

## CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO “PÓ DO BALÃO”, GERADO NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA NÃO INTEGRADA A CARVÃO VEGETAL:- ESTUDO DE UM CASO NA REGIÃO DE SETE LAGOAS/MG

Míriam Regina Cardoso de Oliveira\*

Fundação Estadual do Meio Ambiente, Av. Prudente de Morais, 1671, 30380-000 Belo Horizonte - MG

Jader Martins

Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Morro do Cruzeiro, 35400-000 Ouro Preto - MG

Recebido em 11/6/01; aceito em 8/7/02

CARACTERIZATION AND CLASSIFICATION OF SOLID WASTE “PÓ DO BALÃO”, PRODUCED BY MERCHANT PIG IRON INDUSTRY WHICH USE CHARCOAL AS ENERGY SOURCE IN BRASIL: CASE STUDY OF SETE LAGOAS REGION, STATE OF MINAS GERAIS. This research was developed by considering that the solid waste produced in the process of pig iron production represents the loss of raw materials and the increase in environmental problem. The charcoal based mini blast-furnace off gases dust named CHARCOK was collected from SIDERPA – Siderúrgica Paulino Ltda, located in Sete Lagoas, Minas Gerais. The Charcok was characterized and classified according to ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) standard. The results showed that the Charcok should be classified as **Class I Wastes** – “Hazard Wastes” because of its high concentration of phenols (54.5mg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH/kg). The Charcok had high concentration of iron and charcoal which can be used as energy source.

Keywords: solid waste; pig iron; phenols.

### INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos – industriais e urbanos – merecem cada vez mais atenção de especialistas e do poder público dos países que se dedicam ao trabalho de melhoria da qualidade ambiental. Todos os países, não importando sua localização ou seu “status” internacional, produzem milhões de toneladas por dia de resíduos, o que justifica a obrigatoriedade da criação de mecanismos que produzam a conscientização, o desenvolvimento e a implantação de tecnologias para reverter este quadro.

A aplicação de tecnologias apropriadas e ecologicamente corretas, provocando assim uma redução da utilização de recursos naturais, de desperdício, da geração de resíduos e poluição, é uma ação de prioridade mundial. A produção eficaz e a poluição zero advinda desta é o desafio inerente às estratégias de produção mais limpa, cujo objetivo principal é evitar a geração de resíduos e emissões, a partir de um enfoque preventivo.

Existe uma preocupação em otimizar o uso da biomassa, para gerar menor quantidade de resíduos e garantir sua reciclagem industrial, reintegrando materiais residuais ao ciclo produtivo de forma a evitar gastos com tratamento e disposição; incentivando a promoção de tecnologias limpas e o uso racional de matéria-prima natural, é o grande desafio mundial para este novo milênio.

Especificamente, esta pesquisa trata do resíduo sólido conhecido como **pó do balão** coletor do alto-forno - pó do sistema de limpeza à seco dos gases do alto-forno – (Figura 1), que foi denominado de “Charcok” (os autores introduziram este nome para o resíduo **pó do balão**, oriundo da indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal, que utiliza o carvão vegetal (Charcoal) como redutor; existem outros resíduos à base de Carbono que tem nomes similares

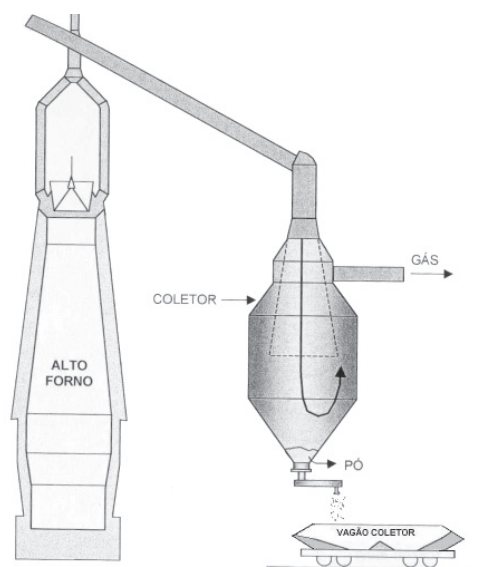


Figura 1. Esquema do coletor de pó de balão para limpeza do gás de topo do alto-forno

(Fercoque e Alucoque) e corresponde a 13% dos resíduos sólidos gerados nas indústrias siderúrgicas independentes.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Antecedentes

As siderúrgicas mineiras enfrentam problemas com as emissões atmosféricas, com os efluentes líquidos e, principalmente, com os

\*e-mail: miriamr@feam.br

resíduos sólidos. Sabe-se que a destinação de 74% do resíduo sólido<sup>1</sup> “pó do balão do alto-forno/pó do balão”, se dá a céu aberto nos pátios das empresas, possibilitando a contaminação do solo e dos corpos d’água locais e ainda, que a falta de políticas e diretrizes para o gerenciamento de resíduos sólidos industriais constitui um dos problemas ambientais mais graves, com o qual o setor siderúrgico tem se deparado nos últimos tempos.

Segundo o projeto Minas Ambiente<sup>2</sup>, o pó do alto-forno (resíduo Charco) consiste no material particulado carregado do forno pelos gases efluentes e que é retido em um sistema de limpeza à seco de gases. A quantidade vai depender do processo e da eficiência do sistema de controle. Os produtores independentes no estado de Minas Gerais, geram de 28 a 45 kg de Charco/t gusa e a região de Sete Lagoas é uma das principais do estado.

A composição do material particulado varia com o processo produtivo e com as matérias-primas empregadas. A composição química aproximada do Resíduo Charco é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição Química aproximada do Resíduo Charco

ELEMENTOS	PERCENTAGEM (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57
SiO <sub>2</sub>	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
CaO	3,0
MgO	0,1
Carvão Vegetal	20

## Materiais e Métodos

O resíduo Charco foi coletado diretamente da caçamba receptora e após ser coletado, a amostra foi armazenada em “big-bags”, tendo-se a preocupação de mantê-lo em ambiente livre de sol e chuva, visando preservar suas características iniciais. Algumas vezes por questões técnicas, o processo produtivo foi interrompido e por esta razão não foi possível coletar as 4 amostras diárias, o que resultou num total de 82 amostras.

Após a homogeneização e o quarteramento das amostras, foi retirada a amostra composta, perfazendo um total de 10 frascos, com aproximadamente 2 kg em cada frasco.

As amostras de resíduos Charco (semi-compostas) foram enviadas ao laboratório de análises químicas da Siderpa, para análise de alguns parâmetros e a amostra composta foi encaminhada para as devidas análises químicas e físicas necessárias para se proceder à caracterização e classificação do resíduo Charco. O procedimento de amostragem seguiu a norma da ABNT – NBR 10007<sup>3</sup>.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de fluorescência de raios-X para o resíduo Charco.

Os resultados da análise do resíduo Charco são apresentados na Tabela 3 e foram obtidos a partir dos ensaios de queima do resí-

**Tabela 2.** Caracterização do resíduo Charco por fluorescência X

Identificação da amostra	Caracterização por fluorescência de raios – X		
	Análise Química Semi-quantitativa		
	Elementos maiores	Elementos menores	Elementos traços
resíduo Charco	O, Fe	Ca, Si	P, Ti, K, Ni, Zn, S, Al, Mg, Cl, Na

**Tabela 3.** Análises do resíduo Charco

Amostra composta de Charco	
Parâmetros analisados	Amostra resíduo Charco
Cinzas (%)	70,29
Mat. combustível (MV+CF) (%)	29,70
Carbono fixo (%)	21,25
Mat. volátil (%)	8,45
Carvão vegetal no resíduo (%)	30,94
Umidade (%)	0,81
PCS (kJ/kg) (1 kJ/kg = 4,1868 kcal/kg)	18.581

duo Charco à 580 °C para obtenção do teor de cinzas e material combustível, o qual corresponde às frações de Carbono Fixo (CF) e Material Volátil (MV).

A percentagem de carvão vegetal encontrada no resíduo foi estimada considerando-se que o teor de cinzas do carvão vegetal corresponde à 4% e o teor de CF + MV à 96%.

## Metodologia para o resíduo Charco

Os métodos utilizados nas análises químicas seguiram as recomendações do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”<sup>4</sup> da APHA/AWWA/WEF – 18ª edição, 1992 e um conjunto de Normas da ABNT (NBR 1004<sup>5</sup>; NBR 1005<sup>6</sup>; NBR 10006<sup>7</sup>).

## Roteiro de estudo

Seguindo os critérios descritos nas normas citadas anteriormente, foi estabelecido o seguinte roteiro de estudo:

### Pesquisa de periculosidade

Identificação da origem do resíduo e consulta às Listagens 1 e 2 da NBR 10004. Se o resíduo constar destas listagens, deve ser considerado como *PERIGOSO*. Outras características que conferem periculosidade a um resíduo são inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade que não foram estudadas em face da origem conhecida do resíduo em questão e sua forma de apresentação.

Desta forma, para caracterizar a periculosidade ou não do resíduo em questão, foi realizado o teste de lixiviação (Tabela 4), com análise dos parâmetros considerados significativos. A comparação com os limites máximos segundo os parâmetros pesquisados no Extrato Lixiviado é apresentada na Tabela 5.

**Tabela 4.** Dados relativos ao ensaio de lixiviação

Teste de lixiviação	
pH inicial	8,25
pH final	5,09
Volume gasto de ácido acético 0,5N (ml)	80,0
Tempo (h)	24

### Pesquisa de solubilidade

Se após o procedimento acima descrito o resíduo não for considerado como perigoso, deverá ser realizado um teste de solubilização para sua classificação como Classe II – **Não Inerte** ou Classe III – **Inerte**.

Os resíduos enquadrados como Classe II: Não inerte ou Classe

III: Inerte são assim classificados quando pelo menos um dos parâmetros estiver acima dos limites máximos listados segundo a norma ABNT NBR 10004.

Os parâmetros pesquisados no extrato solubilizado são apresentados na Tabela 6.

#### Amostra bruta

Os parâmetros pesquisados na amostra bruta conforme a NBR 10004 são apresentados na Tabela 7.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação dos resultados segundo as normas da ABNT para resíduos sólidos

O resíduo não consta das listagens 1 e 2 da NBR 10004, assim sendo, procedeu-se conforme roteiro de estudo descrito anteriormente.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados relativos ao ensaio de lixiviação e nas Tabelas 5 e 6, respectivamente, são apresentados os

**Tabela 5.** Concentração de elementos químicos no extrato do teste de lixiviação da amostra de resíduo Charcok

Parâmetros analisados	RESULTADOS			L.D. do método (Limite Detecção) (mg/L)
	Concentração no lixiviado (mg/L)	Limite máximo no lixiviado (mg/L)		
	Amostra resíduo Charcok	NBR 10004 Anexo G Listagem nº 7	PN-1:603.06.008 Anexo G Listagem nº 7	
Arsênio	<0,010	5,0	5,0	0,010
Bário	<0,30	100	100	0,30
Cádmio	<0,004	0,5	1,0	0,004
Chumbo total	<0,05	5,0	5,0	0,05
Crômio total	<0,016	5,0	5,0	0,016
Mercurio	<0,001	0,1	0,2	0,001
Prata	<0,009	5,0	5,0	0,009
Selênio	<0,003	1,0	1,0	0,003
Fluoreto	0,70	150	150	0,10

**Tabela 6.** Concentração de elementos químicos no extrato do teste de solubilização da amostra de resíduo Charcok

Parâmetros analisados	RESULTADOS			L.D. do método (Limite Detecção) (mg/L)
	Concentração no solubilizado (mg/L)	Limite máximo no solubilizado (mg/L)		
	Amostra resíduo Charcok	NBR 10004 Anexo H Listagem nº 8	PN-1:603.06.008 Anexo H Listagem nº 8	
Alumínio	<0,20	0,2	0,2	0,2
Arsênio	<0,010	0,05	0,05	0,010
Bário	<0,30	1,0	1,0	0,30
Cádmio	<0,004	0,005	0,005	0,004
Cianeto	<0,017	0,05	0,01	0,017
Chumbo total	<0,05	0,05	0,05	0,05
Cloreto	51	250,0	250,0	0,5
Cobre	<0,010	1,0	1,0	0,010
Crômio total	<0,016	0,05	0,05	0,009
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	90	500	500	1,0
<b>Fenóis</b>	<b>15,3</b>	0,001	0,001	0,001
Ferro	0,164	0,3	0,3	0,012
Fluoreto	<0,10	1,5	1,5	0,10
Manganês	0,389	0,1	0,1	0,012
Mercurio	<0,001	0,001	0,001	0,001
Nitrato (mg N/L)	<0,017	10,0	10,0	0,017
Prata	<0,009	0,05	0,05	0,009
Selênio	<0,003	0,01	0,01	0,003
Sódio	2,34	200	200,0	0,030
Sulfato (mg SO <sub>4</sub> /L)	26	400,0	400,0	2
Surfactantes (tensoativos)	<0,2	0,2	0,2	0,20
Zinco	<0,001	5,0	5,0	0,001

**Tabela 7.** Análises físico-químicas na amostra bruta do resíduo Charcok

Parâmetros analisados	Unidades	Resultados na amostra bruta	Limite máximo amostra bruta em (mg/kg)		L.D. do método (Limite Detecção) (mg/kg)
			NBR 10004 Anexo I Listagem n °9	PN 1:603.06.008	
Alumínio	mg Al/kg	5380	-	-	
Antimônio	mg Sb/kg	113	-	1000	50
Arsênio	mg As/kg	<2,0	1000	1000	2,0
Bário	mg Ba/kg	<15	-	20000	15
Cádmio	mg Cd/kg	<0,5	-	200	0,5
Cálcio	mg Ca/kg	24800	-	-	
Chumbo	mg Pb/kg	81	*	2000	10
Cianeto	mg CN/kg	3,5	1000	-	1,70
Cobalto	mg Co/kg	<5	-	16000	5
Cobre	mg Cu/kg	3,3	-	-	2,5
Crômio VI	mg Cr/kg	<4,5	100	1000	4,5
Crômio total	mg Cr/kg	6,4	-	5000	3,0
Enxofre	%	<0,01	-	-	
<b>Fenóis</b>	mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH/kg	<b>54,5</b>	10	-	0,10
Ferro total	mg Fe/kg	415000	-	-	
Fluoreto	mg F/kg	108	-	36000	100
Magnésio	mg Mg/kg	398	-	-	
Manganês	mg Mn/kg	160	-	-	
Mercurio	mg Hg/kg	<1,25	100	40	1,25
Molibdênio	mg Mo/kg	<10	-	7000	10
Níquel	mg Ni/kg	11,6	-	4000	1,5
Nitrogênio total	mg N/kg	681	-	-	3,5
Potássio	mg K/kg	1740	-	-	
Prata	mg Ag/kg	<2	-	1000	2
Selênio	mg Se/kg	<3,0	100	200	3,0
Sódio	mg Na/kg	93,2	-	-	
Tálio	mg Tl/kg	<100	-	1400	100
Titânio	mg Ti/kg	<200	-	-	
Vanádio	mg V/kg	<50	1000	4800	50
Zinco	mg Zn/kg	39,9	-	10000	0,5
Óleos e Graxas	%	0,74	-	-	0,1
Umidade	%	0,81	-	-	0,01
pH	-	7,23	-	-	-

\*Chumbo (compostos orgânicos) 100 mg Pb/kg e Chumbo (compostos inorgânicos) 1000 mg Pb/kg

resultados das análises no extrato obtido no teste de lixiviação e os resultados das análises no extrato obtido no teste de solubilização, que confere ao resíduo sólido Charcok, nesta fase a Classificação de **não inerte** (os resíduos enquadrados como classe II – não inerte, são assim classificados quando pelo menos um dos parâmetros estiver acima dos limites máximos citados na NBR- 10004), a continuidade da classificação do resíduo para a amostra bruta é apresentada na Tabela 7.

Os parâmetros pesquisados na amostra bruta, para limites máximos de poluentes na massa bruta de resíduo (os poluentes listados devem ser dosados no resíduo total e, se pelo menos um poluente estiver acima do limite máximo, o resíduo deve ser disposto em instalações adequadas) são os utilizados pelo Ministério do Meio Ambiente – França para classificação de resíduos. Estes valores podem ser usados como parâmetros indicativos para classificação de um resíduo como perigoso.

## Discussão

O resíduo sólido industrial - Pó do balão “**CHARCOK**” – objeto deste estudo, apresentou um poder calorífico de 18.581 kJ/kg, semelhante ao poder calorífico do Resíduo de Alto-Forno (RAF-

coque -) que é de 18.841 kJ/kg, sendo que, segundo o relatório da CEMIG<sup>8</sup>, sobre o “Uso de Energia na Indústria de Cerâmica Vermelha em MG”, o uso de matérias orgânicas combustíveis na massa cerâmica é uma técnica cerâmica que visa a redução do ciclo térmico e a melhoria de qualidade do produto cerâmico, e o RAF (**Fercoque**), já é utilizado como um alternativo energético por algumas indústrias de cerâmica vermelha. É uma mistura de finos de coque e óxido de ferro, provenientes do sistema de limpeza dos gases de alto-forno das usinas siderúrgicas que utilizam o coque como redutor. O fercoque é um rejeito industrial aproveitável, como energético na indústria cerâmica vermelha. O poder calorífico superior médio do fercoque aproveitado da indústria siderúrgica mineira é de 4 500 kcal/kg.

## CONCLUSÕES

O resíduo sólido “**CHARCOK**” - dentro das condições estudadas - foi caracterizado e classificado como **Resíduo Perigoso “Classe I”**, considerando a NBR para amostra bruta, segundo o Ministério do Meio Ambiente da França, que lhe confere esta classificação decorrente da seguinte situação:

Presença de **fenóis** acima do limite máximo permitido para o ensaio da Amostra Bruta, segundo NBR 10004.

Por ter sido classificado como resíduo **Classe I (PERIGOSO)**, há de se ter cuidados especiais na estocagem, manuseio, transporte do resíduo;

Poderá ser usado como fonte energética ou como matéria-prima por algum setor industrial, viabilizando seu uso e lhe conferindo nova e nobre aplicação, tendo como vantagem a não emissão de gases sulfurosos como acontece com o Fercoque.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pela bolsa de mestrado concedida à M. R. C. Oliveira (CAM – 90101/97), FEAM, UFOP, CETEC, Siderpa e Ecolabor, pelo apoio ao desenvolvimento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- Herdy, T.; Ferro-gusa pode ter produção mais limpa, *J. Gazeta Mercantil*, 13/01/2001.
- Projeto Minas Ambiente, *Pesquisa Tecnológica para Controle Ambiental em Unidades Independentes de Produção de Ferro-Gusa: Diagnóstico*, CDTN/CETEC/FEAM/UFMG, Belo Horizonte, 1998.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Amostragem de Resíduos*, NBR-10007, Rio de Janeiro, 1987.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association (APHA), Washington, 1992.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Classificação de Resíduos Sólidos*, NBR-10004, Rio de Janeiro, 1987.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Lixiviação de Resíduos Sólidos*, NBR-10005, Rio de Janeiro, 1987.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Solubilização de Resíduos*, NBR-10006, Rio de Janeiro, 1987.
- CEMIG - Companhia Energética de Minas Gerais; *Uso de Energia na Indústria de Cerâmica Vermelha em Minas Gerais-1987/1991*, Belo Horizonte, 1993.
- CEMIG - Companhia Energética de Minas Gerais; *Uso de Energia na Indústria de Ferro-Gusa Não Integrada em Minas Gerais*, Belo Horizonte, 1998.
- Cerqueira, L.; *Rev. Saneamento Ambiental* **2000**, 65, 26.
- Cerqueira, L.; Alves, F.; *Rev. Saneamento Ambiental*, **1998**, 59, 18.
- CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; *Programa de Pesquisa e Desenvolvimento em Biomassa e Siderurgia a Carvão Vegetal; Descrição Geral*, Belo Horizonte, 1992.
- Almeida, M. L. B.; *Rev. SEMEARH* **2000**, 2, 8.
- Bowen, H. J. M.; *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press: London, 1992.
- Christian, G. D.; *ANCHAM*, 5<sup>th</sup> ed., John & Sons: New York, 1994.
- Figuerêdo, D. V.; *Poluição na Indústria Siderúrgica: Processo, Poluentes e Controle das Emissões*, Belo Horizonte, 1985.
- Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers: Boca Raton, 1994.
- Neto, E. O.; *Espectrofotometria de Absorção Atômica*, Belo Horizonte, 1996.
- Rocca, A. A. C.; Iacovone, A. M. M. B.; Barrotti, A. J.; Casarini, D. C.; Gloeden, E.; Straus, E. L.; Romano, J. A.; Ruiz, L. R.; Silva, L. M.; Saito, L. M.; Pires, M. C.; Leão, M. L. G.; Neto, P. P. C.; Colluci, R.; Cunha, R. C. A.; *Resíduos Sólidos Industriais*, CETESB: São Paulo, 1993, p. 234.
- SINDIFER Em *Workshop Multilateral: Ferro Gusa e Meio Ambiente; a indústria possível na perspectiva do desenvolvimento sustentável*; Belo Horizonte, 1999.