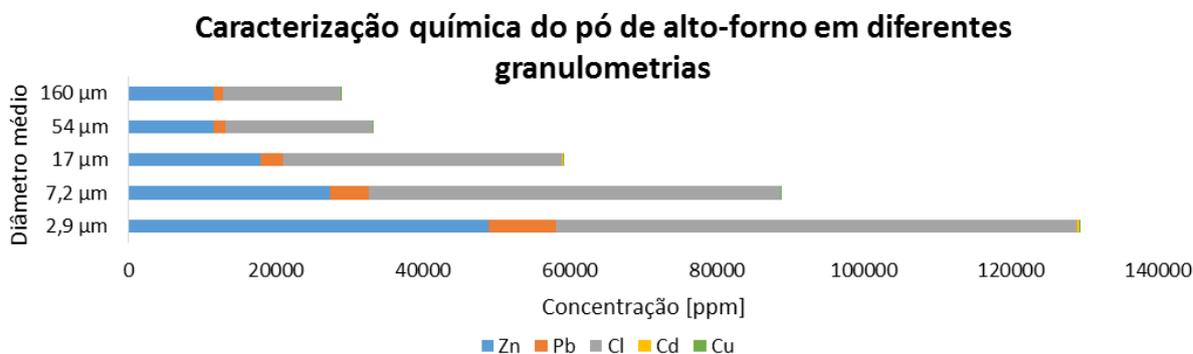
Elemento	Pó de alto-forno	Pó da sinterização
Cr	-	400 – 1.500
Cu	-	50 – 1.700
Mn	1.000 – 5.000	1.000 – 3.100
Pb	200 – 700	900 – 59.800
Zn	1.000 – 5.000	300 – 3.400
Cl	-	29.000 – 258.000

Devido às propriedades físicas de cada um dos elementos serem diferentes, observa-se uma tendência deles concentrarem-se de maneira distinta, dependendo da granulometria da partícula. Diante disto, Lanzerstorfer e Kroppl [20]

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



caracterizaram o pó de alto-forno em diferentes granulometrias. Os dados obtidos são mostrados na Figura . Esta informação pode ser útil caso se decida classificar a poeira antes de reaproveitá-la na sinterização, a fim de se obter maior ou menor concentração de determinado elemento traço na carga.



**Figura 2** - Caracterização química do pó de alto-forno em diferentes granulometrias. Adaptado de [20].

Doring [15] levantou os dados das atividades dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  no pó da sinterização, apresentados na Tabela .

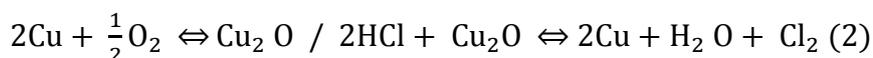
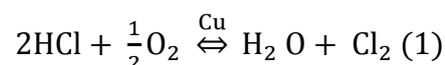
**Tabela 10** - Atividade de radionuclídeos no pó coletado do sistema de abatimento de poluição em sinterização na Alemanha [15].

Radionuclídeos	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
Atividade [Bq/g]	<0,024	0,023	15,2	50,3

## 4 COMPORTAMENTO DE ALGUNS ELEMENTOS TRAÇOS NA SINTERIZAÇÃO

### 4.1 Cobre

Segundo Ooi e Lu [22] a concentração do cobre na carga da sinterização é de aproximadamente 25 a 50 mg/kg. Atua como catalizador para reações anteriores às de formação de dioxinas e furanos, sendo os mecanismos propostos demonstrados nas equações 1 e 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. O  $\text{CuO}$  forma  $\text{CuCl}$  reagindo com HCl. A reatividade do cobre metálico depende de sua oxidação a  $\text{CuO}$ , enquanto o  $\text{CuSO}_4$  é quase inativo [22].

### 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 [21].

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Devido às suas propriedades, as emissões médias anuais chegam a 10 g/t de sínter no gás não tratado, o que baseado em um fluxo de emissões gasosas de 2.100 Nm<sup>3</sup>/t de sínter equivale a aproximadamente 3 mg Pb/Nm<sup>3</sup> de gás na chaminé.

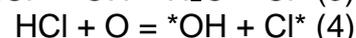
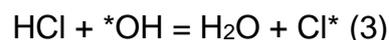
Devido ao alto conteúdo de cloreto alcalino na poeira de sinterização, a eficiência de remoção das partículas finas do gás é baixa quando se utilizam precipitadores eletrostáticos convencionais. Desta forma, sabe-se que a concentração de chumbo no ar de regiões de impacto de plantas de sinterização pode ser significativamente superior à 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 [21].

### 4.3 Cloretos

O pó fino da sinterização é composto de cloretos alcalinos e de chumbo, apresentando efeito prejudicial aos precipitadores eletrostáticos. Os cloretos alcalinos apresentam resistividade alta (entre 10<sup>12</sup> e 10<sup>13</sup> Ω 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 particulados totais menores do que 100 – 150 mg/Nm<sup>3</sup>, quando se utilizam precipitadores eletrostáticos convencionais [21].

Usinas que operam com recirculação total do pó da sinterização apresentam maior emissão de cloretos alcalinos e metálicos, quando comparado à plantas que apresentam recirculação parcial do pó da sinterização [21]. A concentração típica dos cloretos solúveis no *sinter feed* varia entre 27 e 159 ppm, atingindo valores semelhantes nos fundentes. Quando se tratam dos combustíveis, a concentração dos cloretos solúveis está entre 78 e 629 ppm. No pó de recirculação da sinterização esta concentração pode apresentar valores entre 2.500 a 34.074 ppm [21].

Os cloretos atuam 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 3, 4, 5 e 6 [21]:



### 4.4 Mercúrio

Os níveis de emissão de mercúrio são baixos devido à baixa concentração nos insumos da sinterização. Por outro lado, durante o processo, tende a se concentrar nos gases da sinterização, devido ao seu alto poder volátil. Para alguns minérios que contém na sua mineralogia FeCO<sub>3</sub> estas emissões podem subir consideravelmente. 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 sínter, quando as sinterizações são operadas com precipitadores eletrostáticos e lavadores de gás bem projetados [21]. As emissões de mercúrio em níveis elevados e com baixo nível de controle ambiental nas sinterizações, podem apresentar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Isto ocorre basicamente devido ao poder de bioacumulação do mercúrio na natureza.

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



## 4.5 Zinco

A temperaturas acima de 900 °C o zinco volatiliza. Porém, retorna ao estado sólido ao reagir formando ferrita de zinco. Esta pode retornar ao sinter ou ser emitida juntamente com o gás da sinterização. Estas emissões são fortemente influenciadas pelo percentual de combustível na carga, que além de possuir uma grande concentração de zinco (21,6 a 53,9 ppm), garante a cinética do processo.

A carga de zinco no processo de sinterização é de aproximadamente 70 a 200 g/t de *sinter feed*, e pode resultar em um gás não tratado contendo até 100 g Zn/t de sinter (50 mg Zn/Nm<sup>3</sup>). Com o uso de precipitadores eletrostáticos de bons níveis de eficiência e operação consegue-se reduzir quantidade de zinco a ser emitida pelas chaminés, atingindo concentrações de até 2 mg Zn/t de sinter [21].

## 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 [14]. Estes elementos decaem de acordo com suas séries radioativas e quando permanecem na natureza estão em equilíbrio radioativo.

Entretanto, a partir do momento em que se inicia o beneficiamento mineral e sua aplicação na siderurgia, os elementos radioativos saem do equilíbrio e são direcionados aos gases e dos processos siderúrgicos. O <sup>210</sup>Pb e o <sup>210</sup>Po são os radionuclídeos mais impactantes.

Devido às baixas temperaturas de vaporização, <sup>210</sup>Pb e o <sup>210</sup>Po se volatilizam durante o processo de sinterização e são transferidos para o sistema de exaustão, onde são resfriados. Ao atingir temperaturas mais baixas, esses elementos se aderem aos particulados e passam pelo sistema de abatimento de poluição atmosférica. Uma menor parte é emitida para atmosfera, enquanto que a maior parte é coletada nos pós da sinterização. Esta partição varia de acordo com a eficiência dos equipamentos de proteção ambiental utilizados na sinterização. Com o reaproveitamento dos pós coletados, o <sup>210</sup>Pb e o <sup>210</sup>Po são realimentados no processo levando ao aumento de concentração, gerando a necessidade de se controlar a atividade de radionuclídeos na sinterização [14].

# 5 PARTIÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇOS NA SINTERIZAÇÃO

## 5.1 Emissões Atmosféricas

Em pesquisa realizada por Mohiuddin *et al.* [23] 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 PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>1</sub> corresponderam a uma grande parte da concentração total de PM<sub>10</sub> 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 [23].

Uma planta de sinterização apresenta 5 pontos de emissões atmosféricas – misturador, britador de coque, esteira de sinterização, britador à quente e

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



resfriamento do sínter. A esteira de sinterização é a principal fonte de emissões atmosféricas e a caracterização dessa emissão pode ser vista na Tabela [21]. As atividades de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  nas emissões da sinterização, após passarem por sistemas de limpeza de gases foi tabelada por Cooper [14] e os valores são apresentados na Tabela .

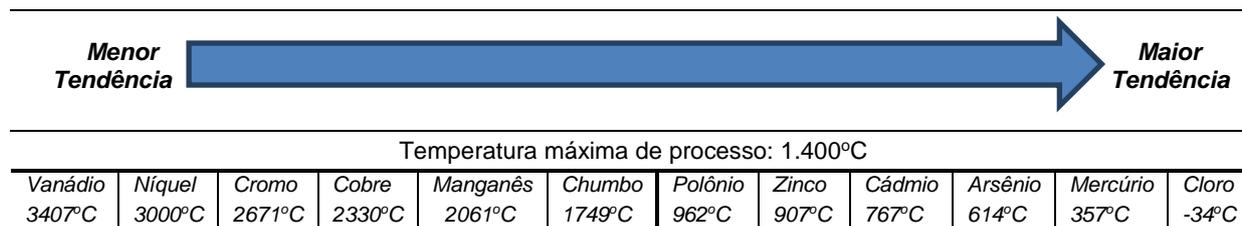
**Tabela 11** - Concentração média das emissões de elementos traços na esteira de sinterização, após limpeza dos gases, para a produção de sínter na EU-25 em 2004, adaptado de [20]

Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo
Fluxo de gás	Nm <sup>3</sup> /t sinter	2.500	1.500
Particulado	g/t sinter	559,4	40,7
PM <sub>10</sub>		177,13	66,30
As	mg/t sinter	15,0	0,6
Cd		276,7	0,2
Cr		125,1	3,6
Cu		600,5	1,9
Hg		207,0	0,1
Mn		539,4	3,4
Ni		175,6	1,3
Pb		5.661,2	26,1
V		158,5	0,6
Zn		1.931,3	2,1

**Tabela 12** - Atividade de radionuclídeos nas emissões atmosféricas, após passarem por sistema de abatimento de poluição ambiental em sinterização australiana [14]

Radionuclídeos	$^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
Atividade [Bq/g]	0,030	0,100	1,670

Levando-se em consideração as temperaturas de volatilização dos elementos traços (desconsiderando possíveis compostos formados e a mineralogia) versus a temperatura máxima do processo de sinterização (1.400°C), preliminarmente é possível traçar uma escala que mostrará a tendência dos elementos traços a estarem presentes nas emissões atmosféricas do processo de sinterização. Este resultado pode ser visto na Figura .



**Figura 3** - Escala preliminar de tendência dos elementos traços a estarem presentes nas emissões atmosféricas do processo de sinterização [24].

## 5.2 Resíduos

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

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



**Tabela 13** - Geração média de resíduos da sinterização na EU-25 em 2004, adaptado de [21]

Resíduos				
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Produção coberta pelos dados (kt)
Particulado	kg/t	3,64	0,17	23.021
Lama (*)	sinter	4.49	0,47	11.341

(\*) Somente para sinterizações que apresentam sistemas de lavagem de gases.

Tsai *et al.* [25] realizou um estudo no qual identificou os constituintes químicos no particulado de quatro processos siderúrgicos, entre eles a sinterização. O trabalho foi realizado em uma planta localizada em Taiwan e o resultado obtido na análise elementar do particulado coletado pode ser observado na Tabela .

Enquanto a Tabela apresenta os dados de composição do particulado emitido, na Tabela são apresentadas as concentrações de alguns elementos no pó coletado no terceiro campo de um precipitador eletrostático, operando a uma temperatura de 120 – 130 °C

**Tabela 14** – Concentração de elementos traços no particulado de uma sinterização em Taiwan. Adaptado de [25]

Elemento	Concentração [ppm]	Método de detecção	Limite de detecção [ppm]
As	75,0 ± 12,5	ICP-MS	0,96
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 ± 252,5	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
Zn	4.630,6 ± 1.681,4	ICP-MS	5,73

**Tabela 15** - Concentrações de alguns compostos no pó da sinterização. Adaptado de [21]

Composto	ppm
Cl	29.000 – 258.000
Zn	300 – 3.400
Mn	1000 – 3.100
Cu	50 – 1.700
Cr	400 – 1.500
Pb	900 – 59.800
Ni	30
Cd	9

## 6 CONCLUSÃO

O aporte de elementos traços no processo de sinterização ocorre através de seus insumos. No caso dos minérios e combustíveis, dependendo da sua geologia, podem apresentar uma maior ou uma menor concentração de cada um destes elementos. No coque estas concentrações dependem também das características técnicas da coqueria. Um fator relevante para a entrada dos elementos traços no processo de sinterização é o reaproveitamento de resíduos. Além da concentração, o modo de ocorrência mineralógica do elemento e sua interação com as condições

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



termodinâmicas do processo apresentam grande relevância no seu comportamento durante a sinterização e conseqüentemente, na sua partição. Assim, pode contribuir para os impactos na cadeia de produção do aço, no meio ambiente e saúde humana.

Alguns elementos traços como o cobre apresentam importância ambiental devido ao seu papel na formação de outros poluentes, como as dioxinas. No que diz respeito aos radionuclídeos, o maior problema está relacionado às atividades do  $^{210}\text{Pb}$  e do  $^{210}\text{Po}$ , que se concentram no particulado coletado nos sistemas de abatimento de poluição atmosférica.

Na análise realizada de maneira preliminar foi possível propor uma escala de tendência dos elementos traços a se concentrarem nas emissões atmosféricas do processo de sinterização. Desta forma concluiu-se que os Cloretos, o Mercúrio, o Arsênio, o Cádmio, o Zinco e o Polônio tendem a se concentrar nos gases emitidos, enquanto o Vanádio, o Níquel, o Cromo, o Cobre, o Manganês e o Chumbo tendem a se concentrar nos resíduos sólidos ou no sínter produto.

## Agradecimentos

Agradecemos a VALE pelo financiamento e pelo apoio, através do fornecimento da estrutura e materiais necessários para a elaboração deste estudo.

## REFERÊNCIAS

- 1 The Economist. A small breath of fresh air. 2014 [acesso em 25 fev. 2014]. Disponível em: <http://www.economist.com/news/leaders/21595903-government-gives-its-davids-sling-use-against-polluting-goliaths-small-breath-fresh>
- 2 Konieczynski J, Zajusz-Zubek E, Jabłonska M. The Release of Trace Elements in the Process of Coal Coking. *The ScientificWorld Journal*. 2012; 2012: 8.
- 3 Spectru Instrumental Científico Ltda. [acesso em 28 abr. 2014]. Disponível em: <http://www.spectru.com.br/Metalurgia/Nova%20pasta2/ELELIGA1.pdf>
- 4 Debrincat D, Loo CE. Factors influencing Particulate Emissions during Iron Ore Sintering. *ISIJ International*. 2007;47(5):652-658.
- 5 União Europeia. IRIS – Industrial Reporting Information System. Bruxelas. s/d.
- 6 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. Bruxelas. *Official Journal of the European Union*; 2005;48
- 7 Milieu Ltd. Danish National Environmental Research Institute, Center for Clean Air Policy. Comparison of the EU and US Air Quality Standards & Planning Requirements. 2004.
- 8 Cofala J, Klimont Z, Amann M. The potential for further control of emissions of fine particulate matter in Europe. Luxemburgo: International Institute for Applied Systems Analysis; 2006.
- 9 Brasil. Resolução nº 436 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 22 de Dezembro de 2011. *Diário Oficial da União, CONAMA, Brasília, DF*, 26 dez. 2011. Seção 1, p.304.
- 10 Steel Times International [página da internet]. 2012 [acesso em 22 de mar. 2014]. Disponível em: <http://www.steeltimesint.com/news/view/china-to-tighten-pollutant-control-on-is-sector>
- 11 China. GB 3095-1996, Ministry of Environmental Protection. Disponível em: [http://english.sepa.gov.cn/standards\\_reports/standards/Air\\_Environment/](http://english.sepa.gov.cn/standards_reports/standards/Air_Environment/)

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



- 12 Brasil. Resolução nº 3 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 28 de Junho de 1990. Diário Oficial da União, CONAMA, Brasília, DF, 22 ago. 1990. Seção 1, p.15937.
- 13 Boyd RJ. Trace elements in coal from Collinsville, Bowen Basin, Australia - In-Ground mode of occurrence and behaviour during utilization [doctor thesis]. Townsville: James Cook University; 2004.
- 14 Cooper MB. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian Industries - Review of Current Inventories and Future Generation. A Report prepared for the Radiation Health and Safety Advisory Council. EnviroRad Services Pty. Ltd; 2005. p. 38
- 15 Doring, J.; Gerler, J.; Beyermann, M.; Schkade, U.K.; Freese, J. (2005). Identification of enhanced concentrations of <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in iron ore industry, Naturally occurring radioactive materials (NORM IV) Proceedings of an international conference held in Szczyrk, Poland, 17–21 May 2004, IAEA TECDOC-1472. p. 213-216.
- 16 Takehara L. Caracterização Geometalúrgica dos Principais Minérios de Ferro Brasileiros – Fração Sinter Feed [tese de doutorado]. Porto Alegre: UFRGS; 2004.
- 17 Vale. Trabalho interno de caracterização. Belo Horizonte. 2011
- 18 Khater AEM, Bakr WF. Technologically enhanced <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in iron and steel industry. Journal of Environmental Radioactivity. 2011;102(5):527-530.
- 19 Oates JAH. Lime and Limestone: chemistry and technology, production and uses. Weinheim:WILEY-VCH;1998
- 20 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, 2014; 86: 132-137.
- 21 Remus R, Monsonet MAA, Roudier S, Sancho LD. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. Sevilha: European Commission; 2013.
- 22 Ooi TC, Lu L. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering. Chemosphere. 2011; 85(3): 291-299
- 23 Mohiuddin K, Strezov V, Nelson PF, Stelcer E. Characterisation of trace metals in atmospheric particles in the vicinity of iron and steelmaking industries in Australia. Atmospheric Environment. 2014; 83: 72-79.
- 24 Hammond CR. The Elements. In: Lide DR. CRC Handbook of Chemistry and Physics. National Institute of Standards and Technology. 2009. p. 4.1 – 4.42
- 25 Tsai JH, Lin KH, Chen CY, Ding JY, Choa CG, Chiang HL. Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. Journal of Hazardous Materials. 2007; 147: 111-119

\* *Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*