



FELÍCIO CAPUTO ALVIM RESENDE

**TRATAMENTO PARA EFLUENTES SIDERÚRGICOS RICOS
EM CIANETO LIVRE**

LAVRAS – MG

2022

FELÍCIO CAPUTO ALVIM RESENDE

**TRATAMENTO PARA EFLUENTES SIDERÚRGICOS RICOS EM CIANETO
LIVRE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Gilson Campani Júnior

Orientador

LAVRAS - MG

2022

FELÍCIO CAPUTO ALVIM RESENDE

**TRATAMENTO PARA EFLUENTES SIDERÚRGICOS RICOS EM CIANETO
LIVRE
TREATMENT FOR STEEL INDUSTRY WASTEWATER RICH IN FREE CYANIDE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 14 de abril de 2022.

Dr. Gilson Campani Júnior – UFLA

Dra. Cristiane Alves Pereira – UFLA

Dra. Natália Maira Braga Oliveira – UFLA

Prof. Dr. Gilson Campani Júnior

Orientador

LAVRAS – MG

2022

RESUMO

A indústria siderúrgica é um dos grandes motores do desenvolvimento econômico dos países, uma vez que o consumo de aço está diretamente ligado à construção civil e às indústrias de bens de consumo, tais como automóveis e eletrodomésticos. O processo siderúrgico aplicado atualmente nas usinas integradas envolve atividades que transformam o minério de ferro em aço pronto para ser comercializado, o qual é dividido em três grandes etapas: redução, refino e conformação. Duas áreas possuem grande relevância na geração de cianeto livre, a etapa da transformação do carvão em coque, uma etapa de preparação da matéria-prima para o processo siderúrgico, e a etapa de redução do minério. A transformação do carvão em coque se dá nas coquearias, onde o carvão passa por um processo de pirólise. Esse processo gera, dentre outros subprodutos, o cianeto, que chega até os efluentes na etapa da lavagem do gás gerado. No alto-forno, o cianeto contamina os efluentes também na etapa de lavagem do gás que sai pelo topo do forno, esse cianeto é gerado no processo de redução do minério de ferro em ferro-gusa devido à alimentação de ar, fonte de gás nitrogênio, que é submetido às condições extremas de temperatura e pressão. O cianeto livre é particularmente tóxico por estar quimicamente disponível para interagir com o meio em que se encontra, o que inclui os seres vivos. Assim, é importante garantir que o composto seja mantido sob controle nos efluentes siderúrgicos, e para que tal objetivo seja alcançado, este trabalho elencou algumas das alternativas que são aplicadas no tratamento de cianeto livre advindo de processos siderúrgicos, através de um levantamento bibliográfico, dentre elas estão a precipitação por adição de sulfato ferroso, a oxidação por peróxido de hidrogênio via rota catalítica e a adsorção com carvão ativado. Para o desenvolvimento deste trabalho, foi definida uma série de temas a serem abordados, criando uma linha de raciocínio natural, descrevendo a origem do cianeto, suas características e, finalmente, as metodologias de tratamento. Ao final do trabalho, espera-se que o leitor compreenda o processo de geração do cianeto em usinas siderúrgicas e que ele possa direcionar a escolha de uma alternativa de tratamento a depender das condições de processo particulares.

Palavras-chave: processo siderúrgico, geração de cianetos, cianeto no meio ambiente, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The steel industry is one of the major drivers of economic development in modern economies, as the consumption of steel is directly linked with the civil construction sector and the consumer goods industry, such as automobiles and the household appliances. The steel production applied in modern integrated plants presents operations to transform the iron ore into fine steel. The process is usually divided in three main stages: the reduction, the refining and the forming stages. Two distinct areas have major influence over the cyanide generation: the coke production from coal, mineral or vegetable origin (this stage aims to prepare the reducing agent, the coke, to react with the iron ore in the blast furnace) and in the reduction itself, in the blast-furnace. The coke production takes place in the coke factories inside the main plant, where the mineral coal goes through a pyrolysis. This process generates the coke and other subproducts, such as the cyanide. The cyanide generated in the pyrolysis goes to the washing gas system, where it contaminates the wastewater. In the blast furnace, cyanide also contaminates the wastewater in the washing gas stage, which is generated as a byproduct of the iron ore reduction in the furnace when nitrogen gas, an air component, reacts with coke carbon in the reactor favorable conditions of pressure and temperature. The free cyanide is particularly toxic because it is chemically ready to react with the environment, which include all living beings. Therefore, it is important to guarantee that the compound will be kept below the limits stated in the law, and to make it possible, this work has the purpose to list some forms of treatment to adjust this kind of wastewater (a siderurgical wastewater rich in free cyanide). Some of these forms are: precipitation with iron sulfate, catalytic oxidation by hydrogen peroxide and adsorption with activated carbon. To write this dissertation, a series of subjects were defined, to create a natural way for comprehension, helping the reader to understand what is free and total cyanide, what are their sources inside the steel production and how can we treat them. At the end of the work, the reader will be able to understand the different types of cyanide, their origins in the steel industry plant, and will be able to choose the most viable methodology to treat the wastewater, considering its particular characteristics.

Keywords: steel industry process, generation of cyanides, cyanide in the environmental, wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Razão de cianeto sob forma protonada num meio aquoso a depender pH.....	14
Figura 2 – Esquema de classificação dos compostos de cianeto.....	15
Figura 3 – Reator alto-forno.....	21
Figura 4 – Ilustração de um alto-forno evidenciando as reações químicas principais do processo de redução do minério de ferro a ferro-gusa.....	22
Figura 5 – Convertedor LD em operação.....	23
Figura 6 – Forno elétrico em operação.....	24
Figura 7 – Forno panela visto de cima.....	24
Figura 8 – Lingotamento contínuo em operação.....	25
Figura 9 – Processo de dessulfuração por interação metal escória.....	25
Figura 10 – Processo de dessulfuração por injeção de material dessulfurante por lança.....	26
Figura 11 – Fluxograma de operação de uma usina integrada.....	27
Figura 12 – Fluxograma de operação de uma usina semi-integrada.....	28
Figura 13 – Diagrama de tratamento de efluentes contendo cianeto empregando sulfato ferroso.....	32
Figura 14 – Reator de mistura perfeita do tipo cesta.....	37
Figura 15 – Massa de cianeto adsorvida no equilíbrio em função do pH da solução.....	41
Figura 16 – Curva de ruptura genérica para um sistema – no formato “S”.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de compostos de cianeto.	16
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivos gerais.....	13
2.2	Objetivos específicos.....	13
3	CIANETO	14
3.1	Cianeto Livre e Cianeto Total	15
3.2	Riscos ambientais e Legislação aplicável.....	16
4	ATIVIDADE SIDERÚRGICA	18
4.1	Processo produtivo.....	18
4.1.1	Preparo de Matérias-Primas e Redução.....	18
4.1.1.1	Preparo de Matérias-Primas - Coqueificação.....	19
4.1.1.2	Preparo de Matérias-Primas – Aglomeração e Pelotização.....	20
4.1.1.3	Redução – Alto-Forno	20
4.1.2	Refino	22
4.1.2.1	Conversor Linz Donawitz (Aciaria LD)	23
4.1.2.2	Forno elétrico	23
4.1.2.3	Forno Panela	24
4.1.3	Conformação	26
4.2	Tipos de Usinas Siderúrgicas.....	26
4.2.1	Usinas Integradas	27
4.2.2	Usinas Semi-Integradas.....	28
4.2.3	Usinas Não Integradas.....	28
5	OPÇÕES DE TRATAMENTO	29
5.1	Precipitação química – 1ª Metodologia.....	31
5.1.1	Descrição da técnica e concentração de reagentes.....	31
5.1.2	Etapas do tratamento contínuo	32
5.1.3	Orientações para o dimensionamento de equipamentos.....	34
5.2	Oxidação química via catálise heterogênea – 2ª Metodologia	35
5.2.1	Descrição da técnica e concentração dos reagentes	35
5.2.2	Etapas do tratamento contínuo	36
5.2.3	Orientações para o dimensionamento dos equipamentos	37
5.3	Adsorção com carvão ativado – 3ª Metodologia	39
5.3.1	Descrição da técnica e concentração dos reagentes.....	39
5.3.2	Etapas do tratamento contínuo – 3ª Metodologia.....	41

5.3.3	Orientações para o dimensionamento de equipamentos.....	42
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Descoberto em 1782 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele a partir do pigmento conhecido como Azul da Prússia, o cianeto de hidrogênio se apresenta como um líquido altamente volátil, com o ponto de ebulição em 26 °C para as condições de pressão atmosférica. Quando em solução aquosa, o cianeto de hidrogênio forma ácido cianídrico, também denominado ácido prússico (BRITANNICA, 2018). Ao longo da história, o cianeto de hidrogênio foi empregado como arma química e esteve por traz de grandes atrocidades. Durante a Segunda Guerra Mundial, a Alemanha Nazista empregou o composto Zyklon-B, um pesticida feito à base de cianeto de hidrogênio, nas câmaras de gás para extermínio de prisioneiros, com destaque para os judeus. Somente no campo de Aushwitz-Birkenau, mais de 1,1 milhão de prisioneiros foram assassinados utilizando o composto (AUSHWITZ-BIRKENAU MEMORIAL AND MUSEUM, 2005; BBC NEWS, 2020). No Brasil, em 2013, um artefato pirotécnico causou um grande incêndio na Boate Kiss, em Santa Maria – RS, as chamas atingiram a espuma acústica, feita de poliuretano que, quando queimada, liberou os gases monóxido de carbono e cianeto de hidrogênio, os quais causaram morte por asfixia de mais de 240 pessoas (LAMAISON; HEIDERICH; SEVERO FILHO, 2013).

Embora seja um composto tóxico, existem ocorrências naturais de cianeto, especialmente em plantas, mas também em bactérias e fungos. No Brasil, as espécies mais conhecidas de plantas cianogênicas são a *Manihot esculenta*, a popular mandioca ou aipim, e o *Prunus sellowii*, conhecido como pessegueiro bravo. O consumo dessas plantas requer muita atenção e cuidado no preparo, para que o cianeto de hidrogênio seja devidamente removido (AMORIM; MEDEIROS; RIET-CORREA, 2006).

O emprego do cianeto é considerável na indústria mineradora, especialmente a de metais preciosos, como ouro e prata. O cianeto possui uma elevada capacidade de dissolver o ouro na presença de oxigênio. Devido a essa característica, é realizado um processo de lixiviação, em que o ouro é removido da mistura extraída da mina para ser posteriormente recuperado por um determinado processos, como precipitação química, por adsorção do cianeto, dentre outras técnicas (UNDA, 2016). O composto responde por boa parte dos custos de produção desses metais devido à sua alta volatilidade, complexação com outros metais que não os de interesse, oxidação a cianato e outras reações paralelas que o consomem. Devido a sua alta toxicidade, a opinião pública sobre o uso do composto na mineração vem pressionando as indústrias a buscarem alternativas, sendo a tioureia o reagente com os melhores resultados para um possível substituto. Todavia, visto sua baixa estabilidade e sua

seletividade inferior à do cianeto, o uso da tioureia ainda não é empregado em escala industrial (LEMOS, 2008).

No âmbito das indústrias siderúrgicas, o cianeto é normalmente um subproduto da atividade e pode ser encontrado nos efluentes, com destaque para os fluxos advindos das áreas de coquearias e dos altos-fornos.

Numa usina siderúrgica, a fonte de energia mais comum utilizada é o carvão mineral, devido à sua alta capacidade calorífica. Porém, esse produto deve primeiro ser convertido em coque por um processo denominado pirólise. O processo de pirólise do carvão mineral se dá em fornos que permitem a recuperação de subprodutos, que possuem maior valor agregado. Dentre os subprodutos, destacam-se o gás de coquearia, uma mistura composta principalmente de hidrogênio e de metano, o que lhe confere um grande potencial energético. Os demais subprodutos são os líquidos, com destaque para os óleos leves e o alcatrão, tendo este último muito interesse por parte da indústria, já que é possível produzir compostos com valor agregado a partir dele (ROCHA, 1993). Além dos subprodutos da pirólise do carvão mineral supracitados, estão presentes também os cianetos, amônia, sólidos suspensos, dentre outros. A contaminação dos efluentes ocorre nas etapas de lavagem do gás, para a recuperação dos subprodutos de maior valor agregado, e no apagamento do coque, após o término do processo de pirólise. Esses processos resultam numa concentração média de cianetos nos efluentes que pode variar de 20 a 400 mg/L em média (LOWER; SPOTTISWOOD, 1983).

A formação de cianetos nos altos-fornos depende da composição química dos materiais alimentados. A reação de formação ocorre na parte inferior do forno, onde as temperaturas oscilam entre 2000 e 2500 °C. Os componentes nitrogênio e hidrogênio advêm tanto do gás alimentado quanto de possíveis resíduos do coque. Quando tais reagentes se encontram com o coque superaquecido, acontece a reação de formação de cianetos, que podem se manter na forma de ácido prússico (cianeto de hidrogênio) ou, caso metais alcalinos estejam disponíveis no meio, formar sais. Os compostos formados podem ser arrastados pela coluna de gás ascendente do forno e levados para os sistemas de lavagem de gás, ou podem sofrer novas reações químicas na parte superior do forno e precipitarem de volta para a parte inferior. Quando são arrastados pelo gás, os cianetos se apresentam normalmente combinados com partículas de poeira (para os sais à base de cianeto), na forma de cianeto de hidrogênio ou como outras moléculas gasosas (LUZIN *et al.*, 2012).

Devido a inúmeros fatores, que vão desde uma legislação ambiental débil até a uma negligência por parte das empresas, acidentes ambientais envolvendo cianeto são registrados em diversas partes do mundo. Em janeiro de 2000, um rompimento de barragem da

mineradora Aurul S.A. na cidade de Bare Mare na Romênia causou a liberação de 100 mil metros cúbicos de lama e efluentes ricos em cianeto, que contaminou os rios da região e causou a morte seres aquáticos, prejudicando a vida da população local (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS, 2000). No Brasil, um acidente envolvendo a empresa Mina Tucano causou o despejo de cianeto nos igarapés do município de Pedra Branca – AP, onde mais de 2 toneladas de peixes morreram no evento, segundo um relatório emitido pela SEMA (Secretaria de Estado de Meio Ambiente). A empresa foi multada em R\$ 50 milhões (VIDIGAL, 2021).

As atividades siderúrgicas possuem papel importante para a economia brasileira. Dados apresentados por Machado (2022) mostram que, no ano de 2021, a produção de aço brasileira foi de 36 milhões de toneladas, um aumento de 14,7% em relação ao ano anterior. No cenário mundial, o país é o 9º maior produtor, respondendo por 1,84% da produção mundial de 1950 milhões de toneladas. O setor mundial é liderado pela China, o país asiático responde por mais de 52% da produção mundial de aço.

Sendo assim, visto que são consideráveis as fontes geradoras de cianetos nas siderurgias e a relevância dessa atividade econômica para o país, justifica-se a importância de elencar alternativas que podem ser empregadas para a redução da concentração de cianeto, com destaque para o cianeto encontrado na forma livre, nos efluentes dessas indústrias. Tais alternativas devem ser selecionadas pelos responsáveis de acordo com sua robustez, para que atendam, da maneira mais simples e eficiente, às demandas de tratamento de cianeto livre contido nos efluentes.

O presente trabalho é organizado de modo a informar ao leitor inicialmente quais as características de maior relevância quando se trata de cianetos, como esse composto é gerado nos processos da atividade siderúrgica. Após essa construção, são apresentadas as metodologias de precipitação química com sulfato ferroso, oxidação com peróxido de hidrogênio via reação catalítica e adsorção com carvão ativado. Além das três metodologias descritas em detalhes, o trabalho também cita outras alternativas presentes na literatura. Por fim, são apresentadas as considerações finais, de modo a concluir sobre as metodologias de tratamento e os processos de geração do cianeto, ressaltado a importância do tratamento desse contaminante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho de conclusão de curso se propõe a estudar as fontes geradoras de cianeto livre presentes numa usina siderúrgica integrada, bem como apresentar e analisar soluções para o tratamento do efluente gerado nessas usinas, especificamente na produção de coque e na operação do alto-forno.

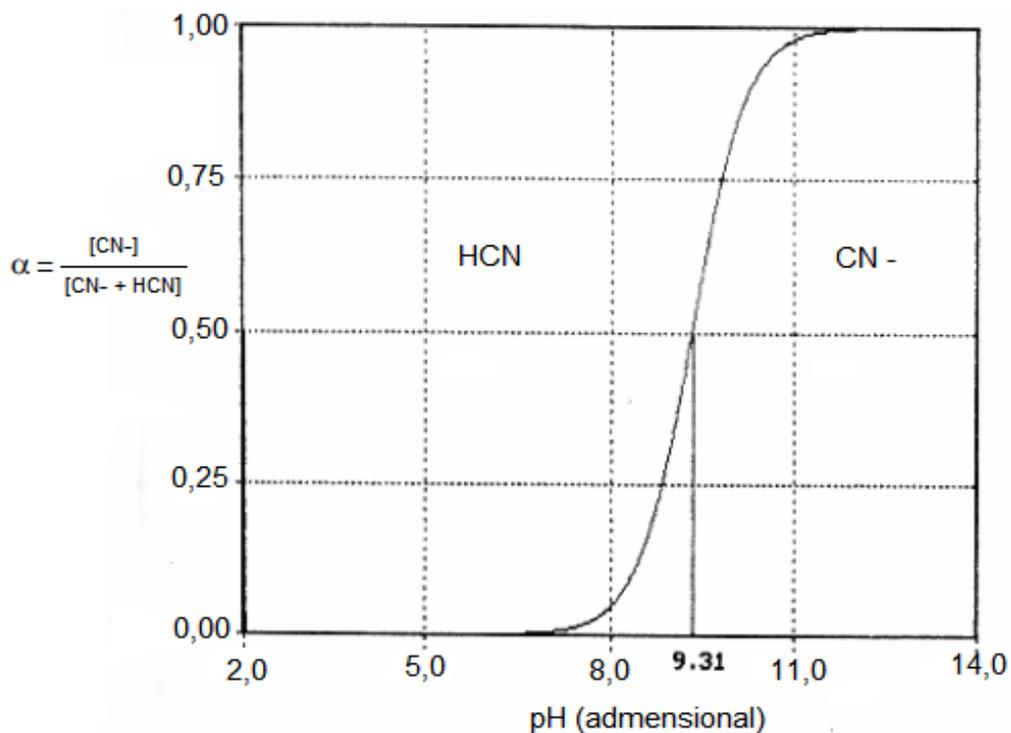
2.2 Objetivos específicos

- a) Descrever as características físico-químicas do cianeto livre e seus compostos, bem como avaliar os riscos ambientais que essa molécula possui.
- b) Levantamento bibliográfico da operação de uma usina siderúrgica integrada;
- c) Avaliar as etapas considerando seu potencial de geração de cianeto livre;
- d) Elencar alternativas de tratamento disponíveis na literatura, considerando a concentração de cianeto livre no efluente um fator relevante para a escolha da melhor alternativa.

3 CIANETO

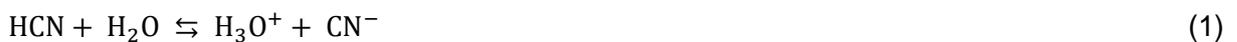
O cianeto (CN^-) é um íon negativo monovalente. É liberado quando algum de seus compostos, como o cianeto de hidrogênio (HCN) ou os sais contendo o íon, são dissociados (GONÇALVES, 2004). O cianeto de hidrogênio se classifica como um ácido fraco, que forma uma solução incolor quando em meio aquoso. Por ser um ácido fraco, em solução aquosa, o íon cianeto pode-se apresentar-se na forma protonada ou iônica, a depender do pH do meio (GONÇALVES, 2004). A Figura 1 mostra a razão (α) de íon cianeto em relação à quantidade total de cianeto em solução *versus* o pH do meio.

Figura 1 – Razão de cianeto sob forma protonada num meio aquoso a depender pH.



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2004, p. 29)

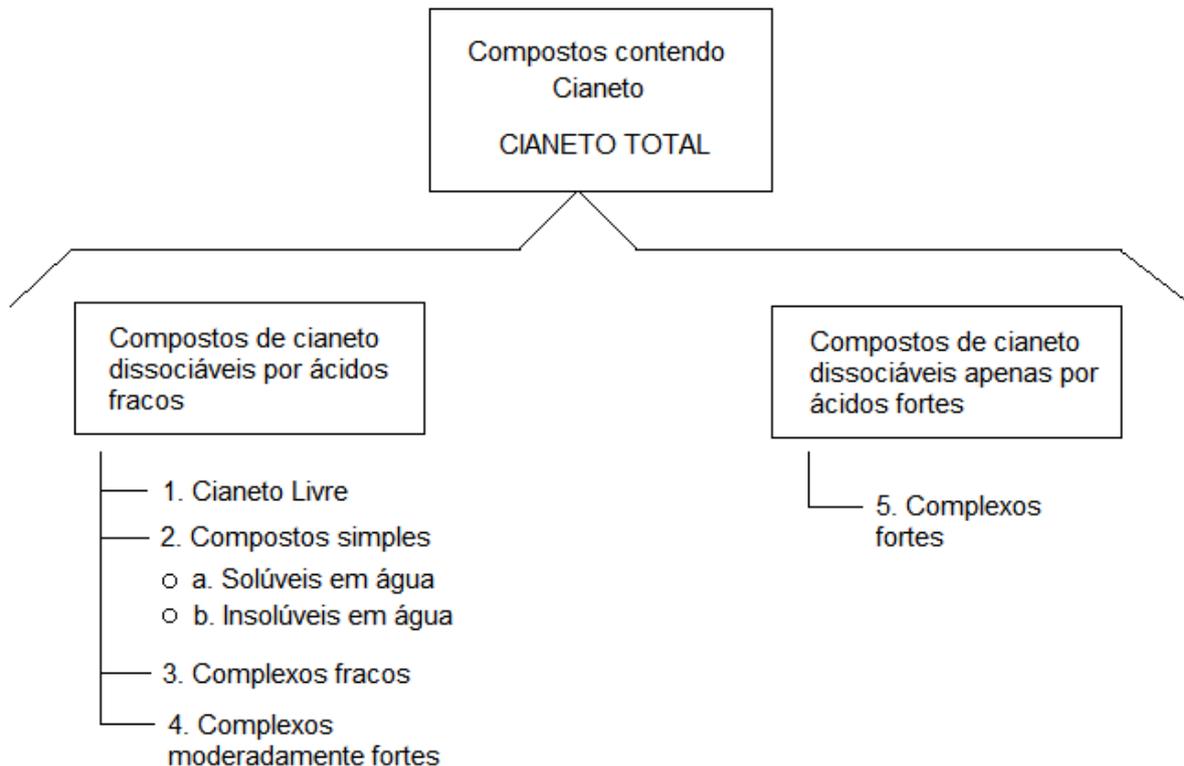
Observando a Figura 1, nota-se que as duas espécies estão relacionadas por um equilíbrio químico, descrito pela Equação 1. Tal equilíbrio possui como constante pKa o valor de 9,31, o qual está destacado no gráfico para $\alpha = 0,50$ (GONÇALVES, 2004).



3.1 Cianeto Livre e Cianeto Total

Os compostos de cianeto podem ser divididos em dois grupos, aqueles dissociáveis em ácidos fracos e os dissociáveis em ácidos fortes. Dentro dessas categorias, se encontram ainda cinco subdivisões que são apresentadas na Figura 2. Nelas, se encontram o cianeto livre, os sais (compostos simples) e os complexos metálicos (GONÇALVES, 2004).

Figura 2 – Esquema de classificação dos compostos de cianeto



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2004, p. 27)

Visto a classificação na Figura 2, Gonçalves (2004) afirma que os compostos que integram o grupo “Cianeto livre” são o cianeto em sua forma molecular mais simples (cianeto de hidrogênio – HCN) e o íon cianeto (CN⁻).

Os cianetos de compostos simples são aqueles que se apresentam na forma de sais, com a estrutura geral A(CN)_x, em que “A” é o íon metálico e “x” é a carga do íon metálico, que equivale ao número de grupos cianeto no sal (GONÇALVES, 2004).

Os complexos são compostos que o íon cianeto se apresenta associado a um metal, formando um ânion complexo, o qual está associado a um cátion. A fórmula geral dos complexos de cianeto é Ay[M(CN)_x]_z, em que “A” é o cátion (contra íon do complexo), “y” é o número de cátions, “M” é o metal complexado com o cianeto, “x” é o número de moléculas de cianeto participantes do complexo e “z” é o número de complexos necessários para

neutralizar os contra íons (GONÇALVES, 2004). Alguns exemplos de compostos de cianeto são apresentados no Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de compostos de cianeto.

Classificação	Nome do composto	Fórmula molecular
Cianeto Livre	Íon cianeto	CN ⁻
	Cianeto de hidrogênio	HCN
	Cianeto de sódio	NaCN
Composto simples	Cianeto de potássio	KCN
	Cianeto de cálcio	Ca(CN) ₂
Complexos fracos	Cianozinco	[Zn(CN) ₄] ²⁻
Complexos moderados	Cianocobre	[Cu(CN) ₃] ²⁻
	Cianoníquel	[Ni(CN) ₄] ²⁻
Complexos fortes	Cianoferro (II)	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
	Ciano-ouro	[Au(CN)] ²⁻

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2004)

Dessa forma, cianeto total é a combinação de todas as formas que o cianeto pode se apresentar, enquanto que o cianeto livre é mais específico. Neste trabalho, o foco será dado ao cianeto livre, visto que ele é o mais disponível para interação com o meio.

3.2 Riscos ambientais e Legislação aplicável

O cianeto é uma molécula especialmente crítica para o meio ambiente e seus organismos. Uma vez presente, ele pode atuar reduzindo ou até mesmo impedindo a utilização do oxigênio. No caso dos seres humanos, o cianeto se associa às enzimas contendo ferro, impedindo assim o transporte e consumo de oxigênio. Tal toxicidade também é elevada em seres microbianos, até mesmo os microrganismos que naturalmente atuam na purificação da água podem ser criticamente afetados pelo cianeto (FURTADO *et al.*, 2007; SAHA *et al.*, 2018).

Para o lançamento de efluentes contendo cianeto, existem legislações aplicáveis que delimitam limites de concentração aceitáveis. Para concentrações abaixo do valor especificado, o lançamento em corpos hídricos é permitido, desde que a corporação que o faz possua outorga para tal atividade.

No âmbito nacional, é vigente a Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente – na qual são apresentados requisitos

para que um interessado possa realizar o lançamento de efluentes, segundo condições, padrões de qualidade e de acompanhamento. Segundo essa legislação, os limites de lançamento para os parâmetros cianeto livre e cianeto total são 0,2 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente (BRASIL, 2011).

Considerando a legislação do Estado de Minas Gerais, deve-se considerar a Deliberação Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Da mesma maneira que a Resolução CONAMA Nº 430/2011, a deliberação também estabelece os limites e condições para o lançamento de efluentes, os quais, porém, são válidos apenas no Estado de Minas Gerais. Considerando tal deliberação, o limite de concentração de Cianeto Livre nos efluentes lançados em corpos hídricos é de 0,2 mg/L (MINAS GERAIS, 2008). A deliberação não apresenta limites de lançamento para o parâmetro cianeto total, visto que tal valor limite não é definido pela Legislação Estadual, deve-se considerar o valor definido pela Legislação Federal, 1,0 mg/L para o parâmetro cianeto total.

Dessa maneira, para os fins desse trabalho, onde serão considerados apenas os efeitos do parâmetro Cianeto Livre, será considerado o limite de lançamento apresentado na legislação mineira.

4 ATIVIDADE SIDERÚRGICA

O setor siderúrgico é um importante fornecedor de insumos para diversos outros tipos de indústrias. Com seus produtos de aço, bobinas laminadas, chapas metálicas, vergalhões, dentre outros, o setor atende desde a indústria de eletrodomésticos até a construção civil. A siderurgia brasileira atual atende o mercado interno quase em sua totalidade, com o foco de produção no aço carbono comum, embora pequenas quantidades de aços especiais e outras ligas sejam também fabricados para finalidades específicas (CARVALHO et al., 2015).

Analisando os resultados do setor, no ano de 2021, a produção de aço do Brasil totalizou 36 milhões de toneladas, o que representou uma alta de 14,7% em relação ao período anterior. No cenário mundial, o Brasil representou 1,84% da produção total de 1.950,0 milhões de toneladas de aço em 2021, colocando o país como o 9º maior produtor mundial num *ranking* liderado pela China, com 1.030 milhões de toneladas produzidas (52,82% da produção mundial), seguida pela Índia, com 118,1 milhões de toneladas (17,8% da produção mundial) e Japão, com 96,3 milhões de toneladas (15,8% da produção mundial) (MACHADO, 2022).

4.1 Processo produtivo

As usinas siderúrgicas são responsáveis pela fabricação do aço, uma liga metálica composta basicamente de ferro e carbono, em proporções que oscilam próximo a 98% e 2% para os respectivos componentes. Para os aços especiais, existem ainda outros materiais que são adicionados para conferir características específicas, de acordo com as necessidades do cliente. O aço se destaca por ser um material com alta resistência, ductilidade e maleabilidade elevadas. Isso permite que a indústria de transformação o molde de diversas maneiras e o empregue na produção de inúmeros bens de consumo (CARVALHO et al., 2015).

Para a produção do aço, existem três etapas gerais, redução, refino e conformação, as quais cobrem todo o processo produtivo, desde a chegada dos materiais (minério de ferro, carvão mineral e demais insumos) até o momento em que os produtos de aço estão devidamente produzidos e prontos para serem comercializados.

4.1.1 Preparo de Matérias-Primas e Redução

Nessa etapa, o minério de ferro passa por etapas de conformação mecânica para ser alimentado aos reatores chamados altos-fornos, nos quais sofre redução na presença de coque e é convertido em ferro-gusa (SOUSA, 2015). O ferro gusa, também denominado

simplesmente como “gusa”, é o produto da fusão e purificação do minério de ferro, possuindo, ao final do processo, cerca de 95% de sua composição em ferro. O Estado de Minas Gerais é o maior produtor de ferro-gusa do Brasil, onde 63 plantas industriais possuem, juntas, mais de 6 milhões de toneladas de aço em capacidade produtiva anual, esses números representam 75% da produção nacional (SINDIFER, 2021).

A reação de redução se dá quando o monóxido de carbono liberado pela queima incompleta do coque entra em contato com o oxigênio presente no minério de ferro, reagindo e se transformando em dióxido de carbono e liberando ferro metálico (SOUSA, 2015).

4.1.1.1 Preparo de Matérias-Primas - Coqueificação

A coqueificação é a etapa do processo em que é produzido o coque, um componente que atua tanto como fonte de energia (via queima) quanto como agente redutor do minério de ferro. A matéria-prima que é trabalhada nessa etapa do processo é o carvão, mineral ou vegetal, é alimentado em fornos, nos quais passa por um processo de pirólise (ROCHA, 1993).

Para a produção do coque, é necessário a utilização de carvão, sendo que há duas grandes fontes possíveis, o carvão mineral e o carvão vegetal. O carvão mineral é um combustível fóssil não renovável, largamente empregado mundialmente para a produção de coque metalúrgico. O carvão vegetal, por sua vez, também pode ser empregado para a produção de coque, e possui vantagens, já que se trata de um combustível renovável e com baixos teores de cinzas e enxofre. Entretanto, o carvão vegetal possui ainda grandes gargalos, como sua disponibilidade no mercado que depende de grandes plantações de florestas ou o consumo de vegetação nativa, dentre outros pontos de atenção (SOUZA, 2015). Atualmente, o carvão vegetal responde por 10% da produção brasileira de aço, consumindo cerca de 13% dos 7,84 milhões de hectares de áreas verdes plantadas no Brasil (ADEODATO, 2019).

Durante esse processo, além do coque, são produzidos o gás de coqueria e o alcatrão, ambos produtos com interesse econômico. O gás de coqueria é rico em metano e hidrogênio, o que confere a esse gás valor econômico, visto que pode ser aproveitado em diversas áreas como fonte de energia. O alcatrão é outro subproduto de interesse, rico em hidrocarbonetos, o qual pode ser beneficiado através de destilação, processo que ocorre dentro da própria usina, numa área denominada carboquímicos (ROCHA, 1993).

Além dos subprodutos mencionados anteriormente, a etapa de coqueificação do carvão gera componentes indesejados, como o cianeto, tema deste trabalho. Assim, efluentes que são gerados na planta das coquerias são ricos em cianetos e outros compostos indesejados. A água

sofre contaminação nas etapas de lavagem do gás que sai do processo de pirólise, a qual é feita para se recuperar os subprodutos de interesse. Também há contaminação no momento de extinção (apagamento) do coque incandescente, no final do processo de coqueificação (LOWER; SPOTTISWOOD, 1983).

4.1.1.2 Preparo de Matérias-Primas – Aglomeração e Pelotização

Sinterização é o processo de aglutinação dos compostos finos de minério de ferro com outros materiais, como o calcário e o sínter de retorno (sínter fora das especificações granulométricas), de modo a gerar o sínter. Esse material produzido é fonte de alimentação para os altos-fornos, juntamente com o carvão mineral. É a partir desse sínter, do coque e de outros fundentes alimentados ao alto-forno que o ferro-gusa é produzido (TELLES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2013).

A pelotização é outro processo de aglutinação de compostos finos de minério. Assim como a sinterização, a pelotização visa preparar a matéria-prima fonte de ferro para a etapa de redução nos altos-fornos. O processo consiste em aglutinar os compostos finos de minérios em esferas com diâmetros padronizados, que variam de 10 a 12 mm, através do rolamento de partículas finamente moídas, umedecidas e submetidas à queima. Durante a queima, as temperaturas podem atingir valores na faixa de 1300 °C e, devido à presença de materiais aglomerantes (como a cal), a pelota tem seu formato consolidado (SILVA, 2011).

Dentre as diferenças entre os processos de sinterização e de pelotização, Silva (2011) destaca que a pelotização é capaz de aproveitar os compostos finos de minério com diâmetros inferiores a 0,5 mm, enquanto que a sinterização é indicada para compostos finos com diâmetros entre 8 e 0,25 mm. Destaca ainda que as pelotas possuem uma resistência mecânica mais elevada que o sínter, além de sofrerem menor degradação durante o transporte.

4.1.1.3 Redução – Alto-Forno

O alto-forno é o reator responsável por fazer a conversão do minério de ferro, contendo óxido de ferro e compostos presentes no solo, em ferro-gusa, produzindo como subproduto, a escória. O processo de redução do minério de ferro utiliza, como agente redutor, o coque produzido nas coquearias, que pode advir tanto do carvão mineral quanto do carvão vegetal (VELLOSO, 2006). A Figura 3 mostra um reator alto-forno em destaque.

Figura 3 – Reator alto-forno



Fonte: Diário do aço (2018)

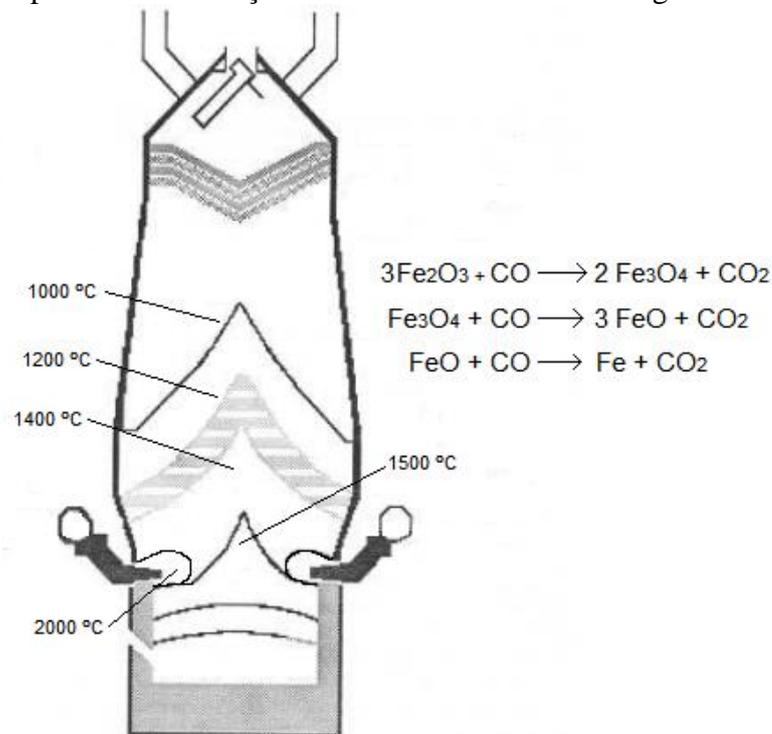
A reação de redução se inicia com alimentação de ar quente, em que o oxigênio do ar reage com o coque, produzindo dióxido de carbono que, devido às condições de temperatura (cerca de 1400 °C), reage novamente com o coque produzindo monóxido de carbono. A umidade contida no ar também reage com o coque formando os gases monóxido de carbono e hidrogênio. Devido à reação de combustão, as temperaturas dos gases podem atingir mais de 1800 °C e diminuem conforme se ascende no alto-forno, formando um perfil de temperatura, todo esse calor supre as etapas seguintes da reação de redução. Durante todo o processo, é alimentado mais coque e sinter no topo do forno que, conforme vão descendo, entram em fusão, permitindo que o óxido de ferro comece a reagir com os gases redutores produzidos (monóxido de carbono e hidrogênio), sendo convertido em ferro-gusa (VELLOSO, 2006).

De maneira geral, o alto-forno pode ser separado em três regiões, a depender das reações e equilíbrios químicos dominantes. Na região superior ocorre a redução de hematita e magnetita (óxidos de ferro com graus de oxidação mais elevados) em wustita (óxido de ferro menos oxidado, FeO), a wustita é um produto intermediário no processo de redução do minério de ferro em ferro-gusa. Na região intermediária há um equilíbrio entre wustita e ferro-gusa. Por fim, na região inferior há a conversão final de wustita em ferro-gusa. O gusa então escoar do alto-forno pelas portas de gusa e a escória também é eliminada (VELLOSO, 2006).

Quanto aos gases, após terem atravessado o forno, cedido calor ao material alimentado no topo e promovido as reações de redução, eles saem do forno e são direcionados ao sistema de lavagem de gás (VELLOSO, 2006). É nesse momento que a contaminação dos efluentes

com subprodutos da reação de redução pode ocorrer, incluindo a contaminação por cianeto. A formação desse componente ocorre na parte inferior do forno. Devido às condições dessa região (altas temperaturas e presença de reagentes), o nitrogênio advindo tanto do ar quanto dos materiais alimentados pode reagir com o coque superaquecido, gerando cianetos (seja na forma de cianeto de hidrogênio ou combinado com outras moléculas), que são arrastados pela coluna de gás ascendente e eliminados na lavagem do gás (LUZIN et al., 2012). A Figura 4 mostra uma ilustração da estrutura básica de um alto-forno e as reações químicas principais que acontecem em cada região do forno.

Figura 4 – Ilustração de um alto-forno evidenciando as reações químicas principais do processo de redução do minério de ferro a ferro-gusa.



Fonte: Adaptada de Velloso (2006, p. 6).

4.1.2 Refino

Após a reação no alto-forno, o ferro-gusa é encaminhado para a unidade industrial responsável pelo refino do material e produção do aço, denominada de aciaria. Nas aciarias, o ferro-gusa é convertido no aço através da injeção de oxigênio ao ferro derretido para se ajustar os teores de carbono e de outros elementos, garantindo a qualidade esperada para o aço (CARVALHO et al., 2015).

4.1.2.1 Conversor Linz Donawitz (Aciaria LD)

Os conversores LD são uma das maneiras de refino primário disponíveis. Esse método, consiste num reator no formato de vaso, onde são alimentados a sucata e, em seguida, o ferro-gusa líquido (BORGES, 2016).

Logo em seguida, um sistema injeta gás oxigênio na mistura de sucata e gusa, causando a oxidação de silício e outros elementos indesejados presentes na mistura. Combinado com a adição de fundentes e agentes formadores de escória, esses elementos oxidados são eliminados. Além de ser nessa etapa que o teor de carbono é ajustado. Após o processo, a escória é vazada e o aço líquido é encaminhado para o forno panela (BORGES, 2016). A Figura 5 apresenta uma foto de um convertido LD em operação.

Figura 5 – Convertedor LD em operação.



Fonte: W Tech Automação (2017)

4.1.2.2 Forno elétrico

O forno elétrico é um processo alternativo ao conversor LD. Nele, um arco elétrico criado por dois eletrodos de grafite fornece calor o suficiente para fundir os componentes alimentados, que podem ser ferro-gusa sólido, sucata, ferro esponja (um tipo de ferro obtido pela redução direta do minério de ferro em ferro metálico por reação com gases redutores, como o CO e o H₂) ou uma combinação deles (BITTENCOURT, 2015). Após o término da fusão dos materiais, é feita a injeção de gás oxigênio que provoca a oxidação do carbono e de outros elementos. Essa reação elimina os excessos de carbono, ajustando sua composição no aço, além de eliminar componentes indesejados do aço, como o silício, que são retirados na forma de escória, um subproduto do processo (CARBONI, 2019). A Figura 6 apresenta um forno elétrico em operação.

Figura 6 – Forno elétrico em operação



Fonte: Manutenção e Suprimentos (2018).

4.1.2.3 Forno Panela

Após o refino primário, o aço entra na etapa secundária do processo no forno panela. Esse equipamento é composto por uma estrutura em formato de abóboda equipada de eletrodos, sistemas de: agitação, adição de ligas metálicas, que conferirão ao aço as características desejadas, injeção de gases e captação de subprodutos (BOTELHO, 2019).

De maneira geral, a etapa de refino secundária busca controlar a temperatura do aço líquido para a etapa de lingotamento contínuo, garantir uma morfologia uniforme e remover quaisquer componentes não metálicos que ainda estejam presentes na mistura. O forno panela também funciona como etapa intermediária entre o forno elétrico e o lingotamento contínuo, de maneira a garantir a operação contínua da aciaria (BOTELHO, 2019). A Figura 7 mostra um forno panela em operação visto de cima. Já a Figura 8 apresenta o processo de lingotamento contínuo durante o processo de produção.

Figura 7 – Forno panela visto de cima



Fonte: Aciaria News (2012)

Figura 8 – Lingotamento contínuo em operação

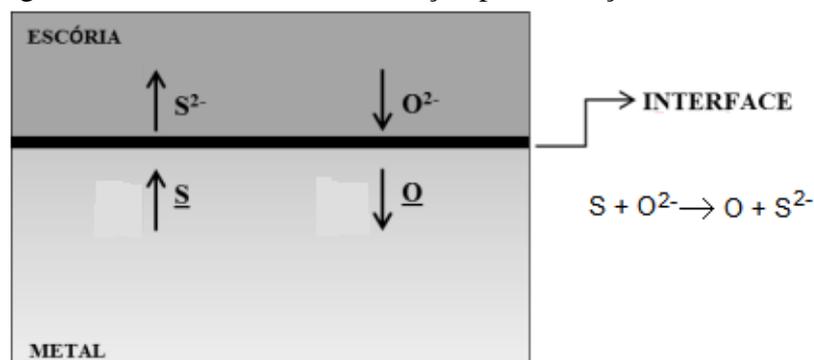


Fonte: Primetals Technologies (2017)

Um processo importante que também é executado é a dessulfuração do aço. O processo pode ser realizado em diferentes etapas do processo, porém, é no forno panela que muitas usinas realizam essa etapa. A dessulfuração pode ser realizada por duas rotas: interação metal-escória e por injeção de material dessulfurante no seio do metal fundido com auxílio de uma lança (SILVA et al., 2018).

A interação metal-escória é um processo de transferência de massa entre duas fases (escória e metal), onde o enxofre é transferido da fase metal para a fase escória, e oxigênio é transportado no sentido inverso. O enxofre transferido do metal é reduzido a íon sulfeto e forma compostos com elementos presentes na escória, como o cálcio, já o oxigênio presente na forma de óxidos na escória é transferido para a fase metal, onde provoca a formação de óxidos de ferro em quantidades diminutas. Em estudos mais aprofundados sobre essa técnica assume-se que a transferência de enxofre na fase metálica é a etapa limitante dessa reação de dessulfuração (SILVA et al., 2018). A Figura 9 ilustra o processo de dessulfuração regido pela transferência de massa entre as fases metal-escória.

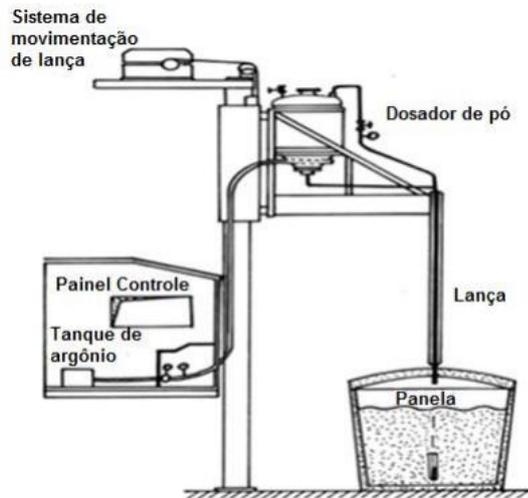
Figura 9 – Processo de dessulfuração por interação metal escória.



Fonte: Adaptado de SILVA et al. (2018)

Um segundo mecanismo de dessulfuração é a injeção de material dessulfurante no seio do metal através de uma lança, esse processo utiliza um gás de arraste (nitrogênio ou argônio, gases inertes), para arrastarem um composto que provocará a redução do enxofre em íons sulfetos. O sulfeto forma, então, compostos estáveis, tais como sulfeto de cálcio ou magnésio (CaS, MgS) e se acumula na escória, sendo, posteriormente, eliminado (FACUNDES, 2019). A Figura 10 ilustra esse processo de dessulfuração por injeção de material dessulfurante.

Figura 10 – Processo de dessulfuração por injeção de material dessulfurante por lança.



Fonte: FACUNDES (2019)

4.1.3 Conformação

Após a conclusão dos processos da aciaria, o aço é transformado em blocos ou tarugos, os quais são encaminhados para a etapa de conformação. Nessa etapa, o aço é aquecido para adquirir maleabilidade e poder ser moldado nos diferentes formatos desejados. O processo consiste em passar o aço aquecido por cilindros laminadores ou máquinas trefiladoras, que conformam o material através de forças de atrito e restringem o formato de saída, forçando o material a assumir o formato desejado (CARVALHO et al., 2015).

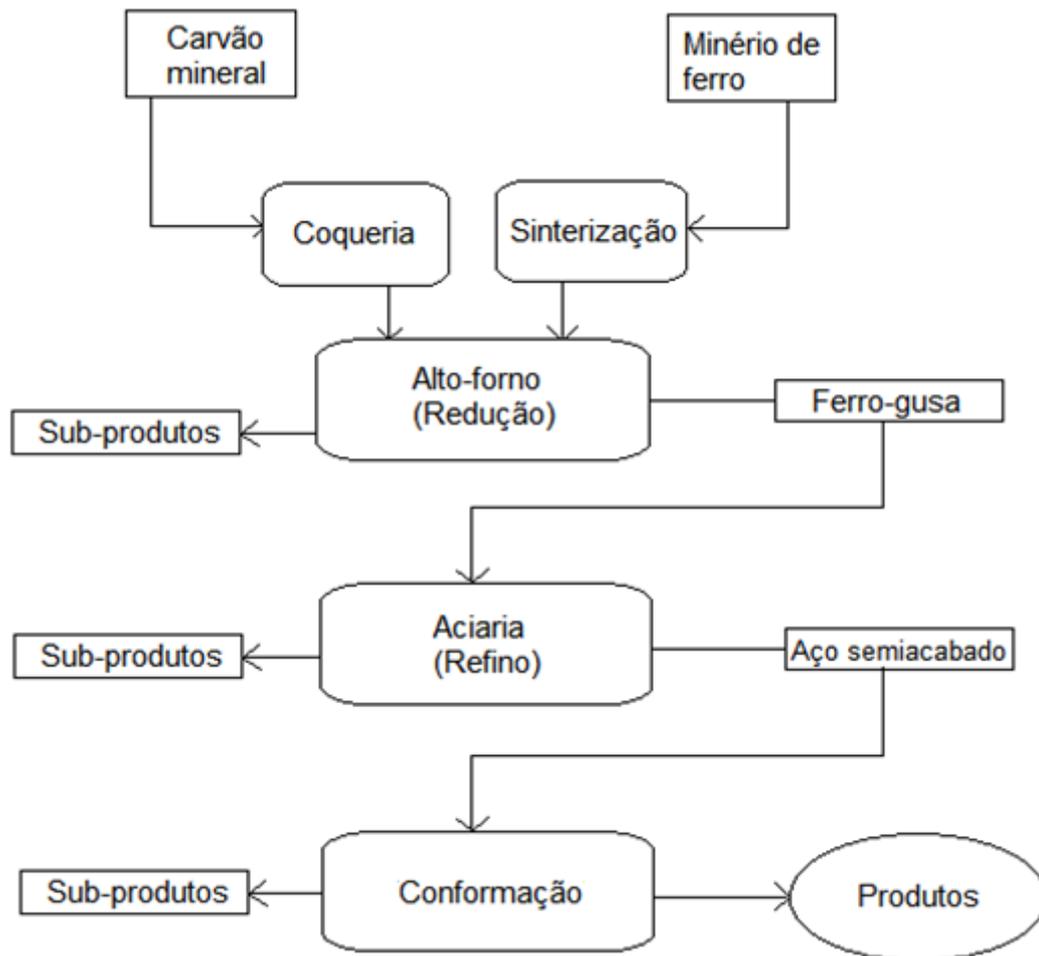
4.2 Tipos de Usinas Siderúrgicas

Uma usina pode ser classificada de acordo com sua rota de produção. Há três tipos, as usinas integradas, as semi integradas e as não integradas, que são classificadas de acordo com as etapas do processo siderúrgico (redução, refino e conformação) que operam.

4.2.1 Usinas Integradas

Denominam-se usinas integradas aquelas que possuem as três etapas principais do processo produtivo de aço: redução, refino e conformação. Essas usinas recebem como matérias-primas o minério de ferro e o carvão (mineral e/ou vegetal), e utilizam os altos-fornos como reatores para a transformação do minério em ferro-gusa, que então alimenta as aciarias, na etapa de refino do aço (GOMES, 2016). A Figura 11 traz um fluxograma sintetizando o processo produtivo de uma usina integrada.

Figura 11 – Fluxograma de operação de uma usina integrada.



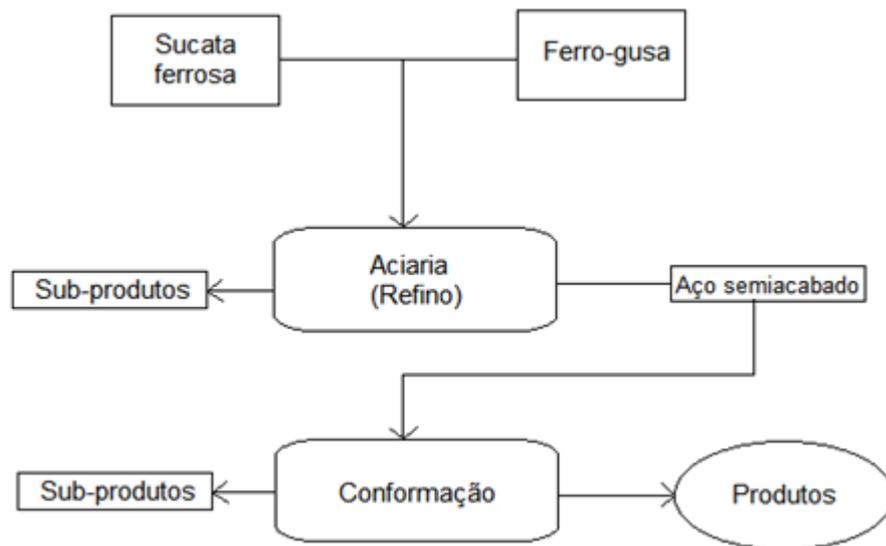
Fonte: Do autor.

Essas usinas integradas, juntamente com as usinas não integradas que operam apenas a etapa de redução, são os focos desse trabalho, uma vez que realizam as etapas de processo (coqueificação e redução do minério de ferro em ferro-gusa nos altos-fornos) onde o cianeto livre é gerado.

4.2.2 Usinas Semi-Integradas

Por sua vez, as usinas semi-integradas operam apenas com as etapas de refino e conformação. A principal matéria-prima dessas usinas são as sucatas ferrosas. Essas sucatas, juntamente com ferro-gusa adquirido de outras fontes, são alimentadas aos fornos de arco elétrico das aciarias e são convertidas a aço líquido. A partir desse ponto, o processo segue as mesmas etapas das usinas integradas (SANTOS, 2010). A Figura 12 traz um fluxograma que esclarece quais são as etapas produtivas de uma usina siderúrgica semi-integrada.

Figura 12 – Fluxograma de operação de uma usina semi-integrada.



Fonte: Do autor.

4.2.3 Usinas Não Integradas

As usinas não integradas são aquelas que operam em apenas uma das etapas básicas do processo, normalmente nas etapas de conformação ou de redução. Na redução é feita a conversão do minério de ferro em ferro-gusa, e esse gusa é revendido a outras usinas integradas ou semi-integradas. As usinas não integradas que produzem ferro-gusa também são chamadas de “guseiros” (INSTITUTO AÇO BRASIL, [s.d.]). Essas usinas não integradas que realizam a etapa de redução também são de interesse por possuírem as etapas de coqueificação e de redução do minério de ferro em ferro-gusa em altos-fornos, fontes geradoras de cianeto estudadas neste trabalho.

5 OPÇÕES DE TRATAMENTO

Devido à sua grande periculosidade para as formas de vida, é muito importante que seja providenciado a melhor alternativa de tratamento para efluentes contendo cianeto. Dentre as metodologias de tratamento, é importante se atentar a algumas características do efluente que será tratado, para que o método escolhido seja o mais apropriado (GONÇALVES, 2004).

Gonçalves (2004) elenca uma série de pontos que devem ser considerados para a escolha do melhor processo de tratamento: o volume de efluentes a serem tratados e se há oscilação nessa quantidade (o sistema deve comportar essas variações), as características físico-químicas do efluente e da planta geradora, as especificações operacionais (custos de reagentes, qualidade final da água, geração de subprodutos, dentre outros) e a legislação aplicável vigente.

Tang et al. (2019) apresentaram uma série de metodologias já empregadas na atualidade, destacando seus pontos fortes, limitações, a concentração de cianeto ideal para cada processo e o custo de aplicação. Dentre as metodologias citadas por Tang et al. (2019), destacam-se as seguintes:

- a) Precipitação química: processo simples de se operar, mas que possui uma grande geração de resíduos (o material precipitado) ricos em cianeto, que devem ser corretamente destinados. É aplicável para efluentes com concentrações elevadas de cianeto, mas também pode ser ajustada para concentrações mais modestas. Quanto aos custos, estes envolvem a construção da estrutura para o tratamento (custos de implantação), da compra constante de reagentes para manter o processo em operação (custos de operação) e na destinação do lodo gerado e limpeza periódica dos equipamentos (custos de manutenção), em comparação com outros processos disponíveis no mercado, possui um valor relativamente baixo, visto que os equipamentos a serem construídos e os reagentes a serem utilizados são simples e comumente encontrados no mercado;
- b) Oxidação química: os processos oxidativos são bem vistos pela área ambiental devido à sua característica de não geração de resíduos. Normalmente, o processo converte o cianeto em íons menos nocivos ou inofensivos, os quais não exigem um tratamento posterior. Entretanto, trata-se de um processo que exige um investimento inicial mais elevado, considerando a necessidade de reatores e catalisadores para a realização da operação, com condições de operação pouco flexíveis, necessitando de sistemas robustos de controle (custos de implantação),

além de ser necessário investir na compra de reagentes (custos de operação). De modo geral, possui um custo relativamente elevado quando comparado com outras técnicas, porém é capaz de tratar desde pequenas concentrações até quantidades elevadas de cianeto contido nos efluentes;

- c) Adsorção com carvão ativado: procedimento simples realizado em colunas de adsorção recheadas com material adsorvedor. Requer um investimento inicial considerável, visto que os sistemas de adsorção em colunas requerem dimensionamentos redundantes para as eventuais trocas de leitos, além de equipamentos de controle de processo (custos de implantação). Dependente ainda da compra de insumos (carvão ativado) que, dependendo da qualidade do material, pode apresentar valores elevados, e custos associados à regeneração ou substituição do leito de carvão após o esgotamento (custos de manutenção). A técnica é mais indicada para efluentes com concentrações baixas de cianeto e, comparada com outras técnicas já consolidadas no mercado, não é tão onerosa;
- d) Troca iônica: procedimento realizado em colunas, em que o recheio é composto por resinas especializadas para executar o processo de troca. Para o caso do cianeto, é necessária uma resina catiônica com contra íons negativos (ânions) deslocáveis, que serão trocados pelo cianeto (cloreto, por exemplo). O processo possui bom rendimento de remoção do contaminante. A técnica requer altos investimentos iniciais para a construção das colunas de troca iônica e, assim como as colunas de adsorção com carvão ativado, devem ser construídas em pares ou em maiores quantidades para garantir o atendimento de tratamento do efluente nas paradas para manutenção, além disso, deve ser considerado a compra das resinas trocadoras (custos de implantação). Outra fonte de custos para o processo são as regenerações das resinas após seus esgotamentos (custos de manutenção). É indicado para sistemas pouco concentrados, na mesma faixa de aplicação que a adsorção com carvão ativado;
- e) Extração eletrolítica: trata-se de um processo interessante caso o sistema possua algum cátion de interesse para recuperação, como sistemas de mineração de ouro, que utilizam o cianeto para o beneficiamento do minério. É um sistema de elevado custo, devido a equipamentos complexos e sistemas de controle de processo (custos de implantação) quanto ao elevado consumo de energia (custo de operação). Por outro lado, o sistema ocupa um espaço menor e não gera

subprodutos líquidos, além de ser aplicável para efluentes contendo altas concentrações de cianetos.

No presente trabalho, optou-se por descrever mais detalhadamente as três metodologias de tratamento: precipitação química, oxidação química via catálise heterogênea e adsorção com carvão ativado. Devido às suas aplicabilidades a diferentes concentrações de cianeto livre e a seus custos serem mais favoráveis frente às outras duas técnicas citadas. Para essas técnicas, serão abordadas a seguir suas características de tratamento, os materiais e equipamentos necessários para a implementação da operação, além de recomendações e referências para auxiliar no projeto.

5.1 Precipitação química – 1ª Metodologia

Uma técnica que pode ser empregada para a remoção de cianetos de efluentes é a precipitação. Nessa técnica, um sal é adicionado ao sistema. Após essa adição, há uma reorganização dos íons, o cianeto reage e forma compostos que precipitam e podem ser retirados do sistema.

5.1.1 Descrição da técnica e concentração de reagentes

Rech et al. (2001) apresentaram um estudo que empregou a técnica da precipitação utilizando o sal sulfato ferroso (FeSO_4). O princípio de ação envolve a formação de um complexo metálico entre o ferro e o cianeto, um composto muito estável, a partir da adição de sulfato ferroso em excesso, deslocando o equilíbrio da reação para a formação dos produtos. Os autores realizaram experimentos em batelada no equipamento Jar Test, empregando soluções de sulfato ferroso heptahidratado (3% de ferro), com o pH ajustado para a faixa de 7,6-7,8 usando soluções de cal e ácido clorídrico. Durante quatro horas de operação, a razão molar cianeto:ferro empregada foi de 1:10. Como resultado, foram obtidas remoções na ordem de 50,6% para os cianetos dissociáveis em ácidos fracos e de 82,4% para o cianeto total. Rech et al (2001) destacam que o cianeto dissociável em ácidos fracos estava presente em menor quantidade no efluente usado no teste, portanto, este apresentou taxas de remoção mais lentas.

Por sua vez, Tang et al. (2019) realizaram experimentos semelhantes, buscando as condições ideais para o tratamento de efluentes contendo cianeto. Os resultados apresentaram uma eficiência de remoção de cianeto intermediária à obtida por Rech et al. (2001), 75% de eficiência máxima de remoção de cianeto (de uma concentração inicial igual a 28 mg de CN^-

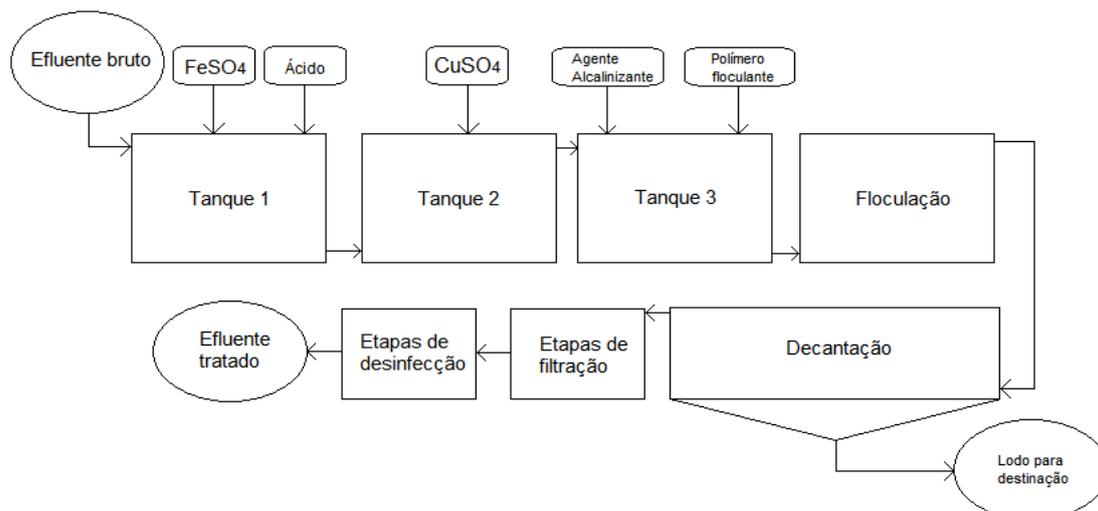
/L para uma concentração final de 7,28 mg de CN^-/L) empregando-se uma razão teórica de cianeto:ferro de 7:18. Foi constatado ainda que, quando há um aumento na quantidade de íons ferro disponíveis em solução, há um aumento na taxa de remoção de cianeto, tendo um valor máximo quando essa elevação é de 1,9 vezes acima da razão teórica adotada. Outro fator avaliado pelos autores foi o tempo de reação e a faixa de pH, foram constatadas as faixas adequadas sendo de 33 a 40 min para o tempo de reação com o sistema em agitação e uma faixa de pH que variava de 5,0 a 6,5. Tang et al. (2019) concluem que a concentração adequada de íons ferro II a ser alimentada no sistema é de 220 mg/L, em um pH igual a 6,0 durante 40 min de reação.

Porém, para cada efluente particular, é recomendável realizar os procedimentos do Jar Test, pode-se determinar as quantidades adequadas de reagentes para cada uma das etapas do processo de tratamento. Ou seja, a literatura apresenta orientações e pontos de partida para o planejamento dos experimentos, mas é importante a realização das avaliações experimentais para se garantir os valores ótimos para o efluente em questão.

5.1.2 Etapas do tratamento contínuo

Souza (2014) apresenta uma metodologia de tratamento contínuo para efluentes contendo cianetos com a utilização de sulfato ferroso. O processo é exemplificado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama de tratamento de efluentes contendo cianeto empregando sulfato ferroso.

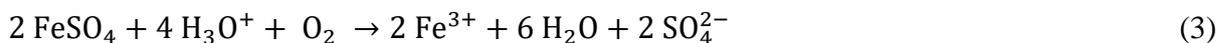


Fonte: Adaptado de Souza (2014).

O sistema de tratamento recebe o efluente bruto, que pode ter passado por um processo de gradeamento para retenção de sólidos grosseiros ou não.

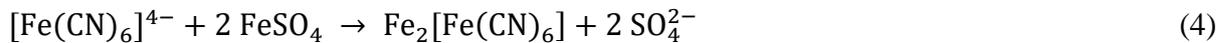
A primeira etapa, que ocorre no Tanque 1 conforme a Figura 8, consiste na adição do reagente principal, sulfato ferroso, e de algum ácido para ajuste do pH até a faixa adequada, entre 3,5 e 5,0, o que favorece a formação dos complexos (SOUZA, 2014).

Segundo Souza (2014), ocorrem cinco importantes reações químicas no Tanque 1 simultaneamente, porém duas delas são precursoras das outras três. As duas reações, aqui chamadas de iniciais, estão apresentadas nas Equações 2 e 3.



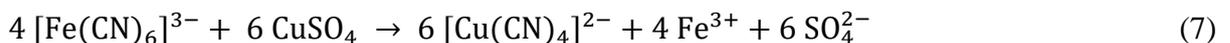
A Equação 2 é a reação inicial do tratamento, há a formação do íon complexo entre o cianeto livre na solução e o íon ferro II, denominado de íon ferrocianeto (SOUZA, 2014). A Equação 3 descreve a reação que ocorre devido ao excesso de íon ferro II na solução, com a oxidação do ferro II a ferro III pela presença de oxigênio em meio ácido.

Após a formação do complexo e devido ao excesso de ferro na solução, outras reações de formação de sais acontecem, como apresentadas nas Equações 4-6.



A Equação 4 descreve a reação de formação do complexo metálico hexacianoferrato de ferro II. Já a Equação 5 é a reação de formação do hexacianoferrato de ferro III. Por fim, a Equação 6 descreve a conversão do íon ferrocianeto em ferricianeto, liberando íon ferro II, que retorna às etapas iniciais do processo (SOUZA, 2014).

No Tanque 2 ocorre a adição do reagente sulfato de cobre (Figura 8), esse composto libera íons cobre II na solução, que reagem com o íon complexo ferricianeto, liberando o íon de ferro III conforme descrito pela Equação 7.



O íon ferro III liberado retorna ao processo e participa novamente das reações descritas nas Equações 5 e 6 (SOUZA, 2014). A concentração de sulfato de cobre a ser adicionada é um parâmetro que deve ser estudado experimentalmente. Vale ressaltar que seu papel nesse tratamento é complementar à reação principal, não sendo ele parte essencial do processo.

Por fim, o efluente chega ao Tanque 3, onde são adicionados um polímero floculante e um agente alcalinizante (como o hidróxido de sódio) com o objetivo de ajustar o valor do pH para a faixa básica, entre os valores de 8,0-9,0. Com isso, favorece-se a coagulação dos complexos metálicos em flocos grandes, maximizando a remoção dos íons metálicos de ferro e cobre (SOUZA, 2014). A concentração do polímero floculante é um parâmetro que deve ser definido experimentalmente.

Como mostrado na Figura 8, o efluente então é encaminhado para um sistema de floculação e decantação, onde os flocos são removidos do efluente e o lodo é encaminhado para uma destinação apropriada.

Devido a sua origem ser um processo de tratamento de efluentes líquidos que empregam os íons ferro como reagentes para a decantação do cianeto livre, o lodo formado pode ser classificado, segundo a NBR 10004 como um Resíduo perigoso Classe I, sob o código de identificação K007 do Anexo B (ABNT, 2004). Deve ser, portanto, encaminhado para um Aterro de Resíduos Perigosos Classe I, sendo esse uma área devidamente preparada para serem dispostos resíduos de tal complexidade de maneira que não representem ameaça ao meio ambiente e à saúde da população (CETESB, 2022).

Por fim, podem ainda ser realizados processos de filtragem do sobrenadante do decantador e etapas de desinfecção, garantindo a qualidade do efluente que será lançado nos corpos hídricos.

5.1.3 Orientações para o dimensionamento de equipamentos

Para o dimensionamento dos tanques, é importante adotar um parâmetro experimental como uma referência nos cálculos. O trabalho desenvolvido por Rech et al. (2001) foi um teste em batelada com quatro horas de duração, foram obtidos resultados satisfatórios para o tratamento dos cianetos.

Dessa maneira, comparando o teste desenvolvido por Tang et al. (2019) com a metodologia de tratamento apresentada por Souza (2014), observa-se que os Tanques 1 e 2 do tratamento de Souza (2014) executam o processo de tratamento em batelada descrito por Tang et al. (2001). Portanto, é possível planejar um experimento de Jar Test com o efluente de interesse, a fim de se determinar o tempo de tratamento mais viável. Deve-se avaliar o volume de efluente a ser tratado, a concentração inicial de cianeto livre nesse efluente, dentre outros fatores, de modo a projetar um sistema que atenda às necessidades de tratamento e que seja viável tanto técnico quanto economicamente. Pode-se tomar os dados de Tang et al. (2019) como orientações para o planejamento dos testes. Após a determinação do tempo de

tratamento satisfatório, assim como as condições de pH e de concentração de solução de ferro II que atendam às necessidades de remoção de cianeto de modo eficiente, o valor do tempo de tratamento pode ser utilizado para o dimensionamento do sistema de Tanques 1, 2 e 3, de modo a aplicar a metodologia de tratamento contínuo proposta por Souza (2014).

Para o dimensionamento de decantadores, é recomendado o emprego da NBR 12.209 (Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário), onde há orientações sobre especificações que o decantador deve atender, e da NBR 12.216 (Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público), norma que apresenta um equacionamento apropriado para o dimensionamento de decantadores.

Quanto às etapas de filtração e desinfecção, essas ficam a critério do projetista. Como os custos dessas etapas de tratamento podem ser elevados, e caso não sejam exigidos tais processos, o tratamento físico-químico já pode ser o suficiente para se atingir as condições de qualidade necessárias.

5.2 Oxidação química via catálise heterogênea – 2ª Metodologia

A oxidação do cianeto é uma das técnicas de tratamento mais bem estudadas e consolidadas. Dentre as técnicas de oxidação, aquelas que empregam o peróxido de hidrogênio são largamente estudadas pelo fato de não gerarem subprodutos (PAK; CHANG, 1997).

5.2.1 Descrição da técnica e concentração dos reagentes

A conversão do cianeto pelo peróxido de hidrogênio gera cianato e água. O cianato gerado pode ser degradado em amônia e carbonato (SARLA *et al.*, 2004). As Equações 8 e 9, respectivamente, descrevem esse processo oxidativo.



No entanto, essa técnica possui uma menor velocidade de reação, requerendo um tempo maior até atingir as mesmas conversões que a oxidação com cloro (PAK; CHANG, 1997).

Visto esse ponto de melhoria, o emprego de catalizadores é uma alternativa para tornar a metodologia mais viável. Para tal, pode-se empregar uma catálise homogênea ou heterogênea. Sarla *et al.* (2004) apresentam uma metodologia para o tratamento de cianetos via catálise homogênea. Essa metodologia emprega a oxidação do cianeto com o uso do

peróxido de hidrogênio, catalisada por íons de cobre II. Foram conduzidos estudos variando as concentrações de peróxido de hidrogênio, o valor do pH do meio e a concentração de catalisador de cobre II de modo a encontrar as condições reacionais mais adequadas, minimizando o tempo de reação para uma conversão de cianeto de 100 mg/L para valores não detectáveis. As condições que melhor atenderam as demandas da reação, determinadas pelos autores, para o sistema foram de 88,2 mmol/L de peróxido de hidrogênio, com uma concentração de catalisador de 75 mg/L de íons de cobre II num valor ótimo de pH de 10,0. Nessas condições, o tempo reacional para a conversão dos 100 mg/L de cianeto em valores não detectáveis foi de nove minutos (SARLA *et al.*, 2004).

No campo da catálise heterogênea, Pak e Chang (1997) estudaram a oxidação de cianeto livre a cianato pela ação do peróxido de hidrogênio sobre um catalisador de óxido de magnésio dopado com rutênio. Como resultado, Pak e Chang (1997) constataram que a razão molar adequada peróxido de hidrogênio:cianeto varia de 1,2-1,6:1, para reações conduzidas na faixa de 6,0 a 8,0 de pH e na presença de um catalisador de óxido de magnésio dopado com 4% de rutênio em quantidades entre de 1-2g/L de solução a ser tratada. Com tais especificações, Pak e Chang (1997) trataram uma solução com 300 mg/L de cianeto livre por 1 hora, reduzindo essa concentração para cerca de 75 mg/L.

5.2.2 Etapas do tratamento contínuo

Existem alguns tipos de reatores onde uma reação de catálise heterogênea pode ocorrer. Os equipamentos mais conhecidos são os reatores de leito fluidizado, reatores do tipo tanque agitado e os reatores de leito compactado (reatores tubulares com as partículas de catalisador acomodadas, como um recheio).

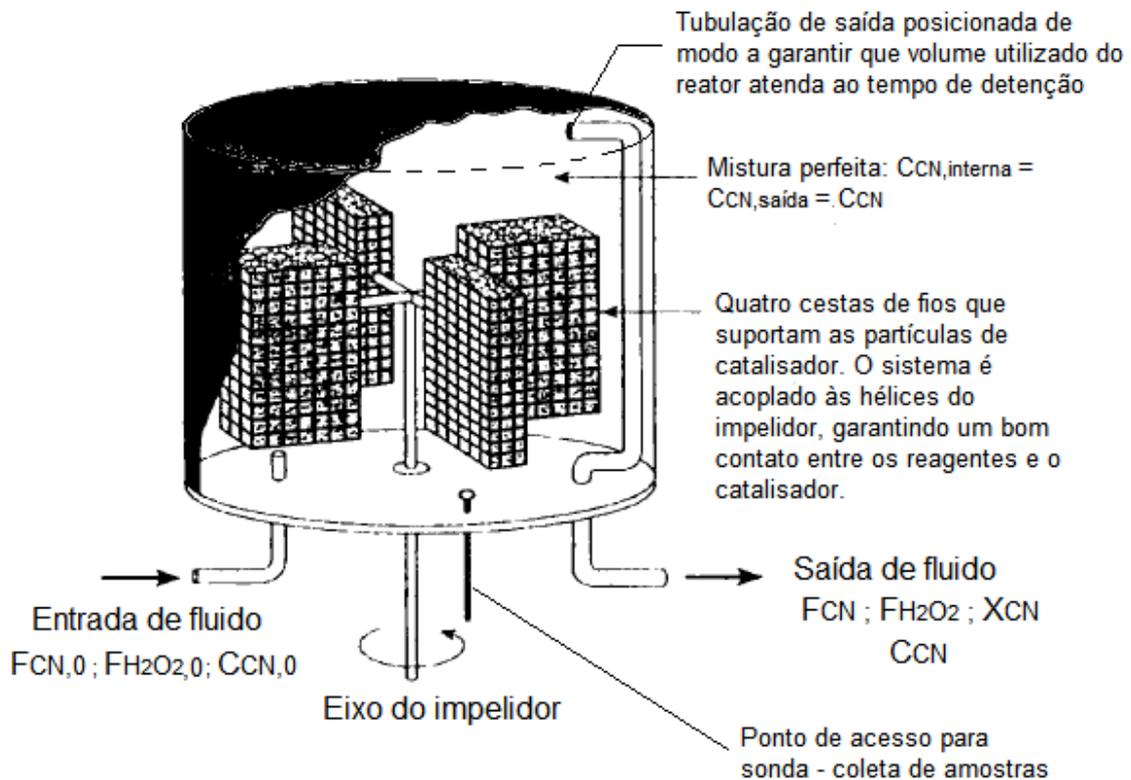
Os reatores do tipo tanque agitado são também bastante utilizados devido às suas características que facilitam sua descrição matemática (modelagem), tornando-os bem práticos. Esses reatores são comumente considerados reatores de mistura perfeita, ou seja, o fluxo de saída do reator possui as mesmas características que o líquido em seu interior, e em todos os pontos do interior, as condições de temperatura e composição são assumidas como iguais (FOGLER, 2006).

Levenspiel (2000) apresenta um projeto de reator que pode atender às necessidades de tratamento, denominado de reator de mistura perfeita do tipo cesta (*basket reactor*), esse reator se aproxima do escoamento ideal e é relativamente simples.

A Figura 14 apresenta o modelo de reator contínuo do tipo cesta que pode ser empregado para a reação de oxidação do cianeto livre. O reator possui quatro cestas de fios

que suportam pastilhas de catalisador, essas cestas são acopladas às hélices do impelidor que promove a agitação do meio reacional (LEVENSPIEL, 2000).

Figura 14 – Reator de mistura perfeita do tipo cesta



Fonte: Adaptado de Levenspiel (2000)

5.2.3 Orientações para o dimensionamento dos equipamentos

Levenspiel (2000) apresenta um projeto de reator que pode atender às necessidades de tratamento, denominado de reator de mistura perfeita do tipo cesta (*basket reactor*), o qual se aproxima do escoamento ideal e é relativamente simples. O equacionamento para esse tipo de reator é apresentado pela Equação 10.

$$\frac{W_{\text{catalisador}}}{F_{CN,0}} = \frac{X_{CN,saída}}{-r_{CN,saída}'''} \quad (10)$$

Onde W é a massa de catalisador alimentada no reator, $-r_{CN,saída}'''$ é a taxa de reação nas condições de saída do reator, $X_{CN,saída}$ é a conversão de cianeto livre na saída do reator, descrito pela Equação 11, e $F_{CN,0}$ é o fluxo mássico de cianeto livre alimentado no reator.

$$X_{CN,saída} = 1 - \frac{C_{CN,saída}}{C_{CN,0}} \quad (11)$$

A literatura apresenta orientações úteis para o planejamento de um experimento que possibilitará encontrar condições de operação para o reator de modo que uma conversão

aceitável seja atingida. Devido à característica do processo reacional, é fato que quanto mais tempo disponível para reação, maior será a conversão final, entretanto, é importante que a operação do reator seja viável economicamente, ou seja, oxide, no menor tempo possível, o cianeto livre até níveis aceitáveis pela legislação. A partir dos dados sobre o efluente a ser tratado (a concentração de cianeto livre e a vazão de efluente), bem como as orientações que a literatura apresenta (faixas de proporção entre os reagentes cianeto livre e peróxido de hidrogênio, proporção de massa de catalisador para o volume de efluente a ser tratado a uma determinada concentração de cianeto livre, condições do pH do meio, dentre outras), deve-se realizar experimentos onde se estuda a influência do tempo e da massa do catalisador sobre a conversão.

É esperado que uma maior massa de catalisador proporcione uma maior conversão, e quanto mais tempo de reação disponível, maior a conversão de cianeto livre. Assim, deve-se buscar a melhor condição onde seja empregado uma menor massa de catalisador, num tempo de operação viável. É importante ainda avaliar o efeito da agitação do meio, buscando uma velocidade do impelidor que permita um bom grau de mistura, ao mesmo tempo que garanta a integridade das cestas contendo o catalisador acopladas às hélices.

Com o tempo de reação adequado definido por experimentos, pode-se projetar o volume do reator (V_{reator}), considerando esse tempo de reação como o tempo de detenção do reator ($t_{\text{detenção}}$) e relacionando-o com a vazão de efluente a ser tratada (Q). A Equação 12 descreve como obter esse volume do reator a partir do tempo de detenção e da vazão de efluente.

$$V_{\text{reator}} = Q * t_{\text{detenção}} \quad (12)$$

Quanto às dimensões do reator, altura e diâmetro, essas devem ser estudados pelo projetista, de modo a garantir melhores condições de agitação. Deve-se ainda dimensionar o impelidor adequado e um sistema de chicanas, que garantam a melhor mistura dentro do reator.

Os dados do tratamento experimental mostram a concentração final de cianeto livre no efluente, com esse dado, pode-se calcular qual a conversão de cianeto livre pela Equação 11. Deve-se, então, determinar a taxa de reação, $-r''''_{\text{CN,saída}}$, nas condições finais do experimento aplicando-se à Equação 10 a conversão de cianeto livre na saída do reator (X_A – Equação 11) e, para a vazão mássica inicial de cianeto livre ($F_{\text{CN},0}$), emprega-se a massa total de cianeto livre alimentada ao experimento dividida pelo tempo do experimento, que pode ser calculada conforme Equação 13.

$$F_{CN,0} = \frac{C_{CN,0} * V_{\text{efluente,experim.}}}{t_{\text{experim.}}} \quad (13)$$

Onde o $V_{\text{efluente,experim.}}$ representa o volume de efluente tratado no procedimento experimental, $t_{\text{experim.}}$ representa o tempo dispendido no experimento e $C_{CN,0}$ é a concentração inicial de cianeto livre no efluente.

Calculada a taxa de reação para as condições experimentais, emprega-se o valor dessa taxa novamente na Equação 10, mas agora com o objetivo de se calcular a massa de catalisador ($W_{\text{catalisador}}$) para as condições reais de projeto: $F_{CN,0}$ sendo a vazão mássica de cianeto livre no efluente a ser tratado (obtida como o produto da concentração de cianeto livre no efluente, $C_{CN,0}$, com a vazão de efluente a ser tratada, Q); a conversão de cianeto livre, X_{CN} , obtida experimentalmente, e a taxa de reação determinada anteriormente.

Essa massa de catalisador deve ser distribuída entre as hélices do impelidor, no sistema de cestas conforme ilustrados na Figura 8.

Por fim, deve-se projetar os equipamentos auxiliares, como as bombas e o sistema de controle do reator. O projetista deve ainda estabelecer uma configuração dos equipamentos que permita manutenções periódicas e procedimentos a serem seguidos durante essas etapas de manutenção.

5.3 Adsorção com carvão ativado – 3ª Metodologia

O carvão ativado é um material largamente empregado em processos envolvendo adsorção em sistemas gasosos e/ou líquidos. Devido à grande disponibilidade de matérias-primas para a produção desse adsorvente, como a lignina, o emprego desse material para o tratamento de efluentes vem se desenvolvendo cada vez mais. Além disso, o emprego como material adsorvente para metais é bastante estudado e o desenvolvimento das pesquisas para a adsorção de ânions vem ocorrendo (STAVROPOULOS; SKODRAS; PAPANIMITRIOU, 2015).

5.3.1 Descrição da técnica e concentração dos reagentes

A técnica de adsorção possui diversas variáveis que precisam ser estudadas antes de se selecionar um adsorvente adequado para ser empregado. Parâmetros comumente estudados são a temperatura, o pH da solução, o pH ideal para o adsorvente atuar, as estruturas físicas do adsorvente e das moléculas a serem adsorvidas, a solubilidade dos íons em solução, dentre outros. Ademais, um estudo termodinâmico do sistema é recomendado antes de se testar

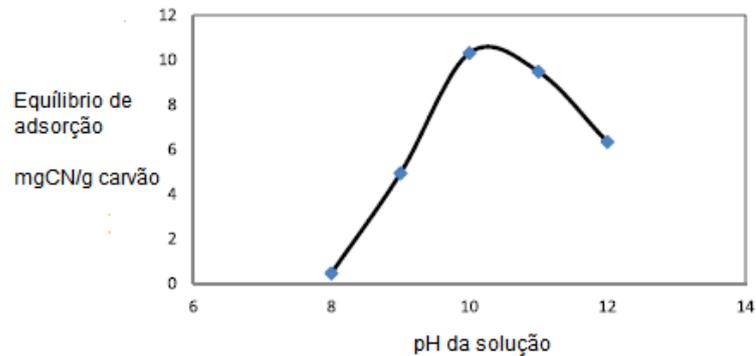
novos adsorventes para uma solução de interesse específica (STAVROPOULOS; SKODRAS; PAPADIMITRIOU, 2015).

Stavropoulos, Skodras e Papadimitriou (2015) fizeram um estudo analisando diversos parâmetros envolvidos na adsorção de cianeto em carvão ativado. Para tal estudo, empregaram soluções com 50 a 200 mg/L de cianetos e utilizaram carvão ativado disponível no mercado (CarboTech D45/2 – DMT Modern Fuels Unit, Essen, Alemanha), com sua granulometria devidamente ajustada por processos de moagem e peneiramento para o diâmetro de partícula de 180 μm . Uma relação de 1 g de carvão ativado para 200 mL de solução cianídrica foi utilizada. Para os testes, os autores empregaram um período de operação de 24 horas, que foi determinado por estudos cinéticos, além de verificarem os efeitos na adsorção da temperatura, que variou de 20 a 60 $^{\circ}\text{C}$ e do pH, variando de 8,0 a 12,0.

Como resultados, Stavropoulos, Skodras e Papadimitriou (2015) concluíram que há uma influência significativa da temperatura no processo de adsorção. As observações indicaram que a quantidade de cianeto adsorvida aumentava conforme a temperatura era elevada (indo de cerca de 8,0 mg de CN^-/g carvão a 20 $^{\circ}\text{C}$ para cerca de 28 mg de CN^-/g carvão a 60 $^{\circ}\text{C}$). Com tais resultados, Stavropoulos, Skodras e Papadimitriou (2015) concluem que o processo se trata de uma quimissorção ativada pela temperatura.

Quanto ao pH, Stavropoulos, Skodras e Papadimitriou (2015) observaram que o valor ideal está na faixa de 9,0 a 11,0 devido a duas características importantes. A primeira delas diz respeito ao pH de carga neutra para a superfície do adsorvedor. Para o carvão ativado empregado, conclui-se que o valor neutro de pH é igual a 11,0. Nesse ponto, a superfície do carvão possui carga igual a zero. Abaixo dele, a superfície fica positivamente carregada e acima dele, negativamente carregada. Como o íon cianeto é um ânion, uma superfície com carga positiva é a mais interessante, pois a afinidade eletrostática permite um processo de interação íon-superfície mais fácil. O segundo ponto diz respeito ao pH de equilíbrio dissociativo do cianeto, cujo valor é igual a 9,4. Abaixo desse valor, o cianeto tende a ficar em sua forma neutra (HCN), e acima dele, na forma iônica (CN^-), sendo essa última a forma de interesse para o tratamento. Os resultados experimentais apontam para um valor ideal de pH de 10,0. Nesse valor, a quimissorção de cianetos atinge 10,5 mg de CN^-/g de carvão ativado (STAVROPOULOS; SKODRAS; PAPADIMITRIOU, 2015). A Figura 15 apresenta a influência do pH sobre a massa adsorvida de cianeto no carvão ativado.

Figura 15 – Massa de cianeto adsorvida no equilíbrio em função do pH da solução



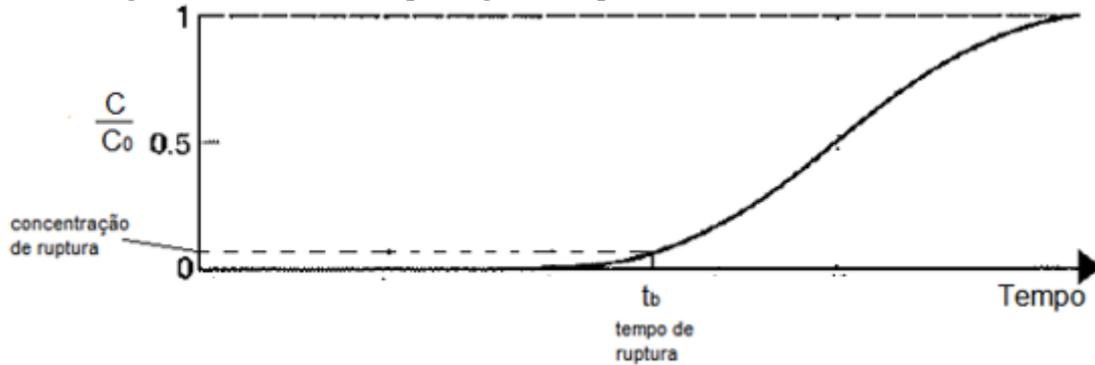
Fonte: Adaptado de Stavropoulos Skodras e Papadimitriou (2015, p. 3)

Com tais observações, Stavropoulos, Skodras e Papadimitriou (2015) concluíram que a adsorção de cianetos em carvão ativado é possivelmente governada pela interação eletrostática entre a superfície e o íon. Embora a energia de ativação possua uma influência menor, ela também deve ser considerada para se obter valores mais expressivos de adsorção.

5.3.2 Etapas do tratamento contínuo – 3ª Metodologia

A operação de adsorção em colunas é um processo interessante do ponto de vista químico. Ele pode ser interpretado como uma série de equilíbrios em sequência, conforme a coluna vai sendo esgotada. Ou seja, o adsorvente inicialmente carregado na coluna e sem nenhum adsorvato inicia o processo de adsorção, esgotando a solução de seu contaminante (no caso do objeto de estudo deste trabalho, o íon cianeto), a qual é, normalmente, alimentada na parte superior da coluna. Conforme as camadas superiores vão sendo saturadas com cianeto e o efluente continua sendo alimentado na coluna, os íons cianeto passam a atingir camadas cada vez mais baixas na coluna, as quais então passam a realizar a adsorção de cianeto. A região entre a camada da coluna já totalmente utilizada e a camada subsequente que ainda não foi utilizada é denominada Zona de Transferência de Massa. É nessa região que a adsorção ocorre. O processo chega ao ponto crítico quando a última camada da coluna, na extremidade inferior, recebe íons cianeto. Caso a última camada seja esgotada, o contaminante permanecerá no efluente tratado. Quando os primeiros íons de cianeto saem da coluna, tem-se o ponto de ruptura da coluna de adsorção (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). A Figura 16 apresenta uma curva de ruptura genérica, é possível observar o tempo de ruptura (t_b) associado à sua respectiva concentração de ruptura, dada pela razão entre a concentração de cianeto na corrente de saída (C) e a concentração de cianeto na corrente de entrada (C_0).

Figura 16 – Curva de ruptura genérica para um sistema – no formato “S”



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993)

Quando se atinge, na saída da coluna, concentrações de efluentes consideradas não satisfatórias, deve-se providenciar o processo de regeneração do meio adsorvedor. Caso tal processo não seja realizado e a operação continue, o leito rapidamente será completamente esgotado, e a concentração de saída do efluente será praticamente idêntica a aquela alimentada no topo da coluna (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Para a regeneração, deve-se avaliar a possibilidade de renovar completamente o carvão ativado adsorvedor.

Devido a seus custos estarem cada dia mais acessíveis, algumas vezes é mais viável e interessante do ponto de vista da eficiência do processo que o leito esgotado seja destinado a um aterro ou para outro fim e que seja adicionado um novo recheio de carvão ativado totalmente novo para o processo de adsorção ser retomado. Caso seja feita a substituição do carvão, o material descartado deve ser encaminhado para um Aterro de Resíduos Perigosos Classe I, visto que, segundo a NBR 10004, o resíduo, por conter íons de cianeto livre adsorvidos, é classificado como tóxico, já vez que o cianeto livre tem efeitos adversos para organismos vivos. Sendo assim, o carvão ativado saturado de íons cianeto livre pode ser classificado como um Resíduo perigoso Classe I (ABNT, 2004).

5.3.3 Orientações para o dimensionamento de equipamentos

Para o dimensionamento de uma coluna de adsorção, deve-se realizar uma etapa de testes de bancada, a fim de se determinar a curva de ruptura para o sistema efluente-adsorvedor. Essa curva deverá ter um formato semelhante a aquela apresentada na Figura 9.

Para se determinar o tempo de ruptura da coluna, deve-se antes definir qual será a concentração de ruptura aceitável para o projeto (esse parâmetro deve ser expresso em porcentagem da concentração inicial alimentada na coluna – 5%, 10% ou outro valor). Definida a concentração de ruptura, iniciam-se os testes, nos quais deve ser alimentado efluente no topo da coluna de maneira contínua, garantindo que o recheio esteja sempre

submerso. Ao longo do processo, deve-se coletar amostras da saída da coluna, que serão analisadas e, com os dados de concentração relativa (razão entre a concentração de saída pela concentração de entrada) pelo tempo, constrói-se a curva de ruptura conforme a Figura 16, também denominada curva “S”. O tempo de ruptura da coluna é aquele em que a concentração de saída atinge o valor pré-definido de concentração de ruptura (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Com esse dado e com os dados de concentração relativa e tempo utilizados para construir a curva “S”, pode-se calcular o tempo total, denominado como “ t_T ” através da Equação 14, e o tempo de leito usado, denominado como “ t_{ub} ”, através da Equação 15. (GEANKOPLIS, 1993).

$$t_T = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (14)$$

$$t_{ub} = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (15)$$

Na Equação 14, o limite superior de integração é o último dado de tempo e concentração obtido no teste de bancada realizado previamente. As Equações 14 e 15 podem ser resolvidas pelas ferramentas de integração mais adequadas, de acordo com o projetista. Com os dados de tempo total e tempo de leito usado, pode-se calcular o tempo de leito não usado através da subtração do tempo de leito usado do tempo total, como mostra a Equação 16 (GEANKOPLIS, 1993).

$$t_{unb} = t_T - t_{ub} \quad (16)$$

A partir do dado de altura da coluna (H_T) utilizada para o teste de bancada, calcula-se os comprimentos de leito usado (H_{ub}) e não usado (H_{unb}), através das Equações 17 e 18, respectivamente (GEANKOPLIS, 1993).

$$\frac{H_{ub}}{H_T} = \frac{t_{ub}}{t_T} \quad (17)$$

$$\frac{H_{unb}}{H_T} = \frac{t_{unb}}{t_T} \quad (18)$$

Por fim, determina-se qual foi a velocidade superficial de escoamento do efluente na coluna (u_0) de teste de bancada, através da Equação 19 (GEANKOPLIS, 1993).

$$u_0 = \frac{4 \dot{V}}{\pi * D^2} \quad (19)$$

Sendo “ \dot{V} ” é a vazão volumétrica de efluente alimentado no topo da coluna e “ D ” é o diâmetro da coluna utilizada no teste de bancada.

Com todas as informações devidamente obtidas, é possível realizar o *scale-up* do sistema em bancada para um sistema mais robusto, que seja capaz de tratar mais efluentes e

por mais tempo. Para isso, o primeiro passo é definir um novo tempo de ruptura, lembrando que quanto maior o tempo de ruptura, maior será a coluna adsorvedora, ou seja, com custos mais elevados de operação, construção e manutenção. Definido um valor, emprega-se a Equação 20 para se obter o novo valor do comprimento de leito usado (H_{ub}^1) a partir de uma relação de proporção com o dado da coluna de teste de bancada e a razão do tempo de ruptura definido (t_b^1) com o tempo de ruptura da coluna inicial dos testes (t_b) (GEANKOPLIS, 1993).

$$\frac{H_{ub,1}}{H_{ub}} = \frac{t_{b,1}}{t_b} \quad (20)$$

O comprimento de leito não usado é igual para colunas que possuem o mesmo adsorvente e a mesma velocidade superficial de escoamento, assim, $H_{unb} = H_{unb}^1$ (GEANKOPLIS, 1993). Com os dados de comprimento de leito usado e não usado calculados, o comprimento total da nova coluna de adsorção ($H_{T,1}$) será igual à soma desses dois comprimentos (GEANKOPLIS, 1993), conforme descrito pela Equação 21.

$$H_{T,1} = H_{ub,1} + H_{unb,1} \quad (21)$$

A nova coluna precisa possuir a mesma velocidade superficial de escoamento do efluente em seu interior. A partir dos dados experimentais, tem-se o valor da vazão de efluente utilizada e, a partir das especificações de projeto, tem-se a vazão de efluente a ser tratada. Assim, a partir da Equação 19, pode-se calcular o diâmetro da nova coluna através da igualdade apresentada pela Equação 22. No lado esquerdo da equação tem-se os dados da coluna experimental, já no lado direito, os dados da coluna de projeto (GEANKOPLIS, 1993).

$$\frac{4 \dot{V}}{\pi * D^2} = \frac{4 \dot{V}^1}{\pi * D_1^2} \quad (22)$$

Aplicando-se as devidas simplificações nas constantes e isolando o diâmetro da coluna que está sendo projetada, tem-se a Equação 23.

$$D_1 = D * \sqrt{\frac{V_1}{V}} \quad (23)$$

Após o dimensionamento da coluna de adsorção, deve-se providenciar os equipamentos adicionais, tais como bombas, tubulações, equipamentos de segurança, sistema de controle, dentre outros.

Outro fator importante está na redundância de equipamentos, ou seja, constroem-se duas ou mais colunas dispostas em paralelo umas com as outras, de modo a dividir o fluxo de efluentes entre elas, o que resulta em colunas de dimensões menores. Colunas múltiplas também são importantes para os momentos de reparos e regenerações de leitos, quando a coluna que trata o efluente fica inoperante, porém este ainda precisa ser tratado

(GEANKOPLIS, 1993). O projetista deve se atentar a essas questões, de modo a criar um sistema funcional e preparado para paradas e reparos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As espécies cianídricas são de alto risco para o meio ambiente. Sua capacidade de impedir o processo respiratório confere a essas espécies alta capacidade de levar os seres vivos a óbito. Assim, impedir que tais compostos cheguem aos corpos hídricos em valores perigosos é uma tarefa fundamental para garantir um ecossistema mais sustentável.

Dentre as espécies cianídricas, o cianeto livre é particularmente perigoso pois está na forma mais disponível para interagir com o meio. Com isso, é importante focar em metodologias que reduzam a concentração desse composto tão nocivo.

Mesmo com todas as suas complicações ambientais, a indústria siderúrgica vem se tornando cada vez mais preocupada com as pautas ambientais, investindo cada vez mais em sistemas de prevenção de acidentes e buscando conscientizar seus trabalhadores da importância de se minimizar os impactos frente ao meio ambiente. Desenvolver sistemas eficientes que minimizem os lançamentos de cianeto livre no meio ambiente por parte dessas indústrias é, portanto, uma maneira de se investir numa produção mais limpa e ambientalmente correta.

Os sistemas de tratamento a partir da precipitação química possuem vantagens devido à sua metodologia mais simples, o que inclui as manutenções. Em muitos casos, as concentrações e condições de efluentes siderúrgicos contendo cianeto livre permitem o emprego desse processo. Entretanto, é importante salientar que essa técnica gera subprodutos, como o lodo do tratamento, que devem ser destinados aos locais apropriado conforme descrito no texto.

Já a metodologia da oxidação via catálise heterogênea é atraente devido ao fato de que a reação de oxidação com peróxido de hidrogênio não gera subprodutos de alta complexidade de tratamento (amônia e carbonato). No entanto, essa operação é complexa e possui alguns pontos de atenção, como as eventuais manutenções e a necessidade de um sistema de controle mais robusto do que o método da precipitação. Assim, é necessário investir numa equipe qualificada e em equipamentos modernos que tornem a operação eficiente.

Por fim, a metodologia de adsorção com carvão ativado é capaz de atender bem a aqueles efluentes que possuem concentrações mais baixas de cianetos a um custo de instalação e operação que, comparado às demais opções, apresenta um valor menor. O sistema requer um controle relativamente robusto do processo, visto que necessita de manter certas condições de operação (como temperatura e pH ótimos) para que a adsorção ocorra da maneira esperada. Tal sistema de controle representa um custo adicional e deve ser

considerado no momento da tomada de decisão. Uma alternativa para o uso dessa técnica para efluentes com concentrações elevadas é a associação com alguma outra que reduzirá a concentração de cianeto a níveis mais brandos, que poderão ser eliminados pela adsorção com carvão ativado.

Outro fator relevante nos processos de tratamento é o investimento para se construir esses sistemas e os seus custos de operação, como a compra de reagentes, por exemplo. Para as três técnicas, é necessário a compra de reagentes (sulfato ferroso, sulfato de cobre, agentes acidificantes e alcalinizantes, peróxido de hidrogênio, carvão ativado). Além disso, existem os custos com manutenção de equipamentos e eventuais substituições, como a substituição ou regeneração do catalisador do sistema de oxidação por um material novo, após a diminuição da efetividade do sistema reacional (dentre outras razões, eventuais contaminações do catalisador podem reduzir sua eficiência ou prejudica-lo irreversivelmente).

Sugere-se para futuros trabalhos um levantamento econômico dos sistemas de tratamento, a partir de dados, reais ou fictícios, de efluentes contendo cianeto livre.

REFERÊNCIAS

- ACIARIA NEWS. **Forno Panela (LF)**. 2012. Disponível em: <<http://aciarianews.blogspot.com/2012/12/forno-panela-lf.html>>. Acesso em: 10 abr 2022.
- ADEODATO, S. **Carvão vegetal ajuda a reduzir a pegada de carbono**. Valor Econômico, São Paulo, 21 de ago de 2019. Disponível em: <<https://valor.globo.com/empresas/noticia/2019/08/21/carvao-vegetal-ajuda-a-reduzir-a-pegada-de-carbono.ghtml>>. Acesso em: 23 abr 2022.
- AMORIM, S. L.; MEDEIROS, R. M. T.; RIET-CORREA, F. **Intoxicações por plantas cianogênicas no Brasil**. Ciência Animal, Patos – PB, n.16, p. 17-26, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- AUSHWITZ-BIRKENAU MEMORIAL AND MUSEUM – **Former German Nazi concentration and extermination camp. 64 years ago: First Nazi Use of Poison Gas for Murdering People in Auschwitz**, 30 de ago de 2005. Disponível em: <<http://www.auschwitz.org/en/museum/news/64-years-ago-first-nazi-use-of-poison-gas-for-murdering-people-in-auschwitz,422.html>>. Acesso em: 22 de fev de 2022.
- BBC NEWS. **Auschwitz: How death camp became centre of Nazi Holocaust**, 23 de jan de 2020. Disponível em: <<https://www.bbc.com/news/world-europe-50743973>>. Acesso em: 22 de fev de 2022.
- BITTENCOURT, J. P. V. **Influência de diferentes vazões de oxigênio e tempos de lança nos parâmetros de processo de um forno elétrico a arco**. 2015. Trabalho de diplomação (Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- BORGES, Ronaldo Adriano Alvarenga. **Otimização do carregamento dos fornos de produção de aço (convertedores LD) minimizando os custos**. 2016. Monografia (Especialização em Otimização de Sistemas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- BOTELHO, Thales. **Estudo da taxa de desoxidação no refino secundário em aços desoxidados ao silício e manganês**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2011.
- BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. **"Hydrogen cyanide"**. Encyclopedia Britannica, 12 de out. de 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/hydrogen-cyanide>>. Acesso em: 19 de fev. de 2022.
- CARBONI, M. C. **Conhecendo o Forno Elétrico a Arco**. 11 de jul de 2019. Disponível em: <<https://www2.gerdau.com.br/blog-acos-especiais/conhecendo-o-forno-eletrico-a-arco>>. Acesso em: 01 de mar de 2022.

CARVALHO, P. S. L. et al. Sustentabilidade da siderurgia brasileira: eficiência energética, emissões e competitividade. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 41, p. 181-236, mar. 2015.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. **Comunicado da comissão COM(2000) 664**. Segurança da actividade mineira: análise de acidentes recentes, 23 de out de 2000. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2000:0664:FIN:PT:PDF>>. Acesso em: 23 de fev de 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Sistema Estadual de Gerenciamento Online de Resíduos Sólidos – SIGOR – Módulo Construção Civil**. 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/sigor/informacoes-sobre-as-areas-de-destinacao/#1507860440918-26645c59-d5e0>>. Acesso em: 23 abr 2022.

DIÁRIO DO AÇO. **Usiminas realiza parada para manutenção no Alto-Forno 3**. 01 dez 2018. Disponível em: <<https://www.diariodoaco.com.br/noticia/0064001-usiminas-realiza-parada-para-manutencao-no-altoforno-3>>. Acesso em: 25 abr 2022.

FACUNDES, W. **Avaliação da taxa de dessulfuração com injeção de CaO/CaF₂ micropulverizada no forno panela**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4^a ed. Prentice Hall – PTR, 2006.

FURTADO, J. L. B.; BEZERRA, C. W. B.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 694-700, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3^a ed. Pearson, 1993.

GOMES, Rodrigo da Silveira. **Análise dos impactos ambientais e da sustentabilidade em usinas siderúrgicas integradas a coque**. 2016. Projeto de Graduação (Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.

GONÇALVES, Adriana Cinopoli. **Tratamento de Efluentes Contendo Cianeto Livre Através do Sistema H₂O₂/UV**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Processo Siderúrgico**. [s.d.]. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/processo-siderurgico/>>. Acesso em: 01 de mar de 2022.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Mercado Brasileiro de Aço – Análise Setorial e Regional, séries históricas até 2020**. 2021. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2021/08/MBA_Edição-2021.pdf>. Acesso em: 26 de fev de 2022.

LAMAISON, F. F.; HEIDERICH, P. E. P.; SEVERO FILHO, W. A. **A Química por trás da Boate Kiss**. In: ENCONTRO DE DEBATES SOBRE O ENSINO DE QUÍMICA, 33. 2013. Ijuí – RS. *Anais* [...]. Ijuí. Disponível em: <<https://publicacoeseventos.unijui.edu.br/index.php/edeq/issue/view/132>>. Acesso em: 23 de fev de 2022.

LEMOS, Flávio de Almeida. **Recuperação eletrolítica de cobre, ouro e prata de efluentes de mineração de ouro**, 2008. Tese (Doutorado em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Tradução de Verônica M. A. Calado. Revisão técnica de Frederico W. Tavares. 3ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2000.

LOWER, G. W.; SPOTTISWOOD, D. J. Cyanide Removal from Coke Making and Blast Furnace Waste Waters. **Research and Development – United States Environmental Protection Agency**. Dez de 1983.

LUZIN, Y. P.; KAZYUTA, V. I.; MOZHARENKO, N. M.; ZEN'KOVICH, A. L. Removal of Cyanides from Blast-Furnace Gas and Wastewater. **Steel in Translation**, v. 42, n. 7, p. 606-610, 2012.

MANUTENÇÃO E SUPRIMENTOS. **Como funciona um forno a arco elétrico**. 2018. Disponível em: <<https://www.manutencaoesuprimentos.com.br/como-funciona-um-forno-a-arco-eletrico/#gsc.tab=0>>. Acesso em: 10 abr 2022.

MACHADO, A. P. Produção mundial de aço cresce em 2021; produção brasileira tem alta de 14,7%. **Valor - Investe**, São Paulo, 25 de jan de 2022. Disponível em: <<https://valorinveste.globo.com/mercados/internacional-e-commodities/noticia/2022/01/25/producao-mundial-de-aco-cresce-em-2021-producao-brasileira-tem-alta-de-147percent.ghtml>>. Acesso em 23 abr 2022.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5ª ed. McGraw-Hill, 1993.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 01, de 05 de maio de 2008. Diário Executivo de Minas Gerais de 13 de maio de 2008. **Diário Oficial de Minas Gerais**, Poder Executivo. Belo Horizonte, MG, 2008.

PAK, D.; CHANG, W. Oxidation of Aqueous Cyanide Solution using Hydrogen Peroxide in the presence of Heterogeneous Catalyst. **Environmental Technology**, Londres, v. 18, p. 557-561, 1997.

PRIMETALS TECHNOLOGIES. **Primetals Technologies modernizará máquina de lingotamento contínuo da Georgsmarienhütte GMBH (GMH)**. 2017. Disponível em: <<https://www.primetals.com/pt/imprensa-midia/noticias/primetals-technologies-to-modernize-continuous-caster-for-georgsmarienhuetten-gmbh-gmh>>. Acesso em: 10 abr 2022.

RECH, H. et al. **Avaliação comparativa da eficiência de remoção de cianeto de efluentes de coqueria por precipitação com sulfato ferroso e oxidação com peróxido de hidrogênio**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. *Anais* [...]. João Pessoa: ABES, 2001.

ROCHA, José Dilcio. **Potencial dos Subprodutos da Obtenção Pirolítica de Coques para a Siderurgia**. 1993. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

SAHA, P.; MONDAL, A.; SARKAR, S. Phytoremediation of cyanide containing steel industrial wastewater by *Eichhornia crassipes*. **International Journal of Phytoremediation**, v. 20, n. 12, p. 1205-1214, 2018.

SANTOS, Antônio Leonardo. **Inventário dos Rejeitos, Efluentes e Sub-produtos das Indústrias Siderúrgicas Integradas na Fabricação de Aço Líquido**. 2010. Projeto de Graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SARLA, M.; PANDIT, M.; TYAGI, D. K.; KAPOOR, J. C. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 116, p. 49-56, 2004.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia**. Belém: IFPA, 2011, p. 110.

SILVA, V. L. F.; SILVA, A. C. S.; SILVA, A. L. V. C. Estudo da cinética da dessulfuração do aço em forno panela. *In*: SEMINÁRIO DE ACIARIA, FUNDIÇÃO E METALURGIA DE NÃO-FERROSOS, 49., 2018, São Paulo. 2018.

SINDIFER, **O Produto Ferro Gusa**. 2021. Disponível em: <<http://sindifer.com.br/sndfr/o-produto-ferro-gusa/>>. Acesso em: 23 de abr de 2022.

SOUSA, Cláudio Márcio do Amaral. **Biodegradação de cianeto em efluente siderúrgico utilizando lodo da estação de tratamento biológico e lodo liofilizado, em escala laboratorial e planta piloto**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

SOUSA, Cristiano Jorge Faria de. **Viabilidade econômico-ambiental da substituição do coque utilizado em alto-forno para a obtenção do ferro gusa: Estudo de caso**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

STAVROPOULOS, G. G.; SKODRAS, G. S.; PAPADIMITRIOU, K. G. Effect of solution chemistry on cyanide adsorption in activated carbon. **Applied Thermal Engineering**, v. 74, p. 182-185, 2015.

TANG, J.; SHI, X.; SUN, C.; ZHUANG, H.; NING, K.; ZHANG, C. Comparison treatment of cyanide by chemical precipitation, Fenton and fluidized-bed Fenton process with suspended carrier coated iron oxide: parameter optimization and mechanism. **Desalination and Water Treatment**. v. 158, p. 245-255, 2019.

TELLES, V. B.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Produção de sinter de minério de ferro utilizando poeira de aciaria elétrica como matéria prima. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 72-77, 2013.

UNDA, Andrés Gonzalo Reyes. **Lixiviação em pilhas de minérios de ouro de baixo teor incorporada ao processo de tanques agitados, “Carbon in leaching”, uma alternativa econômica no norte do Uruguai**. 2016. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

VELLOSO, Cláudio Musso. **Otimização da Operação do Alto-Forno 1 da V&M do Brasil com “Stave cooler” através da distribuição de carga no topo do forno**. 2006. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VIDIGAL, V. Mineradora é multada em R\$ 50 milhões por 2 toneladas de animais mortos em rio por cianeto no AP. **G1 AP**. 28 de dez de 2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/ap/amapa/noticia/2021/12/28/mineradora-e-multada-em-r-50-milhoes-por-2-toneladas-de-animais-mortos-em-rio-com-cianeto-no-ap.ghtml>>. Acesso em: 22 de fev de 2022.

W TECH AUTOMAÇÃO. **Modernização da Automação do Conversor LD**. 2017. Disponível em: <<http://wtech.ind.br/wtech-projetos/automacao-do-convertedor-ld/>>. Acesso em: 10 abr 2022.