

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JOSÉ LUIZ SENDIM ALVES

DIAGNÓSTICO DO TRATAMENTO E REUSO DE EFLUENTES DE COQUERIA
POR MEIO DE TÉCNICAS ESTATÍSTICAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

SANTOS/SP

2016

JOSÉ LUIZ SENDIM ALVES

**DIAGNÓSTICO DO TRATAMENTO E REUSO DE EFLUENTES DE COQUERIA
POR MEIO DE TÉCNICAS ESTATÍSTICAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob orientação do Prof. Msc. Antonio Santoro e do Prof. Dr. Luiz Renato Bastos Lia.

SANTOS / SP

2016

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

ALVES, José Luiz Sendim.

Diagnóstico do tratamento e reuso de efluentes de coqueria por meio de técnicas estatísticas de análise multivariada / José Luiz Sendim Alves - 2016.
137 p.

Orientador: Prof. Antonio Santoro

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Renato Bastos Lia

Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2014.

1. Tratamento de Efluentes. 2. Reuso. 3. Parametrização. 4. Coqueria. I. Santoro, Antonio, orient. II. Lia, Luiz Renato Bastos, orient. III. Diagnóstico do tratamento e reuso de efluentes de coqueria por meio de técnicas estatísticas de análise multivariada.

Dedico este trabalho àqueles que buscam, nas Ciências, a solução dos problemas do Desenvolvimento, sem negligenciar jamais a Sustentabilidade. “Non progredi est regredi”, provérbio latim.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela caminhada, pelas escolhas e pelas oportunidades ofertadas nesta vida.

Aos professores e amigos orientadores, Antonio Santoro e Luiz Renato Bastos Lia, pela paciência e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

À colega Carolina Sobral pela dedicação e auxílio sempre presentes em todas as fases da dissertação, sem os quais não poderia tê-la encerrada.

Aos colegas Anália Pereira Caires, Janete Aparecida de Lima, João Eduardo Nascimento do Vale, Kleber Ricardo Colaço, Maurício Louzada Felipp, Fábio Costa Fernandes e Denivaldo Ávila, pelo auxílio nas etapas em Laboratório.

Ao amigo Sam Shelby pelos ensinamentos, orientação e experiência na parametrização de sistemas de tratamento de efluentes.

Ao professor Lyrio Sartorio, “in memorian”, pelos conhecimentos e exemplo de bom profissional, seja como engenheiro ou como professor, fonte de inspiração de minha carreira.

Aos professores Aldo Ramos Santos, Antonio Malynowskyj e Juarez Fontana dos Santos pelo estímulo inicial para abraçar o objetivo do mestrado.

À Usiminas pela permissão de utilização dos seus laboratórios para o desenvolvimento da pesquisa, bem como o uso de amostras típicas e a disponibilização de dados históricos de processo.

E, sobretudo, à minha esposa Lucy e aos meus pais pela paciência, compreensão, apoio e carinho por todos estes anos.

RESUMO

O tratamento das águas residuárias das plantas de coque tem sido sempre um desafio a ser superado. Na verdade, estas águas possuem alguns contaminantes residuais que contêm elevada toxicidade, tais como cianetos, fluoretos e hidrocarbonetos poliaromáticos. A descarga dos efluentes, mesmo sob condições previstas na legislação em vigor, tem um potencial significativo de causar danos ao meio ambiente, devido aos efeitos cumulativos de substâncias recalcitrantes existentes no fluxo. Por outro lado, o tratamento destas águas residuárias, nas melhores técnicas conhecidas, também introduz uma grande quantidade de produtos químicos - o que aumenta as cargas e produz resíduos sólidos para eliminação. O uso intensivo desses produtos também traz consigo uma despesa significativa que precisa ser diluída nos resultados da siderurgia, gravemente afetados pelo custo Brasil e pelos mercados internacionais.

Esta tese analisa as opções de reutilização de águas residuais produzidas por plantas de coque no processo siderúrgico, através de ferramentas estatísticas, propondo uma solução integrada para o tratamento e eliminação do efluente. A fim de obter esse resultado, foi feita uma revisão da literatura sobre os processos de produção de fábricas de coque, condições de processamento de efluentes e opções de reuso. Com essas informações, foi proposta uma avaliação da unidade de tratamento instalado em uma usina siderúrgica brasileira por meio de simulações de laboratório. Os testes foram desenvolvidos através de balanços de massa e energia preliminares, e analisados utilizando técnicas de análise multivariada, a fim de parametrizar o processo de reuso.

Todos os testes e análises levaram a identificar que o uso das águas em sistemas de granulação de escória de altos-fornos como a melhor opção de reuso deste efluente. Considerando os parâmetros estudados, apenas os compostos de amônio tem algum potencial para causar danos ao meio ambiente na forma de emissões atmosféricas. Além desta vantagem, o balanço térmico do processo demonstra que o elevado consumo de água de resfriamento promove uma diluição natural na água servida em até 422%, o que permite uma menor utilização de produtos químicos para obter a qualidade mínima desejada do efluente. Ambos os fatores - uma menor utilização de produtos químicos em até 30% do previsto e o grande consumo de água de refrigeração - proporcionam uma redução das características salinas da granulação da escória, reduzindo os efeitos da corrosão no sistema.

Ao final do trabalho, as equações de previsão para as fases de tratamento conduziram a uma melhor parametrização do processo. A nova solução leva à redução dos custos de produtos químicos e de processo, além da melhor conformidade ambiental.

Palavras chave: Tratamento de Efluente. Reuso. Parametrização. Coqueria.

ABSTRACT

The wastewater treatment of coke plants has always been a challenge to be overcome. In fact, these waters have some residual contaminants which have high toxicity, such as cyanides, fluorides and polyaromatic hydrocarbons. The effluent discharge, even under specified conditions in the current legislation, has significant potential to cause damages to the environment by the cumulative effects of existing recalcitrant substances in the flow. On the other hand, the treatment of this wastewater, in the best known techniques, introduces a large amount of chemicals that increases the loads and produces solid waste for disposal. The intensive use of these products also brings a significant expense that needs to be diluted in the results of the steel industry, severely affected by Brazilian costs and the international markets.

This thesis analyzes the reuse options of wastewater produced by coke plants in the steelmaking process, through statistical tools, proposing an integrated solution for treatment and disposal of this effluent. In order to get this result, it was made a literature review of the production processes of coking plants, effluent processing conditions and reuse options. With these informations, it was proposed an assessment of the treatment process implemented in a Brazilian steel mill through lab simulations. The tests were developed through preliminary mass and energy balances, and analyzed by using multivariate analysis techniques in order to parameterize the reuse process.

All the tests and analysis led to identify the use in slag granulation systems of blast furnaces as the best option of reuse of this wastewater. Considering the parameters studied, only ammonium compounds have some potential to cause damage to the environment in the form of air emissions. Besides this advantage, the heat balance of the process demonstrates that high consumption of cooling water promotes a natural dilution in the circulating water in up to 422%, which allows less use of chemicals to achieve the desired minimum quality of the wastewater. Both factors - less use of chemicals in up to 30% predicted and the great consumption of water for cooling - provide a reduction of the saline characteristics of the slag granulation, reducing the effects of corrosion in the system.

At the end of the work, the prediction equations for the phases of treatment led to a better parametrization of the process. The new solution leads to the reduction of chemical and process costs, besides environmental compliance.

Keywords: Wastewater Treatment. Reuse. Parametrization. Coke Plant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo Específico de Água na Indústria Química ($\text{m}^3/\text{t}_{\text{produto}}$).	20
Figura 2 – Reuso Relativo da Água na Indústria Química (em %).	20
Figura 3 – Processo de Fabricação do Aço.....	22
Figura 4 – Molécula de carvão e principais reações de gaseificação.....	27
Figura 5 – Exemplo de Bateria de Forno de Coque.	28
Figura 6 – Fluxograma típico de sistema de Tratamento de Gás de Coqueria.	30
Figura 7 – Diagrama Típico de Tratamento de Efluentes de Coqueria.	32
Figura 8 – Destilação Integrada à Remoção de Amônia do Gás de Coqueria.	33
Figura 9 - Esquemático da Coluna de Destilação de Amônia Fixa.....	34
Figura 10 – Lodos Ativados: processo tradicional.....	38
Figura 11 – Lodos Ativados com Nitrificação e Desnitrificação.....	38
Figura 12 – Fluxo Esquemático de Lodos Ativados - Balanço Material.....	40
Figura 13 – Variáveis de Processo durante Nitrificação e Desnitrificação.	43
Figura 14 – Esquemático da Coagulação e Floculação	46
Figura 15 – Esquema de uma Torre de Resfriamento Evaporativo.....	49
Figura 16 – Diagrama Esquemático da Extinção de Coque.....	53
Figura 17 – Carro de Apagamento.	54
Figura 18 – Torre de Extinção.....	54
Figura 19 – Balanço Material e Reações no Alto Forno.	56
Figura 20 – Separação entre Gusa e Escória.	57
Figura 21 – Granulação de Escória de Alto Forno – Arcelor Mittal Tubarão.	58
Figura 22 – Processos de Produção de Escória.	59
Figura 23 – Formas de Geração da Escória de Alto Forno	59
Figura 24 – Variação do Volume Específico do Vidro em função da Temperatura. ..	60
Figura 25 – Representação Esquemática das Estruturas.	61
Figura 26 – Efeito da Temperatura na Granulação da Escória	62
Figura 27 – Comportamento do C_p em escórias vítreas e cristalinas.....	66

Figura 28 – Fluxo do Tratamento das Águas Amoniacais.	68
Figura 29 – Colunas de Destilação de Amônia.	69
Figura 30 – Esquemático do reator biológico integrado.	70
Figura 31 – Tratamento Físico-Químico de Efluentes de Coqueria.....	70
Figura 32 – Esquema de tratamento de cianeto e fluoreto existente.	71
Figura 33 – Dosagem de produtos químicos nos jarros dos ensaios.	72
Figura 34 – Equipamento de “jar test” em uso.	72
Figura 35 – Avaliação qualitativa da massa de lodo gerado por tipo de reagente. ...	73
Figura 36 – Simulação da evaporação.....	75
Figura 37 – Efluente tratado da Estação de Tratamento da Coqueria.	75
Figura 38 – Peneiras utilizadas para classificação da escória granulada.	76
Figura 39 – Aquecedor e balão utilizados nos testes, com amostras de mistura preparada (efluente + escória) e de residual líquido obtido após destilação.	76
Figura 40 – Esquemático dos projetos de experimentos.....	78
Figura 41 – Variação do teor de cianetos x concentração de sulfato ferroso (sal de Fe^{+2}), com uso de solução de sulfato de cobre em 100 mg/L, equivalente a 40 mg/L em Cu^{+2}	82
Figura 42 – Variação do teor de cianetos x concentração de sulfato ferroso (sal de Cu^{+2}), com uso de solução de sulfato ferroso em 400 mg/L, equivalente a 150 mg/L em Fe^{+2}	82
Figura 43 – Análise gráfica dos resíduos de regressão múltipla do teor de cianetos no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.....	84
Figura 44 – Comparativo entre o uso de Cloreto ou Hidróxido de Cálcio na remoção de fluoretos existentes no efluente de Coqueria.	86
Figura 45 - Análise gráfica dos resíduos de regressão múltipla do teor de fluoretos no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.....	87
Figura 46 – Histograma do teor de Nitrogênio Amoniacal em mg/L no efluente, dados reais.....	88

Figura 47 – Volume de água de diluição para reuso em torre de resfriamento (condições mínima e máxima de geração para uma coqueria média brasileira).....	90
Figura 48 – Ensaio de corrosão para efluente em torre de resfriamento.	91
Figura 49 - Teor de cloretos no efluente, em mg/L, histograma e estatística descritiva.	92
Figura 50 – Concentração de nitrogênio amoniacal nos vapores obtidos no teste de simulação da granulação de escória, mediante variação dos parâmetros pH e concentração de nitrogênio amoniacal no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.....	95
Figura 51 – Diagrama de Pareto dos Efeitos da Equação de Previsão da concentração de nitrogênio amoniacal da saída da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.....	96
Figura 52 - Concentração de cianetos nos vapores obtidos no teste de simulação da granulação de escória, mediante variação dos parâmetros pH e concentração de cianetos no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.	97
Figura 53 – Solubilidade do fluoreto de cálcio em água (Kmol/L) x variação de pH..	98
Figura 54 – Fluxo simplificado de reuso de efluente na Granulação de Escória de Alto Forno.....	100
Figura 55 – Variação do teor de nitrogênio amoniacal versus pH da coluna de destilação.	102
Figura 56 – Variação do Teor de Cianetos – Real e Previsto – no Efluente Final da Estação de Tratamento de Efluentes de Coqueria.....	104
Figura 57 - Variação do teor de cianetos previsto e real (em mg/L).....	105
Figura 58 - Variação do Teor de Fluoretos – Real e Previsto – no Efluente Final da Estação de Tratamento de Efluentes de Coqueria.....	106
Figura 59 - Variação do teor de fluoretos previsto e real (em mg/L).	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de aço em milhares de toneladas.	21
Tabela 2 – Índices Técnicos de Consumo de Água na Siderurgia.	23
Tabela 3 – Partida de novas Coquerias de Recuperação de Subprodutos.	29
Tabela 4 – Característica do Licor Amoniacal Destilado.	35
Tabela 5 – Padrões de Qualidade dos Efluentes.	37
Tabela 6 – Principais Processos de Remoção Química de Cianetos.	45
Tabela 7 – Critérios de Qualidade para Água de Reposição em Torres de Resfriamento.	52
Tabela 8 – Composição Típica da Escória de Alto Forno em % massa.	60
Tabela 9 – Distribuição das Rodadas do Projeto de Experimentos.	77
Tabela 10 – Dados Experimentais dos Testes com Melhor Rendimento de Remoção de Cianetos por Tipo de Reagente(s) Envolvido(s) no Processo.	80
Tabela 11 – Análise dos Fatores de Previsão da Equação para Cianetos.	84
Tabela 12 – Dados Experimentais dos Testes com Melhor Rendimento de Remoção de Fluoretos por Tipo de Reagente(s) Envolvido(s) no Processo.	85
Tabela 13 – Análise dos Fatores da Equação de Previsão para Fluoretos.	87
Tabela 14 – Estatística Descritiva para Nitrogênio Amoniacal do Efluente de Coqueria.	89
Tabela 15 – Geração de Licor Amoniacal em Coquerias.	89
Tabela 16 – Dados de processo siderúrgico aplicados no modelo termodinâmico. ...	93
Tabela 17 – Taxas de diluição de efluente no processo de granulação de escória. .	94
Tabela 18 – Análise dos dados de regressão múltipla para os parâmetros interferentes do teor de nitrogênio amoniacal na saída do processo de destilação de amônia.	101
Tabela 19 - Análise dos dados de regressão múltipla para os parâmetros interferentes do teor de nitrogênio amoniacal na saída do processo de destilação de amônia (dados filtrados).	102

Tabela 20 – Análise dos dados de regressão múltipla para os parâmetros interferentes para o teor de nitrogênio amoniacal na saída do processo de remoção biológica.....	103
Tabela 22 - Parametrização do Tratamento de Efluente de Coqueria com reuso e sem reuso na Granulação de Escória (sem diluição e com diluição).....	108

LISTA DE SÍMBOLOS

K_b = constante de dissociação de bases $[\text{mol/L}]$

μ = velocidade específica de crescimento microbiano $[\text{T}^{-1}]$

μ_m = velocidade específica máxima de crescimento microbiano $[\text{T}^{-1}]$

K_s = constante de saturação $[\text{M.L}^{-3}]$

r_x = taxa de crescimento microbiano $[\text{M.L}^{-3}.\text{T}^{-1}]$

b = taxa de declínio celular ou taxa de respiração endógena $[\text{M.L}^{-3}]$

Y = coeficiente de proporcionalidade [adimensional]

r_s = consumo de substrato $[\text{M.L}^{-3}.\text{T}^{-1}]$

Q = vazão de entrada do reator biológico $[\text{L}^3.\text{T}^{-1}]$

r = taxa de retorno de lodo ao reator biológico $[\text{L}^3.\text{T}^{-1}]$

w = vazão de descarte de lodo $[\text{L}^3.\text{T}^{-1}]$

S = concentração de substrato biodegradável no meio $[\text{M.L}^{-3}]$

S_a = concentração de substrato no fluxo de entrada $[\text{M.L}^{-3}]$

S_e = concentração de substrato no fluxo de saída $[\text{M.L}^{-3}]$

X = concentração de biomassa no meio $[\text{M.L}^{-3}]$

X_e = concentração de biomassa no fluxo de saída do reator biológico $[\text{M.L}^{-3}]$

X_u = concentração de biomassa no fluxo de retorno de lodo $[\text{M.L}^{-3}]$

τ = tempo espacial $[\text{T}]$

P_L = produção de lodo $[\text{M.T}^{-1}]$

r_{O_2} = taxa de consumo de oxigênio pelos microorganismos $[\text{M.L}^{-3}.\text{T}^{-1}]$

V = volume de líquidos $[\text{L}^3]$

$K_L a$ = coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio $[\text{T}^{-1}]$

C^* = concentração de saturação do oxigênio no líquido $[\text{M.L}^{-3}]$

C = concentração de oxigênio dissolvido no oxigênio líquido $[M.L^{-3}]$

N_{O_2} = taxa de transferência por unidade de volume $[M.L^{-3}]$

μ_N = velocidade de crescimento da biomassa nitrificante $[T^{-1}]$

t = temperatura $[^{\circ}C]$

G = gradiente de velocidade $[s^{-1}]$

P = potência introduzida por unidade de volume $[W]$

μ = viscosidade do líquido $[Pa.s]$

N = rotação das pás $[rps]$

Γ = torque do motor $[N.m]$

K_{fes} = coeficiente relacionado com a resistência do floco estável $[L.T]$

k_{fes} = coeficiente [adimensional]

d_{fes} = formação do tamanho do floco estável [mesh]

G_{med} = velocidade do meio $[s^{-1}]$

R = vazão de reposição ou “make up” $[L^{-3}.T^{-1}]$

M = perdas mecânicas por arraste de água ou respingos $[L^{-3}.T^{-1}]$

P = purga ou “blowdown” $[L^{-3}.T^{-1}]$

E = perdas por evaporação $[L^{-3}.T^{-1}]$

C_R, C_M, C_P e C_E = concentrações salinas $[M.L^{-3}]$

Δt = diferencial de temperatura na água recirculada $[^{\circ}C]$

Q_r = vazão de recirculação de água $[L^{-3}.T^{-1}]$

T_L = temperatura crítica $[K]$

CSR = Índice de Reatividade após Reação (Coke Strenght after Reaction)

CRI = Índice de Reatividade do Coque (Coke Reactivity Index)

LISTA DE ABREVIATURAS

CNI = Conselho Nacional de Resíduos Hídricos

ABIQUM = Associação Brasileira da Indústria Química

ANFAVEA = Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores

IBRAM = Instituto Brasileiro de Mineração

IAB = Instituto Aço Brasil

HAPs = hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

ETB = Estação de Tratamento Biológico

EPA = Environmental Protection Agency

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Generalidades	19
1.2	Objetivos	24
1.3	Organização da Dissertação	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	Fundamentos de Coqueria	26
2.1.1	Coqueificação	26
2.1.2	Geração do Licor Amoniacal	29
2.2	Tratamento do Licor Amoniacal	31
2.2.1	Destilação a Vapor	33
2.2.2	Remoção Biológica	37
2.2.3	Remoção Físico - Química	44
2.3	Potencial de Reuso do Efluente de Coqueria	48
2.3.1	Reuso em Torres de Resfriamento	48
2.3.2	Reuso na Extinção de Coque	52
2.3.3	Reuso nos Sistemas de Granulação de Escória	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1	Avaliação da Tratabilidade do Efluente	71
3.2	Identificação de Restrições dos processos	74
3.3	Avaliação do Desempenho dos Processos	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	Avaliação da Tratabilidade do Efluente	80
4.1.1	Teor de Cianetos	80
4.1.2	Teor de Fluoretos	85
4.2	Análise das Alternativas de Reuso dos Efluentes de Coqueria	88

4.2.1	Reuso em Torres de Resfriamento.....	88
4.2.2	Reuso na Extinção de Coque	91
4.2.3	Reuso na Granulação de Escória.....	93
4.3	Análise do processo de tratamento de efluente.....	100
4.3.1	Teor de Nitrogênio Amoniacal	101
4.3.2	Teor de Cianetos	104
4.3.3	Teor de Fluoretos	105
4.3.4	Otimização do Tratamento de Efluentes de Coqueria	107
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
5.1	Principais Conclusões.....	109
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
	APENDICES	
	APENDICE A – Dados dos Testes de Simulação em Laboratório.....	119
A.1.	Remoção de Cianetos	119
A.2.	Remoção de Fluoretos	130
	APENDICE B – Dados Históricos da Unidade em Estudo	134
B.1	Dados da Destilação de Amônia	134
B.2	Dados da Remoção Biológica	136
B.3	Dados da Remoção de Cianetos e Fluoretos.....	138
B.4	Ensaio de Evaporação	140
B.4.1.	Ensaio para avaliar NITROGÊNIO AMONIACAL	140
B.4.2.	Ensaio para avaliar CIANETOS.....	141
B.4.3.	Ensaio para avaliar FLUORETOS	142
B.5	– Caracterização da Escória Granulada	143
	APENDICE C – Análises Técnicas e Testes Estatísticos sobre Reuso	144

C.1 – Reuso em Sistemas de Resfriamento de Água (Torres)	144
C.2 – Reuso na Extinção de Coque	144
C.3 – Reuso na Granulação de Escória	144
C.3.1 – Dados Termodinâmicos	144
C.3.2 – Aplicação dos dados termodinâmicos para o caso estudado	145
C.3.3 – Determinação das Temperaturas	146
C.3.4 – Dados de processo da unidade em estudo	146
 APENDICE D – Testes Estatísticos dos Dados Reais do Efluente de Coqueria	
.....	147
D.1 – Análise dos dados da Destilação de Amônia	147
D.2 – Análise dos dados da Remoção Biológica	149
D.3 – Análise dos dados de Remoção de Cianetos	150
D.4 – Análise dos dados de Remoção de Fluoretos	151

1 INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

A sociedade, nos últimos anos, vem sofrendo com a escassez da água, fruto do crescimento contínuo da população e das recentes variações climáticas que o Planeta tem atravessado. Este cenário favorece ao aumento do impacto gerado pelos efluentes gerados pelas atividades humanas que, mesmo tratados, geram variações na qualidade das águas servidas ao uso comum. As exigências ambientais tendem a incrementar os custos de processamento. Esta visão foi projetada por Mauro Viegas, representante do Sistema CNI no Conselho Nacional de Resíduos Hídricos (CNI, 2002).

No cenário nacional, a indústria é um dos principais atores e, cada vez mais, têm buscado alternativas para conviver com esta realidade, seja na destinação dos efluentes como no consumo de água para os processos, na busca de melhorar continuamente às suas entregas à sociedade. Este esforço está registrado no relatório “Uso da Água no Setor Industrial Brasileiro: Matriz de Coeficientes Técnicos”, CNI, 2013.

Dentre os aspectos citados pela indústria voltados para a governança corporativa dos recursos hídricos (“Água, Indústria e Sustentabilidade”, 2013), destacam-se, além dos citados riscos regulatórios, os problemas de imagem, de aceitação dos produtos, operacionais e, sobretudo, financeiros. Neste sentido, a Indústria Nacional tem se mostrado preocupada em inserir boas práticas em ações abrangentes que busquem o uso racional da água. Neste aspecto, é estimulado o controle de perdas e de desperdícios, bem como a minimização da geração de efluentes e as práticas de reuso e de descarga zero.

Outro aspecto a ser considerado é que a “água de reuso” está se tornando cada vez mais uma opção para as águas de abastecimento, visto que estas vêm se tornando cada vez mais custosas, onerando o produto final no processo de fabricação. Desta forma, “reaproveitar o máximo de seus efluentes é uma importante prática de redução dos custos para fins agrícolas, industriais, recreacionais, domésticos, manutenção de vazões, aquicultura e recarga de aquíferos

subterrâneos” (WESTERHOFF, 1984). É correto, portanto, validar que o “reuso” reduz a demanda sobre os mananciais, devido à substituição da água potável.

Um bom exemplo das recentes boas práticas adotadas, está no desempenho da indústria química neste setor, como mostra as figuras 1 e 2. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM, “houve redução de 34% na captação de água entre 2001 e 2010”. As principais origens dessa economia de recursos hídricos se encontram na reciclagem de efluentes líquidos para geração de vapor em caldeira.



Figura 1 – Consumo Específico de Água na Indústria Química (m³/t_{produto}).

(Fonte: ABIQUIM, 2013)

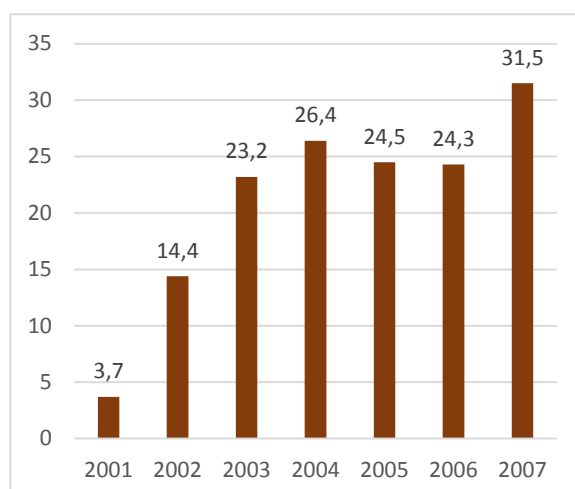


Figura 2 – Reuso Relativo da Água na Indústria Química (em %).

(Fonte: ABIQUIM, 2013)

Outro exemplo, citado pelo CNI, é o caso da ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores que também “relata expressiva redução no uso de água em seus processos industriais. Enquanto em 2008, eram captados 5,5 m³ para a produção de um veículo, esse número caiu para 3,92 m³ em 2011, registrando-se em curto período de três anos, uma redução da ordem de 30%”.

Arelado a este exemplo, está o caso das empresas de mineração. O Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, afirma através de dados divulgados em seu site que a reciclagem ou recirculação da água nas plantas de mineradoras de diversos segmentos é superior a 50%, podendo chegar a 90% na mineração de ferro, ouro e carvão mineral, por exemplo. No caso da areia quartzosa industrial e do calcário calcítico e dolomítico, esse percentual atinge 95%.

Como área temática deste trabalho e diretamente relacionada com os dois últimos exemplos na questão do uso da água, a Siderurgia é um importante segmento da indústria mundial. Apesar da existência de grandes jazidas de minério de ferro no Brasil, o país tem participação menor no mercado de aço, conforme mostra os dados da tabela 1. Possui, entretanto, significativa importância no mercado regional, conforme dados apresentados pelo IAB - Instituto Aço Brasil, constituindo-se como o maior parque industrial de aço da América do Sul, nono maior produtor de aço e quinto maior exportador líquido de aço, ambas as posições a nível mundial.

Tabela 1 – Produção mundial de aço em milhares de toneladas.

GRUPOS	JAN/ABR		15/14	MAR	ABRIL		15/14
	2015	2014	(%)	2015	2015	2014	(%)
CHINA	270.075	273.750	(1,3)	69.485	68.909	69.372	(0,7)
U.E.	58.100	58.295	(0,3)	15.263	14.387	14.344	0,3
JAPÃO	35.147	36.513	(3,7)	9.282	8.402	8.946	(6,1)
CEI	33.720	35.444	(4,9)	8.565	8.658	9.086	(4,7)
EUA	26.338	26.794	(8,5)	6.434	6.459	7.159	(9,8)
BRASIL	11.316	11.138	1,6	2.768	2.896	2.774	4,4
OUTROS	113.105	113.211	(0,1)	28.969	28.592	28.871	(1,0)
TOTAL	547.801	555.145	(1,3)	140.766	138.303	140.552	(1,6)

(Fonte: Worldsteel, www.acobrasil.org.br, acesso em 14/agosto/2015).

Com os fatores sistêmicos existentes no Brasil, que minam a competitividade do aço nacional, tais como a carga tributária elevada, os custos de energia e os problemas de infraestrutura e logística, bem como as adversidades do comércio internacional decorrentes da superprodução chinesa, as empresas brasileiras têm sérias dificuldades de se manter atualizadas e em funcionamento, conforme expressa o Relatório de Sustentabilidade do IAB, sendo responsável pelos empregos diretos de mais de 100.000 pessoas e estimulando o emprego para mais de 2,4 milhões de brasileiros, de forma indireta ou induzida.

A fabricação do aço utiliza-se de grandes quantidades de energia. Como destaca Costa, Escorsim e Costa (2007), “o processo produtivo em sua forma integrada compreende três fases distintas”, conforme mostra o quadro da figura 3.

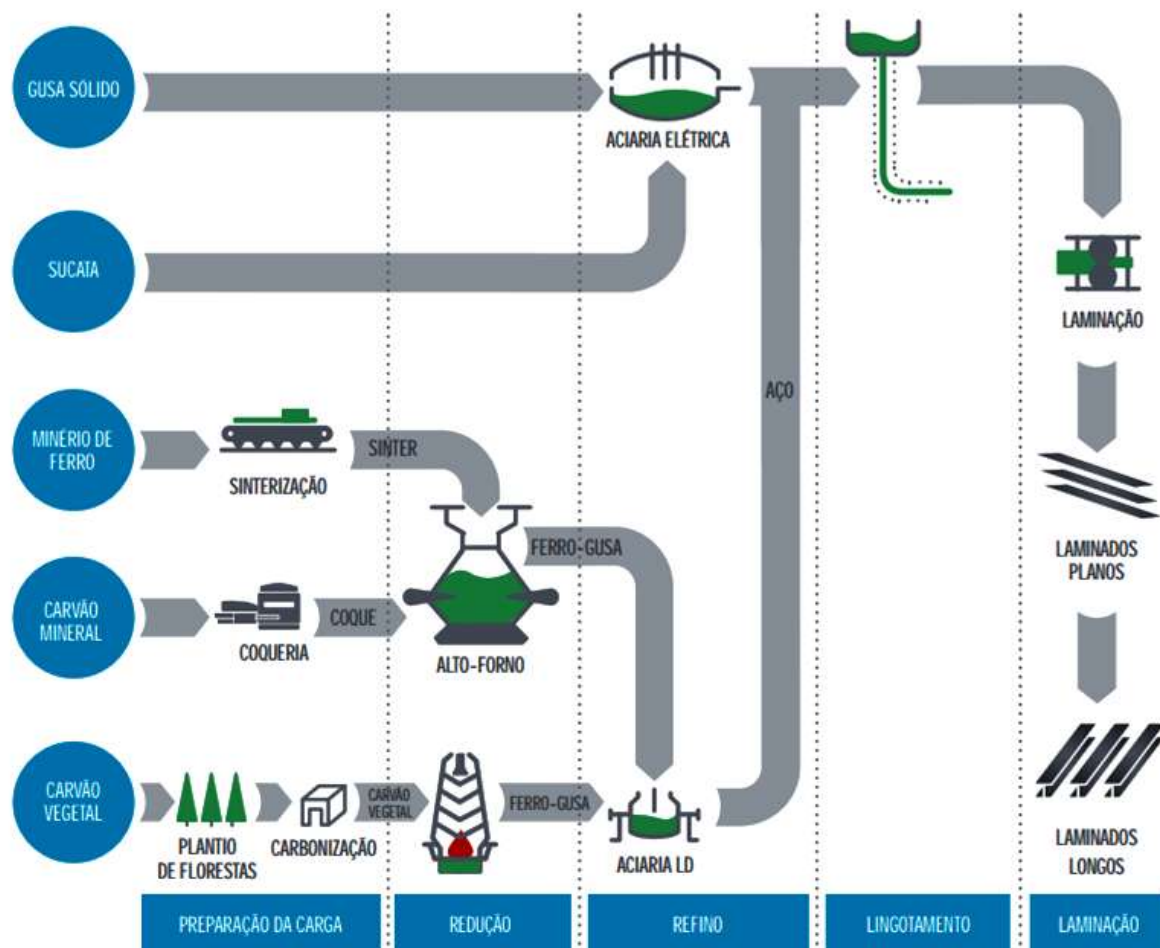


Figura 3 – Processo de Fabricação do Aço.

(Fonte: IAB, www.acobrasil.org.br, acesso em 14/08/2015).

A primeira delas é a Redução, em que fontes de carbono, especialmente o coque, são introduzidas em Altos Fornos para efetuar a fusão do minério de ferro, geralmente preparado em uma mistura com fundentes. Os materiais utilizados nos altos fornos, cuja temperatura de processamento atinge valores acima de 1500°C, são produzidos previamente nas plantas de Coqueria e Sinterização. No processo de Redução, o ferro se liquefaz e é chamado de ferro gusa, sendo as suas impurezas, tais como calcário e sílica, aglomerados e separados em uma escória, cujo uso típico é na fabricação de cimento. As fases seguintes, Refino e Laminação, são também energeticamente custosas, atingindo temperaturas altas. O aço, em sua fase final, é deformado mecanicamente e transformado em produtos siderúrgicos

utilizados pela indústria de transformação, tais como chapas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados, entre outros. Para usinas semi-integradas, o processo se inicia diretamente nas aciarias.

Como a siderurgia opera com um consumo energético significativo, é fato que os processos da fabricação do aço apresentem um uso intensivo de água, principalmente nas etapas de resfriamento. Esta condição torna relevante a gestão corporativa deste recurso natural, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Apesar de possuir bons indicadores, especialmente o que se refere à taxa de recirculação de água, conforme mostra a tabela 2, esforços para melhoria da competitividade e os índices ambientais são requeridos.

Tabela 2 – Índices Técnicos de Consumo de Água na Siderurgia.

Tipos de Siderúrgica	Consumo Específico de Água (m ³ /t _{aço bruto})			Recirculação (%)		
	Mínimo	Máximo	Médio	Mínima	Máxima	Média
Integrada a Coque	193	261	219	95,0	98,5	96,5
Integrada a Carvão Vegetal	64	393	145	94,9	98,5	96,0
Semi Integrada	74	243	137	97,6	99,1	98,0
Setor SIDERÚRGICO	182			96,7		

(Fonte: IAB, 2013)

As indústrias siderúrgicas integradas, em suas plantas de Coqueria, possuem águas residuárias industriais com concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal, cianetos, fluoretos e fenóis, dentre outros compostos. Conforme destaca QUEIROZ (2009), “este despejo apresenta significativo impacto poluidor, pois além da presença desses poluentes, possui em menores concentrações, compostos orgânicos de difícil biodegradação e propriedades cumulativas como os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs)”.

O tratamento de águas residuárias das coquearias é conduzido frequentemente através da associação de processos físico-químicos e biológicos. É crescente a instalação de plantas para remoção associada da matéria orgânica em conjunto com o nitrogênio amoniacal presente no efluente, por meio de fase anóxida (processo biológico de nitrificação e desnitrificação). Apesar da melhora significativa nos níveis

de qualidade do efluente, permanece ainda um nível residual de toxicidade que pode trazer, por efeito cumulativo, ainda danos ao corpo d'água, gerando uma demanda do reuso destas águas, preferencialmente em sistemas que exista um consumo permanente por meio de evaporação de parte da água utilizada, efetuando-se um processo adicional de limpeza.

1.2 Objetivos

Este trabalho visa atender os seguintes objetivos:

- a) Avaliação de técnicas de reuso das águas de Coqueria nos principais processos existentes em uma siderúrgica.
- b) Análise das limitações do processo de tratamento de efluentes do processo de fabricação do Coque por meio de técnicas de análise multivariada, com vistas à técnica de reuso indicada.

1.3 Organização da Dissertação

Visando delinear a forma com que será feito o diagnóstico proposto do tratamento e reuso dos efluentes da coqueria no processo de Granulação de Escória, cabe esclarecer os passos propostos por esta dissertação, dado que já estão explicados os objetivos, a importância e a justificativa nesta Introdução.

No capítulo 2, constrói-se uma revisão bibliográfica, onde estão inicialmente descritos os fundamentos do processo de coqueificação com a geração do gás bruto e, conseqüentemente, do licor amoniacal e seus componentes, como também os principais métodos de tratamento deste material, seja por métodos físico-químicos ou biológicos. São também abordados os principais pontos passíveis de reuso das águas de Coqueria – torres de resfriamento, extinção de coque e granulação de escória, bem como os pontos restritivos do consumo destas águas para cada ponto diferente de destino.

A descrição detalhada de todos os testes conduzidos está no capítulo 3. São mostrados desde o site onde foram realizados os testes de processo, como também, os testes realizados em laboratório para comprovar a viabilidade de uma das formas do reuso. O objetivo destes experimentos foi comprovar que o reuso, além de evitar

o lançamento das águas, pode ser uma oportunidade de redução de custo – pelo menor consumo de produtos químicos.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos nos testes tanto em campo como em laboratório. Os dados são tratados e discutidos para as diversas fases do trabalho: revisão da tratabilidade, opções de reuso e avaliação do processo na unidade de teste. Nesta fase, são gerados gráficos e tabelas, através do uso de software específico, ilustrando as análises dos números obtidos. No que se refere, às opções de reuso, são verificadas as restrições de processo, utilizando-se de referenciais técnicos, bem como modelos termodinâmicos e estatísticos.

Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões dos experimentos, bem como as recomendações para a continuidade dos estudos e as considerações finais aplicáveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos de Coqueria

2.1.1 Coqueificação

A coqueificação é um processo de pirólise, ou seja, uma reação de decomposição que ocorre na presença de altas temperaturas, do chamado “carvão betuminoso”. O produto principal obtido neste processo é o coque, material utilizado para a fabricação de ferro gusa em altos fornos. O coque na fabricação de gusa possui diversas funções no processo de Redução, dentre as quais se destacam as qualidades de combustível e redutor do minério do ferro. Na maioria das vezes, a responsabilidade pelo bom ou mau desempenho do funcionamento do reator é atribuída ao coque.

Para fabricar um coque de qualidade, é preciso utilizar de matérias primas escolhidas mediante o conhecimento dos componentes do carvão, também chamados macerais. A quantidade desses componentes associados a outros elementos constituintes do carvão dará maior ou menor capacidade do carvão de se transformar produto com propriedades adequadas para uso em altos fornos.

A coqueificação passa por várias etapas que podem ser divididas em três fases principais, conforme destaca Koch et al. (1995). A primeira etapa ocorre durante o aquecimento do carvão até 350°C, momento em que o material passa por uma secagem e, na sequência, inicia o processo de separação dos voláteis. A segunda etapa, chamada de fase plástica, ocorre entre 350°C e 500°C, em que o carvão passa pela decomposição parcial em alcatrão e gases, formando-se uma pasta que envolve as partes ainda sólidas, diluídas pelo líquido formado. A terceira etapa ocorre acima de 500°C e vai até o final do processo quando a temperatura atinge 1000°C. Nesta última fase, a pasta perde ainda mais voláteis e começa a endurecer e, em seguida, trincar-se, formando finalmente o coque.

Os carvões metalúrgicos, segundo Withehurst, Mitchell e Farcasiu (1980), consistem de blocos aromáticos e hidroaromáticos. Observa-se também a presença de heteroátomos (com quantidades apreciáveis de oxigênio, enxofre, nitrogênio e hidrogênio) sob a forma de grupos funcionais que se localizam essencialmente na periferia dos grupamentos aromáticos e hidroaromáticos. Estes blocos estão unidos entre si por ligações alifáticas transversais, essencialmente de oxigênio (sob a forma

de éteres), além de nitrogênio e enxofre envolvidos por grupos metis. Estas ligações alifáticas são mais fracas, segundo Davidson (1980), e são mais fáceis para se romper. Uma síntese destas reações está mostrada na figura 4.

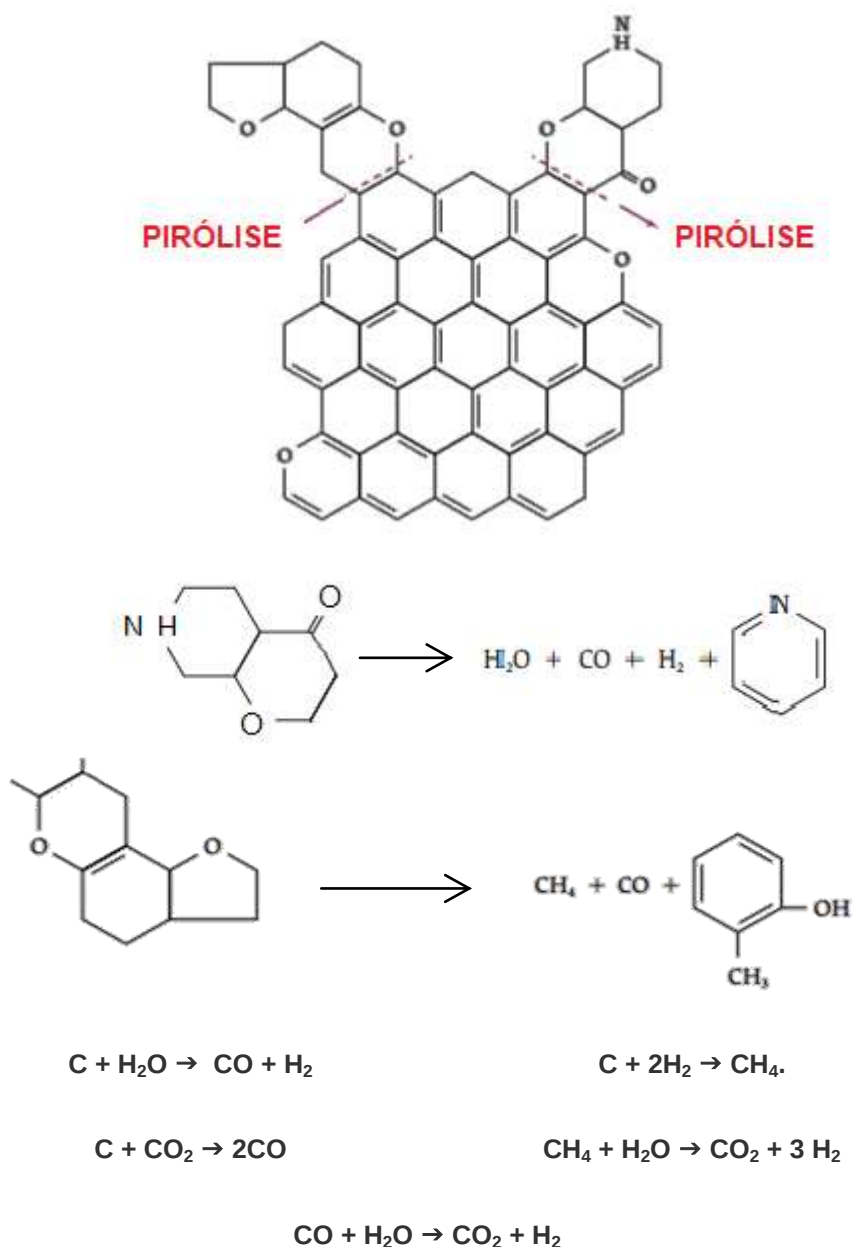


Figura 4 – Molécula de carvão e principais reações de gaseificação

(Fonte: WHITEHURST, MITCHELL e FARCASIU, 1980)

É possível simplificarmente dizer que, sem considerar reações secundárias, o carbono aromático se transforma em coque, o carbono hidroaromático é transferido para o alcatrão e o carbono alifático é o principal componente do gás de coqueria, origem do efluente estudado neste trabalho. O processo de coqueificação com

recuperação de subprodutos ocorre em Baterias de Coque, cujo exemplo de equipamento encontra-se na figura 5.

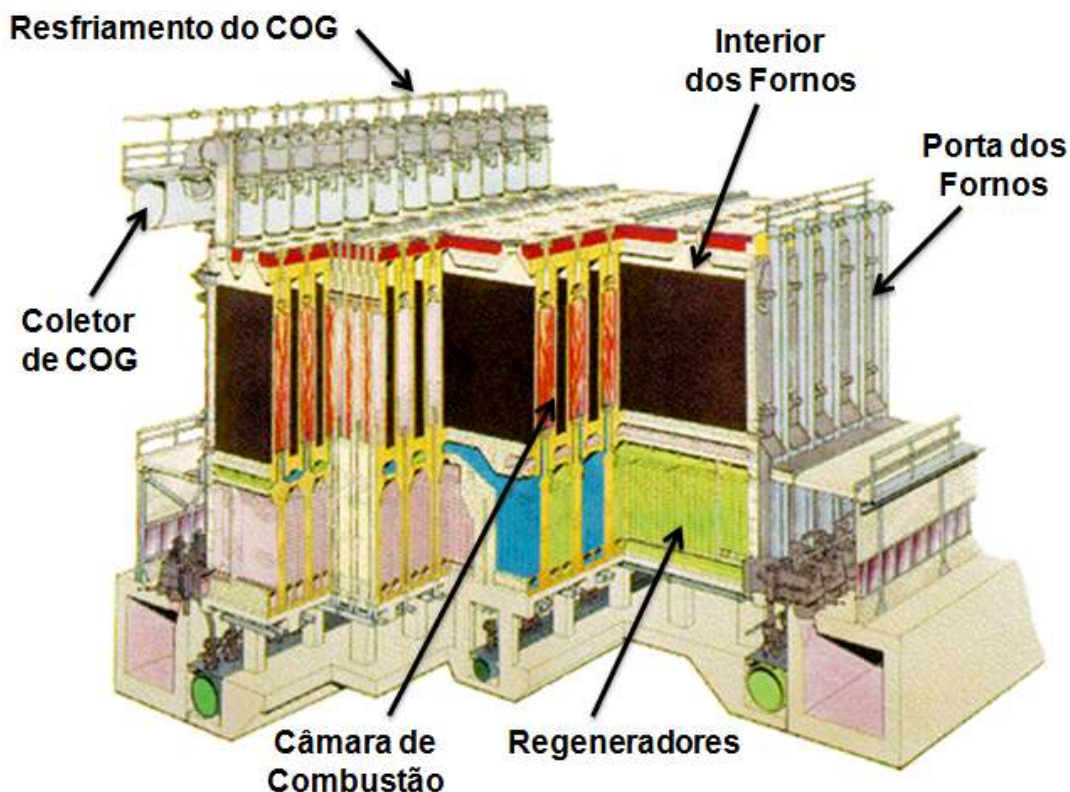


Figura 5 – Exemplo de Bateria de Forno de Coque.

(Fonte: COSTA, 2009)

As Baterias de Coque de Recuperação de Subprodutos são estruturas de alvenaria, envolvidas por estruturas metálicas, cujos fornos são construídos intercalados com paredes de aquecimento (câmaras de combustão). O carvão é carregado por bocas dispostas no topo dos fornos, sendo que o coque, após o processo de pirólise, permanece no interior do forno para posterior desenformamento e o gás de coqueria é enviado para plantas de tratamento, através de tubos coletores.

Além deste tipo de equipamento descrito acima, existem outros tipos de Baterias, as de Recuperação de Calor ("Heat Recovery"), que não recuperam os produtos carboquímicos e, portanto, não geram licores amoniacais típicos de coqueria. No Brasil, entretanto, este último tipo corresponde a uma fração inferior a 15% da produção nacional de coque metalúrgico.

A tecnologia de projeto e montagem de novas coqueiras é dominada por fabricantes tradicionais de coque, cuja tendência atual é de plantas de alta capacidade com fornos de alto volume efetivo (NEUWIRTH e REDEMANN, 2014), conforme mostra a tabela 3.

Tabela 3 – Partida de novas Coqueiras de Recuperação de Subprodutos.

Partida da planta	Localização da Planta	Capacidade Nominal [mt/a]	Nº Baterias de Fornos	Nº Fornos de Coque	Volume Efetivo [m ³]
2014	HKM Krupp Mannesmann Duisburg, Alemanha	2.250	2	70	70.00
2013	Hyundai Steel Comp. Dangjin, Coréia do Sul	1.800	2	70	76.25
2010	POSCO, Gwangyang Works Gwangyang, Coréia do Sul	2.800	4	50	76.25
2010	SHAGANG Steelmaking. Zhangjiagang, China	2.000	2	70	76.25
2009	Hyundai Steel Comp. Dangjin, Coréia do Sul	3.300	4	60	76.25
2009	Shougang Jingtang United, Caofeidian, China	4.200	4	70	76.25
2008	Wuhan Iron&Steel (WUGANG) Wuhan, China	2.000	2	70	76.25
2006	Maanshan Iron&Steel (MAGANG) Maanshan, China	2.000	2	70	76.25
2006	Taiyuan Iron & Steel (TISCO) Taiyuan, China	3.300	3	70	76.25

(Fonte: NEUWIRTH e REDEMANN, 2014)

2.1.2 Geração do Licor Amoniacal

O Gás de Coqueria é um subproduto da coqueificação do carvão, constituindo-se em um combustível muito importante nas siderúrgicas integradas. O Gás de Coqueria, depois de gerado nos fornos de coque a cerca de 950°C, é resfriado a 85°C e os seus subprodutos, alcatrão e licor amoniacal, são recuperados a partir de

um processo de separação por decantação entre os líquidos que compõem esta fração. O Gás de Coqueria, por sua vez, é submetido a uma sequência de tratamentos que visam a sua utilização como combustível, sendo os principais processos: resfriamento primário, exaustão, precipitação eletrostática, absorção de amônia, absorção de óleos leves e dessulfuração, conforme figura 6.

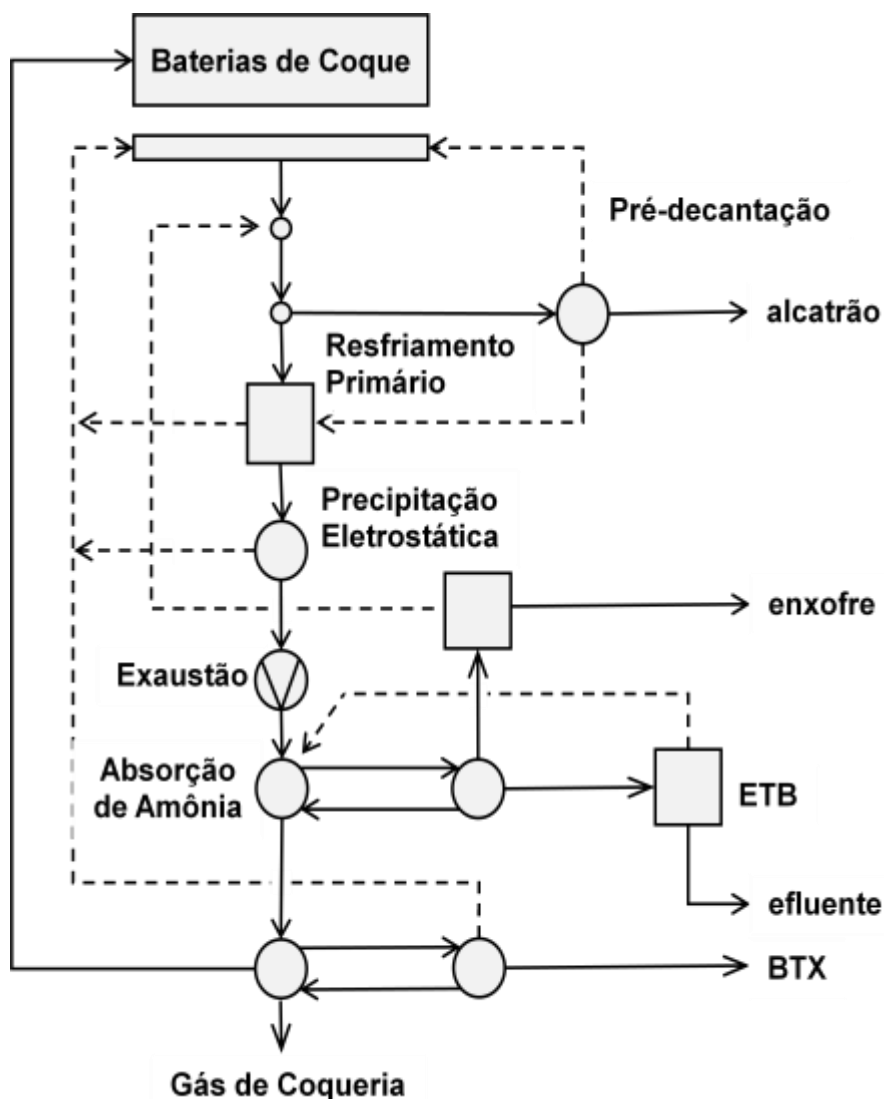


Figura 6 – Fluxograma típico de sistema de Tratamento de Gás de Coqueria.

(Fonte: DIEMER et al., 2004)

O Gás de Coqueria é uma mistura de gases, cujos principais componentes são o Hidrogênio e o Metano, tendo ainda quantidades apreciáveis de Óxidos de Carbono (CO e CO₂) e hidrocarbonetos parafínicos (C_nH_m), além de Oxigênio e Nitrogênio, ambos oriundos da presença de infiltração de ar nos fornos de coque.

Como contaminantes, em pequenas quantidades, é destacável a presença de amônia, sulfeto de hidrogênio, cianeto de hidrogênio, cloreto de amônio, benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, fenóis, bases de piridina e dissulfeto de carbono, conforme destaca Vieira (2004).

A presença de amônia, na forma de vapor, no Gás de Coqueria, permite a existência do já citado “licor amoniacal”, solução alcalina obtida pela fácil dissolução do soluto em água. A água existente no licor tem origem na umidade livre do carvão carregado nas coqueiras, da água de cristalização no carvão ou por fontes externas adicionais nas plantas de tratamento. Em uma planta típica de coqueria, a taxa de produção de licor é de cerca de 120 – 130 litros por tonelada de carvão enornado. Este licor contém amônia dissolvida em compostos de origem diversa, geralmente agrupados em substâncias ditas como sais de “amônia fixa” ou de “amônia livre”, classificação imposta pela capacidade das substâncias serem estáveis ou não, na presença de aquecimento a 100°C. Os compostos de “amônia livre” incluem o hidróxido, o carbonato, o bicarbonato, o sulfeto e o cianeto. E os compostos de “amônia fixa” são constituídos pelo cloreto, tiocianato, tiosulfato e sulfato. O licor ainda contém pequenas, mas significativas, quantidades de orgânicos, tais como os fenóis, benzeno, naftaleno e outros HAPs, típicos do óleo leve e do alcatrão gerado em coqueiras (WRIGHT, 2001).

Dentre estes compostos, Wright (2001) também destaca o cloreto de amônio pela sua significância na pirólise do carvão. Este composto representa quase que a totalidade de cloretos presentes no carvão carregado, sendo este produto arrastado com o Gás de Coqueria, ficando remanescente no licor amoniacal. Devido à natureza particularmente corrosiva dos cloretos e o fato de não vaporizar em temperaturas de processo normais, a concentração deste composto deve ser evitada para não criar agravamentos em seu uso em outros sistemas.

2.2 Tratamento do Licor Amoniactal

Devido às características tóxicas dos efluentes da coqueria é necessário remover os contaminantes presentes no efluente. As concentrações de contaminantes presentes no licor amoniactal variam em função da temperatura de coqueificação, além do tipo de carvão utilizado (KOSTENBADER e FLECKSTEINER, 1969) e do tipo de processamento para remoção de amônia do

gás de coqueria. Conforme destaca Lee, Kim e Chang (1999), são muitos os processos em que o gás de coqueria passa por absorção se utilizando água ou condensados do destilado de amônia. Este processo de tratamento, conforme destaca Iglesias (1991), pode gerar um licor amoniacal para tratamento com altas concentrações de amônia, pouco inferiores a 20 g/L.

Conforme destaca Sundholm et al. (1999), os efluentes de coqueria são obtidos por diversas origens, algumas delas com quantidade significativa de óleos provenientes do alcatrão ou de óleos leves, ricos em benzeno. Em virtude dos produtos carbonáceos e nitrogenados presentes no efluente, o método mais utilizado para tratamento dos efluentes é o de via biológica. Óleos pesados são removidos por filtros associados a tanques de decantação. Nestes tanques, os óleos pesados sedimentam e são direcionados para o fluxo de alcatrão e os óleos leves são removidos pela extração do filme sobrenadante nestes equipamentos. Após esta fase de processamento, o licor é destilado para reduzir os teores de amônia e gases ácidos (cianetos e sulfetos, especialmente). Um fluxo geral do tratamento do licor amoniacal está na figura 7.

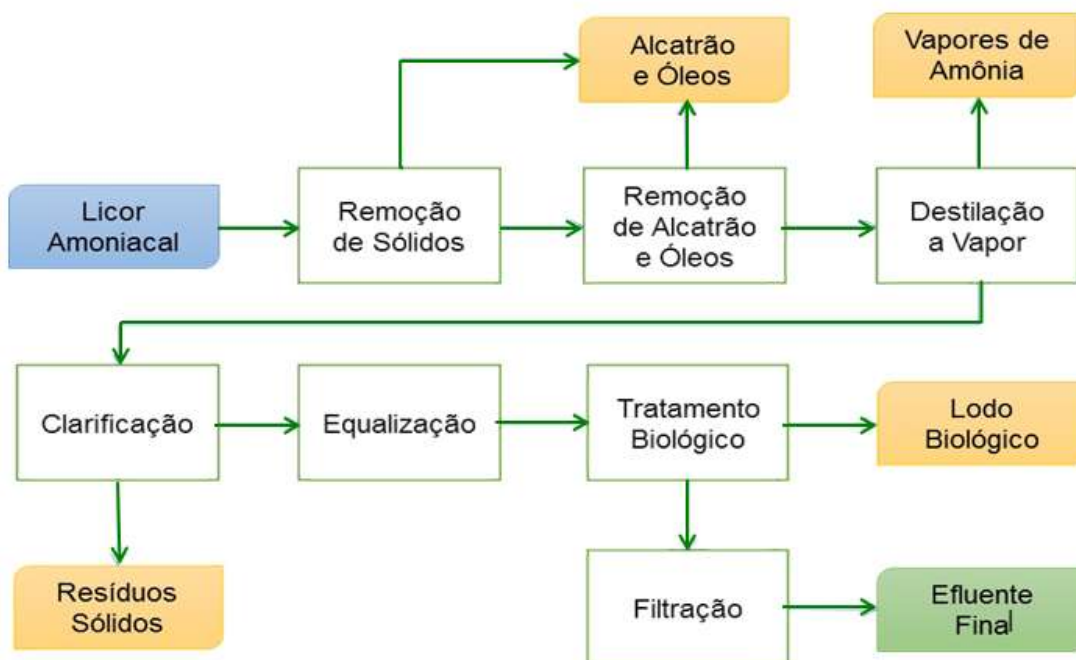


Figura 7 – Diagrama Típico de Tratamento de Efluentes de Coqueria.

(Fonte: SUNDHOLM et al., 1999)

Além da amônia, o processo de destilação também remove cianetos, no processo em que não é usado álcali, e fenóis, em ambas as fases. Baseado em dados do EPA, uma coluna de amônia bem operada pode remover até 99% da amônia total existente no licor. Os vapores de amônia removidos são incinerados ou processados para obter amônia anidra (processo PHOSAM) ou sulfato de amônio.

A taxa de remoção de cianetos é de 98% e de fenóis é de 26% para esta mesma condição. Este rendimento está diretamente relacionado ao projeto dos equipamentos: altura da coluna de destilação e número de bandejas. O consumo de hidróxido de sódio na fase de “amônia fixa” é em torno de 4 g/L e o pH de controle varia entre 9 a 10. Um exemplo esquemático da coluna de destilação de “amônia fixa” está apresentado na figura 9.

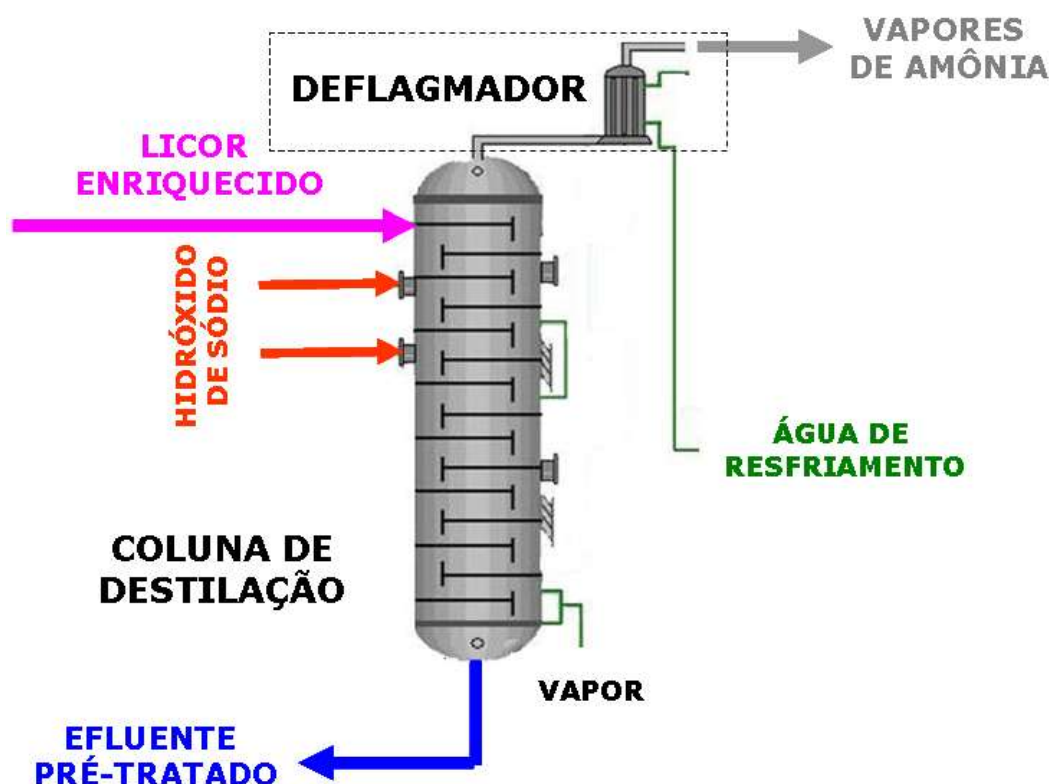
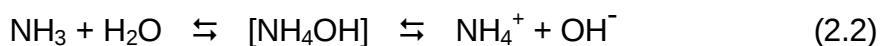


Figura 9 - Esquemático da Coluna de Destilação de Amônia Fixa.

(Fonte: CARVALHO et al. (2003))

Considerando o hidróxido de amônio como principal componente do licor amoniacal, apresenta-se a ionização parcial desta base na reação de equilíbrio, descrita na equação 2.2.



A constante de dissociação do hidróxido de amônio (K_b) é $1,774 \times 10^{-5}$ a 25°C ($pK_b = 4.751$) e aumenta rapidamente com a elevação de temperatura a um pH de 9,2, metade da amônia será ionizada ao cátion amônio. De forma geral, amônia será fortemente ionizada a um pH superior a 7. (WEAST, 1988).

Desta condição, muitas propriedades físico-químicas do efluente, inclusive a sua própria qualidade, terão relação com o pH de destilação. A existência de sais de amônio, formados com ácidos fortes, especialmente os cloretos, faz com que, durante o processo de destilação, haja uma redução natural da alcalinidade. Para manter o processo de ionização constante da amônia, é necessário se utilizar de um álcali. A tabela 4, condensada por Queiroz (2009), exemplifica a composição de alguns despejos gerados em coquerias de siderúrgicas integradas após destilação.

Tabela 4 – Característica do Licor Amoniacal Destilado.

Constituinte	Faixa de concentração	Referência Bibliográfica
DQO (mg O ₂ /L)	1.500 a 1.800	YIBO, MIN e YI (1991)
	500 a 1.500	LEE e PARK (1998)
	700 a 2.000	ZHANG et al. (1998)
	525 a 810	GHOSE (2004)
	400 a 1.300	LI; SUN e LI (2005)
Fenóis (mg/L)	100 a 200	YIBO, MIN e YI (1991)
	200 a 500	LEE e PARK (1998)
	81 a 123	GHOSE (2004)
	170 a 232	LI, SUN e LI (2005)
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	220 a 250	YIBO, MIN e YI (1991)
	700 a 1.000	LEE e PARK (1998)
	300 a 700	ZHANG et al. (1998)
	337 a 562	GHOSE (2004)
	230 a 668	LI; SUN e LI (2005)
Cianetos (mg/L)	5 a 21	YIBO, MIN e YI (1991)
	10 a 20	LEE e PARK (1998)
	8 a- 20	GHOSE (2004)
	30 a 35	LI; SUN e LI (2005)

(Fonte: QUEIROZ, 2009)

Após a fase de destilação, o licor já se encontra em condições adequadas para as fases em sequência. Os álcalis mais utilizados no processo de destilação são o hidróxido de sódio ou o carbonato de sódio, ambos bastante solúveis em água.

Além dos contaminantes citados na figura 4, Kim et al. (2009), destaca a existência de outros poluentes de importância no processo, tais como alguns poluentes orgânicos persistentes e fluoretos, estes com concentração que varia entre 90 a 134 mg/L no efluente. Conforme destaca Robertson, Wong e Hower (1994), o flúor ocorre em quantidades muito pequenas na maioria dos carvões. É tipicamente associado com minerais do grupo de apatitas, principalmente a fluorapatita e as argilas, e também com fluoritas e micas. Os carvões americanos, muito comuns nas misturas de carvão para siderúrgicas, possuem uma concentração média de fluoretos em 74 µg/g, com um teor do contaminante variando entre de 30 µg/g até 160 µg/g, de acordo com a origem do material. A tendência de qualidade dos carvões europeus segue a encontrada nas minas norte-americanas. Os carvões australianos e os chineses, entretanto, possuem teor muito acima destes, com uma concentração que pode chegar a 500 µg/g.

Outro contaminante para tratamento são os orgânicos persistentes, ou seja, aqueles produtos que são muito estáveis e não possuem tendência de degradação química, fotolítica ou biológica na natureza. Os materiais leves, como é o caso do benzeno, são facilmente removidos por destilação. E os pesados, aqueles que possuem três e mais anéis benzênicos em sua formulação, são removidos por cristalização e decantação.

Como referência de qualidade final do efluente de coqueria, em geral, adotam-se os padrões vigentes da Legislação Brasileira através da Resolução CONAMA nº 430/2011, em seu artigo 16. Alguns estados brasileiros também possuem legislação específica para lançamento de efluentes, donde foram destacados os Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, unidades da federação que possuem, em seu território, usinas siderúrgicas integradas a coque.

Com exceção da legislação paulista, que é mais antiga das regulamentações vigentes no país sobre a qualidade das águas lançadas em corpos hídricos, todas as demais se baseiam nos padrões indicados na legislação federal para fixar os seus parâmetros, restringindo-se os valores, de caso a caso. Os parâmetros referenciais encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Padrões de Qualidade dos Efluentes.

Parâmetros	Valores máximos			
	Federal Resolução CONAMA 430/11	Minas Gerais Deliberação COPAM 01/08	Rio de Janeiro Norma NT-202 R.10	São Paulo Decreto Lei 8468/76
pH	entre 5 a 9	entre 6 a 9	entre 5 a 9	entre 5 a 9
Temperatura	40°C	40°C	40°C	40°C
Materiais sedimentáveis	1 mL/L (60')	1 mL/L (60')	1 mL/L (60')	1 mL/L (60')
Benzeno	1,2 mg/L	---	---	---
Cianeto livre	0,2 mg/L	0,2 mg/L	---	---
Cianeto total	1,0 mg/L	1,0 mg/L	0,2 mg/L	0,2 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L	0,5 mg/L	0,2 mg/L	0,5 mg/L
Ferro dissolvido	15,0 mg/L	15,0 mg/L	15,0 mg/L	15,0 mg/L
Fluoreto total	10,0 mg/L	10,0 mg/L	10 mg/L	10,0 mg/L
Nitrogênio amoniacal	20,0 mg/L	20,0 mg/L	5 mg/L	---
Óleos minerais	50 mg/L	20 mg/L	20 mg/L	100 mg/L
Selênio total	0,30 mg/L	0,30 mg/L	0,05 mg/L	0,02 mg/L
Sulfeto	1,0 mg/L	1,0 mg/L	1,0 mg/L	---
Tolueno	1,2 mg/L	---	---	---
Xileno	1,6 mg/L	---	---	---
DBO	---	60 mg/L	---	60 mg/L
Remoção de DBO (mínimo)	60%.	75 a 85%	70 a 90 %	80%

(Fonte: Legislação Brasileira, disponível nos sites dos órgãos federal e estaduais)

2.2.2 Remoção Biológica

Os efluentes de coqueria são tratados por via biológica através de processos de remoção de carga orgânica carbonácea e nitrogenada em processos de lodos

ativados, exemplificado na figura 10. Nele, a água residuária é tratada em reatores com alta concentração de sólidos na forma de biomassa.

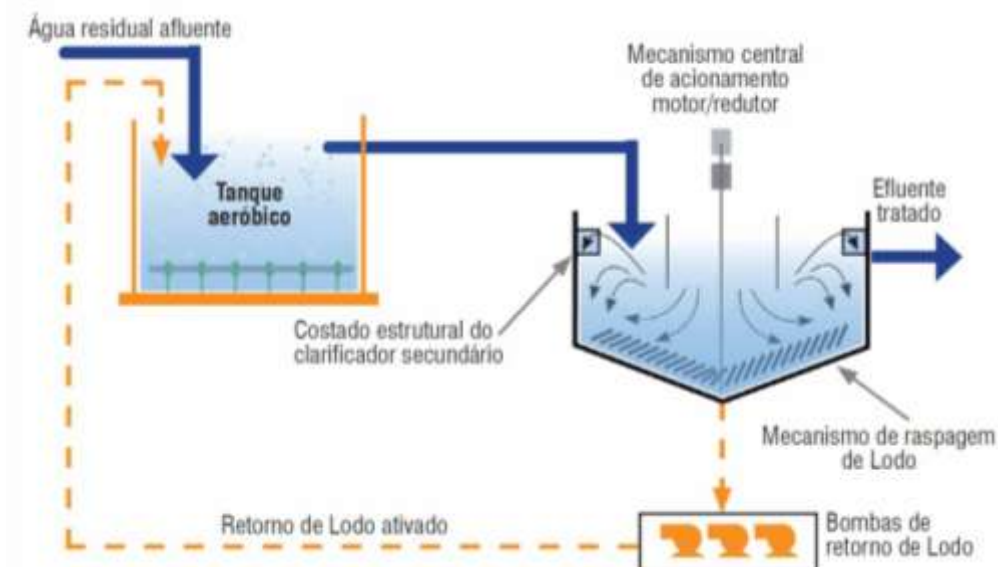


Figura 10 – Lodos Ativos: processo tradicional.

(Fonte: SHELBY et al., 2012)

Os sistemas de tratamento com nitrificação e desnitrificação, mais comuns nas siderúrgicas nos dias de hoje, conforme destaca Ozerskii, Kovalev e Volokh (2011), tem o seu fluxo tradicional na figura 11.

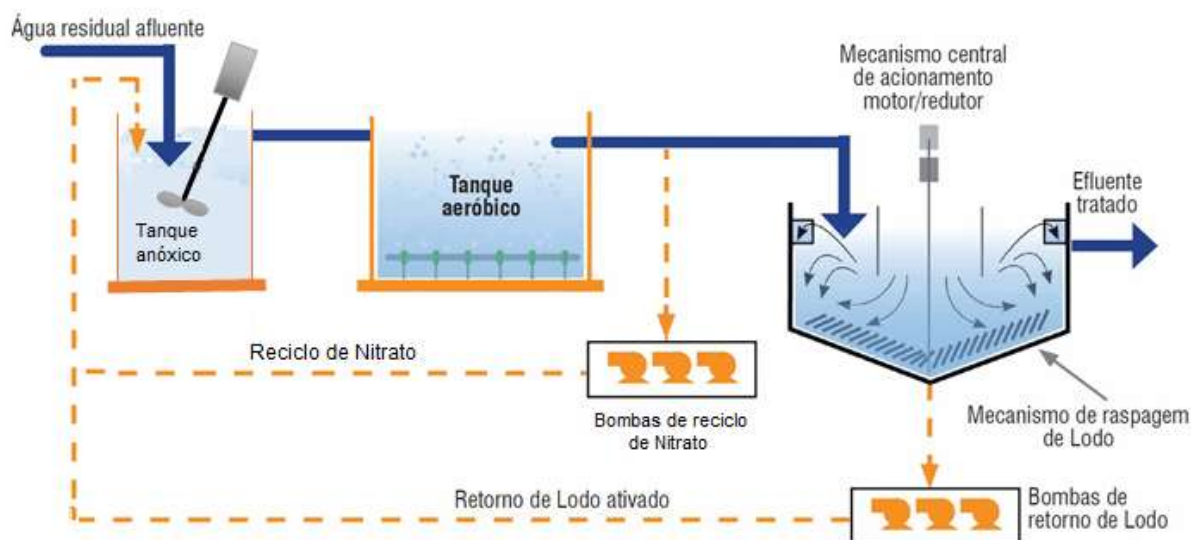


Figura 11 – Lodos Ativos com Nitrificação e Desnitrificação.

(Fonte: SHELBY et al., 2012)

A biomassa é composta de bactérias, fungos, protozoários, rotíferos e alguns metazoários. A agitação constante no tanque de aeração e a recirculação do lodo prejudicam o crescimento de organismos superiores.

As espécies microbianas dominantes no sistema dependerão das condições ambientais, do projeto do processo, do modo de operação da planta e das características do afluente. O sucesso do processo de lodos ativados depende do estabelecimento de uma comunidade mista de microrganismos que consumirão e removerão a matéria orgânica, se agregarão e sedimentarão de forma a produzir um lodo concentrado para reciclo.

Um dos modelos mais empregados para descrever o crescimento microbiano é o que foi proposto, em meados do século XX, por Monod (VON SPERLING, 1996). Este modelo emprega o conceito de taxa ou velocidade específica de crescimento (μ) e é representado pela equação 2.3.

$$\mu = \mu_m \cdot S / (K_s + S) \quad (2.3)$$

Onde: μ = velocidade específica de crescimento microbiano [T^{-1}]

μ_m = velocidade específica máxima de crescimento microbiano [T^{-1}]

K_s = constante de saturação [ML^{-3}]

S = concentração de substrato biodegradável no meio [ML^{-3}]

A velocidade de crescimento microbiano (r_x) relaciona-se com μ por meio da expressão descrita na equação 2.4,

$$r_x = \mu \cdot X \quad (2.4)$$

Onde: r_x = taxa de crescimento microbiano [$M.L^{-3}.T^{-1}$]

X = concentração microbiana no meio [$M.L^{-3}$]

Adequando esta equação à condição proposta do processo de lodos ativados contínuos e se utilizando do termo b , denominado como taxa de declínio celular ou taxa de respiração endógena, a expressão final fica modificada para a equação 2.5.

$$r_x = [\mu_m \cdot X \cdot S / (K_s + S)] - b \cdot X \quad (2.5)$$

Conforme destaca Sant'Anna (2010), em condição de abundância de substrato, os micro-organismos crescem com taxa específica máxima (μ_m). Quando o

substrato deixa de estar em abundância, a velocidade (μ) diminui até atingir o valor nulo. Nesta ocasião, a concentração de substrato no meio se anula.

Os modelos de consumo de substrato pressupõem, em geral, proporcionalidade entre o crescimento celular e a utilização do substrato. O coeficiente de proporcionalidade Y ou $Y_{x/s}$ é definido na equação 2.6

$$Y = r_x / (-r_s) \quad (2.6)$$

Fazendo uso do fator Y , pode-se chegar à expressão 2.7, referente ao consumo de substrato em meio biológico:

$$r_s = - [\mu_m \cdot X \cdot S / (K_s + S)] / Y \quad (2.7)$$

Para as demais considerações referentes ao balanço material, às exigências de oxigênio e às condições de nitrificação, Sant'Anna escolheu um modelo esquemático de lodos ativados por meio de balanço material conforme demonstrado na figura 12 para representar o processo por lodos ativados em operação contínua com reciclo da biomassa, típico nos processos instalados em usinas siderúrgicas.

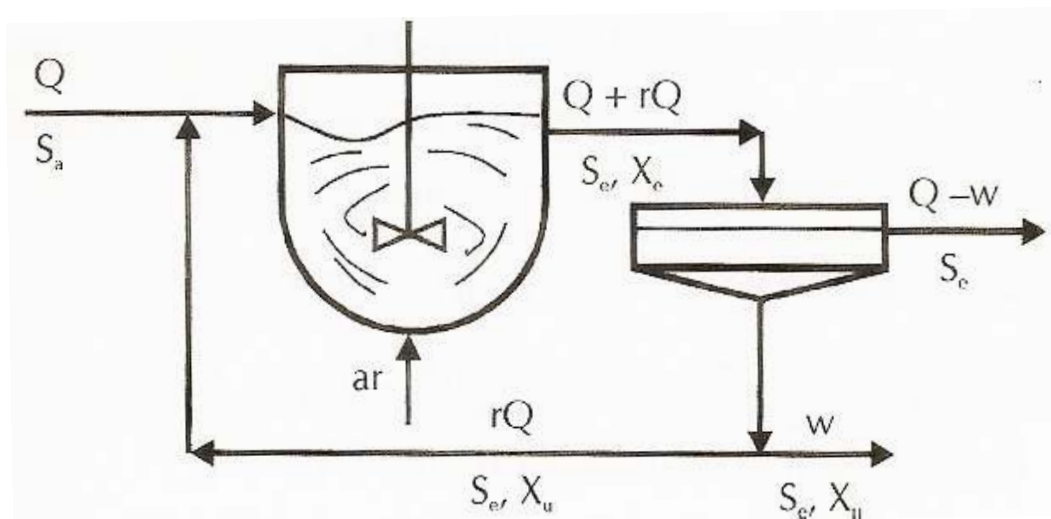


Figura 12 – Fluxo Esquemático de Lodos Ativados - Balanço Material.

(Fonte: SANT'ANNA, 2010)

Onde:

Q = vazão de entrada do reator biológico

S_a = concentração de substrato no fluxo de entrada

rQ = vazão de retorno de lodo ao reator biológico

w = vazão de descarte de lodo

S_e = concentração de substrato no fluxo de saída

X_e = concentração de biomassa no fluxo de saída do reator biológico

X_u = concentração de biomassa no fluxo de retorno de lodo

Para esse caso, representado na figura 13, pode-se escrever o balanço material para o substrato ou matéria orgânica biodegradável e para a biomassa, cujos teores são representados pelas letras S e X, respectivamente. As equações para o substrato e para a biomassa estão nas equações 2.8 e 2.9, na sequência.

$$Q.A_s + r.Q.S_e - (Q + r.Q).S_e + r_s.V = 0 \quad (2.8)$$

$$r.Q.X_u - (Q + r.Q).X_e + r_x.V \quad (2.9)$$

Empregando-se o artifício da relação $\tau = V/Q$ e relacionando com as equações 2.5 e 2.7, obtêm-se as equações 2.10 e 2.11.

$$S_a - S_e = (\mu_m.X_e.S_e.\tau) / Y.(K_s + S_e) \quad (2.10)$$

$$r.(X_u / X_e) + \tau.[(\mu_m.S_e / (K_s + S_e)) - b] = (1 + r) \quad (2.11)$$

A produção de lodo no sistema é representada pelas equações 2.12 e 2.13.

$$P_L = r_x.V \quad (2.12)$$

$$P_L = w.X_u \quad (2.13)$$

O oxigênio é utilizado para a oxidação bioquímica dos substratos assimilados na biossíntese e para a oxidação bioquímica das reservas celulares (respiração endógena). Por esta razão, ele deve ser transferido de uma fase gasosa, em geral, o ar, para a fase líquida. Para que essa transferência ocorra de modo intenso e rápido, empregam-se dispositivos denominados aeradores, mecânicos ou difusores.

No caso dos sistemas de tratamento de efluentes, o oxigênio deve ser transferido para suprir as necessidades de consumo dos micro-organismos. Em regime permanente, a taxa de consumo de oxigênio está escrita na equação 2.14.

$$r_{O_2} = K_L.a.(C^* - C) \quad (2.14)$$

Onde:

r_{O_2} = taxa de consumo de oxigênio pelos micro-organismos $[M.L^{-3}.T^{-1}]$

V = volume de líquidos $[L^3]$

K_La = coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio [T^{-1}]

C^* = concentração de saturação do oxigênio no líquido [$M.L^{-3}$]

C = concentração de oxigênio dissolvido no oxigênio líquido [$M.L^{-3}$]

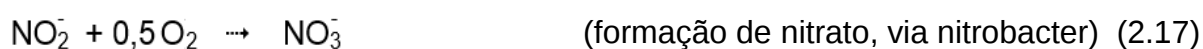
A taxa de transferência por unidade de volume (N_{O_2}) pode ser expressa na equação 2.15.

$$N_{O_2} = K_La.(C^* - C) \quad (2.15)$$

Essa taxa é afetada por vários fatores que podem incidir tanto em K_La como em C^* . O fator K_La é influenciado pela presença de substâncias tensoativas no efluente, pela temperatura, pela salinidade, pela presença de sólidos em suspensão, entre outros. O fator C^* é afetado pelos seguintes fatores: temperatura, pressão, composição do gás (ar) e composição do efluente, em especial, a salinidade.

No caso dos efluentes de coqueria em que há abundância de nitrogênio orgânico, a remoção da amônia obtida na fase biológica é essencial para evitar o lançamento em quantidades apreciáveis e tóxicas de compostos nitrogenados. Por esta razão, destaca Ferreira (2000), que “a nitrificação biológica, sendo a oxidação do nitrogênio amoniacal levada a cabo por bactérias com metabolismo específico e próprio, deve ser levado em conta para se estabelecer os limites de trabalho de cada sistema de tratamento”.

A nitrificação é efetuada em duas etapas. Na primeira etapa, a amônia é convertida em nitrito e, na segunda etapa, o nitrito é convertido em nitrato, utilizando-se de quantidade significativa de oxigênio para efetuar a reação. Este processo está indicado nas equações 2.16 e 2.17



As expressões cinéticas usualmente aceitas para nitrificação da biomassa, conforme destaca Ruiz et al. (2003), indicam que a concentração de substrato, a temperatura, o pH e o oxigênio dissolvido (OD) afetam o processo em diferentes intensidades, de acordo com as relações que estes parâmetros possuem com o fenômeno. O pH, por sua vez, também afeta a concentração do substrato em cada etapa, por conta das alterações no equilíbrio ácido-base. Excluindo-se a

concentração de substrato que, em última análise, depende da qualidade inicial do licor amoniacal e das condições de destilação, as demais variáveis são típicas do processo biológico e, per si, possuem significado relevante no contexto global da remoção do nitrogênio.

No caso específico das relações térmicas no reator biológico, Ferreira (2000) destaca que “o processo de nitrificação ocorre numa larga faixa de temperatura, de 4° a 45° C, com um valor ótimo, pouco abaixo de 30°C”. A taxa de nitrificação decresce acima de 35°C. Para projeto, a velocidade de crescimento da biomassa nitrificante (nitrosomonas), etapa inicial e mais crítica do processo, em uma faixa de temperatura de 5° a 30°C, está descrita na equação 2.18.

$$\mu_N = 0,47 \cdot e^{0,098 \cdot (t - 15)} \quad (2.18)$$

Conforme destaca Wu et al. (2007), a concentração de oxigênio dissolvido tem efeito significativo nas taxas de crescimento dos micro-organismos, em tratamentos biológicos aplicados à nitrificação, sendo recomendável a utilização de um teor de OD acima de 2 mg/L. A figura 13 mostra o ensaio experimental realizado, demonstrando uma maior eficiência de nitrificação em um teor de OD em efluentes com alta carga de nitrogênio amoniacal (acima de 100 mg/L).

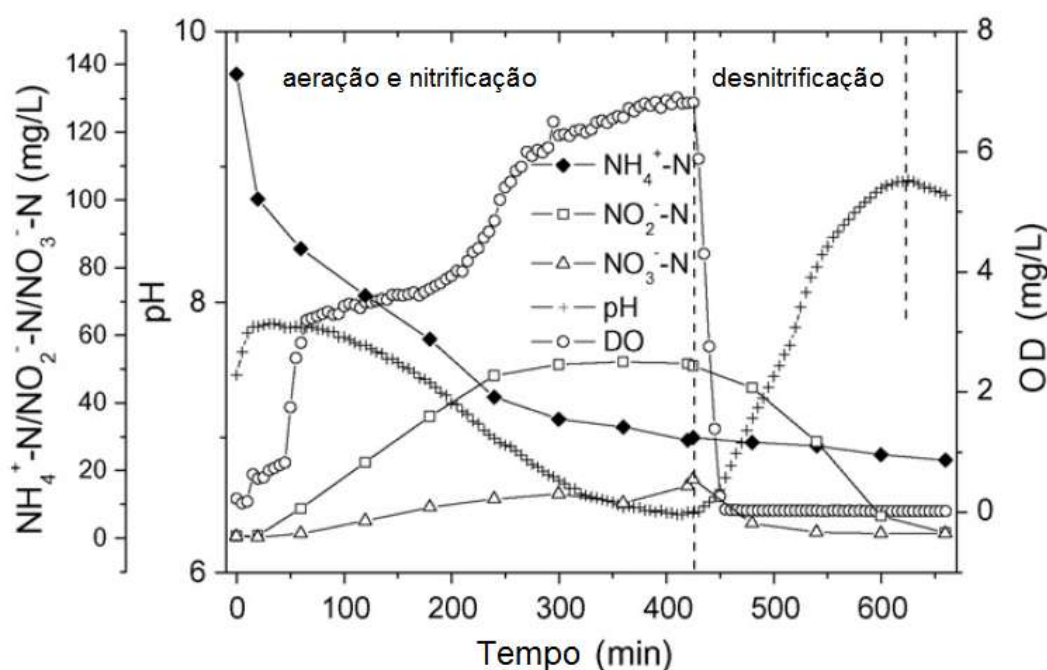


Figura 13 – Variáveis de Processo durante Nitrificação e Desnitrificação.

(Fonte: WU et al. (2007))

As condições de pH nos reatores biológicos têm efeito significativo na taxa de nitrificação, conforme demonstra Wu. O diagrama indica que, quando o pH move-se para o lado ácido, ocorre um declínio da taxa de oxidação da amônia. Esta evidência é confirmada por Ferreira (2000), uma vez que os seus ensaios levam à recomendação de operar em meio alcalino, preferencialmente entre 7,5 e 8,0, para obter altas taxas de nitrificação.

2.2.3 Remoção Físico - Química

Os processos físico-químicos para tratamento de efluentes são empregados com a finalidade de remover partículas coloidais, sólidos em suspensão e contaminantes orgânicos ou inorgânicos. Os principais processos físico-químicos de tratamento de água e efluentes são: coagulação, floculação, decantação/flotação e filtração. Os principais contaminantes de coqueria que podem ser removidos quimicamente são os compostos de cianeto e fluoreto.

Analisando-se inicialmente o caso do cianeto, é bastante conhecida a importância da remoção destes compostos para preservação da saúde das populações servidas pelas águas em que efluentes são lançados. Os compostos de cianeto são tóxicos para todo tipo de vida animal, visto que bloqueiam o transporte de oxigênio no metabolismo. Dentre as formas de cianeto encontradas nos processos industriais, destaca-se:

- a) Cianetos livres: são muito tóxicos pela maior capacidade de hidrólise e liberação de cianeto de hidrogênio para a atmosfera.
- b) Cianetos dissociáveis em ácidos fracos: são aqueles que podem ser determinados como cianeto livre após a decomposição em meio ácido e destilação. Apresentam graus variados de estabilidade e tendência à quebra liberando HCN.
- c) Complexos fortes: são os menos tóxicos, pelo fato de serem de dissolução lenta. Os primeiros processos de tratamento exploraram esta propriedade para remover cianetos por complexação.

Conforme Dzombak (2005), os principais processos de remoção química de cianetos estão descritos na tabela 6.

Tabela 6 – Principais Processos de Remoção Química de Cianetos.

Processo	Reação
Complexação com sal de ferro	$3\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\downarrow$
Oxidação com dióxido de enxofre ou sulfato ferroso e ar na presença de sais de cobre	$\text{CN}^- + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$
Cloração alcalina na presença de hipocloritos	$\text{CNCl} + \text{ClCNCl} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
Remoção com peróxido de hidrogênio	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$

(Fonte: DZOMBAK, 2005)

Já o caso dos fluoretos, estes são facilmente encontrados no carvão, sendo responsável por impactos bastante significativos nos países que se utilizam deste material como combustível. A exposição a fluoretos livres excessivas pode ser fatal para os seres humanos e todas as formas de vida, visto a sua reatividade com cálcio e os efeitos deletérios para as estruturas ósseas dos animais vertebrados.

Segundo Meenakshi e Maheshwari (2006), os fluoretos podem ser removidos de águas residuárias industriais, utilizando diversos métodos, dentre os quais se destaca: redução via alumina ativada, osmose reversa ou outras tecnologias de membranas compatíveis, troca iônica e precipitação com cálcio, sendo este último o processo mais difundido.

Os métodos utilizados para a remoção do fluoreto foram os através da adição de diversos reagentes, conforme roteiro proposto em artigo publicado por Mohapatra et al (2009). De acordo com os resultados obtidos ficaram constatados uma eficiência idêntica para os casos supramencionados. Os compostos a base de alumínio são os mais indicados para a remoção dos fluoretos existentes em efluentes, sendo o sulfato de alumínio, o mais aplicável. No entanto, para concentrações mais baixas (até 4 mg/L) os compostos a base de magnésio são também indicados.

O sulfato de alumínio e o sal de cálcio são aplicados em combinação, formando componentes insolúveis, ou seja, existe uma formação de flocos que são removidos por decantação e filtração. Para aplicabilidade do modelo deve-se ter atenção com alguns fatores que podem interferir na remoção do composto, tais quais: diferentes concentrações de fluoreto na água; velocidade da adição de reagentes e agitação da

solução; o tempo de contato do reagente com a solução varia; o pH não será sempre o mesmo; e nem todos os efluentes necessitam ser filtrados.

2.2.3.1 Coagulação e Floculação

A coagulação é a aglomeração das impurezas que se encontram em fina suspensão (estado coloidal) ou mesmo dissolvidas, podendo ser removidas por decantação ou filtração. O fenômeno de aglomeração deve-se à desestabilização das cargas superficiais das partículas em suspensão provocada pela adição de produtos químicos (eletrólitos), os quais através de mecanismos de ligação e adsorção na superfície da partícula coloidal, neutralizam as forças elétricas superficiais e anulam as forças repulsivas. A coagulação se inicia na câmara de mistura rápida, cuja finalidade é criar condições para que, em poucos segundos, o coagulante seja uniformemente distribuído por toda a massa de efluente. (DEZOTTI, 2008). A figura 14 mostra um esquemático do processo de coagulação e floculação.

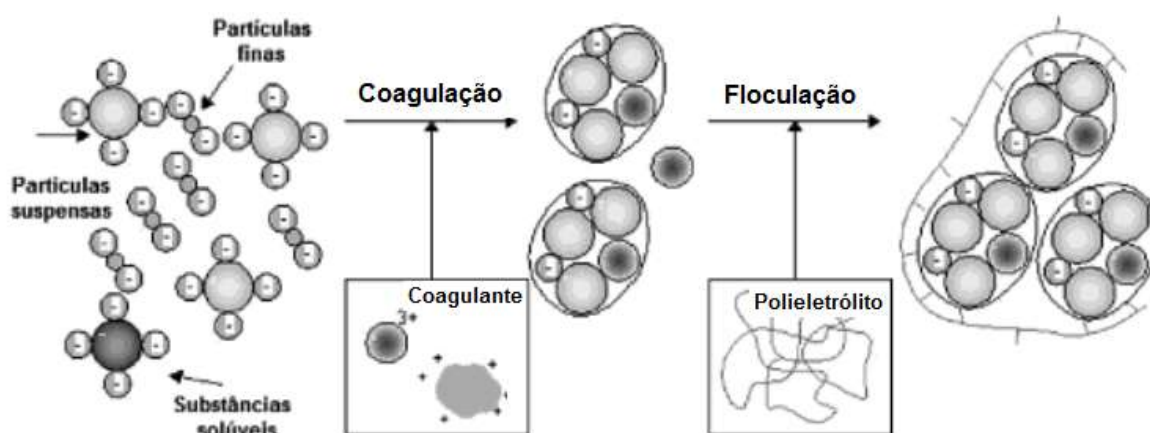


Figura 14 – Esquemático da Coagulação e Floculação

(Fonte: DEZOTTI. 2008)

Segundo Di Bernardo (1993), o dimensionamento das câmaras de mistura rápida foi por muito tempo realizado exclusivamente em função do tempo de detenção e das condições químicas do processo (pH, temperatura e sólidos dissolvidos, dentre outros fatores). Posteriormente, passou-se a levar em consideração também o gradiente de velocidade (G). Este gradiente de velocidade é a diferença de velocidade entre duas partículas no seio do líquido e está expresso

na equação 2.19, onde P é a potência introduzida por unidade de volume e μ é a viscosidade do líquido.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu}} \quad (2.19)$$

Substituindo o parâmetro P por expressão que corresponda ao seu valor, tem-se a equação 2.20, que demonstra que uma alteração do Gradiente G pode ser também causada pela variação na rotação das pás (N) ou no torque do motor (Γ), bem como o volume do reator (V).

$$G = \sqrt{\frac{2\pi \cdot N \cdot \Gamma}{60 \cdot V \cdot \mu}} \quad (2.20)$$

Daí em diante há a necessidade de agitação relativamente lenta, para que ocorram choques entre os contaminantes, que vêm por aglomerar, formando partículas maiores, denominadas flocos, que podem ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração rápida. Esta etapa é denominada floculação (DI BERNARDO, 1993).

Ainda segundo Di Bernardo et al. (2002), a agregação e a ruptura (desagregação), durante a floculação, resultam na formação de um tamanho de floco estável definido na expressão 2.21, onde se destaca novamente a velocidade do meio G_{med} na formação do tamanho do floco estável (d_{fes}).

$$d_{fes} = K_{fes} \cdot (G_{med})^{k_{fes}} \quad (2.21)$$

Sendo: K_{fes} = coeficiente relacionado com a resistência do floco estável [L.T]

k_{fes} = coeficiente adimensional

Os coagulantes utilizados nos processos de remoção de cianetos são os sais de ferro na formação de complexos. Apesar de serem os mais comuns neste tipo de tratamento, os sais férricos são preteridos pelos sais ferrosos, como é o caso do sulfato ferroso, convertido parcialmente no íon Fe^{3+} durante a reação. (BOTZ, 2001)

No que se refere aos fluoretos, os mesmos podem ser removidos pela utilização de compostos de cálcio (sais ou óxidos). A associação com sais de alumínio é favorecida pela capacidade dos fluoretos serem adsorvidos por este metal. (SHELBY, 2002)

2.2.3.2 Oxidação Química

A oxidação química modifica a estrutura dos poluentes presentes em efluentes líquidos para material similar, mas menos tóxico, através de agentes oxidantes. Durante a oxidação química, um ou mais elétrons são transferidos do oxidante para o poluente a ser tratado, causando a sua destruição.

Os métodos mais comuns de oxidação química são os que se utilizam dos seguintes reagentes: hipoclorito de sódio (cloração alcalina), ozônio, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio. Outra forma de tratamento é via aplicação de luz ultravioleta. Ajustes nas instalações ou nos parâmetros operacionais podem levar a processos adicionais de tratamento (injeção de ar, injeção de vapor ou adsorção em carvão ativado). (EPA, 1998)

2.3 Potencial de Reuso do Efluente de Coqueria

As três alternativas para reuso interno nas siderúrgicas, comuns à maior parte das empresas em todo o mundo, constituem-se no uso do efluente de Coqueria como “make up” para repor perdas de água nos sistemas de torres de resfriamento em todo o processo siderúrgico, na extinção de coque ou na granulação de escória nos altos fornos.

A análise destas alternativas deve considerar os aspectos de quantidade – ou seja, o “make up” previsto para cada opção – e de qualidade. As restrições neste último aspecto são significativas em muitos casos.

2.3.1 Reuso em Torres de Resfriamento

Conforme destaca Cortinovis e Song (2006), “em muitos processos, há necessidade de remover carga térmica de um dado sistema e, para este objetivo, é utilizada água como fluido de resfriamento, na maioria dos casos”. Devido à crescente escassez do fluido e às preocupações ambientais, além de razões econômicas, a água quente que sai de dado sistema deve ser reaproveitada em um equipamento que a resfria, normalmente chamada por ‘torre de resfriamento evaporativo’, e retorna ao circuito dos resfriadores de processo.”

Além disso, devido a estas perdas de água, ocorre um aumento progressivo da concentração de sais na bacia da torre, exigindo-se uma purga periódica que, devido às suas características, podem exigir um tratamento adicional. Por outro lado, o gradiente de temperatura esperado em uma torre depende diretamente da temperatura da água a ser resfriada e do “approach” da torre, ou seja da temperatura da água resfriada e a temperatura do bulbo úmido. Um approach de até 6°C é considerado normal.

Considerando-se que o volume de água circulante deve ser mantido constante, são considerados, em um balanço de massa, os seguintes fluxos de água e vapor, os seguintes parâmetros: quantidade de água a ser repostada para manutenção dos níveis do sistema ou “make up” (R), quantidade de água descartada da bacia, purga ou “blowdown” (P), perdas mecânicas por arraste de respingos (M) e perdas por evaporação (E).

O balanço global do sistema, que considera todas as entradas e saídas em uma torre de resfriamento, é descrito conforme a equação 2.22.

$$R = M + P + E \quad (2.22)$$

Para fechar o balanceamento das equações de massa, são necessários os teores de contaminantes, no que é considerado principalmente o teor de sólidos, para o desenvolvimento dos balanços parciais. Sendo assim, têm-se os seguintes parâmetros de concentração:

c_R = concentração de contaminante na reposição ou “make-up”

c_M = concentração de contaminante nas perdas mecânicas (respingos)

c_P = concentração de contaminante na purga do sistema

c_E = concentração de contaminante por evaporação

O balanço parcial está apresentado nas equações 2.22 e 2.23:

$$R \, c_R = M \, c_M + P \, c_P + E \, c_E \quad (2.23)$$

Considerando que as perdas por evaporação não contêm sais ($c_E = 0$), que as concentrações nas perdas mecânicas e na purga são numericamente iguais ($c_M = c_P$) e que a relação entre a concentração de purga e a concentração de reposição

como ciclo de concentração ($C = c_P / c_R$), são obtidas as equações 2.24 e 2.25, indicadas na sequência.

$$P = \left[\frac{E}{(C-1)} \right] - M \quad (2.24)$$

$$R = \left[\frac{E.C}{(C-1)} \right] \quad (2.25)$$

Através de uma análise matemática em torres de resfriamento, Mancuso (2001) determinou que a quantidade evaporada (E) é descrita pela equação 2.26, onde Δt é o diferencial de temperatura na água recirculada, expressa em °C, e Q_r é a vazão de recirculação de água.

$$E = 0,00185 \cdot \Delta t \cdot Q_r \quad (2.26)$$

Em geral, ao fechar os balanços totais de perdas, a reposição de água em de uma torre de resfriamento é estimada entre 2 a 3% da vazão total de recirculação.

Uma vez consideradas as necessidades mássicas de reposição, convém analisar as restrições de qualidade. Conforme destaca Rhebun e Engel (1988), são três os principais problemas comuns em torres de resfriamento: as crostas de corrosão, os depósitos por saturação de sais inorgânicos e os biossedimentos por ação de micro-organismos. Dentre os principais contaminantes associados à corrosão, destacam-se os sólidos totais dissolvidos e alguns íons específicos, tais como o amônio e os cianetos. Os depósitos químicos ocorrem especialmente pela presença de sais de cálcio, na presença de fosfatos, carbonatos e sulfatos. Por sua vez, os biodepósitos ocorrem pelo crescimento de micro-organismos na presença de nutrientes, nitrogênio e fósforo.

Este acúmulo de resíduos ocorre principalmente, devido ao fato de que a água de circulação, em condições normais de equilíbrio de perdas, conforme acima descrito, vai progressivamente concentrando impurezas. Este acúmulo de sais e sedimentos é controlado pelas purgas e pela reposição periódica de água no sistema. Para indicar o grau de impurezas da água de circulação, em relação ao grau de impurezas na água de reposição, usa-se o termo “Ciclos de Concentração”. Assim, um Ciclo de Concentração de 2,0 indica que a água em circulação tem o dobro de concentração de impurezas da água de reposição.

Uma referência de qualidade da água de “make up” se encontra descrito, com detalhe, na tabela 7 com dados do relatório “Guidelines for Water Reuse” elaborado pelo EPA.

Tabela 7 – Critérios de Qualidade para Água de Reposição em Torres de Resfriamento.

Parâmetro	Unidade	Limite Recomendado
Alcalinidade	mg/L	350
Alumínio	mg/L	0,1
Bicarbonato	mg/L	24
Cálcio	mg/L	50
Cloretos	mg/L	500
DBO	mg/L	25
DQO	mg/L	75
Dureza	mg/L	650
Ferro	mg/L	0,5
Fosfatos	mg/L	4
Magnésio	mg/L	0,5
Manganês	mg/L	0,5
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	1
Orgânicos	mg/L	1
pH	---	6 – 9
Sílica	mg/L	50
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	500
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	100
Sulfato	mg/L	200
Turbidez	mg/L	50

(Fonte: EPA, 1994)

2.3.2 Reuso na Extinção de Coque

A Extinção é um processo efetuado para apagar o material incandescente gerado nos fornos das Baterias de Coque, reduzindo a sua temperatura a valor inferior a 180°C. A extinção pode ser realizada através de dois métodos, a seco ou a

úmido. Nos processos a seco, utiliza-se um fluxo gasoso de nitrogênio para remover o calor do coque.

Para o objetivo proposto de reuso de efluentes, o processo abordado é exclusivamente o da extinção a úmido. Por este método, conforme destaca Sundholm (1999), a carga de coque incandescente é enviada para uma Torre de Extinção através de locomotiva. Depois de realizado o apagamento, a locomotiva leva o coque a uma área de descarga, para que o mesmo seja manuseado e, posteriormente consumido nos altos fornos.

O sistema de apagamento consiste de um sistema estacionário dotado de chuveiros que são acionados automaticamente, efetuando o resfriamento em um tempo pré-estabelecido. Parte da água se transforma em vapor e outra parte, retorna para os tanques de apagamento para uma nova carga, conforme mostra simplificada o esquema da figura 16.

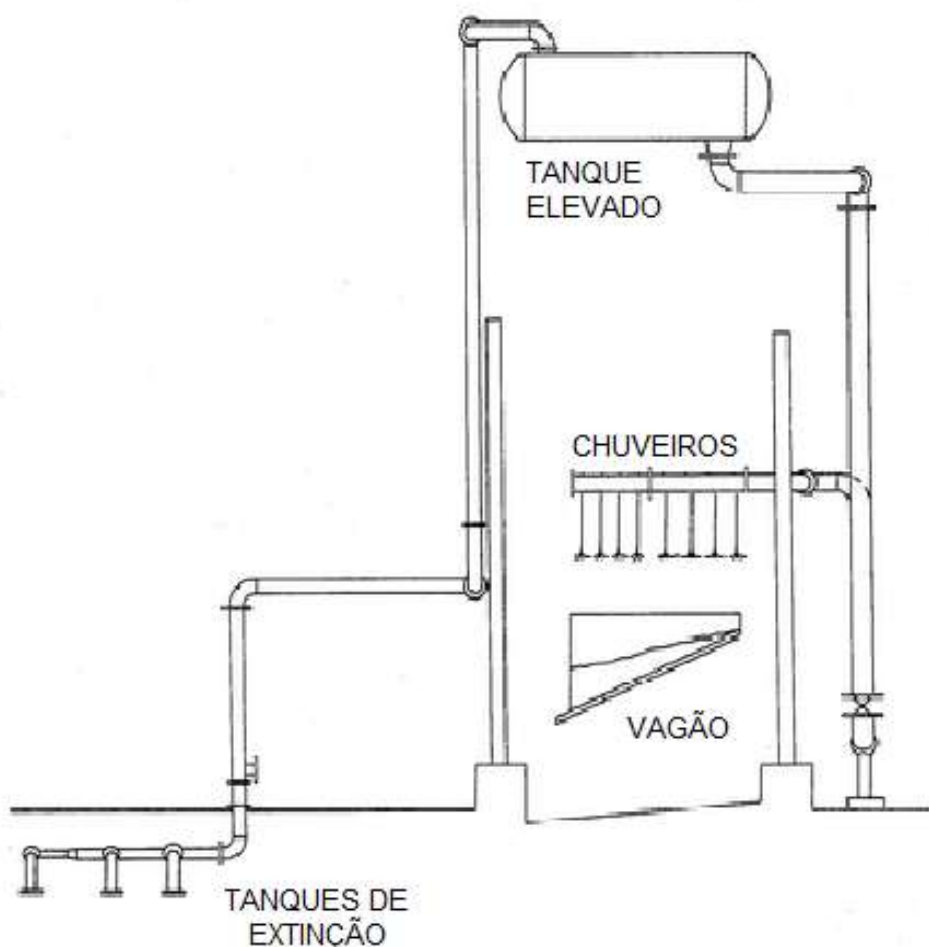


Figura 16 – Diagrama Esquemático da Extinção de Coque.

(Fonte: MOSEBACH, 1985)

As figuras 17 e 18 mostram, respectivamente, o carro de apagamento e a torre de extinção, esquematizados no quadro anterior.



Figura 17 – Carro de Apagamento.



Figura 18 – Torre de Extinção

Da mesma forma como as torres de resfriamento, há uma perda compulsória de água a cada apagamento, necessitando de reposição constante. A reposição de água no sistema, conforme Polenske e McMichael (2002), varia entre 600 a 1000 litros por tonelada de coque produzido.

O principal item de qualidade observado no coque decorrente do processo de apagamento é a umidade. Entretanto, sais presentes na água podem afetar a qualidade do material produzido. Conforme Tamko et al. (2010), o tratamento do coque com soluções salinas, dentre estas o cloreto de sódio, podem gerar uma piora nos indicadores de qualidade, reduzindo a resistência do coque após reação (CSR e CRI). Estas propriedades são muito importantes, constituindo-se em diretrizes para definição do uso do coque e de suas características de qualidade - tamanho, aparência, composição química, resistência mecânica, estabilidade química e desempenho térmico (DIEZ, ALVAREZ e BARRIOCANAL, 2002).

Entretanto, a presença de cloretos nas matérias primas dos altos fornos, minério ou coque, causam problemas operacionais nos altos fornos, conforme destaca Burgo (1999). Na zona de alta temperatura do forno, estes compostos são volatilizados e à medida que sobem para o topo do equipamento, passam a

condensar em torno das placas de refrigeração e causar corrosão. Além disso, os cloretos também podem condensar no sistema de tratamento de gás, podendo reagir e formar ácido clorídrico e promover ataque na estrutura dos lavadores.

2.3.3 Reuso nos Sistemas de Granulação de Escória

Conforme citado por Mills (2011), as escórias são subprodutos da fundição de minérios para purificar metais, protegendo-os. Usualmente, uma camada líquida de escória cobre o metal fundido efetua as funções de: (a) evitar a exposição ao ar e prevenir oxidação; (b) remover elementos indesejáveis dos metais (enxofre e fósforo, por exemplo); (c) auxiliar na remoção de inclusões não metálicas; (d) reduzir as perdas de calor na superfície do metal; e (e) na produção de aço, auxilia a lubrificação do escoamento do metal e controla a retirada de calor. As escórias são muito importantes para a produção de metais limpos.

Um alto forno é uma estrutura metálica, alinhada em relação ao solo, cujos internos são revestidos com material refratário. O forno é carregado a partir do topo com matérias primas, incluindo coque, sinter, minérios, fundentes e vários outros aditivos. A partir do fundo, é suprido com ar aquecido e de carvão pulverizado, gás natural, ou outro combustível que substitua parcialmente o coque. A combustão destes combustíveis no alto-forno é incompleta devido a uma escassez intencional de oxigênio, com o objetivo de promover a redução de óxidos metálicos como o monóxido de carbono. (BUGAYEV et al., 2001).

O produto metálico deste processo de redução é o ferro gusa, no estado líquido, constituído basicamente de ferro e carbono, mistura metálica que se encontra fundida a uma temperatura de cerca de 1500°C na base do forno.

Simultaneamente com a geração do ferro gusa, produz-se também a escória, como subproduto. Este material é formado, principalmente, pela ganga do minério (sílica e alumina) e também pelos fundentes (calcário e dolomita). Pelas suas características físico-químicas, o ferro gusa e a escória são separados facilmente por densidade.

Para melhor entendimento do processo, na figura 19, está apresentado um fluxo genérico do processo de redução do minério de ferro realizado em altos fornos, com as principais matérias primas, produtos, subprodutos e insumos manuseados.

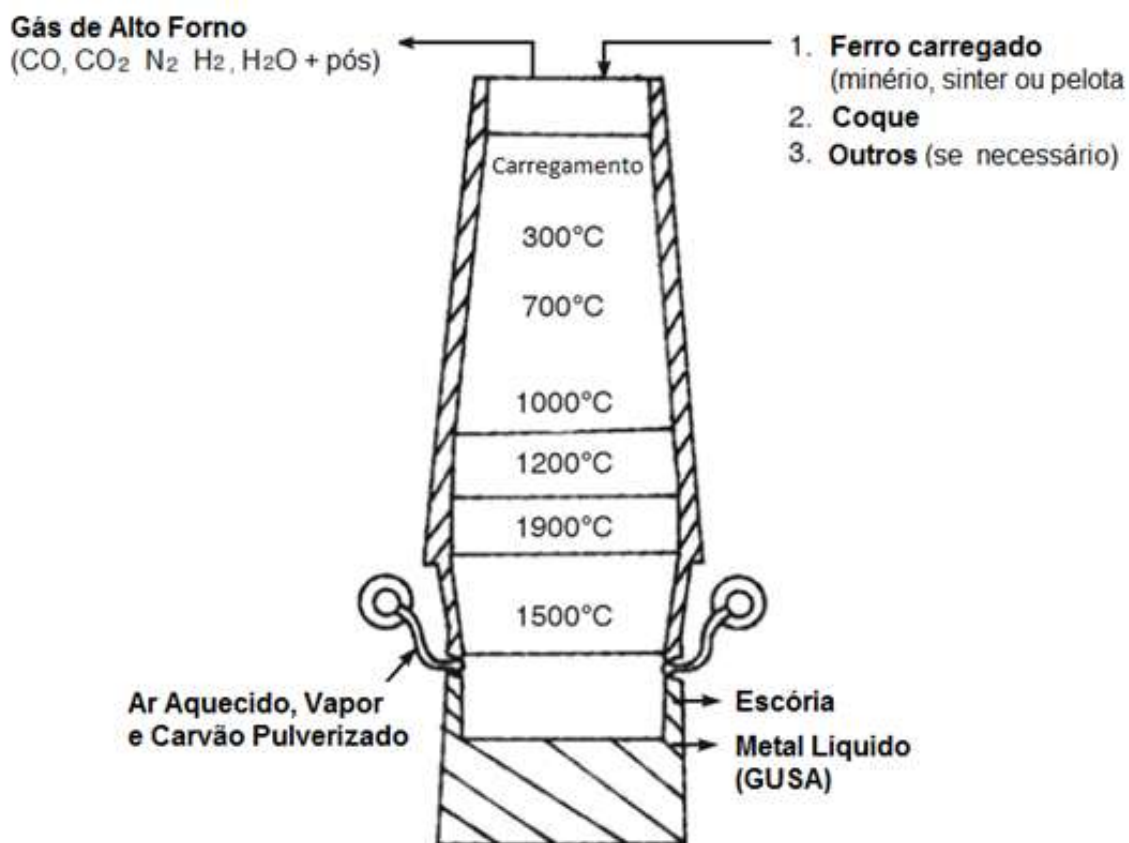
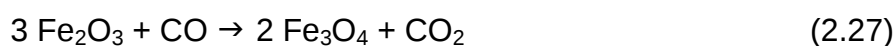


Figura 19 – Balanço Material e Reações no Alto Forno.

(Fonte: GHOSH e CHATTERJEE, 2008)

As principais reações da formação do ferro gusa, da escória e do gás de alto forno estão descritas nas equações 2.27 a 2.38.



A geração de escória varia, dependendo da composição dos materiais brutos e o índice médio de geração no Brasil fica na faixa de 270 kg a 350 kg de escória de alto-forno por tonelada de ferro gusa produzido. Esta elevação é devida à qualidade do minério de ferro utilizado, cuja tendência de consumo indica teores cada vez maiores de sílica em sua composição.

Na cuba ou cadinho, ocorre a retirada do ferro-gusa e da escória de alto-forno, etapa muito importante do processo, pelo chamado “furo de corrida”. Visando não prejudicar a permeabilidade dos gases dentro do equipamento, evita-se reter muito líquido. O vazamento do ferro-gusa pode ser intermitente ou contínuo, de acordo com o material que está sendo descarregado.

Nesse vazamento, a escória sai junto com o ferro gusa e estes dois líquidos são separados em função da diferença de densidades, sendo o ferro mais denso (da ordem de 7 t/m^3) do que a escória (cerca de 3 t/m^3). Uma vez separados, os materiais seguem o seu fluxo por canais e processos distintos.

Na figura 20, está mostrado esquematicamente como é feita a separação da escória e do ferro gusa, logo após a saída de ambos do cadinho do alto forno, ainda no canal principal.

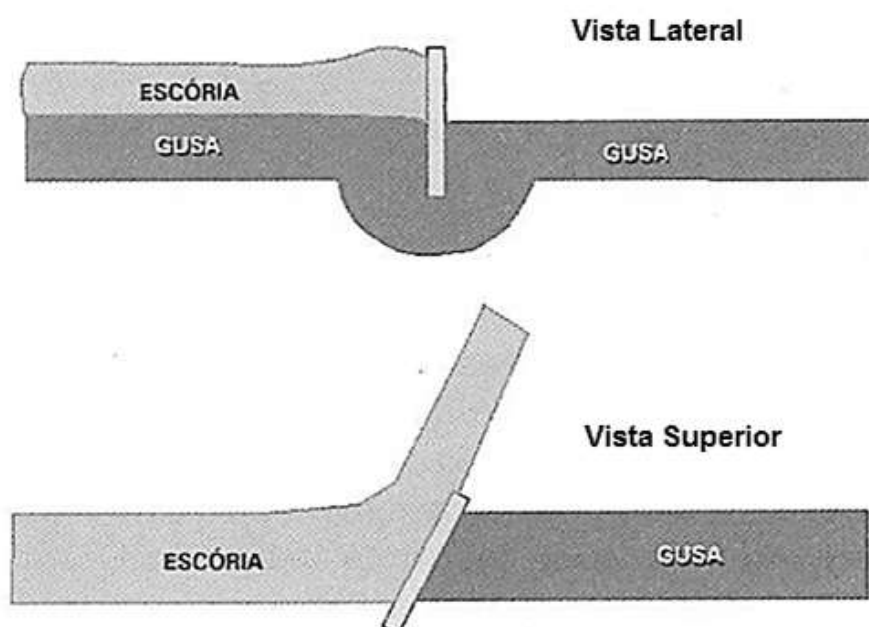


Figura 20 – Separação entre Gusa e Escória.

(Fonte: SOUZA JR., 2007)

A partir deste instante, a escória pode ser produzida por dois métodos diferentes de processamento, conforme destaca Horii et al. (2013).

O processo mais antigo de fabricação da escória e, atualmente, também o menos utilizado é por resfriamento a ar com moderado uso de água em spray. A escória por este processo tem aparência de pedras, cujo uso é similar ao da escória granulada, porém necessitando de processos adicionais, tais como britagem e peneiramento para adequar-se aos usos comuns da escória. Do ponto de vista do custo de processamento e de qualidade, a opção da siderurgia é de produzir escória na forma granulada.

O principal método de fabricação de escória, responsável por praticamente toda a produção brasileira atual, é o resfriamento a úmido. A escória se encontra a cerca de 1500°C e é resfriado rapidamente por um jato de água em alta pressão, ficando na forma granulada, vítrea e com aparência arenosa, ideal para a fabricação do cimento. Por ser o processo mais comum de fabricação da escória em altos fornos, este método será estudado detalhadamente na sequência.

O resfriamento a úmido da escória está mostrado na figura 21.

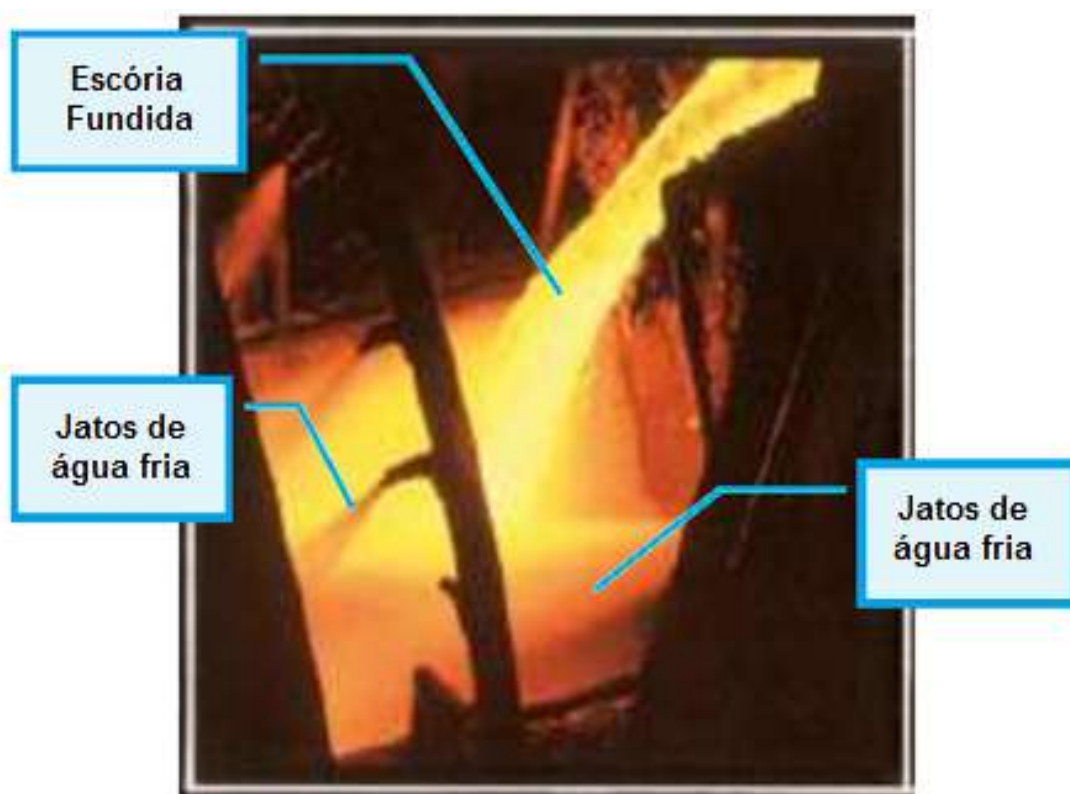


Figura 21 – Granulação de Escória de Alto Forno – Arcelor Mittal Tubarão.

(Fonte: THOMAS, 2010)

Na figura 22, apresenta-se um esquema simplificado dos processos de resfriamento da escória a seco e a úmido.



Figura 22 – Processos de Produção de Escória.

(Fonte: HORII et al., 2013)

Na figura 23, estão apresentadas as escórias nas formas granulada e bruta.



Figura 23 – Formas de Geração da Escória de Alto Forno

Estudos mais recentes levam ao desenvolvimento do processo de granulação a seco, ainda em desenvolvimento especialmente na Austrália e no Japão, visando a recuperação de calor e a redução de impactos ambientais, com expressivo retorno econômico (JAHANSHAH et al., 2014). Neste processo pioneiro, a escória fundida é atomizada sob a ação centrífuga exercida por um disco rotativo, para produzir gotas que são arrefecidas e solidificadas usando somente o ar. A escória é granulada e possui o mesmo destino que a úmida.

As escórias siderúrgicas são normalmente constituídas pela combinação dos óxidos de cálcio magnésio, alumínio (alumina) e silício (sílica), conforme dados mostrados na Tabela 8

Tabela 8 – Composição Típica da Escória de Alto Forno em % massa.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
33 a 45	12 a 18	0,2 a 1,0	0,4 a 2,5	0,3 a 0,6	39 a 43	8 a 13	0,3 a 0,7	0,5 a 1,0

(Fonte: EHRENBURG, 2006)

A composição das escórias pode variar, dependendo dos constituintes e de suas proporções nos minerais, fundentes, coque e outras matérias primas – especialmente o calcário – se calcítico ou dolomítico, da pureza do material a fabricar, bem como da maneira pela qual é conduzido o processo de granulação da escória.

Durante um resfriamento normal, quando a temperatura crítica T_{LIQ} é atingida, a cristalização ocorre. Neste processo, ocorre uma acentuada descontinuidade térmica com uma forte contração. Este fenômeno está indicado no diagrama apresentado na figura 24.

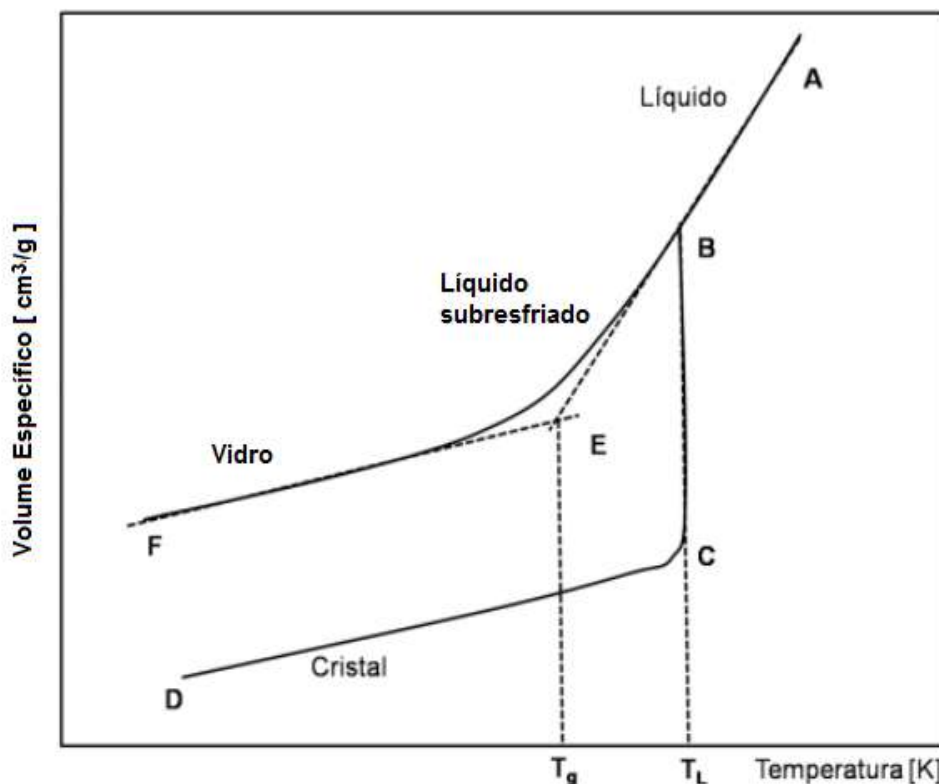


Figura 24 – Variação do Volume Específico do Vidro em função da Temperatura.

(Fonte: GONZALEZ, 2010)

Conforme destaca Gonzalez (2010), uma particularidade dos materiais que não possuem um ponto de fusão definido, como é o caso da escória, é a temperatura na qual a fase cristalina coexiste em equilíbrio com a fase de material fundido. Neste caso, os materiais vítreos ocorrem sem aparecimento de qualquer nova fase no sistema, sem interferir na fase cristalina em equilíbrio estável, que continua com coeficiente de expansão bem menor.

Em alguns casos, se o resfriamento ocorre mais rapidamente do que a cristalização, pode-se reduzir a temperatura até valores abaixo da temperatura de fusão, sem produzir cristais. Obtêm-se, então, um líquido sub-resfriado.

Como a estabilidade desta condição é inferior à alcançada em um processo que opera em uma fase cristalina, por si caracterizando-se como uma condição termodinamicamente metaestável, basta apenas uma pequena perturbação no processo, para que uma repentina cristalização ocorra, formando-se uma massa vítrea, com característica amorfa, essencial para a fabricação do clínquer. As estruturas cristalinas nos dois tipos de formação estão representadas didaticamente na figura 25.

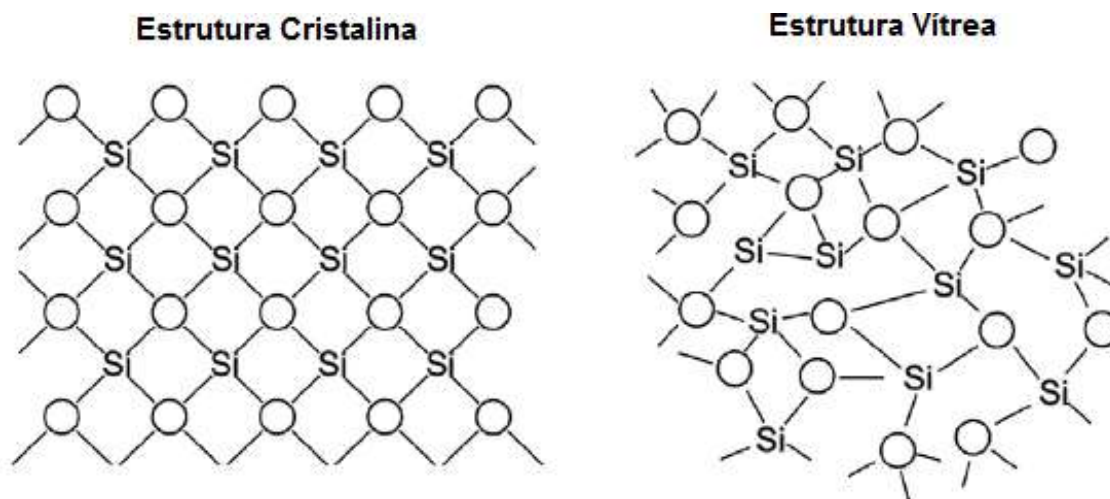


Figura 25 – Representação Esquemática das Estruturas.

(Fonte: COELHO, 2002)

É sabido que o resfriamento brusco na saída do alto forno por jatos d'água propicia um produto granular e com aspecto vítreo, visto que o tempo de solidificação é insuficiente para permitir a nucleação e, deste modo, mantendo as suas características hidráulicas. Por deixar a escória em estrutura vítrea, amorfa e desorganizada, a operação da Granulação com temperaturas mais baixas da água é

a melhor condição para a obtenção de material adequado para a fabricação de cimento. (GLASSER, 1989). A escória fica mais vítrea e com um tamanho médio menor e mais adequado para seu uso, como mostra a figura 26.

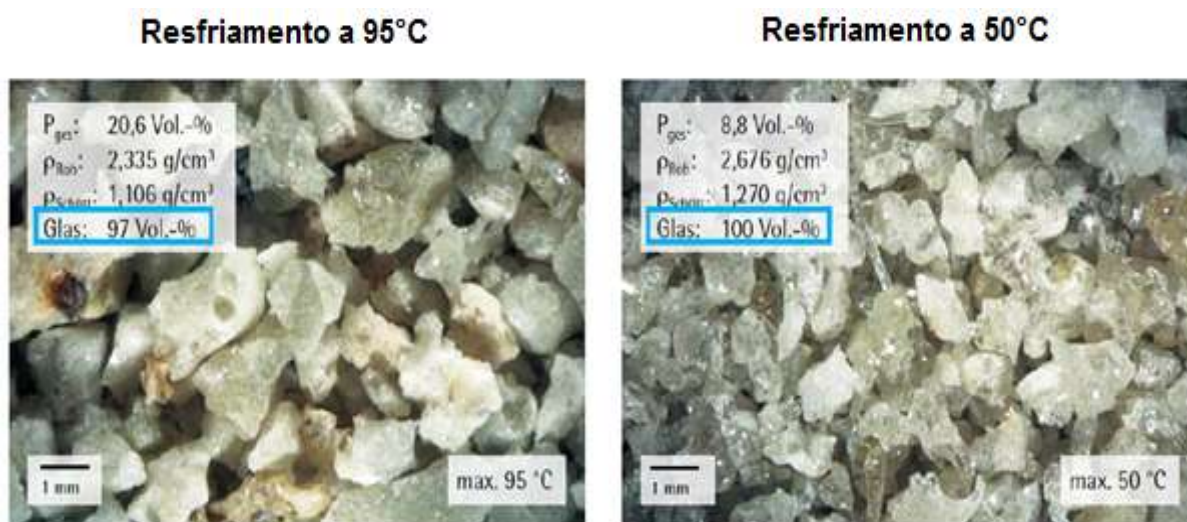


Figura 26 – Efeito da Temperatura na Granulação da Escória

(Fonte: EHRENBURG, 2006)

Conforme destaca Mills (2011), as propriedades da escória se afetam mutuamente, alterando o comportamento térmico e hidrodinâmico do material. Ainda segundo o autor, a viscosidade é a propriedade que melhor explica as variações, indicando ser hierarquicamente mais importante, afetando a condutividade térmica, a densidade, a capacidade calorífica e a entalpia.

Esta importância da viscosidade se explica através da sua interação com outro parâmetro muito importante na formação das escórias que é a basicidade (ALLIBERT e EISENHUTTENLEUTE, 1995). Este fator expressa a porcentagem mássica de óxidos básicos em relação aos óxidos ácidos na escória, segundo a definição de Lewis. As expressões mais comuns da basicidade são forma binária e, em menor escala, na forma quaternária, cujas expressões se encontram, respectivamente, nas equações 2.39 e 2.40.

$$BI_{\text{binária}} = \frac{m_{CaO}}{m_{SiO_2}} \quad (2.39)$$

$$BI_{\text{quaternária}} = \frac{m_{CaO} + 1,4 * m_{MgO}}{m_{SiO_2} + 0,6 * m_{Al_2O_3}} \quad (2.40)$$

Onde: m_{CaO} = massa de cálcio expressa em CaO na escória

m_{SiO_2} = massa de cálcio expressa em SiO_2 na escória

m_{MgO} = massa de cálcio expressa em MgO na escória

$m_{Al_2O_3}$ = massa de cálcio expressa em Al_2O_3 na escória

Como a sílica e a alumina possuem caráter mais polimerizante, conforme destaca Mills (2011), é esperado que as escórias que possuam menor basicidade tenham aspecto mais vítreo e, em consequência disso, mais viscoso. Esta consideração altera as suas propriedades, visto que ao longo do resfriamento, formam-se precipitados durante a formação de diferentes fases.

Devido às considerações descritas por Gonzalez (2010), a principal propriedade termodinâmica da escória e que, praticamente define as demais, é a temperatura de liquefação ou temperatura de liquidus, T_L ou T_{LIQ} . Este valor especifica a temperatura acima da qual um material está totalmente líquido e, também, a temperatura máxima à qual os cristais deste material podem coexistir com a massa fundida em equilíbrio termodinâmico.

Conforme também destaca Mills, no entanto, é difícil calcular valores da temperatura de liquidus e de solidus para variadas composições das escórias, podendo variar em até 100 K. Nesta colocação, diz ser possível estimar T_{LIQ} e T_{SOL} para uma família específica de escórias como, por exemplo, a apresentada para teor de álcalis ($Na_2O + K_2O$) inferior a 1,5%. Estas expressões, adequadas às escórias de alto forno, são mostradas nas equações 2.41 e 2.42, relacionando estas temperaturas com a fração molar dos óxidos formados no processo de granulação. Ambas as equações expressas em Kelvin.

$$T_{LIQ} = 1464 + 11,4 X_{SiO_2} - 11 X_{CaO} + 4,2 X_{Al_2O_3} + 5,7 X_{MgO} - 10,1 X_{Na_2O} - 15,8 X_{K_2O} + 1,9 X_F + 11,6 X_{MnO} + 8,3 X_{Fe_2O_3} \quad (2.41)$$

$$T_{SOL} = 1393 - 3,3 X_{SiO_2} + 8,65 X_{CaO} - 8,4 X_{Al_2O_3} - 13,86 X_{MgO} - 3,2 X_{Na_2O} - 2,2 X_{K_2O} - 6,47 X_F - 3,2 X_{MnO} - 9,2 X_{TiO_2} - 18,4 X_{Fe_2O_3} \quad (2.42)$$

Juntamente com a temperatura de liquefação, MILLS também define a equação de temperatura de transição vítrea, igualmente utilizada em equações de previsão

da capacidade calorífica, indicada na equação 2.43. É também possível prever esta temperatura de forma simplificada pela média entre as temperaturas T_{LIQ} e T_{SOL} .

$$T_G = 1028 - 26 X_{SiO_2} + 189,5 X_{CaO} - 95,6 X_{Al_2O_3} - 996 X_{Na_2O} - 850 X_{Li_2O} - 600 X_{K_2O} - 59760 X_{MgO} + 7034 X_{CaF_2} - 6366 X_{MnO} + 3608 X_{FeO} \quad (2.43)$$

Onde os termos das equações 2.41 a 2.43 são:

X_{SiO_2} = fração molar do componente SiO_2 na escória

X_{CaO} = fração molar do componente CaO na escória

$X_{Al_2O_3}$ = fração molar do componente Al_2O_3 na escória

X_{Na_2O} = fração molar do componente Na_2O na escória

X_{K_2O} = fração molar do componente K_2O na escória

X_{MgO} = fração molar do componente MgO na escória

X_{MnO} = fração molar do componente MnO na escória

X_{Li_2O} = fração molar do componente Li_2O na escória

X_F = fração molar do componente flúor na escória

X_{CaF_2} = fração molar do componente CaF_2 na escória

X_{TiO_2} = fração molar do componente TiO_2 na escória

X_{FeO} = fração molar do componente FeO na escória

$X_{Fe_2O_3}$ = fração molar do componente Fe_2O_3 na escória

Para o caso das escórias, o valor do calor específico é pouco afetado pela forma estrutural do material, sendo possível obter estimativas razoáveis a partir dos valores das respectivas capacidades caloríficas molares parciais para os componentes individuais que a constituem. Estes valores, por sua vez, são obtidos pela multiplicação da fração molar de cada componente (X_n) e o respectivo calor específico do componente correspondente (Cp_n). Esta afirmação está expressa na equação 2.44

$$Cp = \sum (X_1 \cdot Cp_1) + (X_2 \cdot Cp_2) + (X_3 \cdot Cp_3) + \dots \quad (2.44)$$

A representação empírica da capacidade calorífica pode conter variação de acordo com a capacidade de calor molar, à pressão constante, de um material com

temperatura variável. Estas variações são expressas na equação 2.45 para sólidos, sendo os coeficientes A, B e C disponíveis em tabelas indicadas por Yaws (1999).

$$C_p = A + BT + CT^{-2} \quad (2.45)$$

A entalpia para o estado sólido é calculada, então, pela equação 2.46.

$$(H_T - H_{298}) = \int_{298}^T C_p dT \quad (2.46)$$

$$\int_{298}^T C_p dT = A (T - 298) + 0,5 B (T^2 - 298^2) + C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (2.47)$$

A variação de estado sólido para o líquido é obtido para as escórias cristalinas através da entalpia de fusão (ΔH^{fus}). Estes dados podem ser disponíveis em tabelas, assim como as entropias de fusão (ΔS^{fus}) que representam as alterações estruturais durante a transição de estado. Desta maneira, o ΔH^{fus} pode ser calculado nas equações 2.48 e 2.49:

$$\Delta H^{fus} = T_{LIQ} \cdot \Delta S^{fus} \quad (2.48)$$

$$\Delta H^{fus} = T_{LIQ} \cdot \sum_{i=1}^n (X_i \cdot \Delta S_i^{fus}) \quad (2.49)$$

A transição vítrea é a transformação reversível de compostos liquefeitos em estruturas amorfas, também chamadas vítreas, em um estado sólido, em que se observa a mudança de estado sem a definição exata de uma temperatura de fusão, mas sim um intervalo de temperatura em que se observa a mudança estrutural do material. O intervalo de solidificação varia de 100°C a 400°C normalmente. Ao longo deste período de tempo, as propriedades da escória não são aquelas determinadas para seu estado sólido, tão pouco para seu estado líquido, sendo na verdade uma composição dos dois valores. À medida que se afasta da condição normal de fusão e solidificação, o balanço térmico para ser mais preciso necessita de uma metodologia específica, descrita na sequencia.

Os valores das capacidades caloríficas para escórias vítreas são muito similares aos das cristalinas entre 298 K e a temperatura de transição vítrea, mas mostram um gradual aumento de aproximadamente 0.2 KJ K⁻¹ Kg⁻¹ – isto propicia um aumento percentual em torno de 15% do valor normal praticado na temperatura de transição vítrea T_G. Em temperaturas acima da transição vítrea, os valores da

capacidade calorífica das escórias voltam a ser comportar igualmente entre as duas formas diferentes de resfriamento. Este processo está mostrado na figura 27

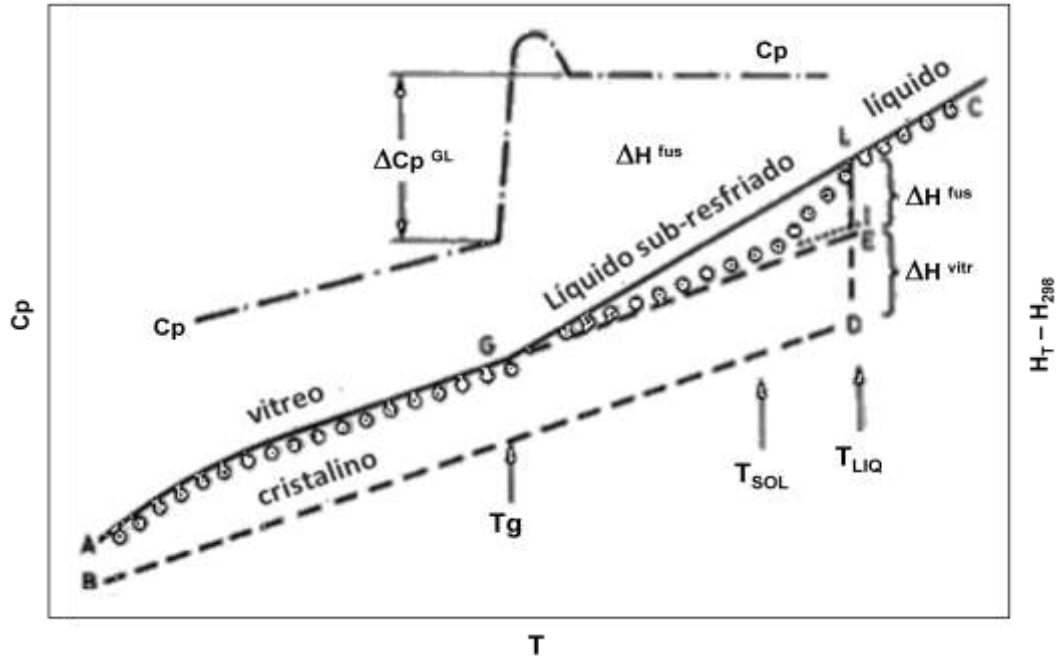


Figura 27 – Comportamento do Cp em escórias vítreas e cristalinas
(Fonte: MILLS, YUAN e JONES, 2011)

Para calcular o calor específico Cp e a diferença entálpica entre os estados líquido e sólido ($H_{TLIQ} - H_{TG}$), Mills propõe a solução por meio da equação 2.50.

$$C_p = a' + b' \cdot T \quad (2.50)$$

Os coeficientes a' e b' estão descritos nas equações 2.51 a 2.54, na sequência:

$$b' = 2 * \frac{\left[\left(\frac{\Delta}{T_m - T_g} \right) - a' \right]}{(T_m - T_g)} \quad (2.51)$$

$$\Delta = (H_{Tm} - H_{298})_{cristalino} - (H_{Tg} - H_{298})_{vítreo} \quad (2.52)$$

$$a' = C_{p,super-resfriado} \cdot T_g \quad (2.53)$$

$$C_{p,super-resfriado} = C_{p,médio (LIQ,SOL)} + 0,2 \quad (2.54)$$

Onde:

T_m – média aritmética das temperaturas de sólido (T_{SOL}) e de líquido (T_{LIQ})

T_G – temperatura de transição vítrea

H_{Tm} – entalpia da escória na temperatura média (T_m)

H_{TG} – entalpia da escória na temperatura vítrea (T_G)

$C_{p, \text{super-resfriado}}$ – calor específico do líquido super- resfriado ($\text{KJ K}^{-1} \text{Kg}^{-1}$)

$C_{p, \text{médio}}$ – média do calor específico nos estados líquido e sólido ($\text{KJ K}^{-1} \text{Kg}^{-1}$)

Os valores de calor específico da escória líquida seguem a mesma regra dos sólidos na equação 2.44, podendo ser utilizados valores médios dos calores específicos para cada constituinte.

Este método foi testado por Carmichael et al. (1977) para 13 tipos diferentes de escória, alcançando uma predição de erro inferior a 0,3% no calor específico tanto das fases líquida e sólida. Na fase de transição vítrea, entretanto, este erro foi estimado até 7%. A atribuição deste erro é fundamentada no fato de que existem escórias cristalinas e vítreas, sendo mais provável, entretanto, a mistura entre ambos os tipos. A cristalização depende das condições operacionais e da estabilidade processual da granulação – o que, de certa forma, prevalece na maioria das plantas de escória de alto forno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Voltado aos objetivos propostos para o trabalho, foi utilizado o efluente gerado na unidade de coqueria de uma usina siderúrgica integrada, localizada no município de Cubatão (SP). O fluxo de processo está mostrado na figura 28.

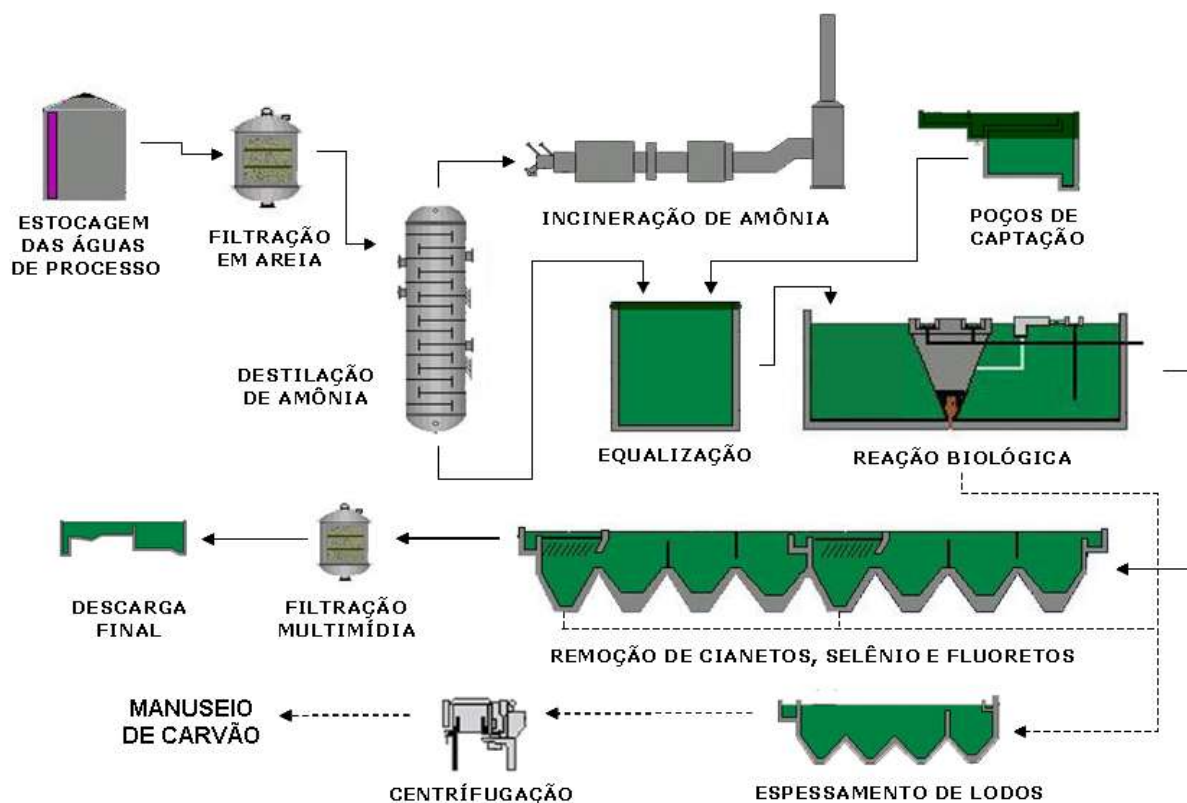


Figura 28 – Fluxo do Tratamento das Águas Amoniacais.

(Fonte: CARVALHO et al. (2003))

Em linhas gerais, o processo estudado é uma planta com capacidade de processar 120 m³/h de águas residuárias, cujas fases de tratamento são as seguintes:

- **Decantação e Filtração do Licor Amoniacal:** As águas residuárias produzidas são bombeadas para tanques de decantação para permitir sedimentação de óleos pesados. Os óleos remanescentes são removidos por meio de filtros em multicamada de areia, operados ciclicamente, sendo periodicamente limpos por meio de lavagem inversa.

- Destilação de Licor Amoniacal: O licor é destilado em colunas de destilação, sendo os vapores incinerados e a água residual enviada para tratamento. As colunas de destilação possuem sistema de dosagem de soda cáustica para permitir o deslocamento da amônia fixa. Uma foto dos equipamentos está na figura 29.



Figura 29 – Colunas de Destilação de Amônia.

. Reação Biológica: Após resfriadas e equalizadas, as águas são encaminhadas a um reator biológico em sistema integrado, constituído de zonas anóxida e aeróbica, conforme está indicado na figura 28. A principal diferença deste tipo de reator em relação ao convencional é que o mesmo apresenta maior eficiência energética, dispensando o uso de parte das bombas existentes nas plantas normais de tratamento por lodos ativados – devido à compactação com que o processo é conduzido. Esta diferença, entretanto, não o torna diferente na essência dos processos comuns de lodos ativados existentes em operação em siderúrgicas.

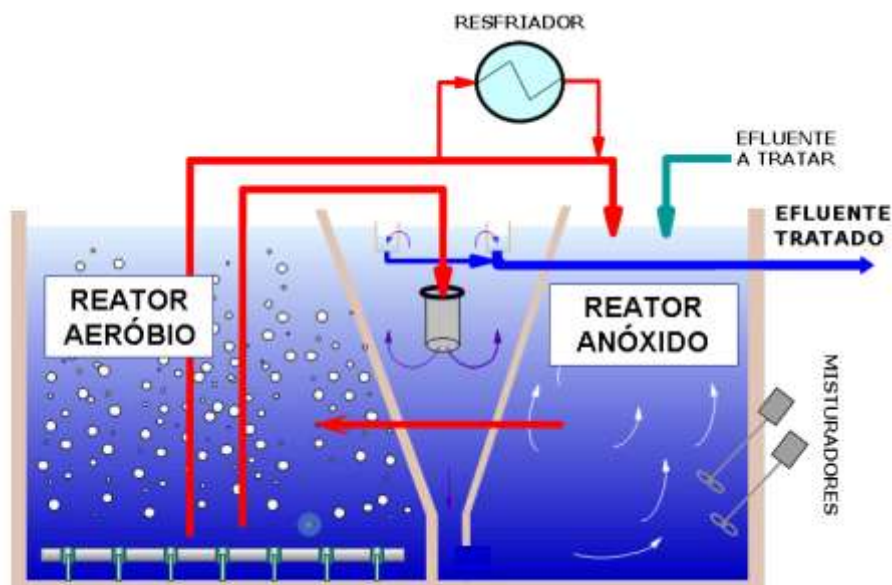


Figura 30 – Esquemático do reator biológico integrado.

(Fonte: CARVALHO et al. (2003))

- **Reação Físico-química:** as águas são tratadas por meio físico químico em dois reatores, com objetivo de remover cianetos e fluoretos, através de reagentes específicos, mostrado na figura 31.



Figura 31 – Tratamento Físico-Químico de Efluentes de Coqueria.

Visando atender aos objetivos do trabalho, foi elaborado um sequencial de estudo que consistiu em três fases distintas: a. tratabilidade dos efluentes nos processos propostos, b. determinação de restrições aos processos de reuso sugeridos; c. modelagem estatística dos parâmetros do processo integrado com objetivo de obter uma solução otimizante.

3.1 Avaliação da Tratabilidade do Efluente

A tratabilidade do efluente foi avaliada por meio de testes em laboratório, que consistiram basicamente na variação dos parâmetros de reação química, visando utilizar um melhor reagente para remoção de cianetos e fluoretos no processo e poder assim quantificar a concentração real de cianeto e fluoreto nas alíquotas das amostras coletadas. Os testes visaram um entendimento melhor das reações em ambiente de laboratório.

Foi conduzido um total de 150 testes, sendo estes ensaios realizados em condições distintas, para simular opções múltiplas de eficiência na remoção, simulando a situação real da planta industrial considerada básica, conforme exemplificado na figura 32. O planejamento dos testes foi idealizado de forma a obter aproximações sucessivas das melhores condições, ou seja, a cada resultado obtido, a pesquisa era direcionada para atingir o melhor desempenho, a despeito de outras linhas de estudo mais amplas. Esta metodologia, em que toda tentativa experimental é realizada de forma continuada e sistemática para aprimorar resultados, é também conhecido por “pesquisa – ação” (TRIPP, 2005).

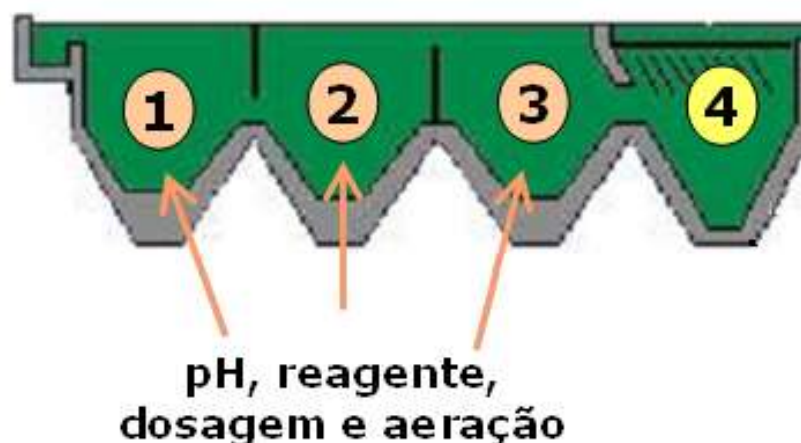


Figura 32 – Esquema de tratamento de cianeto e fluoreto existente.

Cada teste realizado consistiu de uma sequência de processos de coagulação (fase 1 e 2), de floculação (fase 3), seguido de uma fase final de decantação (fase 4). Os seguintes fatores foram variados no desenrolar dos testes: pH, tipo de reagente para remoção de cianetos (FeSO_4 a 20%, FeCl_3 a 38%, CuSO_4 a 8%, NaClO a 12%, H_2O_2 a 20%) e para fluoreto (CaCl_2 e CaO), dosagem dos reagentes, tempo de reação (mínimo, 15 minutos e máximo, 30 minutos) e condição de aeração

(ausente ou presente). As dosagens foram efetuadas com vidrarias convencionais de laboratório, conforme mostrado na figura 33.



Figura 33 – Dosagem de produtos químicos nos jarros dos ensaios.

Os ensaios foram realizados em um equipamento de “jar test” em aço carbono SAE 1020, conforme demonstrados na figura 34, com velocidade de rotação de até 110 rpm, considerando a sequência de tratamento em simulação ao roteiro recomendado por Shelby & Adams (1997) para a remoção de cianetos e fluoretos.



Figura 34 – Equipamento de “jar test” em uso.

Cada teste está discriminado nas tabelas de resultados, disponibilizadas no apêndice desta dissertação. Basicamente, a amostra de água bruta foi retirada do processo cerca de duas horas antes do ensaio, sendo em seguida dosados os produtos nas concentrações indicadas, de acordo com o sequencial previamente escolhido. Foi separada uma alíquota desta amostra para avaliar o rendimento de remoção do contaminante.

Cada batelada de teste foi feita em 6 condições distintas, cuja duração total de tempo era de duas horas, alternando-se as condições operacionais de cada teste a cada 30 minutos – espaço de tempo discriminado para alteração das condições – considerando este intervalo o existente na condição de campo.

O controle de pH nas várias fases de processamento foi efetuado por medidor de bancada, com faixa de medição de -2/20, seleção de resolução de 0,1/0,01/0,001, precisão relativa em 0,01% e 5 pontos diferentes de calibração. As medições foram feitas, praticamente em modo contínuo, apesar das dificuldades de se monitorar 6 ensaios em condições diferentes, simultaneamente.

Além dos reagentes citados, foi utilizado um polieletrólito aniônico de alto peso molecular e elevada eficiência a concentração de 1 ppm e um auxiliar de clarificação (floculante do tipo PAC – policloreto de alumínio). As condições de dosagem destes aditivos não foram alteradas durante as rodadas, considerando-as como fixas para os testes. Após o término do teste, o material era transferido para cones Imhoff, visando uma boa separação e posterior análise, conforme mostrado na figura 35.



Figura 35 – Avaliação qualitativa da massa de lodo gerado por tipo de reagente.

3.2 Identificação de Restrições dos processos

A otimização de parâmetros experimentais de relevância é uma das fases mais críticas no desenvolvimento de novos processos. Para o caso estudado, insere-se a restrição de custo para soluções ambientais. O tratamento precisa ser viável técnica e economicamente para ser efetivado e, posteriormente mantido.

Os grandes volumes de dados gerados são frequentemente multivariados, porque a natureza assim o é. Como são desta forma, apresentam colinearidade e ruído, necessitando um tratamento adequado. Para essas condições, é difícil ou praticamente impossível usar métodos estatísticos como regressão múltipla e análise de variância. Para analisar e visualizar as informações contidas nos dados, métodos de projeção de dados funcionam muito bem (ESBENSEN, 2000). Nesta linha, várias ferramentas estatísticas têm sido estudadas para que a extração de informações em bancos de dados seja eficiente, por meio de análise multivariada e modelagem. A maior parte dos modelos desenvolvidos em processos associados à quimiometria geralmente são empiricamente obtidos em dados analisados (WESTAD, 2005). A principal destas áreas de estudo é o do chamado Projeto de Experimentos. Por um Projeto de Experimentos, entende-se como o processo de planejamento, coleta e análise de dados escolhidos por métodos estatísticos, visando atingir conclusões válidas e objetivas.

A metodologia apresentada neste trabalho é um fatorial completo que, consiste na análise das variâncias das respostas dos experimentos ordenados por tipo de contaminante. É uma ferramenta que visa auxiliar na identificação dos limitantes de processo. O bom conhecimento do processo aliado ao método permitirá um planejamento adequado da experimentação na obtenção de respostas confiáveis na análise do processo (LINDBERG, 2003).

Além dos dados disponíveis em tabelas e estudos prévios de restrições técnicas, para o caso da opção na Granulação de Escória, foi efetuado um ensaio em laboratório com a simulação de um processo de evaporação da água em escória de alto forno. Os equipamentos utilizados foram os seguintes: 1 – manta aquecedora em alumínio, com isolamento em lã de vidro, resistência níquel-cromo, com controlador de temperatura até 500°C (máximo), 2- balão de fundo redondo em vidro, com junta esmerilhada de 1000 mL, 3 – termômetro de mercúrio, graduado de -10°C a 200°C,

4 - condensador “liebig” de 600 mm (ou dois condensadores de 300 mm) e 5 – Becker em vidro graduado de 100 mL. O esquema típico proposto está na figura 36.

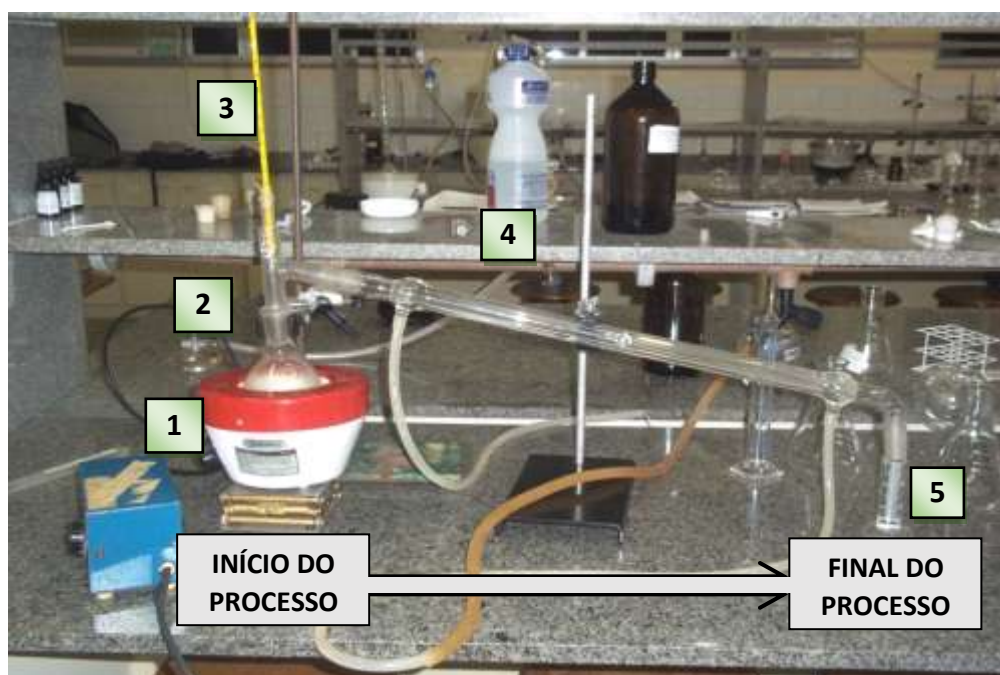


Figura 36 – Simulação da evaporação.

O ensaio utilizava-se de uma mistura de material, nas mesmas proporções utilizadas em ambiente industrial, na granulação de escória, ambas consideradas na taxa de 1,4 kg escória para 1 L de efluente tratado da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria. A aparência das águas lançadas está mostrada na figura 37.



Figura 37 – Efluente tratado da Estação de Tratamento da Coqueria.

Os materiais foram classificados em um conjunto de peneiras granulométricas do tipo Tyler, desprezando-se materiais com diâmetro médio acima de 2,36 mm (8 mesh), conforme mostra a figura 38.



Figura 38 – Peneiras utilizadas para classificação da escória granulada.

O teste consistiu na homogeneização de escória, com efluente, visando o melhor contato possível entre os dois produtos. Feito isso, a solução era aquecida até a fervura nos equipamentos mostrados na figura 39. O processo é interrompido próximo da secura, visando preservar a vidraria. O residual líquido coletado foi, tomando-se o cuidado de que o líquido era disposto em água destilada mantida nas condições de preservação estabelecidas para cada parâmetro nos padrões do Standard Methods.



Figura 39 – Aquecedor e balão utilizados nos testes, com amostras de mistura preparada (efluente + escória) e de residual líquido obtido após destilação.

A sobra de água no balão foi enviada para laboratório, com objetivo de analisar os parâmetros nitrogênio amoniacal, cianetos e fluoretos. A concentração do evaporado foi determinado pela diferença entre as concentrações condições inicial e final do líquido destilado, bem como confirmada pela análise da água destilada.

Para facilitar a análise dos resultados, foi feita a variação das concentrações iniciais dos contaminantes (cianetos, fluoretos e nitrogênio amoniacal), considerados independentes entre si, e do pH do efluente em dois níveis (maior e menor) para compor três experimentos em fatorial de 2^2 , com uma duplicata. Pela dificuldade de ajuste do parâmetro analítico à faixa específica, foram propostas três séries de experimentos, totalizando 24 experimentos, conforme mostra a tabela 9.

Tabela 9 – Distribuição das Rodadas do Projeto de Experimentos.

Ensaio	Contaminante	Concentração (mg/L)	pH
Amostra 1	Nitrogênio Amoniacal	20,0	9,0
Amostra 2	Nitrogênio Amoniacal	3,0	5,0
Amostra 3	Nitrogênio Amoniacal	3,0	9,0
Amostra 4	Nitrogênio Amoniacal	20,0	5,0
Amostra 5	Nitrogênio Amoniacal	20,0	5,0
Amostra 6	Nitrogênio Amoniacal	3,0	9,0
Amostra 7	Nitrogênio Amoniacal	20,0	9,0
Amostra 8	Nitrogênio Amoniacal	3,0	5,0
Amostra 9	Cianetos	2,0	9,0
Amostra 10	Cianetos	0,2	5,0
Amostra 11	Cianetos	0,2	9,0
Amostra 12	Cianetos	2,0	5,0
Amostra 13	Cianetos	2,0	5,0
Amostra 14	Cianetos	0,2	9,0
Amostra 15	Cianetos	2,0	9,0
Amostra 16	Cianetos	0,2	5,0
Amostra 17	Fluoretos	80,0	9,0
Amostra 18	Fluoretos	10,0	5,0
Amostra 19	Fluoretos	10,0	9,0
Amostra 20	Fluoretos	80,0	5,0
Amostra 21	Fluoretos	80,0	5,0
Amostra 22	Fluoretos	10,0	9,0
Amostra 23	Fluoretos	80,0	9,0
Amostra 24	Fluoretos	10,0	5,0

O esquemático dos projetos de experimentos está mostrado na figura 40, sendo as condições A, B, C e D indicadas no plano de experimentos como as condições de mínimo e máximo. Sendo assim, por exemplo, o ponto A corresponde ao teste realizado em pH baixo (valor = 5,0) e contaminante na concentração mínima inicial que, para o caso do nitrogênio amoniacal, o valor é de 3 mg/L. Os demais pontos seguem a mesma regra, sucessivamente, obtendo-se ao final do teste. Ao final dos ensaios, obteve-se um destilado, cuja concentração é equivalente ao do vapor gerado no processo.

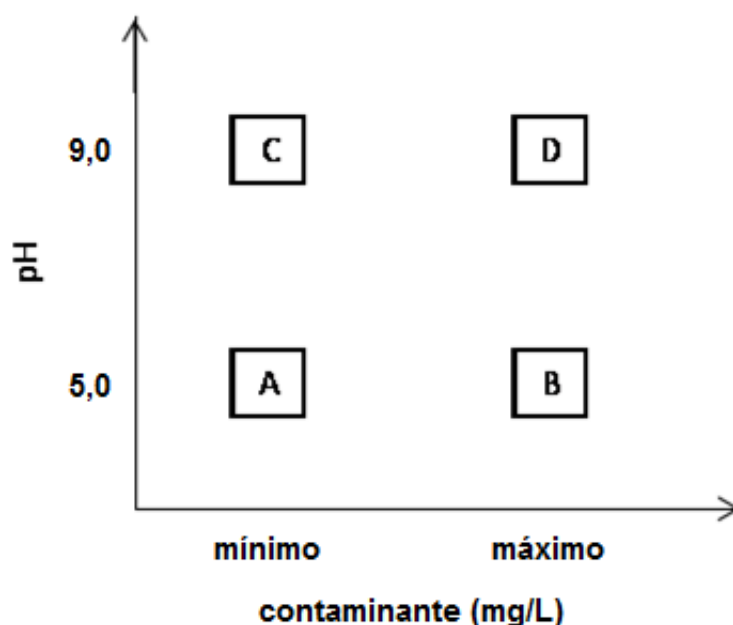


Figura 40 – Esquemático dos projetos de experimentos.

Não foram testados outros parâmetros, tais como hidrocarbonetos poliaromáticos, benzeno, metais e compostos sulfurosos, devido ao fato de que não é aceitável a existência de quantidades apreciáveis destes contaminantes em processos bem controlados, sendo estes, portanto, facilmente removíveis nas técnicas utilizadas na planta básica considerada nesta dissertação.

Os métodos utilizados para determinação dos contaminantes em Laboratório foram os descritos no manual da Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22st ed. 2012, conforme descrito na sequência.

- Cianetos: Métodos 4500 CN-E, 4500 CN-C e 4500 CN-K
- Fluoretos: Método 4500 F-C e 4110-B
- Nitrogênio Amoniacal: Método 4500 N-B

Além destes dados, para efetuar o balanço de massa no processo de granulação de escória, foram utilizadas análises recentes da escória produzida, referente ao período do estudo. As análises foram obtidas em espectrômetro de fluorescência de raios-X. Foram também produzidas fotos da escória sem banho e com banho de licor, mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura.

Devido as fotos em microscópio não apresentarem diferenças significativas entre as duas condições, uma vez que as concentrações dos contaminantes eram muito pequenas, as mesmas foram desprezadas e não apresentadas no texto desta dissertação.

3.3 Avaliação do Desempenho dos Processos

A avaliação do desempenho dos processos consistiu na obtenção de dados no processo carboquímico. Para efetuar esta avaliação, foram utilizados dados históricos dos processos estudados, no período de 10 meses, a partir de janeiro/2013. Os equipamentos estudados foram os destiladores de amônia, os tanques de aeração biológica e os reatores físico-químicos.

A análise dos dados foi realizada, utilizando-se do aplicativo Minitab em sua versão 16.2.1, além do MS Excel 2013 com uso de ferramentas estatísticas. Todos os cálculos e resultados estão apresentados no anexo desta dissertação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da Tratabilidade do Efluente

Os testes para validar a melhor condição proposta para tratamento do efluente de coqueria foram realizados conforme planejado no item 3.1 desta dissertação, sendo destacados os resultados para definição dos parâmetros de processo para remoção de cianetos e fluoretos em escala de laboratório. Os resultados obtidos estão descritos na sequência.

4.1.1 Teor de Cianetos

Do ponto de vista químico, os resultados dos ensaios em “jar test” apontaram as melhores performances de cada tipo de reagente, nas condições de processo simuladas. Estes dados encontram-se na tabela 10.

Tabela 10 – Dados Experimentais dos Testes com Melhor Rendimento de Remoção de Cianetos por Tipo de Reagente(s) Envolvido(s) no Processo.

Parâmetro de Processo	Unidade	Condições de Teste						
		1	2	3	4	5	6	7
Tempo de reação (1ª fase)	min	30	30	30	30	30	30	30
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	6,0	7,0	7,0	7,0
Dosagem de Fe^{+2} (1a. Fase)	ppm	270	270	270	0	0	0	0
Dosagem de CuSO_4 (1a. Fase)	ppm	0	0	0	0	48	0	125
Dosagem de ZnSO_4 (1a. Fase)	ppm	0	0	0	84	0	0	0
Dosagem de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (1a. Fase)	ppm	0	0	0	0	0	410	0
Tempo de reação (2ª fase)	min	30	30	30	30	30	30	30
Aeração na 2ª Fase	---	não	não	não	sim	não	sim	sim
pH 2ª fase	---	6,5	6,5	10	6,0	7,0	7,0	7,0
Dosagem de Fe^{+2} (2ª Fase)	ppm	0	0	0	140	0	0	150
Dosagem de CuSO_4 (2ª Fase)	ppm	0	0	0	0	0	80	0

Tabela 10 – Dados Experimentais dos Testes com Melhor Rendimento de Remoção de Cianetos por Tipo de Reagente(s) Envolvido(s) no Processo (continuação).

Parâmetro de Processo	Unidade	Condições de Teste						
		1	2	3	4	5	6	7
Tempo de reação (3ª fase)	min	30	30	30	30	30	30	30
pH 3ª fase	---	6,5	6,5	11	6,0	7,0	7,0	7,0
Aeração na 3ª fase	---	sim	sim	sim	não	não	não	não
rotação na 3ª fase	rpm	60	60	60	60	60	60	60
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	30
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	15	15	15	15
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	30
Dosagem de NaClO (3ª Fase)	ppm	0	240	240	0	0	0	0
Dosagem de Na ₂ S ₂ O ₇ (3ª Fase)	ppm	0	0	60	0	0	0	0
Concentração Cianetos	mg/L	0,20	0,64	0,44	0,15	0,07	0,03	0,03
Redução de Cianetos	%	95,8	89,7	76,1	98,8	99,1	99,9	99,8

TESTES	1	Dosagem de sulfato ferroso na 1ª Fase
	2	Dosagem de sulfato ferroso na 1ª Fase e hipoclorito de sódio na 3ª. Fase
	3	Dosagem de sulfato ferroso na 1ª Fase e hipoclorito de sódio + tartarato ácido de sódio na 3ª. Fase
	4	Dosagem de sulfato de zinco na 1ª Fase e sulfato ferroso na 2ª. Fase
	5	Dosagem de sulfato de cobre na 1ª Fase
	6	Dosagem de metabissulfito de sódio na 1ª Fase e sulfato de cobre na 2ª Fase
	7	Dosagem de sulfato de cobre na 1ª Fase e sulfato ferroso na 2ª Fase

Os testes apontaram um nível similar de tratabilidade do efluente para as condições 6 e 7 com ligeira vantagem para a última, devido ao menor consumo de reagentes. As condições 1 e 4 não devem ser descartadas totalmente, pois apresentam desempenho satisfatório quando comparado o resultado ao parâmetro legal vigente do teor máximo de cianetos em efluentes, ou seja, de 0,2 mg/L.

Analisando os ensaios realizados para a condição de utilização de sal de cobre na presença de ar, apontadas como de opção de melhor desempenho para a remoção de cianetos, indicam um ponto de ótimo resultado. Desta forma, são mostradas as variações da concentração de cianetos para condições variadas de dosagem de sal de ferro e de cobre, graficamente mostradas nas figuras 41 e 42.

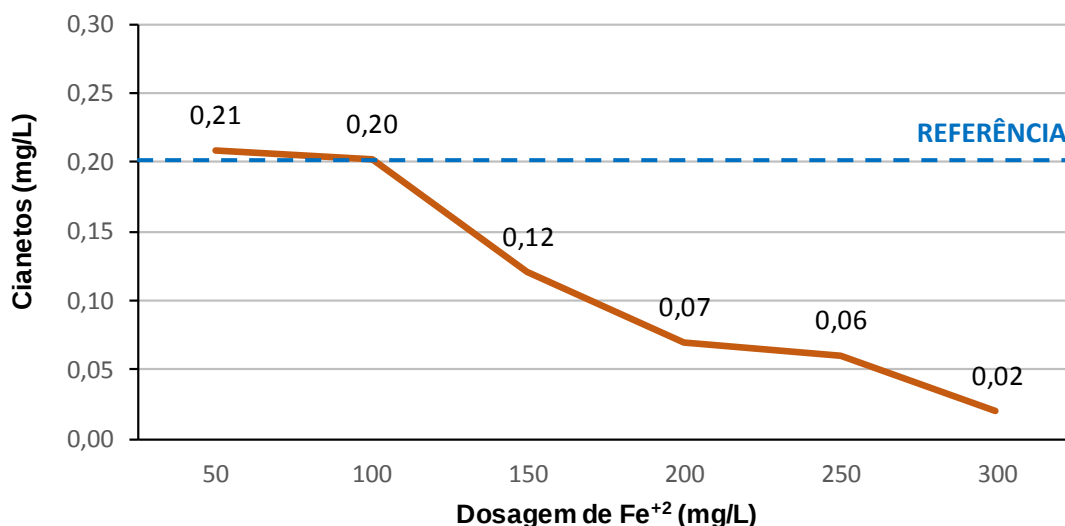


Figura 41 – Variação do teor de cianetos x concentração de sulfato ferroso (sal de Fe^{+2}), com uso de solução de sulfato de cobre em 100 mg/L, equivalente a 40 mg/L em Cu^{+2}

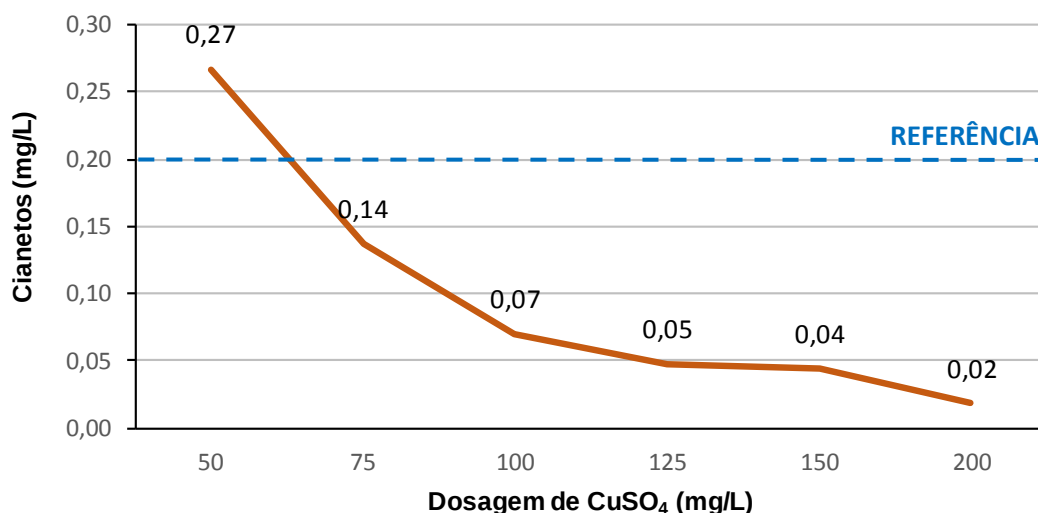


Figura 42 – Variação do teor de cianetos x concentração de sulfato ferroso (sal de Cu^{+2}), com uso de solução de sulfato ferroso em 400 mg/L, equivalente a 150 mg/L em Fe^{+2}

A partir de uma determinada dosagem de cada produto, a variação das dosagens não causa significativa alteração no resultado de tal sorte que justifique um aumento além das condições otimizadas em laboratório, ou seja, concentração de sulfato ferroso e sulfato de cobre em 400 mg/L e 100 mg/L, respectivamente.

Os usos de hipoclorito de sódio e de peróxido de hidrogênio não foram bem sucedidos pelo provável fato de que os cianetos presentes no licor amoniacal estejam em forma de complexos, fraca ou fortemente dissociáveis e parcial ou totalmente solúveis. A escolha do sulfato ferroso como fonte de ferro é recomendável, visto o seu melhor desempenho e pelo fato de possuir acidez inferior ao cloreto férrico.

A opção de pH em 3,5 foi rejeitada, apesar de razoavelmente bem sucedida, como demonstra os testes 1 a 3 da tabela 10, pelos riscos ambientais na liberação de vapores ácidos para atmosfera durante o processo de remoção.

A análise estatística dos dados, disponível no apêndice A, foi realizada, considerando 114 testes. Deste total, foram excluídos 30 testes por não terem suas condições de processo reproduzidas em campo. Outros 21 pontos “outliers” são retirados da avaliação estatística, devido apresentarem valores residuais acima de dois desvios padrões e que interferiam diretamente no modelo.

Com isto, foi obtida uma equação para a predição do teor de cianeto final no efluente final da Estação com boa aderência, envolvendo 6 parâmetros: concentração inicial de cianetos (expresso em mg/L), pH nas duas fases, rotação do floculador (em rpm), concentrações de íon ferroso e íon cúprico (ambos expressos em ppm). A ação de regressão com coeficiente de determinação R^2 de 0,85 é dada pela equação 4.1.

$$\begin{aligned} \text{CN}_{\text{FINAL}} = & -0,293 - 0,26 \text{ pH-1} + 0,3336 \text{ pH-2} - 0,00023 \text{ Fe} \\ & - 0,00402 \text{ Cu} + 0,01876 \text{ CN}_{\text{INICIAL}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Onde: CN_{FINAL} – teor de cianetos no efluente tratado (mg/L)

pH-1 – pH na 1ª. fase (uso de sal de cobre)

pH-2 – pH na 2ª. fase (uso de sal de ferro)

Cu – dosagem de sal de cobre (mg/L)

Fe – dosagem de ferro (mg/L)

$\text{CN}_{\text{INICIAL}}$ – teor de cianetos no efluente bruto (mg/L)

A análise gráfica dos resíduos indica a aleatoriedade das variações, desejável para a utilização da equação, conforme mostra a figura 43.

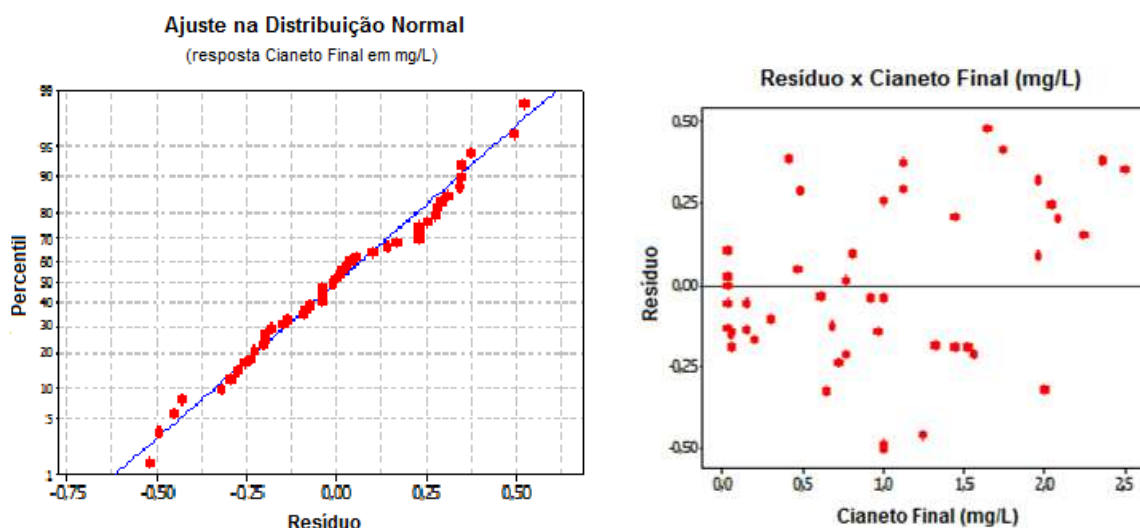


Figura 43 – Análise gráfica dos resíduos de regressão múltipla do teor de cianetos no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.

Dos parâmetros considerados na equação 4.1, destaca-se a influência dos pHs, tanto da primeira como da segunda fase, bem como a concentração de sulfato de cobre (CuSO_4). A importância da rotação, único parâmetro físico considerado na equação não apresentou relevância, tendo sido excluídos na depuração dos dados. Apesar do valor da dosagem de Fe^{2+} apresentar valores estatisticamente pobres, este foi mantido na equação. Estes dados, referentes à análise dos fatores de previsão do teor de cianetos no efluente final da Coqueria, estão mostrados na tabela 11, mostrada na sequencia.

Tabela 11 – Análise dos Fatores de Previsão da Equação para Cianetos.

Fator de Previsão	Unidade	Coeficiente	t	Valor p
Constante	mg/L	-0,2926	-1,02	0,313
pH na 1ª fase	---	-0,25988	-6,11	0,000
pH na 2ª fase	---	0,33610	9,52	0,000
Dosagem Fe^{2+}	ppm	-0,00023	0,56	0,581
Dosagem CuSO_4	ppm	-0,00402	-2,72	0,009
Cianeto Inicial	mg/L	0,01876	1,33	0,192

4.1.2 Teor de Fluoretos

Os testes realizados para avaliação do processo de remoção de fluoretos totalizaram em 36 rodadas em “jar test” com diversos produtos e condições de operação, cujos resultados simplificados estão na tabela 12.

Tabela 12 – Dados Experimentais dos Testes com Melhor Rendimento de Remoção de Fluoretos por Tipo de Reagente(s) Envolvido(s) no Processo.

Parâmetro de Processo	Unidade	Condições de Teste		
		1	2	3
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30
pH 5ª fase	---	8,3	5,5	5,5
Dosagem Ca^{+2} - CaCl_2	ppm	180	300	0
Dosagem Ca^{+2} - $\text{Ca}(\text{OH})_2$	ppm	0	0	270
Tempo de reação na 6ª fase	min	30	30	30
pH 6ª fase	---	7,0	8,3	8,3
Dosagem Al^{+3}	ppm	0	210	240
Tempo de reação na 7ª fase	min	30	30,0	30
pH 7ª fase	---	7,0	8,3	8,3
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	10	10
Rotação na 7a. Fase	rpm	60	60	60
Tempo de decantação	min	30	30	30
Concentração fluoreto	mg/L	19,4	8,3	10,7
Concentração SS	mg/L	---	75	353
Redução percentual de F	%	73,6	88,3	85,0

TESTES	1	dosagem de cloreto de cálcio
	2	dosagem de cloreto de cálcio e sulfato de alumínio
	3	dosagem de hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio

Analisando a tabela 12, a melhor condição aponta para o uso combinado de sais de cálcio e de alumínio, simulando o uso de hidróxido e de cloreto de cálcio. Os resultados obtidos nos testes com uso dos sais de cálcio estão na figura 44.

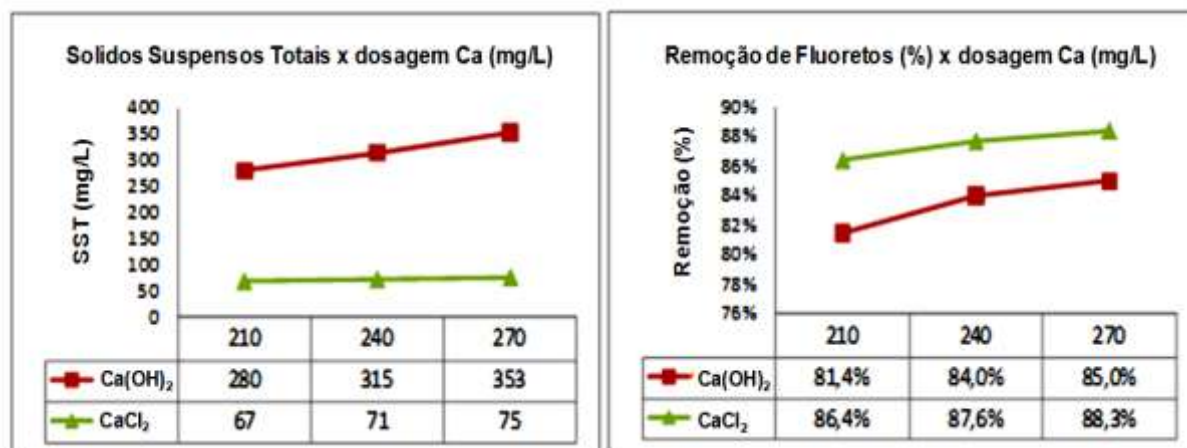


Figura 44 – Comparativo entre o uso de Cloreto ou Hidróxido de Cálcio na remoção de fluoretos existentes no efluente de Coqueria.

A figura mostra o melhor desempenho discreto na remoção de fluoretos com o uso de hidróxido de cálcio. Este resultado, entretanto, foi obtido, após filtração da amostra em papel tarja preta (corte em 25 μ). Como o teor de sólidos suspensos é muito maior para a amostra em que se utiliza hidróxido de cálcio, é prevista uma dificuldade muito maior de decantação deste fluxo e, conseqüentemente, um maior arraste do contaminante com o fluxo.

A equação de previsão do teor de fluoretos, excluindo “outliers” e ensaios não alinhados, apresentou-se conforme o indicado na equação 4.2.

$$F_{\text{FINAL}} = 26,1 - 0,0335 \text{ Ca} + 1,57 \text{ pH-6} - 0,0487 \text{ Al} + 0,0444 \text{ n} - 0,158 F_{\text{INICIAL}} \quad (4.2)$$

Onde: F_{FINAL} – teor de fluoretos no efluente tratado (mg/L)

pH-6 – pH na 6ª. fase (uso de sal de alumínio)

Ca – dosagem de sal de cálcio (mg/L)

Al – dosagem de sal de alumínio (mg/L)

n – rotação do misturado na floculação (rpm)

F_{INICIAL} – teor de fluoretos no efluente bruto (mg/L)

A análise dos fatores de previsão, t estatístico e valor p, indicaram que o pH da primeira dosagem pouco interfere no desempenho do processo e que a rotação apresenta alguma significância, explicado fisicamente pelo fato de que o tamanho do floco do processo da reação com sulfato de alumínio é muito suscetível a esta

variação. Estatisticamente, é recomendável, utilizar-se de rotações mais baixas para alcançar menores teores de fluoreto na fase de floculação (indicada como a 7ª. fase do processamento).

A equação de regressão obtida apresentou um coeficiente de correlação R^2 de 0,885. A análise gráfica dos resíduos indica a aleatoriedade das variações, desejável para a utilização da equação, conforme mostra a figura 45.

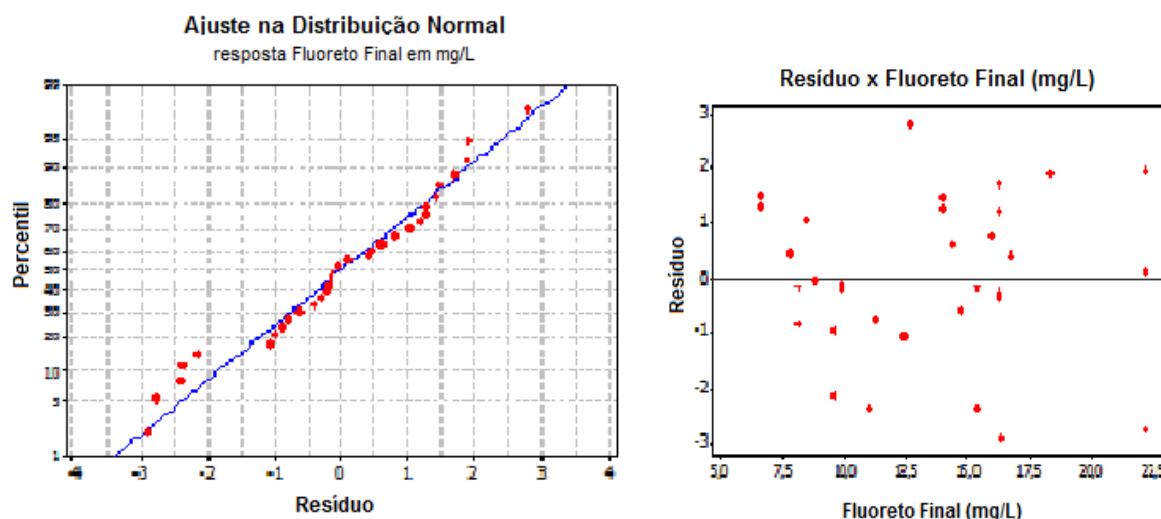


Figura 45 - Análise gráfica dos resíduos de regressão múltipla do teor de fluoretos no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.

Dos parâmetros considerados na equação, destaca-se a influência das dosagens dos reagentes, especialmente o sulfato de alumínio. Conforme o indicado na tabela 13, este parâmetro possui bastante afinidade com o teor final de fluoreto, sendo o principal fator de previsão ao considerar o t estatístico e o valor p .

Tabela 13 – Análise dos Fatores da Equação de Previsão para Fluoretos.

Fator	Unidade	Coeficiente	t	valor p
Constante	mg/L	26,1170	2,62	0,015
Dosagem Ca^{+2}	ppm	-0,0335	-3,41	0,002
pH - 6ª Fase	---	1,5692	1,76	0,090
Dosagem Al^{+3}	ppm	-0,0519	-10,16	0,000
Rotação - 7ª Fase	rpm	0,0444	1,71	0,100
Fluoreto Inicial	mg/L	-0,1576	-1,85	0,076

Na tabela, destaca-se a importância relativa da dosagem tanto dos sais de cálcio quanto de alumínio para ocorrer a reação, visto os valores p obtidos para ambos serem muito satisfatórios. Desta evidência, conclui-se que a dosagem de produtos químicos define o nível de tratamento do efluente, ficando a cargo do operador escolher a melhor condição de processo. Esta conclusão já tinha sido encontrada por Snurer (2005).

Conforme já descrito por Skripach et al. (1994), o uso do esquema de remoção de fluoretos pelo uso da reação com óxido de cálcio, seguido da precipitação com óxido de alumínio, é bastante efetivo e atinge resultados bastante satisfatórios. O único inconveniente do processo, conforme destaca este mesmo autor, é que, para obter altas taxas de desempenho, há necessidade da elevação das dosagens dos reagentes, trazendo o inconveniente da geração excessiva de lamas a serem dispostas.

4.2 Análise das Alternativas de Reuso dos Efluentes de Coqueria

4.2.1 Reuso em Torres de Resfriamento

Para analisar, dispõe-se dos dados de reuso e as limitações técnicas de qualidade das águas indicadas na tabela 7, sobre critérios para água de reposição em Torres de Resfriamento. O parâmetro mais crítico nesta verificação é o teor de nitrogênio amoniacal, cuja disposição está disponível na figura 46.

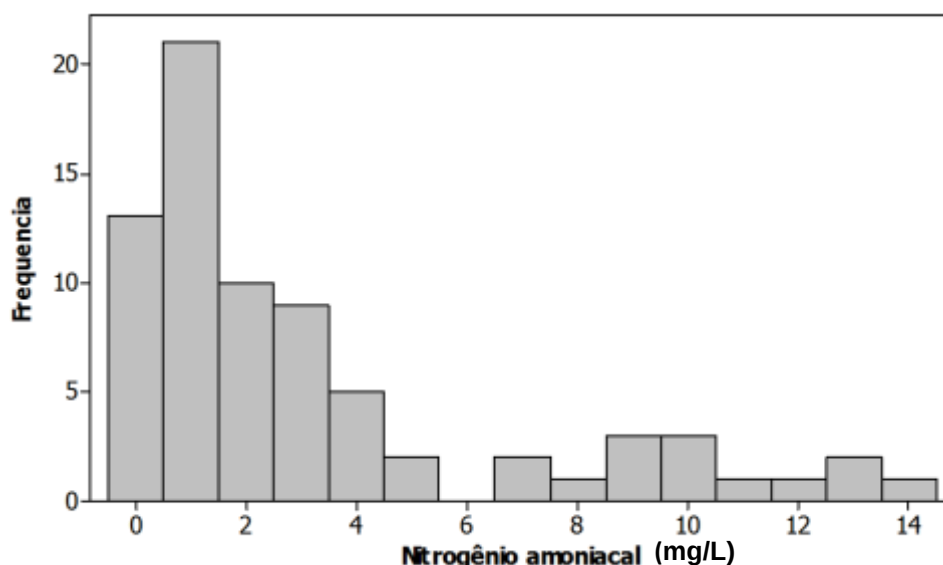


Figura 46 – Histograma do teor de Nitrogênio Amoniacal em mg/L no efluente, dados reais.

Analizando os dados históricos no período de janeiro a outubro/2013, percebe-se que o parâmetro apresenta variabilidades bastante significativas, mesmo excluindo eventuais “outliers”. O comportamento da curva de frequência do parâmetro Nitrogênio Amoniacal possui grande variação, desde valores quase nulos até muito próximos a 20 mg/L. O histograma indica a existência de distribuições sobrepostas de, pelo menos, duas condições de processo distintas, que se apresentam isoladas graficamente. A estatística descritiva da distribuição deste parâmetro analítico em um efluente típico de coqueria está na tabela 14.

Tabela 14 – Estatística Descritiva para Nitrogênio Amoniacal do Efluente de Coqueria

Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
3,643	4,369	0,000	0,647	2,014	4,353	19,300

Com o objetivo de comprovar as aparentes evidências do histograma, foi efetuado um teste de hipótese para rejeitar a hipótese nula (média do teor de nitrogênio amoniacal = 1 mg/L), com H_1 para valor acima deste. O teste apresentou valor P zerado, rejeitando H_0 (apêndice C -1).

Na tabela 15, encontram-se dados nacionais e internacionais a respeito de coquerias. As informações referentes às novas Baterias de Fornos de Coque se referem às unidades instaladas nos últimos 3 anos em todo o mundo. Nesta tabela também são usadas as siglas CB, referente ao coque bruto, e CSE, referente ao carvão seco enornado, ambas sendo expressões comuns em coquerias.

Tabela 15 – Geração de Licor Amoniacal em Coquerias.

Parâmetros	Unidade	Médio Brasil	Novas Baterias de Coque	
			mínimo	máximo
Geração de coque bruto	Kt _{CB} /dia	1800	1800	4200
Geração horária de coque bruto	t _{CB} /h	205	205	479
Rendimento de coque (CB/CSE)	%	76	76	80
Consumo de carvão (base seca)	t _{CSE} /h	270	270	599
Geração específica de licor	L/t _{CSE}	150	120	150
Vazão média de licor amoniacal	m ³ /h	40,6	32,4	89,9

Tabela 15 – Geração de Licor Amoniacal em Coquerias (continuação).

Parâmetros	Unidade	Médio Brasil	Novas Baterias de Coque	
			mínimo	máximo
Vapor para destilação	kg/m ³	250	120	250
Geração de licor destilado	m ³ /h	50,7	36,3	112,4
Vazão de água para polímeros	m ³ /h	20	0	20
Vazão de efluente tratado	m ³ /h	70,7	36,3	132,4
recirculações internas	%	20	5	30
vazão total de efluente	m ³ /h	84,8	38,2	158,8

Considerando a relação estabelecida na equação 2.22, estabelece-se como aceitável que haja um diferencial de temperatura por volta de 10°C entre os fluxos de entrada e saída da água em torres de resfriamento. Para esta condição, são obtidas as vazões de água de diluição que, para este caso, se caracterizam por ser muito altas e que praticamente inviabilizam o seu uso devido à necessidade da disponibilização de muitas células de resfriamento para obter o reuso, conforme mostra a figura 47, gráfico baseado nos dados da tabela 16. As gerações correspondem à uma coqueria média instalada no Brasil, com umidade no carvão variando entre 7 a 15% de umidade.

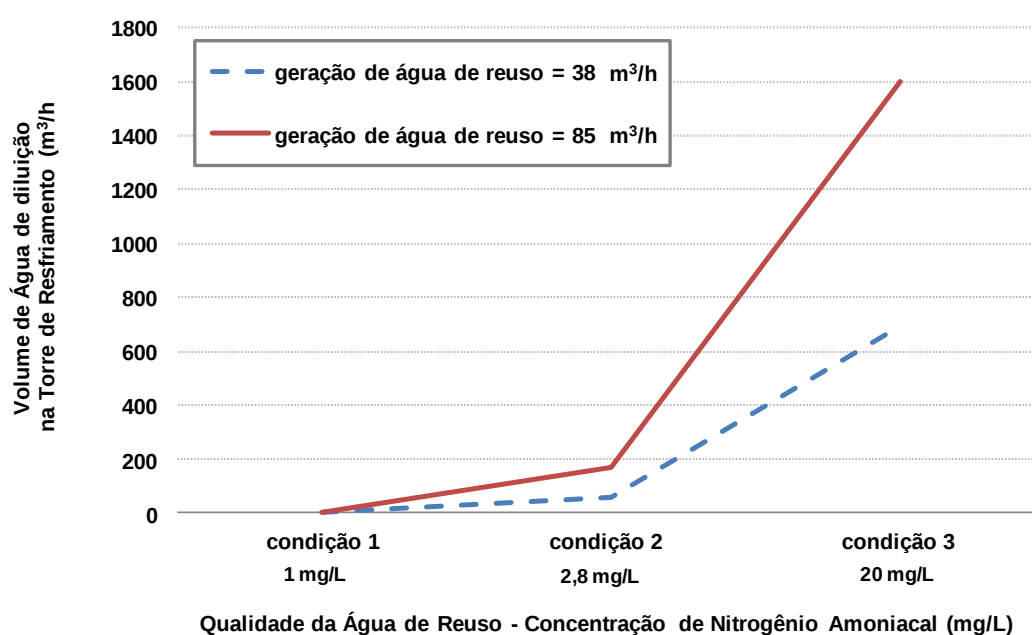


Figura 47 – Volume de água de diluição para reuso em torre de resfriamento (condições mínima e máxima de geração para uma coqueria média brasileira).

Pelos dados avaliados, o tratamento do efluente nas condições estudadas não seria suficiente para efetuar o reuso da água, sendo necessária a implantação de medidas complementares, que consigam garantir o teor de nitrogênio amoniacal em teores abaixo de 1 mg/L. Na figura 47, apresenta-se o volume de água de diluição necessária para reuso, nas taxas comuns de geração esperadas em uma siderúrgica integrada.

Estudos preliminares com fornecedores de produtos químicos, indicaram uma taxa de reuso máxima de 0,2 m³ por m³ de volume de água para “make up”, considerando as referências do Índice de Langelier em, no máximo, 2,85 e condutividade em 6.00 µS/cm. No período de teste, foi avaliada a deposição em corpos de prova em aço carbono, com efluente sem e com aditivos, por um período de 15 dias consecutivos. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 48.

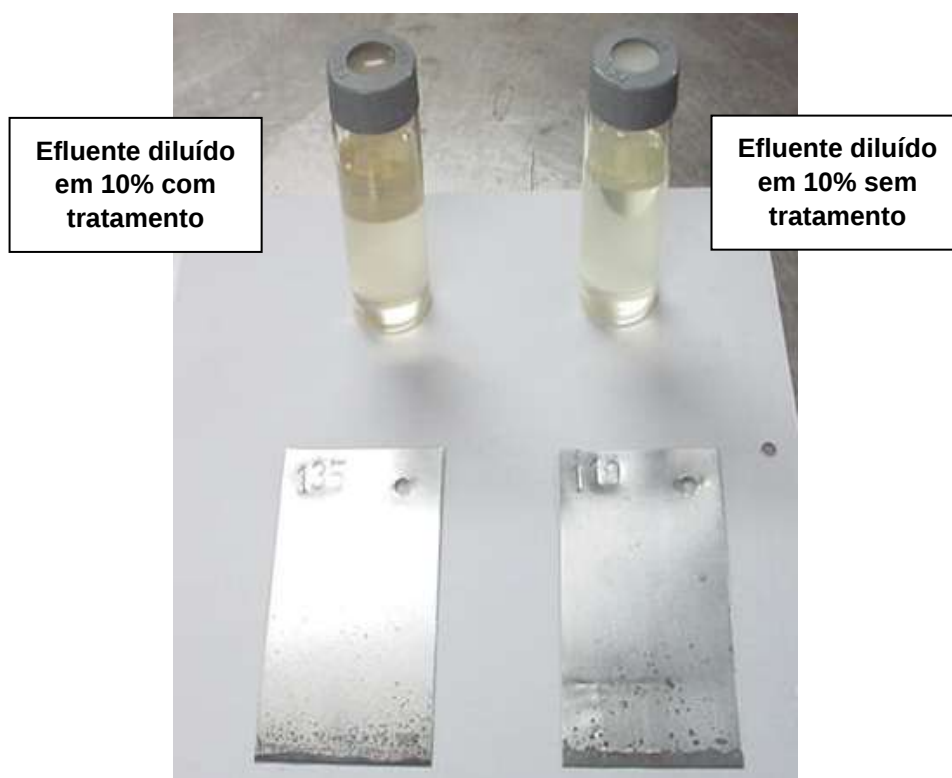
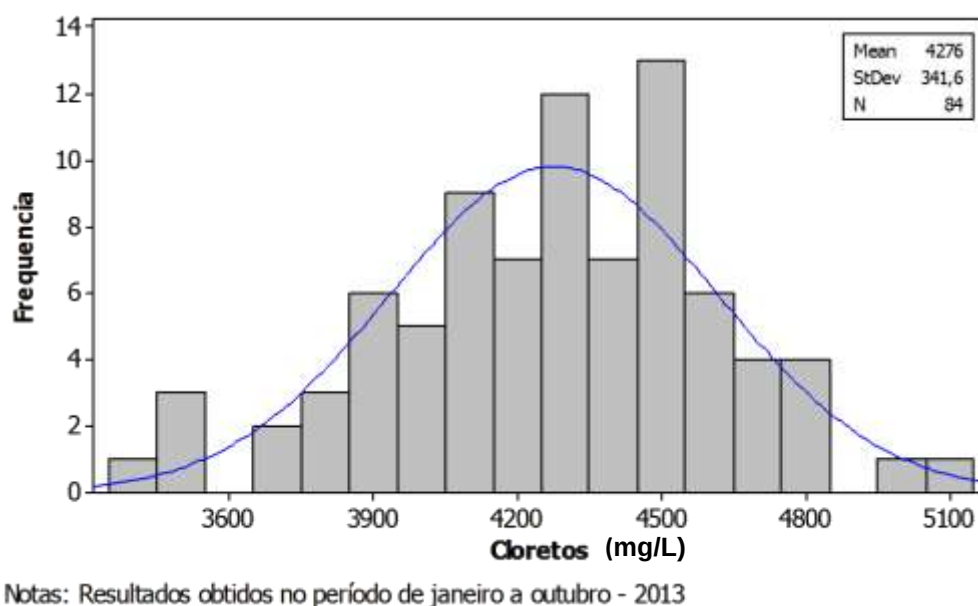


Figura 48 – Ensaio de corrosão para efluente em torre de resfriamento.

4.2.2 Reuso na Extinção de Coque

O reuso deste tipo de efluente na extinção de coque precisa considerar o teor de cloretos existentes. A análise histórica típica deste tipo de efluente para a

unidade estudada está disponível na figura 49. Com o objetivo de comprovar as aparentes evidências de elevada concentração do contaminante crítico no histograma, foi efetuado um teste de hipótese para rejeitar a hipótese nula (média do teor de cloretos no efluente = 500 mg/L), com H_1 para valor acima deste. O teste apresentou valor P zerado, rejeitando a hipótese H_0 (apêndice C -1).



Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
3,643	4,369	0,000	0,647	2,014	4,353	19,300

Figura 49 - Teor de cloretos no efluente, em mg/L, histograma e estatística descritiva.

O resultado obtido indica que há uma contribuição de salinidade significativa no efluente, podendo gerar os efeitos preconizados por Tamko (2010) na qualidade do coque, aumentando a sua reatividade e causando prejuízos operacionais nos altos fornos. Além disso, o maior teor de cloretos no coque gera corrosão no corpo do forno, especialmente nos pontos mais quentes, conforme destacou Burgo (1999).

Dado o exposto e, considerando os dados referentes ao teor de cloretos no efluente que se encontram apresentados na figura 48, rejeita-se o uso exclusivo deste material para consumo em processos de Extinção de Coque. Nessa condição, é possível considerar o uso combinado desta solução com outras descritas no texto. Sabe-se, entretanto, que a quantidade de efluente para esta situação, de maneira isolada, será sempre parte menor do todo tratado.

4.2.3 Reuso na Granulação de Escória

Com o objetivo de estudar a utilização da água de reuso, foram efetuadas duas análises distintas, a primeira delas referente à necessidade de reposição de água para a execução do resfriamento e cristalização do fluxo e, a segunda referente . ao potencial de emissão dos principais contaminantes pela chaminé de uma unidade de Granulação de Escória.

4.2.3.1 Determinação da necessidade de reposição de água na Granulação

Os modelos termodinâmicos apresentados no Capítulo 2 servem para definir a quantidade necessária de água para o resfriamento e cristalização da escória gerada em altos fornos. Desta forma, foi efetuado um balanço térmico do sistema, considerando os teores médios da composição da escória em um período típico de operação do Alto Forno com aplicação das considerações descritas no item 2.3.3. desta dissertação, descritas por Mills (2011). Os dados de qualidade da escória estão disponíveis no apêndice B.

Os cálculos termodinâmicos, disponíveis no anexo C, tiveram o objetivo de simular a condição de uma coqueria que fosse capaz de gerar exatamente a quantidade de coque necessária para a produção de gusa em alto forno com uso de injeção de carvão pulverizado. A simulação é feita de tal forma que esta Usina Siderúrgica hipotética operasse em total equilíbrio, sem gerar estoques. Para estes cálculos, foram considerados dados de processo de redução do minério de ferro – típicos da siderurgia nacional, descritos na tabela 16.

Tabela 16 – Dados de processo siderúrgico aplicados no modelo termodinâmico.

Parâmetro de Processo	Unidade	Valor
Consumo de combustíveis no alto forno (“fuel rate”)	Kg/t _{gusa}	490
Consumo de carvão pulverizado no alto forno (“PCI rate”)	Kg/t _{gusa}	150
Consumo de coque metalúrgico no alto forno (“Coke rate”)	Kg/t _{gusa}	340
Consumo de água industrial no granulador	m ³ _{água} /t _{escória}	12

Pela aplicação dos dados disponíveis e considerando que a sobra de coque produzido seja zero, existe uma significativa parcela de água adicional ao processo

de granulação, tornando o efluente utilizado como diluída. A condição está simulada no anexo C e apresentada na tabela 17.

Tabela 17 – Taxas de diluição de efluente no processo de granulação de escória.

Taxas de diluição (m ³ água/m ³ efluente)	Geração de Efluente	
	menor	maior
escória cristalina	4,54	2,27
escória vítrea	5,22	2,61

Esta diluição natural das águas servidas, melhora a condição do processo de reuso do efluente – tanto quanto à possível emissão gerada como também nas restrições de processamento. Além disso, a condição de diluição leva a um funcionamento do sistema de forma mais otimizada, permitindo que o tratamento seja feito com um menor consumo de produtos químicos e, conseqüentemente, menor geração de lamas para disposição.

4.2.3.2 Avaliação das Emissões potenciais pela Chaminé da Granulação

A utilização de efluentes de coqueria no processo de Granulação de Escória já foi estudada por Schworer e Annamraju (1987). Foram efetuados dois testes com temperaturas de granulação diferentes (594°C e 816°C) e águas de qualidade diferente (água limpa e licor amoniacal sem qualquer tipo de tratamento, diluído a uma concentração de sólidos dissolvidos totais em 2500 mg/L). Os principais resultados obtidos nos testes foram que:

- a) A emissão de material particulado aumenta com a temperatura de granulação de escória, provavelmente afetado pela velocidade de escoamento do vapor. A utilização de licor amoniacal como fluido de processo, todavia, reduz significativamente esta contribuição, tornando-se uma vantagem operacional.
- b) Houve uma redução significativa de emissão de compostos orgânicos, inclusive os prioritários, em quaisquer das temperaturas de granulação.
- c) Não houve correlação entre as condições testadas com a emissão de metais e dióxido de enxofre.

- d) A emissão de fluoretos variou com o teor inicial, ao contrário dos cianetos, para o qual não foi constatada emissão.
- e) A emissão de amônia variou com o teor de nitrogênio amoniacal presente no licor amoniacal.

A condição estudada, entretanto, difere-se desta. O efluente tratado das novas unidades de tratamento de águas de coqueria possuem condições bem mais satisfatórias de qualidade, seja na concentração do contaminante, como também da combinação química em que se encontram estes mesmos contaminantes.

Dadas estas considerações, foram estudadas as taxas de emissão de nitrogênio amoniacal, cianetos e fluoretos, conforme descrito no capítulo 3. Desta forma, o comportamento do nitrogênio amoniacal, similar ao encontrado por Schworer e Annamraju (1987), é o composto mais volátil e se apresenta como o fator mais restritivo na cadeia das três substâncias analisadas, conforme mostra a figura 48. Neste gráfico, estão identificados os resultados de Amônia E, referentes ao teor de nitrogênio amoniacal no início dos testes, e Amônia S, referentes ao teor de nitrogênio amoniacal no final dos testes de emissão, ambos expressos em mg/L. Esta mesma linguagem foi usada para descrever o fenômeno na figura 50.

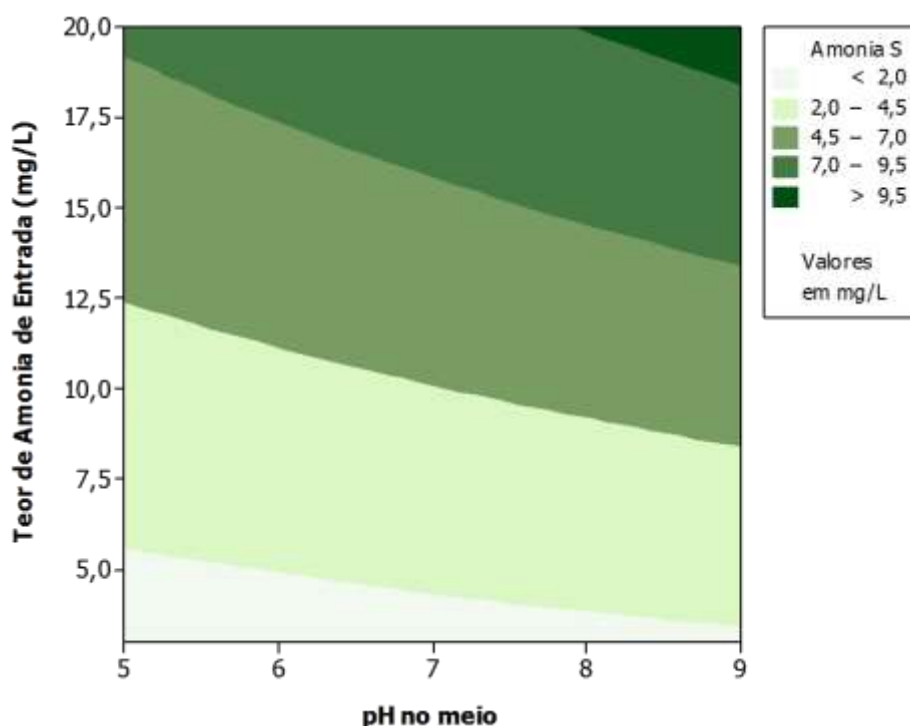


Figura 50 – Concentração de nitrogênio amoniacal nos vapores obtidos no teste de simulação da granulação de escória, mediante variação dos parâmetros pH e concentração de nitrogênio amoniacal no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.

A importância dos fatores estudados está mostrada no diagrama de pareto mostrado na figura 51. O quadro mostra a maior importância do teor de nitrogênio amoniacal de entrada do processo de granulação como fator de previsão do fenômeno.

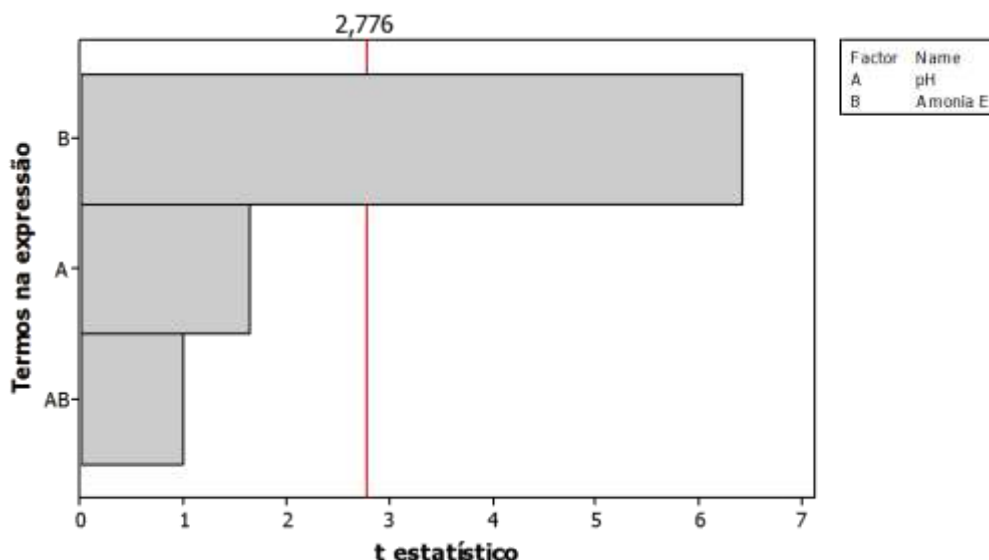


Figura 51 – Diagrama de Pareto dos Efeitos da Equação de Previsão da concentração de nitrogênio amoniacal da saída da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria

A simulação do teor de emissão de nitrogênio amoniacal em meio líquido está disponível na equação 4.3, descrita na sequência.

$$[NH_4]_s = -0,38 + 0,078 \cdot pH + 0,20 \cdot [NH_4]_e + 0,033 \cdot pH \cdot [NH_4]_e \quad (4.3)$$

Onde: $[NH_4]_s$ – teor de nitrogênio amoniacal no condensado final

pH – valor de pH da água no meio da granulação

$[NH_4]_e$ – teor de nitrogênio amoniacal na água servida da ETB

A emissão prevista de amônia é avaliada considerando um teor de nitrogênio amoniacal de 20 mg/L (máximo) e pH em 7,5. Para estes dados, utilizando-se a equação 4.3, o nitrogênio amoniacal resultante é de 9,1 mg/L. Convertendo este valor em amônia, pelas relações molares, temos 11,1 mg/L do contaminante. Finalmente, sabendo-se que a densidade do vapor saturado de água a temperatura de 100°C é de 0,58 kg/m³ e que, nas condições menos favoráveis de diluição, a mesma seja de 127%, pode-se inferir que a taxa de emissão máxima de amônia pela chaminé da Granulação de Escória será de aproximadamente 2,8 mg/m³. Se

bem controlado o processo de destilação e destruição de amônia na planta de Coqueria, este valor pode ser mantido em teores, pelo menos 4 vezes inferior a isso.

Na sequência, para completar o estudo, foram estudadas as condições de emissão de cianetos. Efetuando as mesmas considerações utilizadas para o nitrogênio amoniacal, comprovou-se que os riscos de emissão são bem reduzidos. Os resultados obtidos pelas faixas esperadas do teor de cianetos estão mostrados na figura 52.

Nesta figura, da mesma forma como foi feito com os dados de nitrogênio amoniacal, os teores de cianetos iniciais nos testes foram identificados como Cianetos E e Cianetos S, como aqueles teores deste contaminante obtidos, respectivamente no início e no final dos testes de emissão, expressos em mg/L..

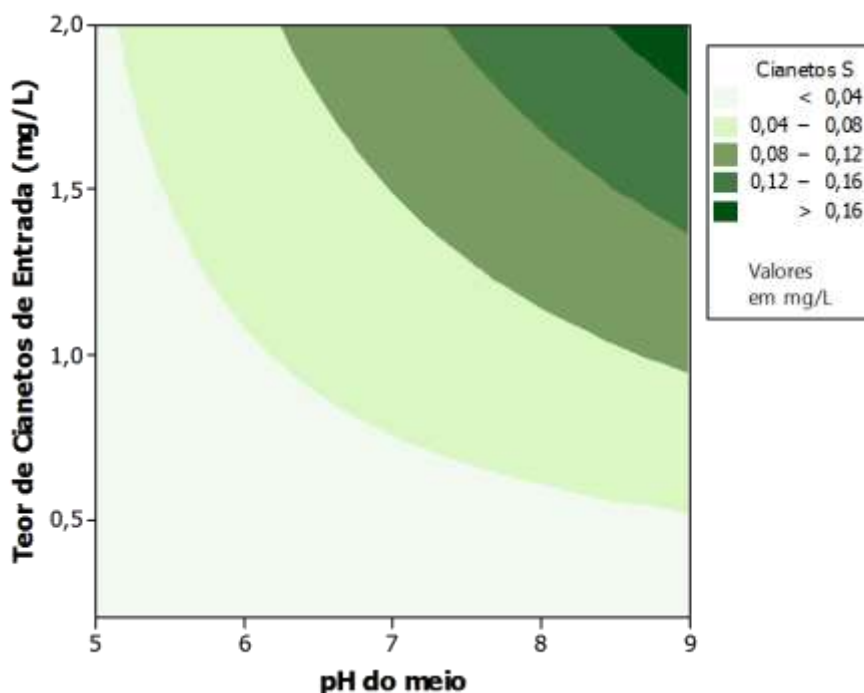


Figura 52 - Concentração de cianetos nos vapores obtidos no teste de simulação da granulação de escória, mediante variação dos parâmetros pH e concentração de cianetos no efluente final da Estação de Tratamento das Águas de Coqueria.

Os dados obtidos na simulação levaram a equação 4.4, descrita na sequencia.

$$[CN]_s = -0,04 - 0,005 \cdot pH - 0,09 \cdot [CN]_e + 0,019 \cdot pH \cdot [CN]_e \quad (4.4)$$

Onde: $[CN]_s$ – teor de cianetos no condensado final

pH – valor de pH da água no meio da granulação

$[CN]_e$ – teor de cianetos na água servida da ETB

Com os resultados obtidos, é possível afirmar que, considerando os valores máximos de cianetos em 2 mg/L, as taxas esperadas de emissão devem ser normalmente inferiores a 5 ppb, seguindo as mesmas considerações atribuídas à amônia. Considerando-se que o normal de uma unidade de tratamento é obter valores em torno de 0,2 mg/L, pode-se considerar a emissão como praticamente nula – da mesma forma como preconizou Schworer e Annamraju (1987).

Os ensaios para determinar a emissão de fluoretos, por sua vez, apresentaram valores nulos. Isto indica que o tratamento de remoção química com sais de cálcio e alumínio levou a obtenção de compostos que permanecem na condição “fixa”, ou seja não se volatilizam na temperatura de 100°C.

De certa forma, esta condição era esperada, visto que a solubilidade de fluoreto de cálcio, principal produto disponível existente no fluxo do efluente tratado de coqueria e que contém o elemento flúor, possui uma baixíssima solubilidade em água, conforme mostra a figura 53. Nas condições normais de trabalho, tanto das unidades de tratamento de efluente de Coqueria, como também nas plantas de Granulação, a faixa normal de pH é ligeiramente alcalina, variando entre 7 a 8. Para comprovar isso, foram retiradas amostras da bacia de água quente da Granulação e que apresentaram sistematicamente tais valores.

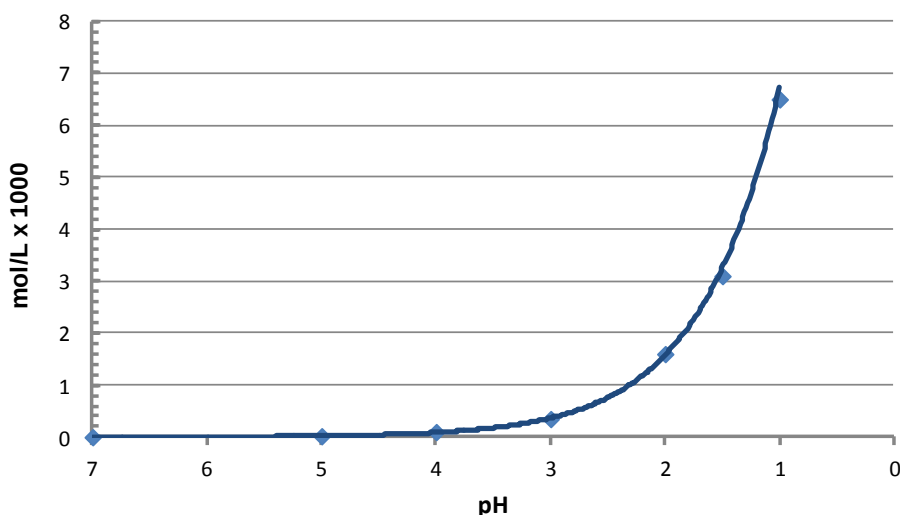


Figura 53 – Solubilidade do fluoreto de cálcio em água (Kmol/L) x variação de pH.

Das evidências obtidas nos testes de emissão, é possível considerar que os teores de cianetos e fluoretos são desprezíveis, visto que a maior parte destes contaminantes deve ficar incorporada à escória, não gerando acumulação no meio

hídrico. Os teores de amônia na emissão gerada pela Granulação, por sua vez, não são desprezáveis, exigindo que o processo de degradação deste contaminante na Estação de Tratamento de Efluentes seja conduzido de maneira satisfatória. Em condição normal, entretanto, as taxas de emissão decorrentes destes três contaminantes pela chaminé da granulação são baixas.

Não foram realizados os testes para orgânicos voláteis e semivoláteis, tais como o benzeno, naftaleno e o benzopireno, visto que os mesmos não se apresentam como substâncias com concentração apreciável no fluxo de saída da Estação. Os dados de laboratório realizados para a unidade em teste comprovam isso e, por esta razão, foram descartados da análise das taxas de emissão.

Os resultados destes contaminantes, quando analisados em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, são ínfimos e muito abaixo das referências estabelecidas na legislação. Em geral, os processos de decantação e remoção com antracito ou carvão ativado possuem rendimento de remoção muito satisfatório, o que torna a presença destes em água em valores nulos, não detectáveis ou, no máximo, com teores inferiores a 1 ppb, ou seja $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no efluente. Esta condição verificada na unidade de teste foi também confirmada por estudos recentes a respeito do mesmo assunto, realizados por Lamichhanea, Krishnaa e Sarukkaligea (2016).

4.2.3.3 Proposta de fluxograma para reuso do efluente

O processo de reuso das águas de Coqueria para a Granulação propõe-se, basicamente, de um conjunto de bombas locado na área da Estação de Tratamento de Efluentes da Coqueria e de uma rede de tubulações que permitam efetuar operações simples de envio e recirculação de efluente, caso necessário.

Na condição de reuso, conforme mostra a figura 54, ao invés da descarga normal da Estação de Tratamento de Efluentes da Coqueria para galerias pluviais e corpo d'água, ocorre o envio do fluxo. As águas de Coqueria, então, são enviadas para o Tanque de Água Quente de Alto Forno e, na sequência aproveitadas no fluxo normal de Granulação, operando em circuito fechado. Caso haja excesso de água no sistema – seja por excesso de vazão da unidade de tratamento ou por falta de demanda na Granulação de Escória, o fluxo pode ser recirculado internamente nos tanques de alimentação ou então, em último caso, descartado por transbordo –

desde que esteja dentro dos padrões de lançamento previstos na tabela 5. Visto ser, em geral, processos de grande capacitância, a melhor opção de controle é a simples operação em modelo “on-off”, sendo o comando definido pelo nível do poço a que se destinam as águas de reuso do Tratamento de Efluentes para o sistema de Granulação de Escória de Alto Forno.

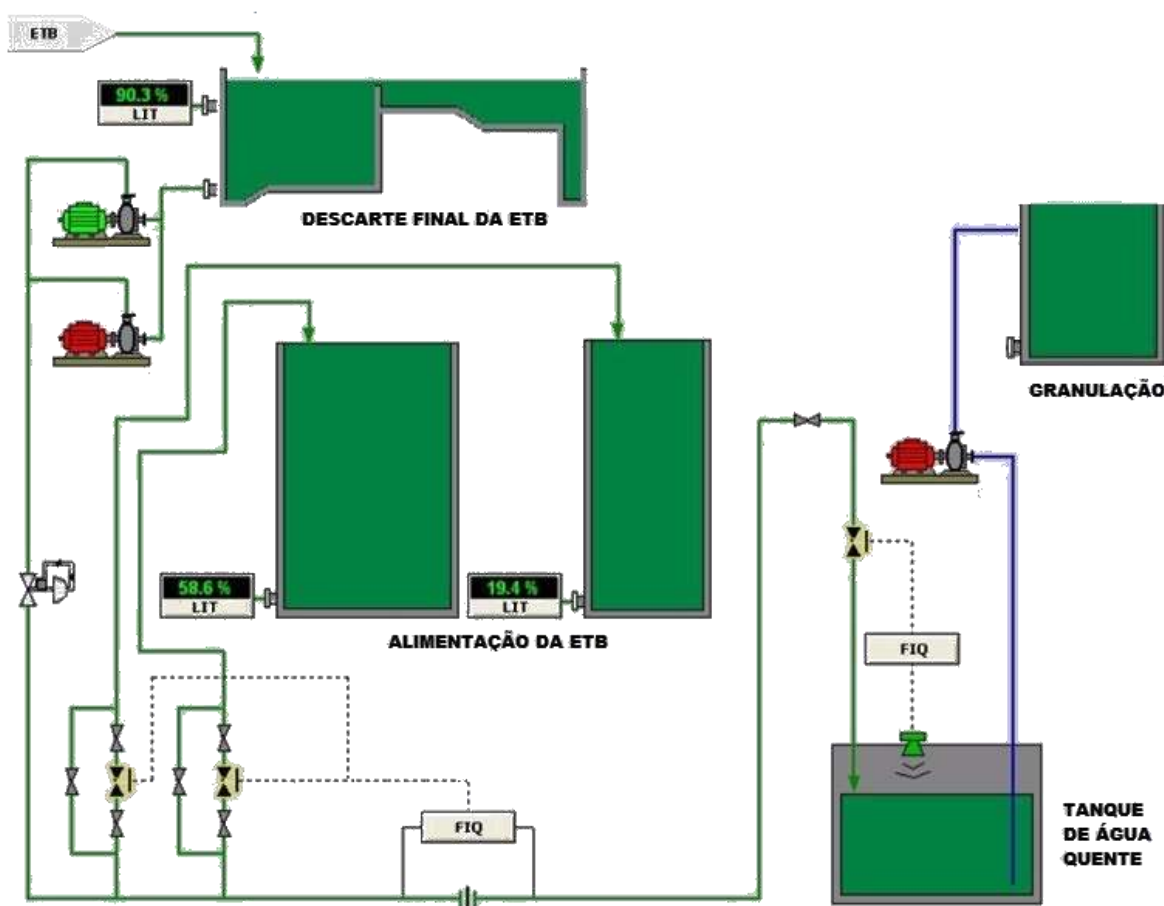


Figura 54 – Fluxo simplificado de reuso de efluente na Granulação de Escória de Alto Forno.

Quanto aos equipamentos utilizados, as bombas são centrífugas – preferencialmente com rotor semiaberto para evitar risco de mau desempenho pela existência de eventual resíduo de lama dos processos de decantação anteriores. Os cuidados para instalação das tubulações são as típicas para água industrial, em aço carbono.

4.3 Análise do processo de tratamento de efluente

A partir dos resultados obtidos nos processos em laboratório, foi elaborada uma avaliação estatística dos dados reais disponíveis com o objetivo de buscar as

relações das condições operacionais da planta em estudo com as considerações teóricas e experimentais conseguidas ao longo do trabalho, bem como validar condições de operação para o tratamento. Esta análise contém a integração dos processos de tratamento de efluente com a prática de reuso destas águas no processo de Granulação de Escória de Alto Forno.

4.3.1 Teor de Nitrogênio Amoniacal

A análise do teor de nitrogênio amoniacal precisa ser dividida em duas etapas distintas, sendo estas fases, a destilação de amônia e a remoção biológica, conforme está descrito por Weast (1988). Devido a sequencia do processo, o primeiro processo a ser estudado é a destilação de amônia, cujos dados encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 – Análise dos dados de regressão múltipla para os parâmetros interferentes do teor de nitrogênio amoniacal na saída do processo de destilação de amônia.

Termo	Unidade	Coefficiente	t	Valor p
Constante	mg/L	- 37,0	-0,74	0,463
Nitrogênio Amoniacal, entrada da coluna	mg/L	0,005156	8,26	0,000
Vazão licor para coluna	m ³ /h	0,346	1,73	0,089
Pressão base da coluna	Kgf/cm ²	-0,0433	-0,79	0,434
Temp. base da coluna	°C	-0,060	-0,23	0,821
pH da base da coluna	---	3,07	0,60	0,548

Excluídos os “outliers” acima de dois desvios padrões, os parâmetros identificados como os de maior importância para definir o teor de nitrogênio amoniacal na saída da coluna de destilação foram os teores de nitrogênio amoniacal de entrada e a vazão de licor. Diferentemente do esperado em relação ao pH da base, os dados mostram na figura 55 que a elevação do parâmetro no destilador leva a um aumento da concentração do teor de nitrogênio amoniacal, o que em si, se apresenta como uma inversão do que é previsto por WEAST e verificado nos ensaios de laboratório.

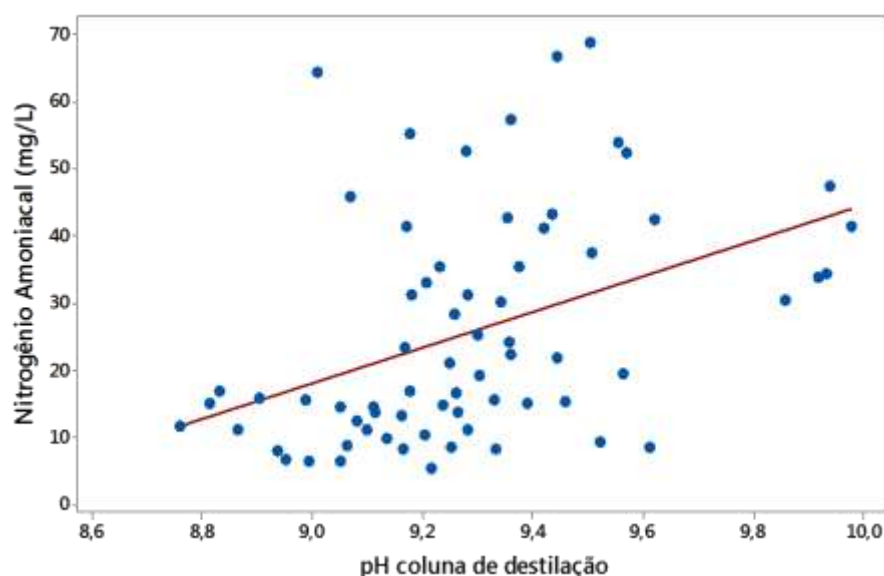


Figura 55 – Variação do teor de nitrogênio amoniacal versus pH da coluna de destilação.

A explicação para este fato é de que o uso do reagente – hidróxido de sódio - e a correspondente elevação do pH ocorram para buscar uma deficiência do equipamento, quer seja pela presença de depósitos na coluna de destilação de amônia ou, principalmente, por deslocamentos de bandejas no interior deste equipamento. Sendo assim, no gráfico, se excluirmos os teores acima de 20 mg/L, percebe-se que a tendência se altera e fica mais coerente com as condições estabelecidas em laboratório. Quando os dados são excluídos, uma nova condição estatística fica descrita na tabela 19.

Tabela 19 - Análise dos dados de regressão múltipla para os parâmetros interferentes do teor de nitrogênio amoniacal na saída do processo de destilação de amônia (dados filtrados).

Termo	Unidade	Coefficiente	t	Valor P
Constante	mg/L	1599	3,09	0,017
Nitrogênio Amoniacal do Licor Rico ($N\text{-Amon}_{LR}$)	mg/L	-0,00122	-1,76	0,122
Vazão licor rico (Q_{LR})	m^3/h	-0,207	-1,46	0,187
Pressão da base da coluna (P_{BASE})	kgf/cm^2	0,416	2,7	0,031
Temperatura da base da coluna (t_{BASE})	$^{\circ}C$	-14,59	-2,92	0,022
pH da base da coluna (pH_{BASE})	---	-13,72	-2,87	0,024

Esta avaliação proporcionou resultados melhores de regressão e demonstraram que, em uma coluna de destilação em boas condições, a carga de amônia no destilador não mais se apresenta como o principal parâmetro. Outros fatores aparecem com maior significância para explicar o fenômeno. A equação de previsão do teor de nitrogênio amoniacal de saída da coluna de amônia (N-Amon_C) está apresentada na expressão 4.5 com um coeficiente de correlação R² de 0,75.

$$\begin{aligned} \text{N-Amon}_C = & 1599 - 0,001223 \text{ N-Amon}_{LR} - 0,207 Q_{LR} \\ & + 0,416 P_{BASE} - 14,59 t_{BASE} - 13,72 \text{ pH}_{BASE} \end{aligned} \quad (4.5)$$

A segunda fase do processo é a remoção biológica da amônia. Nesta fase, a contribuição é devido à ação do meio biológico nos tanques, aeróbios e anóxicos, da Estação de Tratamento em estudo. Conforme salientado anteriormente, a planta efetua o processo de remoção de nitrogênio amoniacal em duas fases, promovendo a nitrificação e a parcial desnitrificação dos compostos existentes no fluxo. Devido à existência de dois tanques de aeração na unidade em teste, foi efetuado um agrupamento dos dados como se estes equipamentos operassem de forma independente de tal sorte que apenas um tanque fosse responsável pelos resultados de qualidade do efluente gerado.

Os dados da análise estatística estão na tabela 20.

Tabela 20 – Análise dos dados de regressão múltipla para os parâmetros interferentes para o teor de nitrogênio amoniacal na saída do processo de remoção biológica.

Termo	Unidade	Coeficiente	t	Valor p
Constante	mg/L	14,82	3,61	0,000
Vazão efluente SDDA (Q _{LD})	m ³ /h	0,0290	1,53	0,128
Nitrogênio Amoniacal da Saída da Coluna (N-Amon _C)	mg/L	0,05585	9,72	0,000
Temperatura no Aerador (T)	°C	0,4380	-4,42	0,000
pH meio aeróbio (pH _{AER})	---	-0,197	-0,27	0,789
pH meio anóxico (pH _{ANOX})	---	-0,264	-0,65	0,519
Condutividade no Aerador (σ)	μS/cm ²	0,176	1,58	0,117
STNFV Aerador (STNFV)	mg/L	0,000375	1,42	0,160

Na equação de previsão, mostrada na expressão 4.6, com coeficiente de correlação R^2 da regressão em 0,64, demonstra-se que o aumento na vazão do efluente, no teor de nitrogênio amoniacal, nos pHs e na temperatura do aerador causa coerentemente uma elevação do teor de nitrogênio amoniacal na saída do tratamento de efluentes de coqueria.

$$\begin{aligned} \text{N-Amon}_F = & -14,82 + 0,029 Q_{LD} + 0,056 \text{ N-Amon}_C + 0,44 T + 0,20 \text{ pH}_{AER} \\ & + 0,264 \text{ pH}_{ANOX} + 0,176 \sigma + 0,00037 \text{ STNFV} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Não foram encontrados casos de sucesso para modelagem estatística da remoção de contaminantes. O mais comum encontrado foi de modelos para identificação de causas de disfunções no processo de remoção biológica. Para este caso, destacam-se os estudos realizados por Garcia - Alvarez et al. (2009) e por Padhee, Gupta e Kaur (2012), em que foram utilizados modelos baseados em PCA – Análise de Principais Componentes associado ao uso de redes neurais.

4.3.2 Teor de Cianetos

Para a análise do teor de cianetos, foi utilizada a equação de previsão desenvolvida para o modelo em escala de laboratório (equação 4.1) e dispostos os resultados em gráfico, diferenciando o cianeto previsto do real medido. A simples comparação gráfica da variação já demonstra afinidade entre os dois resultados, como demonstra a figura 56.

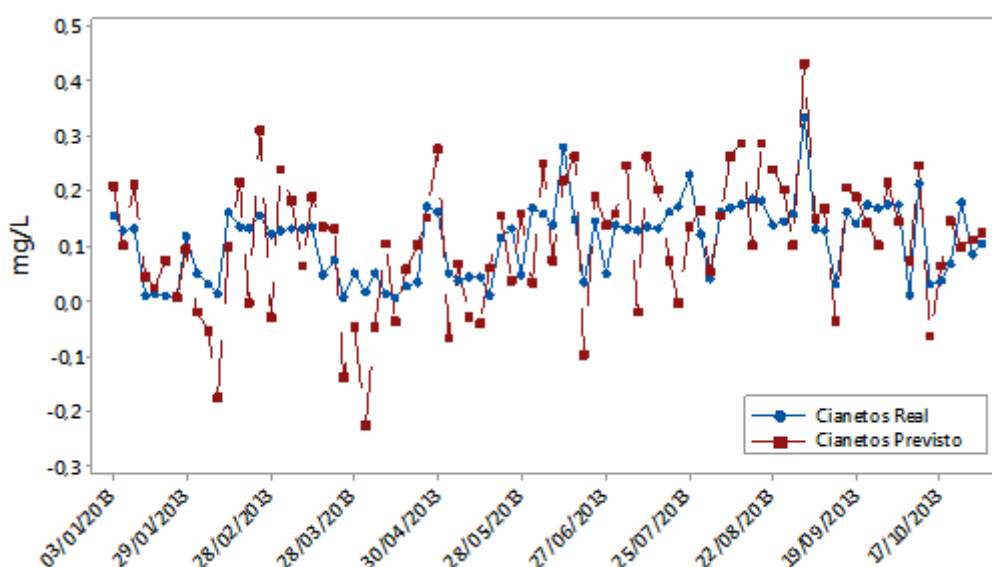


Figura 56 – Variação do Teor de Cianetos – Real e Previsto – no Efluente Final da Estação de Tratamento de Efluentes de Coqueria.

Para compor esta análise, foi efetuado um teste de hipótese para comparação entre médias, cujos resultados comprovaram não ser possível afirmar que as médias dos teores de cianetos, previsto e real, sejam diferentes. O cianeto “real” é o medido em laboratório e o cianeto “previsto” é o obtido a partir da equação de previsão, sendo ambos apresentados na figura 57. Estes dados estão no apêndice D.

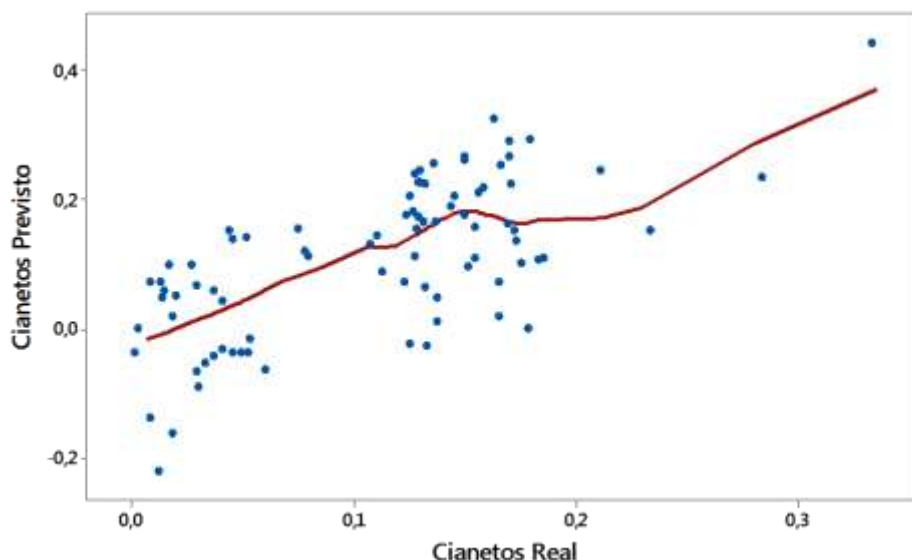


Figura 57 - Variação do teor de cianetos previsto e real (em mg/L).

A matriz de correlação entre os parâmetros, cianetos previsto e real, apresentam um coeficiente de correlação de Pearson em 0,77 e um fator alfa de Cronbach no valor de 0,8724. Apesar de ambos os índices se apresentarem certa diferença com o valor ótimo – ou seja, igual a 1 -, os resultados são considerados satisfatórios para demonstrar a aderência do modelo proposto de previsão.

4.3.3 Teor de Fluoretos

Para a análise do teor de fluoretos, da mesma forma como já tinha sido realizado para a avaliação dos resultados de cianeto, foi utilizada a equação de previsão desenvolvida para o modelo em escala de laboratório (equação 4.2) e dispostos os resultados em gráfico, diferenciando o fluoreto previsto do real medido.

Neste gráfico, foram identificados como “Fluoretos Previstos” os resultados obtidos pela equação de previsão e como “Fluoretos Reais” como os resultados obtidos em laboratório. A simples comparação gráfica da variação já demonstra afinidade entre os dois resultados, como demonstra a figura 58.

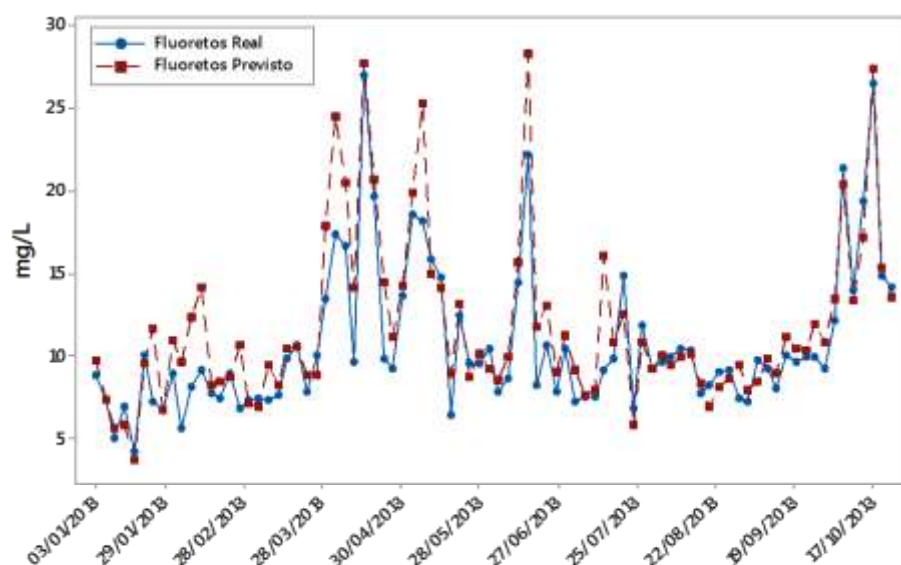


Figura 58 - Variação do Teor de Fluoretos – Real e Previsto – no Efluente Final da Estação de Tratamento de Efluentes de Coqueria.

Na análise gráfica, em que já se demonstra visualmente aderência entre os resultados reais e a previsão, foi efetuado o teste de hipótese para comparação entre médias, cujos dados comprovaram que não é possível afirmar que as médias dos teores de fluoretos, previsto e real, sejam diferentes. Estes mesmos dados se apresentam graficamente na figura 57, na forma de matriz de correlação.

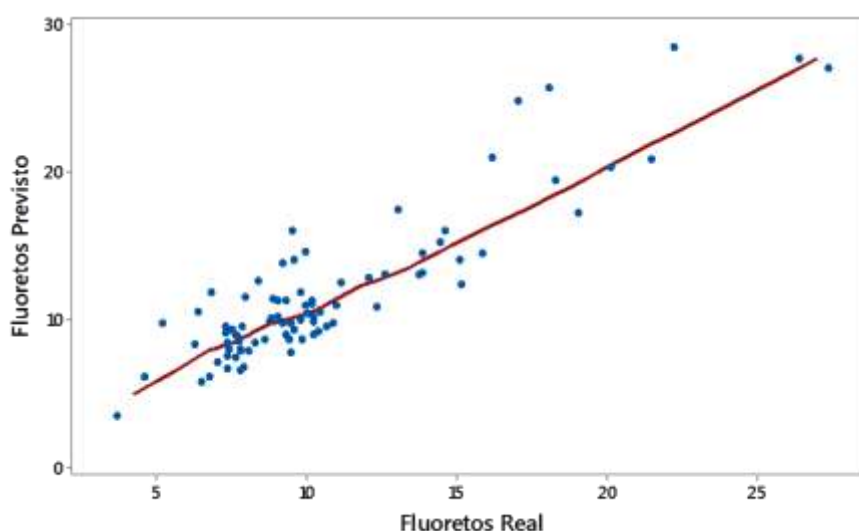


Figura 59 - Variação do teor de fluoretos previsto e real (em mg/L).

A matriz de correlação levou a um coeficiente de correlação de Pearson em 0,914 e alfa de Cronbach no valor de 0,956, ambos muito satisfatórios. Comprovou-

se, desta maneira que a equação de previsão de fluoretos, mostrada na expressão 4.2, é válida para expressar o fenômeno.

4.3.4 Otimização do Tratamento de Efluentes de Coqueria

Os resultados apontados nos itens anteriores levam à conclusão de que a remoção de amônia é a fase crítica do processo para reuso, devendo portanto ser priorizada nas ações de controle. Para isso, é importante que a destilação seja realizada com o máximo de rendimento, manipulando as variáveis pH, temperatura e pressão na base do destilador, combinadas com a vazão de alimentação, como prevê a equação 4.5. Outro fator importante na operação do sistema, consiste em avaliar periodicamente o afastamento da curva de previsão, indicando possíveis problemas de manutenção.

É possível também validar que, à medida que a previsão desta equação se afasta do resultado esperado com dados tendenciosos de elevação do teor de nitrogênio amoniacal, é preciso verificar imediatamente as condições do destilador. A piora nas condições de operação do destilador leva a um maior gasto de reagentes com elevação de pH, sem gerar um resultado positivo equivalente.

Quanto ao reator biológico, o controle da temperatura é o principal fator para obtenção de valores mais baixos de nitrogênio amoniacal, conforme demonstra a equação 4.6 e, por esta razão, deve ser mantido.

Os demais parâmetros, entretanto, referentes a cianetos e fluoretos possuem folga e, com a mudança de processo pelo reuso, podem ter seus processos otimizados, vindo a operar com menor dosagem de produtos químicos para remoção dos contaminantes, sem prejuízo de qualidade ambiental.

Apesar da equação 4.1 mostrar uma baixa contribuição do sal de ferro para remoção de cianetos, é desejável manter a dosagem deste material, devido ao fato de que a solubilidade dos ferrocianetos e ferricianetos metálicos em água serem cerca de 10 mil vezes menor ao dos cianetos metálicos, conforme destaca Park et al. (2008). E, sendo assim, conveniente manter a dosagem do sulfato ferroso.

Como resultado final, conforme indica a tabela 22, a existência da diluição do efluente na Granulação de Escória, leva a possibilidade de efetuar uma redução média de consumo de produtos químicos da ordem de 30% em relação à opção do lançamento do efluente no corpo d'água, completando a solução de reuso.

Estas taxas de redução estão mostradas na tabela 22, na sequência.

Tabela 21 - Parametrização do Tratamento de Efluente de Coqueria com reuso e sem reuso na Granulação de Escória (sem diluição e com diluição).

Parâmetro	Diluição	Teor Inicial mg/L	pH Estágio 1 -	pH Estágio 2 -	Vazão CuSO ₄ L/h	Vazão FeSO ₄ L/h	Vazão CaCl ₂ L/h	Vazão Al ₂ (SO ₄) ₃ L/h	Teor Final Previsto mg/L
Cianetos	Sem	20	7,0	7,0	110	200	---	---	0,20
	Com	20	7,0	7,0	60	140	---	---	0,40
Fluoretos	Sem	80	8,3	7,0	---	---	350	---	9,88
	Com	80	8,3	7,0	---	---	280	150	19,92
Redução de Consumo na condição COM DILUIÇÃO (%)					45%	30%	20%	25%	---

Com a proposta de redução do consumo de produtos químicos, a solução se torna mais completa, uma vez que melhora a condição de operação das ETEs, minimizando a geração de resíduos, reduzindo as taxas de manutenção, as rotinas de processo e melhorando a condição de funcionamento geral das plantas, à medida que reduzem a demanda de esforço para garantir a estabilidade de processo da unidade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Principais Conclusões

Os pontos principais obtidos a partir da avaliação dos processos de tratamento e reuso do efluente de coqueria foram os seguintes:

- a) Foram avaliadas diversas variantes da remoção de cianetos com a dosagem de produtos químicos, sendo a de melhor resultado aquela que se utilizou de sulfato de cobre a taxa de 40 ppm em Cu^{2+} e de sulfato ferroso a taxa de 150 ppm em Fe^{2+} . O pH ótimo é neutro ou ligeiramente ácido, entre 6,5 e 7,0. É recomendável a manutenção do sal de ferro, apesar da sua menor importância para a remoção, devido à obtenção de ferrocianetos e ferricianetos no fluxo, menos solúveis e menos tóxicos que outros compostos cianídricos.
- b) Para o caso da remoção de fluoretos, a melhor variante testada foi a do uso de cloreto de cálcio a taxa de 300 ppm em Ca^{2+} e de sulfato de alumínio a taxa de 210 ppm em Al^{+3} . Os pHs ótimos foram de 8,3 e 7,0, respectivamente. Os resultados apontaram para a importância do pH da floculação no resultado e uma importância menor para a rotação com que o processo se desenvolve.
- c) As condições do teste em campo validaram as observações em escala de laboratório tanto para cianetos como também para fluoretos, apesar de não ter sido possível validar a importância ou não da rotação das pás dos floculadores, visto os mesmos possuírem rotação fixa em baixa velocidade na unidade de campo, utilizada para teste.
- d) Quanto ao nitrogênio amoniacal, às análises de regressão múltipla para o processo de destilação levaram a importância do pH, da temperatura e da pressão da coluna como fatores relevantes de controle deste processo. No caso da remoção biológica, entretanto, as correlações encontradas

apresentaram baixa significância estatística. Apesar disso, a carga de amônia e a temperatura dos reatores biológicos foram determinados como os fatores mais importantes para atingir o objetivo.

- e) Quanto ao reuso do efluente final de plantas de coqueria, comprovou-se a falta de viabilidade tanto para torres de resfriamento comuns como também para a extinção à úmido do coque. Em ambas as situações, os teores de nitrogênio amoniacal e de cloretos se apresentam como fatores restritivos, com resultados estatisticamente acima dos valores aceitáveis para reuso, mesmo para soluções combinadas em que haja diluição do fluxo superior a 5:1. No caso das torres, ainda há a restrição da necessidade de reciclagem da purga periódica de fundo para controle do ciclo de concentração salina do equipamento.
- f) A melhor opção de reuso do efluente de coqueria em siderúrgicas é no processo de Granulação de Escória. Neste processo, promove-se eliminação parcial da água por evaporação e a maior parte dos contaminantes permanece na escória. Devido ao balanço térmico do processo, em siderúrgicas balanceadas na produção e consumo de coque em alto forno, a necessidade de reposição de água é superior à geração de efluente em, no mínimo, 130% - o que promove uma diluição natural (relação mínima entre reposição hídrica para Granulação e geração de efluente de Coqueria é 2,27 t / m³ de efluente).
- g) As condições testadas de reuso mostraram que, a exceção do nitrogênio amoniacal que evapora cerca de 40% a 60% da quantidade disponível evapora em conjunto com a água, os demais praticamente mantêm-se estáveis na água residual da granulação. Estes compostos ficam incorporados, em grande parte, ao produto – seja na forma de precipitado ou incorporado à umidade do material produzido. Devido a estas condições e da diluição existente no meio pelas necessidades hídricas de processo, é possível reduzir a quantidade de reagentes químicos no processo de tratamento de cianetos e fluoretos em cerca de 30% do normal previsto, sem prejuízo da qualidade ambiental.

- h) Como o parâmetro NITROGÊNIO AMONÍACAL se mostrou como o de maior importância para controle de processo, visto que alterações no processo podem gerar emissões mais significativas, é recomendado operar o sistema na melhor condição possível de remoção de amônia. Apesar disso, não é esperada emissão acima de $2,8 \text{ mg/Nm}^3$.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

São sugestões para a continuidade deste trabalho

- a) Avaliar os efeitos de corrosão no processo de Granulação, com o objetivo de quantificar os gastos estruturais decorrentes da utilização do reuso. Devido à qualidade entre as águas de reuso e industrial na unidade em estudo não serem significativamente diferentes, este assunto não foi considerado prioritário no presente estudo.
- b) Avaliar o ciclo de concentração de sais oriundos da água de reuso no processo, com o objetivo de verificar a existência ou não de alteração na qualidade da escória e, de forma conjugada, completar o estudo sobre a corrosão nos equipamentos da Granulação.
- c) Validar as observações em escala laboratório das taxas de emissão através de medições em chaminé de unidades em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTZ, Michael M. **Overview of cyanide treatment methods**. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, p. 28-30, 2001.

BUGAYEV, K., KONOVALOV, Y., et al., **Iron and steel production**. Books for Business. New York – Hong Kong. p. 51 – 57. 2001.

BURGO, J., **The manufacture of pig iron in the blast furnace**. AISE Steel Technology (USA), v. 76, n. 11, p. 72-76, 1999.

CARMICHAEL, I. S. E. et al., **High-temperature properties of silicate liquids: Applications to the equilibration and ascent of basic magma [and discussion]**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 286, n. 1336, p. 373-431, 1977.

CARVALHO, A. F. et al., **Implantação do sistema de gestão dos efluentes hídricos de coqueria da COSIPA**, p. 6 – 15. 2003.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA - CNI, **Uso da água no setor industrial Brasileiro: matriz de coeficientes técnicos**. – Brasília: CNI, p. 9 – 11, 2013.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA - CNI, **Água, Indústria e Sustentabilidade**. – Brasília: CNI, p. 83 – 85 e 109 – 124, 2013.

CORTINOVIS, G. F.; SONG, T. W., **Funcionamento de uma torre de resfriamento de água**, Revista de Graduação da Engenharia Química, São Paulo, v.6, n.14, 2006, p.5-10.

COSTA, V. L., ESCORSIM, S., COSTA, D. L., **Processo produtivo e produção de aço**, p. 4 – 6, 2007.

COSTA, L.C., **Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da COSIPA**, São Paulo, EPUSP, p.31, 2009.

DAVIDSON, R. M. **Molecular structure of coal**, London, United Kingdom: IEA Coal Research, p. 72-73, 1980.

DEZOTTI, M., **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Editora E-papers, Rio de Janeiro, 360p., 2008.

DI BERNARDO, L., **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 1. São Carlos. Ed. ABES, 481p. 1993.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A., e CENTURIONE, P. L. F. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos. Ed. RiMa, 248p. 2002.

DIEMER, P. et al., **Potentials for utilization of coke oven gas in integrated iron and steel works**, International Meeting On Ironmaking, Vitoria, ABM, pp.87-88, 2004.

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C., **Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking**. International Journal of Coal Geology, v. 50, n. 1, p. 389-412, 2002.

DZOMBAK, D. A., Ghosh, R. S., Wong-Chong, G. M., **Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk, and Management**, CRC Press (USA), 1 ed., 2005.

FERREIRA, E. S., **Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, p. 2 - 7.

GARCIA-ALVAREZ, D. et al., **Fault detection and diagnosis using multivariate statistical techniques in a wastewater treatment plant**. In: Proceedings of the 7th IFAC international symposium on advanced control of chemical processes, Turkey. 2009.

GONZALEZ, C et al., **Study of martensite stabilization under stress in Cu-Al-Be shape memory alloy single crystal**, Materials Science and Engineering, v. A378, p. 253 – 256, 2004.

GHOSH, A., CHATTERJEE, A., **Ironmaking and steelmaking – Theory and Practice**. PHI Learning Private Limited. New Delhi. p. 26, 2008.

GLASSER, F. P.; FENG, Q. L., **Microstructure, mass transport and densification of slag cement pastes**. Materials Research Society, v. 178. 1989.

HOWARTH, R., W., **Human acceleration of the nitrogen cycles: drivers, consequences, and steps toward solutions**. Water science and Technology, v. 49, n 6-7, p. 7- 13, 2004.

HORII, A., et al., **Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates**. Cement and Concrete Research, v. 43, p. 81 – 94. 2013.

IGLESIAS, J. M. G.; **Controle de processo de lavagem de amônia – tratamento de gás**, p. 289 – 298. 1991.

IAB - INSTITUTO AÇO BRASIL, **Estatística Preliminar nº 003**, Junho 2015: http://www.acobrasil.org.br/site/arquivos/estatisticas/Preliminar_Junho2015.pdf, acesso em 14/agosto/2015.

IAB - INSTITUTO AÇO BRASIL, **Relatório de Sustentabilidade 2014**: http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2014_web.pdf, acesso em 14/agosto/2015.

JAHANSHAH, S. et al., **Current status and future direction of low-emission integrated steelmaking process**. In: Celebrating the Megascall: Proceedings of the Extraction and Processing Division, Symposium on Pyrometallurgy in Honor of David GC Robertson. John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 303-316.

KIM, J. D. et al., **Nitrification of high strength ammonia wastewater and nitrite accumulation characteristics**. Water Science and Technology, Londres, v.47, n.11, p. 45 – 51, 2003.

KIM et al., **Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment**. Journal of Hazardous Materials, v. 152, p.915, 2009.

KOCH, A. et al., **A physicochemical study of carbonization phases: part I. Tars migration and coking pressure.** Fuel Processing Technology, n.45, p.135-153, 1995.

KOSTENBADER, P. D.; FLECKSTEINER, J. W., **Biological oxidation of coke plant weak ammonia liquor.** Journal (Water Pollution Control Federation), p. 199-207, 1969.

MAIER, Edward E. **Process for removing ammonia and acid gases from process streams.** U.S. Patent n. 4,594, pp.131, 1986.

MANCUSO, P. C. S. **Reuso de água para torres de resfriamento,** São Paulo, FSP/USP; 2001. p. 18.

MEENAKSHI, R.C. MAHESHWARI, A. **Fluoride in drinking water and its removal.** Journal of Hazardous Materials, v. 137, 2006, p. 456 – 463.

MILLS, K. C.; YUAN, L.; and JONES, R. T. **Estimating the physical properties of slags.** The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, v. 111, p. 649 – 658. 2011.

MILLS, K. C.; KEENE, B. J., **Physical properties of BOS slags.** International Materials Reviews, v. 32, n. 1, p. 1-120, 1987.

MINGOTI, S. A.,. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada.** Editora UFMG, 2005, p. 58 - 95.

MOHAPATRA, M. et al. **Review of fluoride removal from drinking water.** Journal of Environmental Management, v. 91, n. 1, p. 67-77, 2009

MOSEBACH, W.,**Process for wet quenching of coal-coke.** U.S. Patent n. 4,512,850, 23 abr. 1985.

OZERSKII, Y. G.; KOVALEV, A. V.; and VOLOKH, V. M. E. C., **Recommended best available techniques in wastewater purification at coke plants,** Coke and chemistry, 2011, vol. 54, n. 6, p. 215-223.

PADHEE, S.; GUPTA, N.; KAUR, G., **Data driven multivariate technique for fault detection of wastewater treatment Plant**. Int. J. Eng. Adv. Technol, v. 1, p. 45, 2012.

PARK, D. et al., **Chemical treatment for treating cyanides containing effluent from biological cokes wastewater treatment process**. Chemical Engineering Journal, v. 143, n. 1, p. 141-146, 2008.

POLENSKE, K. R.; McMICHAEL, F. C., **A Chinese cokemaking process-flow model for energy and environmental analyses**. Energy policy, v. 30, n. 10, p. 865-883, 2002.

QUEIROZ, L.M. e SOBRINHO, P. A., **Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação operando um sistema de lodo ativado em bateladas seqüenciais**. – São Paulo: EPUSP, p. 1 – 13, 2009.

REBHUN, M. e ENGEL, G., **Reuse of wastewater for industrial cooling systems**. Journal (Water Pollution Control Federation), p. 237-241, 1988.

ROBERTSON, J. D.; WONG, A. S.; HOWER, J. C. **Fluorine in coal and coal by-products**. American Chemical Society, Washington, DC (United States), 1994.

RUIZ, G., JEISON, D.; CHAMY, R., **Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration**. Water Research, n. 37, p. 1371 – 1377. 2003.

SANT'ANNA JR., G. L., **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010, p. 418.

SNURER, H., **Sludge Production from Chemical Precipitation**, Lund Tekniska Hogskola, 2007

SUNDHOLM, J. L. et al., **Manufacture of metallurgical coke and recovery of coal chemicals**. The Making, Shaping and Treating of Steel, Ironmaking Volume, p. 405-406, 1999.

SUNDHOLM, J. L., **Manufacture of metallurgical coke and recovery of coal chemicals**, chapter 7. 1999. p. 381 – 384.

SHELBY, S. E., Jr., **Coke industry biological wastewater treatment in the twenty-first century**. International Symposium on Iron One, p. 773 - 775 2004.

TAMKO, V. A. et al., **Treatment of metallurgical coke with an aqueous solution of sodium tetraborate**. Solid Fuel Chemistry, v. 44, n. 1, p. 12-15, 2010.

TRIPP, David. **Pesquisa-ação: uma introdução metodológica**. Educação e pesquisa, v. 31, n. 3, p. 443-466, 2005.

VIEIRA, W. P., Estudo de corrosão em tubulações de gás de coqueria, Vitória, UFES, p.50-53, 2004.

VIEGAS, M., **A Água e seu Valor Econômico no Contexto Nacional**. Em: Seminário “O Valor Econômico Da Água: Impactos Sobre o Setor Industrial Nacional”, Anais. Brasília: CNI/COEMA/FINDES/CONSUMA, p. 23 – 24, 2002.

SPERLING, M. V., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, p.112-114, 1996.

WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**: 1st student edition. CRC-Press, Boca Raton, Florida, 1988.

WESTERHOFF, G. P., **Un update of research needs for water reuse**. In: Water Reuse Symposium, 3, San Diego, California: Proceedings, p. 1731-42, 1984.

WU, G.; RENSE, K. B. S.; RODGERS, M. et al., **Microbial community associated with glucose-induced enhanced biological phosphorus removal**. Water Science and Technology, v. 60, n. 8, p. 2105 – 2113, 2009.

WRIGHT, K., **Coke oven gas treatment, Tar, Liquor, Ammonia**. The coke oven managers' year book-257, p.229-235 e p.243-257, 2001.

WHITEHURST, D. D.; MITCHELL, T. O.; FARCASIU, M. **Coal liquefaction: the chemistry and technology of thermal processes**. New York, Academic Press, Inc., p. 54-55, v. 1, 1980.

YAWS, C., **Chemical Properties Handbooks: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals**. MC Graw Hill Handbooks., 1999

APENDICE A – Dados dos Testes de Simulação em Laboratório

A.1. Remoção de Cianetos

Teste 1: Definição do melhor pH na 1ª fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 1ª fase	---	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	--
Dosagem Fe ⁺²	ppm	180	180	180	180	180	180	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Vazão ar na 2ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	1,40	1,08	2,08	2,04	1,52	1,44	3,80
Redução percentual de CN⁻	%	63,2%	71,6%	45,3%	46,3%	60,0%	62,1%	--

Teste 2: Definição da melhor dosagem de FeSO₄

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 1ª fase	---	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	--
Dosagem Fe ⁺²	ppm	240	270	300	360	480	960	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Vazão ar na 2ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	1,24	1,20	1,24	1,44	1,00	1,28	5,90
Redução percentual de CN⁻	%	79,0%	79,7%	79,0%	75,6%	83,1%	78,3%	--

Test 3: Definição do melhor pH na 2ª fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
Dosagem Fe ⁺²	ppm	270	270	270	270	270	270	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	--
Vazão ar na 2ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	10	10	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,68	1,96	2,60	2,36	2,50	2,00	5,10
Redução percentual de CN⁻	%	86,7%	61,6%	49,0%	53,7%	51,0%	60,8%	--

Teste 4: Definição do melhor pH na 2ª fase (2ª aproximadamente)

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
Dosagem de Fe ⁺²	ppm	270	270	270	270	270	270	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	--
Vazão ar na 3ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	10	10	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,60	0,68	0,76	0,20	0,48	1,00	4,80
Redução percentual de CN⁻	%	87,5%	85,8%	84,2%	95,8%	90,0%	79,2%	--

Teste 5: Utilização de NaClO na 3ª fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
Dosagem de Fe ⁺²	ppm	270	270	270	270	270	270	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	--
Vazão ar na 3ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	10	10	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de NaClO	ppm	40	80	120	160	200	240	--
Concentração cianeto	mg/L	0,88	0,84	0,84	0,84	1,16	0,64	6,20
Redução percentual de CN⁻	%	85,8%	86,5%	86,5%	86,5%	81,3%	89,7%	--

Teste 6: Utilização de NaClO e Na₂S₂O₇ no efluente final

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
Dosagem de Fe ⁺²	ppm	270	270	270	270	270	270	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	7,5	8	8,5	9	9,5	10	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	7,5	9	9,5	10	10,5	11	--
Vazão ar na 3ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
Vazão ar na 3ª fase	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	10	10	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de NaClO	ppm	80	160	240	240	240	240	--
Dosagem de Na ₂ S ₂ O ₇	ppm	0	0	0	20	40	60	--
Concentração cianeto	mg/L	0,76	0,88	0,84	0,68	0,48	0,44	1,84
Redução percentual de CN⁻	%	58,7%	52,2%	54,3%	63,0%	73,9%	76,1%	--

Teste 7: Definição do melhor pH na 1ª fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
Dosagem de Fe ⁺²	ppm	135	270	375	500	750	1000	--
Tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 2ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 3ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Vazão ar na 3ª fase		ausente	ausente	susente	ausente	ausente	ausente	--
Dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	1,28	0,96	1,00	1,00	0,96	0,80	2,70
Redução percentual de CN⁻	%	52,6%	64,4%	63,0%	63,0%	64,4%	70,4%	--

Teste 8: Definição da melhor dosagem de FeSO₄

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
Dosagem de Fe ⁺²	ppm	270	270	270	270	270	270	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	8,3	7,5	6,5	5,5	4,5	3,5	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	8,3	7,5	6,5	5,5	4,5	3,5	--
vazão de ar na 3ª fase		intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
dosagem de clarificacor	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	10	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	1,56	1,32	1,64	1,12	1,52	1,00	4,50
Redução percentual de CN⁻	%	65,3%	70,7%	63,6%	75,1%	66,2%	77,8%	--

Nota: A partir do teste 7, foi utilizado um auxiliar de clarificação (floculante do tipo PAC – policloreto de alumínio) para melhorar desempenho da sedimentação.

Teste 9: Dosagem de FeSO_4 em duas fases com variação do pH na 3a. fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	--
dosagem de Fe^{2+} - 1ª fase	ppm	270	270	270	135	135	135	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	--
aeração	---	não	não	sim	sim	não	não	--
dosagem de Fe^{2+} - 2ª fase	ppm	0	0	0	135	135	135	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,5	9	9,5	10	10,5	11	--
vazão de ar na 3ª fase	---	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	intensa	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	10	10	10	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	--	1,12	0,76	1,12	0,92	0,64	5,90
Redução percentual de CN^-	%	--	81,0%	87,1%	81,0%	84,4%	89,2%	--

Teste 10: Dosagem de CuSO_4 em substituição ao FeSO_4

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,5	8,0	8,0	8,5	9,0	--
dosagem de CuSO_4	ppm	48	48	48	48	48	48	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	7,0	7,5	8,0	8,0	8,5	9,0	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,5	8,0	8,0	8,5	9,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	ausente	intensa	intensa	ausente	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,07	0,10	0,23	0,41	0,32	1,11	7,42
Redução percentual de CN^-	%	99,1%	98,7%	96,9%	94,5%	95,7%	85,0%	--

Teste 11: Dosagem de CuSO_4 - continuação do teste 10

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	6,0	6,5	7,0	7,0	7,5	8,0	--
dosagem de CuSO_4	ppm	48	48	48	48	48	48	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	6,0	6,5	7,0	7,0	7,5	8,0	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	6,0	6,5	7,0	7,0	7,5	8,0	--
vazão de ar na 3ª fase		ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,13	0,12	0,09	0,12	0,22	0,01	9,75
Redução percentual de CN^-	%	98,7%	98,8%	99,1%	98,8%	97,7%	99,9%	--

Teste 12: Dosagem de CuSO_4 combinada com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - 1ª fase	ppm	250	---	---	50	150	250	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	5,3	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem CuSO_4 - 2ª fase	ppm	16	32	48	48	---	---	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
vazão de ar na 3ª fase		ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	2,48	2,59	0,55	1,10	0,69	0,56	11,10
Redução percentual de CN^-	%	77,7%	76,7%	95,0%	90,1%	93,8%	95,0%	--

Teste 13: Dosagem de FeSO₄ combinada com CuSO₄

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem CuSO ₄ - 1ª fase	ppm	48	48	48	48	48	48	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
dosagem Fe ²⁺ - 2ª fase	ppm	0	15	25	50	100	150	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,75	0,46	0,29	0,19	0,40	0,14	16,50
Redução percentual de CN⁻	%	95,5%	97,2%	98,2%	98,8%	97,6%	99,2%	--

Teste 14: Teste 12 com elevação das dosagens de CuSO₄ e Na₂S₂O₅

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem Na ₂ S ₂ O ₅ - 1ª fase	ppm	250	211	410	500	580	422	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem CuSO ₄ - 2ª fase	ppm	48	64	80	96	112	128	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	susente	ausente	ausente	ausente	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,86	0,42	0,03	0,03	0,03	0,03	17,20
Redução percentual de CN⁻	%	95,0%	97,6%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	--

Teste 15: Dosagem de ZnSO₄ e FeSO₄, com variação de pH (ligeiramente alcalinos)

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,5	8,0	8,0	8,5	9,0	--
dosagem ZnSO ₄ - 1ª fase	ppm	84	84	84	84	84	84	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	7,0	7,5	8,0	8,0	8,5	9,0	--
dosagem Fe ²⁺ - 2ª fase	ppm	140	140	140	0	140	140	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,5	8,0	8,0	8,5	9,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	susente	ausente	ausente	ausente	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Concentração cianeto	mg/L	0,61	0,77	1,13	1,09	5,42	3,47	16,30
Redução percentual de CN⁻	%	96,3%	95,3%	93,1%	93,3%	66,7%	78,7%	--

Teste 16: Dosagem de ZnSO₄ e FeSO₄, com variação de pH (ligeiramente ácidos)

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	6,0	6,5	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem ZnSO ₄ - 1ª fase	ppm	84	84	84	84	84	84	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	6,0	6,5	7,0	7,0	7,0	7,0	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
dosagem Fe ²⁺ - 2ª fase	ppm	140	140	140	140	140	140	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	6,0	6,5	7,0	7,0	7,0	7,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	susente	ausente	ausente	ausente	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Concentração cianeto	mg/L	0,15	0,44	0,72	0,54	0,48	0,23	12,30
Redução percentual de CN⁻	%	98,8%	96,4%	94,1%	95,6%	96,1%	98,1%	--

Teste 17: Otimização do uso do FeSO_4 , na condição conjunta com CuSO_4

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem CuSO_4 - 1ª fase	ppm	125	125	125	125	125	125	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
dosagem Fe^{2+} - 2ª fase	ppm	0	100	150	200	250	300	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	susente	ausente	ausente	ausente	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
volume de lodo	mL/L	25	45	55	75	80	80	--
Concentração cianeto	mg/L	0,10	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	14,00
Redução percentual de CN^-	%	99,3%	99,6%	99,8%	99,8%	99,8%	99,8%	--

Teste 18: Otimização do uso do FeSO_4 , na condição conjunta com ZnSO_4

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	5,0	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	--
dosagem ZnSO_4 - 1ª fase	ppm	125	125	125	125	125	125	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	5,0	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
dosagem Fe^{2+} - 2ª fase	ppm	150	150	150	200	250	300	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	5,0	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	susente	ausente	ausente	ausente	--
dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
volume de lodo	mL/L	75	85	75	75	125	125	--
Concentração cianeto	mg/L	0,21	0,16	0,28	0,24	0,29	0,17	14,00
Redução percentual de CN^-	%	98,5%	98,9%	98,0%	98,3%	97,9%	98,8%	--

Teste 19: Teste 17 com variação da rotação na 3a. Fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
tempo de reação na 1ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 1ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem CuSO ₄ - 1ª fase	ppm	125	125	125	125	125	125	--
tempo de reação na 2ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 2ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
dosagem Fe ²⁺ - 2ª fase	ppm	150	150	150	150	150	150	--
aeração na 2ª fase	---	sim	sim	sim	sim	sim	sim	--
tempo de reação na 3ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH na 3ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
vazão de ar na 3ª fase	---	ausente	ausente	ausente	susente	ausente	ausente	--
rotação do misturador	rpm	60	100	60	100	60	100	--
dosagem de clarificador	ppm	30	30	30	30	30	30	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração cianeto	mg/L	0,41	0,48	0,03	0,05	0,03	0,04	16,48
Redução percentual de CN⁻	%	97,5%	97,1%	99,8%	99,7%	99,8%	99,8%	--

Regression Analysis: Sem exclusão de “outliers”

The regression equation is

$$\begin{aligned} \text{Cianeto Final (mg/L)} = & -1,37 - 0,0645 \text{ pH na 1ª fase} + 0,299 \text{ pH na 2ª fase} \\ & + 0,0529 \text{ Cianeto Inicial (mg/L)} \\ & - 0,000155 \text{ Dosagem Fe}^{2+} \text{ (ppm)} \\ & - 0,0141 \text{ Dosagem CuSO}_4 \text{ (ppm)} \\ & - 0,00343 \text{ Dosagem NaClO (ppm)} \\ & - 0,000278 \text{ Dosagem Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \text{ (ppm)} \\ & - 0,00612 \text{ Dosagem ZnSO}_4 \text{ (ppm)} + 0,0084 \text{ rotação (rpm)} \end{aligned}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-1,3740	0,8138	-1,69	0,094
pH na 1ª fase	-0,06453	0,07499	-0,86	0,391
pH na 2ª fase	0,29923	0,06611	4,53	0,000
Cianeto Inicial (mg/L)	0,05287	0,03113	1,70	0,092
Dosagem Fe ²⁺ (ppm)	-0,0001547	0,0005024	-0,31	0,759
Dosagem CuSO ₄ (ppm)	-0,014097	0,002842	-4,96	0,000
Dosagem NaClO (ppm)	-0,003433	0,001233	-2,78	0,006
Dosagem Na ₂ S ₂ O ₅ (ppm)	-0,0002777	0,0007445	-0,37	0,710
Dosagem ZnSO ₄ (ppm)	-0,006121	0,002876	-2,13	0,036
rotação (rpm)	0,00835	0,01103	0,76	0,451

S = 0,673353 R-Sq = 41,8% R-Sq(adj) = 36,8%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	9	33,9055	3,7673	8,31	0,000
Residual Error	104	47,1541	0,4534		
Total	113	81,0595			

Source	DF	Seq SS
pH na 1ª fase	1	4,3384
pH na 2ª fase	1	11,5443
Cianeto Inicial (mg/L)	1	0,4131
Dosagem Fe2+ (ppm)	1	0,0001
Dosagem CuSO4 (ppm)	1	11,2605
Dosagem NaClO (ppm)	1	4,0320
Dosagem Na2S2O5 (ppm)	1	0,0000
Dosagem ZnSO4 (ppm)	1	2,0571
rotação (rpm)	1	0,2598

Regression Analysis: Com exclusão das rodadas não similares e “outliers”

The regression equation is

$$\begin{aligned} \text{Cianeto Final (mg/L)} = & -0,293 - 0,260 \text{ pH na 1ª fase} + 0,336 \text{ pH na 2ª fase} \\ & + 0,0188 \text{ Cianeto Inicial (mg/L)} \\ & - 0,000227 \text{ Dosagem Fe2+ (ppm)} \\ & - 0,00402 \text{ Dosagem CuSO4 (ppm)} \end{aligned}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-0,2926	0,2870	-1,02	0,313
pH na 1ª fase	-0,25988	0,04250	-6,11	0,000
pH na 2ª fase	0,33610	0,03531	9,52	0,000
Cianeto Inicial (mg/L)	0,01876	0,01415	1,33	0,192
Dosagem Fe2+ (ppm)	-0,000227	0,0004080	0,56	0,581
Dosagem CuSO4 (ppm)	-0,004024	0,001481	-2,72	0,009

$$S = 0,247076 \quad R\text{-Sq} = 88,5\% \quad R\text{-Sq(adj)} = 87,2\%$$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	5	21,0414	4,2083	68,94	0,000
Residual Error	45	2,7471	0,0610		
Total	50	23,7885			

Source	DF	Seq SS
pH na 1ª fase	1	12,9706
pH na 2ª fase	1	7,6170
Cianeto Inicial (mg/L)	1	0,0021
Dosagem Fe2+ (ppm)	1	0,0011
Dosagem CuSO4 (ppm)	1	0,4505

A.2. Remoção de Fluoretos

Teste 20: Definição da melhor condição na 5ª fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 5ª fase	---	7,0	7,3	7,7	8,0	8,3	8,7	--
Dosagem Ca^{+2}	ppm	180	180	180	180	180	180	--
Tempo de reação na 6ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 6ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
Dosagem Al^{+3}	ppm	120	120	120	120	120	120	--
Tempo de reação na 7ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 7ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração fluoreto	mg/L	24,1	22,3	19,4	17,5	16,0	18,0	73,4
Redução percentual de F^-	%	67,2%	69,6%	73,6%	76,2%	78,2%	75,5%	--

Teste 21: Definição da melhor dosagem de CaCl_2

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 5ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Dosagem Ca^{+2}	ppm	180,0	210,0	240,0	270,0	300,0	350,0	--
Tempo de reação na 6ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 6ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
Dosagem Al^{+3}	ppm	120	120	120	120	120	120	--
Tempo de reação na 7ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 7ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração fluoreto	mg/L	20,3	24,2	13,5	13,0	15,0	15,5	60,2
Redução percentual de F^-	%	66,3%	59,8%	77,6%	78,4%	75,1%	74,3%	--

Test 22: Definição do melhor pH na 6ª fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 5ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Dosagem Ca^{+2}	ppm	270	270	270	270	270	270	--
Tempo de reação na 6ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 6ª fase	---	8,3	8,0	7,8	7,4	7,0	6,5	--
Dosagem Al^{+3}	ppm	120	120	120	120	120	120	--
Tempo de reação na 7ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 7ª fase	---	8,3	8,0	7,8	7,4	7,0	6,5	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	10	10	10	10	10	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração fluoreto	mg/L	17,2	15,9	16,8	15,2	14,1	15,4	64,3
Redução percentual de F^-	%	73,3%	75,3%	73,9%	76,4%	78,1%	76,0%	--

Teste 23: Definição da melhor dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 5ª fase	---	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	--
Dosagem Ca^{+2}	ppm	240	270	300	360	480	960	--
Tempo de reação na 6ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 6ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
Dosagem Al^{+3}	ppm	120	150	180	210	240	270	--
Tempo de reação na 7ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 7ª fase	---	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	15	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração fluoreto	mg/L	15,2	11,4	8,6	7,4	7,2	7,9	69,4
Redução percentual de F^-	%	78,1%	83,6%	87,6%	89,3%	89,6%	88,6%	--

Teste 24: Definição do melhor floculante - CaCl_2 ou Ca(OH)_2

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 5ª fase	---	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	--
Dosagem Ca^{+2} - CaCl_2	ppm	240	270	300	0	0	0	--
Dosagem Ca^{+2} - Ca(OH)_2	ppm	0	0	0	240	270	300	--
Tempo de reação na 6ª fase	min	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	--
pH 6ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Dosagem Al^{+3}	ppm	240	270	300	360	480	960	--
Tempo de reação na 7ª fase	min	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	--
pH 7ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração fluoreto	mg/L	9,7	8,8	8,3	13,2	11,4	10,7	71,1
Concentração SS	mg/L	67,0	71,0	75,0	280,0	315,0	353,0	--
Redução percentual de F^-	%	86,4%	87,6%	88,3%	81,4%	84,0%	85,0%	--

Teste 25: Definição da melhor rotação da 7a. Fase

Parâmetro	Unidade	Jar 1	Jar 2	Jar 3	Jar 4	Jar 5	Jar 6	Amostra bruta
Tempo de reação na 5ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 5ª fase	---	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	--
Dosagem Ca^{+2}	ppm	240	270	300	360	480	960	--
Tempo de reação na 6ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 6ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
Dosagem Al^{+3}	ppm	240	270	300	240	270	300	--
Tempo de reação na 7ª fase	min	30	30	30	30	30	30	--
pH 7ª fase	---	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	--
rotação	rpm	60	60	60	100	100	100	--
Dosagem de poli aniônico	ppm	15	15	15	15	15	10	--
Tempo de decantação	min	30	30	30	30	30	30	--
Concentração fluoreto	mg/L	9,5	8,7	8,6	10,5	9,4	9,5	69,4
Redução percentual de F^-	%	86,3%	87,4%	87,6%	84,8%	86,4%	86,3%	--

Results for: planilha base (3)

Regression Analysis: Sem exclusão de fatores e "outliers"

The regression equation is

Concentração fluoreto = 54,9 - 47,3 Redução percentual de F - 0,021 pH 5ª fase
 - 0,0183 Dosagem Ca +2 - CaCl2 + 0,298 pH 6ª fase
 - 0,0139 Dosagem Al +3 + 0,0193 Rotação na 7a. Fase

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	54,886	8,779	6,25	0,000
Redução percentual de F	-47,312	2,842	-16,65	0,000
pH 5ª fase	-0,0207	0,9672	-0,02	0,983
Dosagem Ca +2 - CaCl2	-0,018273	0,003288	-5,56	0,000
pH 6ª fase	0,2979	0,3866	0,77	0,448
Dosagem Al +3	-0,013949	0,002987	-4,67	0,000
Rotação na 7a. Fase	0,01933	0,01107	1,75	0,093

S = 0,679609 R-Sq = 98,5% R-Sq(adj) = 98,2%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	787,07	131,18	284,02	0,000
Residual Error	26	12,01	0,46		
Total	32	799,08			

Source	DF	Seq SS
Redução percentual de F	1	757,56
pH 5ª fase	1	0,26
Dosagem Ca +2 - CaCl2	1	18,90
pH 6ª fase	1	0,16
Dosagem Al +3	1	8,79
Rotação na 7a. Fase	1	1,41

Regression Analysis: Com exclusão de fatores e "outliers"

The regression equation is

Concentração fluoreto = 26,1 - 0,0335 Dosagem Ca +2 - CaCl2 + 1,57 pH 6ª fase
 - 0,0487 Dosagem Al +3 + 0,0444 Rotação na 7a. Fase
 - 0,158 Fluoreto Inicial

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	26,117	9,976	2,62	0,015
Dosagem Ca +2 - CaCl2	-0,033502	0,009829	-3,41	0,002
pH 6ª fase	1,5692	0,8923	1,76	0,090
Dosagem Al +3	-0,048730	0,004797	-10,16	0,000
Rotação na 7a. Fase	0,04436	0,02598	1,71	0,100
Fluoreto Inicial	-0,15758	0,08536	-1,85	0,076

S = 1,59172 R-Sq = 90,4% R-Sq(adj) = 88,5%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	5	619,45	123,89	48,90	0,000
Residual Error	26	65,87	2,53		
Total	31	685,32			

Source	DF	Seq SS
Dosagem Ca +2 - CaCl2	1	202,90
pH 6ª fase	1	54,20
Dosagem Al +3	1	347,81
Rotação na 7a. Fase	1	5,91
Fluoreto Inicial	1	8,63

APENDICE B – Dados Históricos da Unidade em Estudo

B.1 Dados da Destilação de Amônia

Data	N-Amon TB215	Vazão licor rico DB202F	Taxa de vapor DB202F	Pressão base DB202F	Temp. base DB202F	pH coluna DB 202F	Temp. saída licor EA205 C/D	Temp. saída licor EB205 C/D	Temp. saída água EB205 C/D	Temp. saída licor EC205 C/D	Temp. saída água EC205 C/D	Vazão efluente SIDA	N-Amon AM409E
03/01/2013	5689,00	55,10	9,50	287,13	107,31	9,26	107,5	63,2	59,4	47,1	39,0	66,00	11,90
08/01/2013	5246,00	45,64	8,00	261,48	106,71	9,24	106,9	58,4	56,4	43,5	37,4	54,88	19,20
10/01/2013	5601,00	46,61	7,89	262,79	106,63	9,18	106,9	60,4	57,1	44,8	38,3	56,11	10,20
15/01/2013	5427,00	45,42	7,31	244,42	106,18	9,36	106,4	59,2	56,6	43,8	37,7	54,68	19,70
17/01/2013	5246,00	42,31	7,14	232,97	105,73	9,17	106,0	56,2	54,7	41,7	36,3	50,16	15,80
22/01/2013	5548,00	43,71	8,00	231,34	105,59	9,21	105,3	63,3	51,4	46,6	35,9	55,29	13,80
24/01/2013	5427,00	50,53	8,57	271,67	106,81	9,34	107,0	62,1	55,9	45,7	38,0	60,57	13,40
29/01/2013	5204,00	42,05	8,17	259,30	106,60	9,16	106,8	57,8	55,1	43,0	37,4	51,58	13,22
31/01/2013	5772,00	56,42	9,33	185,01	88,33	9,98	87,0	59,2	51,1	45,3	41,5	55,73	61,60
05/02/2013	5561,00	53,30	9,25	274,21	107,08	9,44	107,0	59,0	60,7	45,3	38,3	62,68	21,75
07/02/2013	5292,00	58,46	9,92	297,53	107,60	9,18	107,9	59,4	58,2	44,5	36,6	69,81	19,10
14/02/2013	5256,00	57,14	9,69	283,10	107,20	9,30	107,5	59,2	57,1	44,0	37,1	68,26	17,10
19/02/2013	5459,00	48,11	8,36	263,65	106,55	9,36	106,8	57,8	54,3	42,5	37,0	58,07	10,80
21/02/2013	5377,00	46,67	8,27	263,32	106,65	9,20	106,8	55,5	55,0	41,6	36,9	56,50	12,50
26/02/2013	5602,00	55,56	9,77	296,02	107,44	9,39	107,6	63,2	56,0	46,8	38,9	66,48	13,60
28/02/2013	5372,00	42,69	7,92	234,45	105,90	9,61	106,1	58,1	52,5	43,3	37,2	55,98	12,90
05/03/2013	5216,00	45,90	8,23	263,07	106,59	9,11	106,8	58,2	54,1	42,5	37,7	53,37	13,50
07/03/2013	5930,00	46,25	7,82	243,65	106,08	9,28	106,3	58,7	53,8	43,0	37,7	55,25	10,90
12/03/2013	5501,00	46,10	8,00	248,60	106,12	9,28	106,4	58,2	51,7	42,1	36,6	55,06	14,20
14/03/2013	5843,00	48,02	8,67	261,83	106,48	9,50	106,7	55,2	52,3	40,7	36,0	57,67	19,50
19/03/2013	5716,00	47,04	8,29	266,89	106,76	9,18	107,0	58,8	51,6	42,2	37,2	56,89	16,70
21/03/2013	5799,00	54,82	9,00	281,00	107,10	9,08	107,3	64,6	52,3	46,1	38,8	65,13	12,20
26/03/2013	5300,00	48,97	8,58	270,48	106,76	9,33	107,0	62,0	50,5	43,8	37,4	59,22	8,10
28/03/2013	6203,00	43,52	7,83	242,11	106,18	9,25	106,4	59,7	49,6	42,0	36,8	53,49	8,50
02/04/2013	6650,00	44,42	7,67	251,36	106,38	9,10	106,5	55,6	50,6	40,8	36,5	52,87	10,90
04/04/2013	5295,00	44,39	7,75	245,19	106,18	8,99	106,4	55,8	50,3	40,6	36,2	52,65	6,20
11/04/2013	5894,00	47,28	8,78	201,85	104,93	8,81	96,7	55,5	48,3	40,7	35,6	49,96	15,00
16/04/2013	5392,00	60,31	9,46	279,23	106,93	9,24	107,2	64,3	55,6	45,8	37,3	69,78	13,20
18/04/2013	5728,00	52,72	8,73	256,08	106,02	9,26	106,1	61,1	52,5	43,9	35,3	61,71	13,60
23/04/2013	6235,00	53,81	8,62	248,55	106,24	9,22	106,2	60,1	53,0	43,1	34,4	63,31	5,30
25/04/2013	5365,00	61,27	9,45	262,05	106,69	9,05	106,9	59,8	57,1	43,9	35,2	71,00	14,00
30/04/2013	5771,00	57,51	9,67	275,81	106,95	9,12	106,8	63,2	54,7	46,1	36,4	66,11	12,60
02/05/2013	5605,00	53,68	7,60	181,74	97,13	8,83	96,8	56,6	51,0	42,1	35,0	61,88	16,70
07/05/2013	5292,00	63,48	9,50	258,58	105,54	9,17	105,5	60,7	58,2	45,0	37,1	72,81	23,20
09/05/2013	5397,00	62,64	10,75	296,23	107,48	9,33	107,8	59,0	60,8	44,0	36,8	74,18	15,40
14/05/2013	5688,00	52,40	8,67	243,00	106,27	9,44	106,5	55,3	58,6	41,6	36,2	62,80	43,10
16/05/2013	5854,00	43,88	8,33	226,65	105,84	8,76	106,0	51,3	55,7	38,8	34,5	53,88	11,50
21/05/2013	5933,00	40,14	7,44	198,73	102,88	8,95	102,6	51,6	53,1	39,3	34,8	48,67	48,90
23/05/2013	5750,00	46,38	8,25	235,09	105,78	9,54	105,9	53,1	57,1	40,8	34,9	56,02	33,90
28/05/2013	5767,00	59,89	10,20	271,36	106,82	8,98	107,1	58,7	62,0	45,3	37,0	70,28	14,60

Data	N-Amôn TB215	Vazão lícor rico DB202F	Taxa de vapor DB202F	Pressão base DB202F	Temp. base DB202F	pH coluna DB 202F	Temp. saída lícor EA205 C/D	Temp. saída lícor EB205 C/D	Temp. saída água EB205 C/D	Temp. saída água EC205 C/D	Vazão efluente SDDA	N-Amôn AM409E
04/06/2013	5376,00	59,43	9,50	243,73	104,98	8,22	105,2	58,3	61,1	44,8	69,09	38,90
06/06/2013	5594,00	50,30	8,82	260,20	106,55	9,94	106,6	52,1	50,3	44,4	60,52	47,17
11/06/2013	5700,00	48,87	8,92	252,13	106,43	9,86	106,5	50,5	49,4	44,1	57,74	30,24
13/06/2013	5890,00	56,11	9,42	281,59	107,05	9,51	107,3	53,5	52,0	47,1	67,05	37,46
18/06/2013	5576,00	52,69	9,75	180,90	103,15	9,62	99,1	52,4	43,7	45,6	33,1	42,27
20/06/2013	5357,00	54,87	9,33	269,97	104,41	9,92	104,5	56,7	52,3	44,9	66,30	33,60
25/06/2013	5305,00	51,71	9,43	295,53	107,29	9,05	107,6	55,0	55,2	39,6	62,76	13,90
27/06/2013	5866,00	56,13	9,92	293,71	107,30	9,07	107,5	56,7	54,1	39,7	63,78	45,69
02/07/2013	5724,00	49,09	7,83	169,76	89,66	8,90	90,2	51,5	47,9	37,0	57,34	34,90
04/07/2013	5619,00	50,33	7,86	179,98	90,80	9,26	91,0	53,3	48,7	38,1	58,13	32,40
09/07/2013	5605,00	45,14	7,92	235,78	105,88	8,94	106,0	57,0	51,5	39,8	53,74	39,60
11/07/2013	5284,00	47,31	8,00	247,65	106,23	8,87	106,6	57,9	53,0	41,3	58,03	47,10
16/07/2013	5484,00	47,11	7,83	231,74	103,96	9,11	103,0	56,3	50,7	39,9	55,28	48,10
18/07/2013	5410,00	57,17	9,67	258,10	106,67	8,99	107,1	61,6	55,0	42,3	69,20	45,90
23/07/2013	5396,00	61,50	9,69	257,14	106,65	9,13	107,0	64,2	55,2	44,4	74,14	49,20
25/07/2013	5682,00	41,29	7,67	227,85	105,79	9,14	106,2	57,0	50,8	39,5	51,50	35,50
30/07/2013	5237,00	42,73	7,70	186,18	103,70	9,14	102,8	58,8	49,2	40,0	36,7	84,49
01/08/2013	5450,00	46,20	7,63	191,52	96,46	9,25	96,7	57,1	47,5	40,5	35,7	34,50
06/08/2013	5778,00	57,50	8,50	217,58	97,83	9,27	98,0	56,8	43,5	39,0	67,81	129,40
08/08/2013	5707,00	60,14	9,50	241,23	106,28	9,36	106,7	60,5	44,1	40,6	71,35	57,14
13/08/2013	5970,00	61,88	9,92	247,87	105,46	9,45	106,1	63,5	43,8	43,3	73,48	66,73
15/08/2013	5683,00	65,33	10,67	267,13	106,88	9,46	107,3	65,8	44,5	45,0	78,03	27,60
20/08/2013	5929,00	64,70	10,67	267,74	106,90	9,56	107,3	60,1	45,1	41,9	74,73	11,50
22/08/2013	5358,00	48,63	9,00	252,29	106,55	9,06	106,9	55,4	42,3	38,0	59,69	16,30
27/08/2013	5406,00	51,48	8,42	225,21	99,18	9,55	99,7	56,6	40,6	39,5	61,47	53,77
29/08/2013	5932,00	56,33	9,73	260,34	102,26	9,48	102,6	57,5	42,8	40,1	62,04	80,36
03/09/2013	5541,00	52,20	8,42	264,72	106,26	9,57	106,7	58,3	42,5	38,4	58,46	52,23
05/09/2013	5287,00	46,41	8,42	269,49	106,84	9,38	107,2	57,2	40,7	36,3	52,97	352,74
10/09/2013	5889,00	45,23	8,17	263,65	105,93	9,52	106,1	55,9	40,0	35,8	50,25	47,50
12/09/2013	5549,00	48,10	8,50	240,15	86,41	10,05	86,5	49,3	36,9	34,3	51,26	44,60
17/09/2013	5477,00	57,86	10,20	227,33	71,30	10,18	71,4	46,2	35,3	34,2	59,69	65,22
19/09/2013	5632,00	50,01	7,64	207,77	93,38	10,23	93,5	52,7	38,6	36,6	53,82	352,08
24/09/2013	5543,00	62,69	10,75	268,82	103,83	10,17	104,4	62,0	44,8	43,0	69,91	41,31
26/09/2013	5681,00	60,05	9,70	223,76	87,95	9,93	88,2	55,0	40,5	39,7	64,75	342,96
01/10/2013	5937,00	62,42	10,29	222,63	77,13	9,70	77,3	49,1	37,2	37,0	65,83	345,39
03/10/2013	5490,00	62,00	9,29	224,11	75,64	9,16	75,6	47,8	35,8	37,0	64,18	37,91
08/10/2013	5453,00	52,89	9,63	195,20	87,90	8,25	88,4	55,8	39,1	42,7	61,46	32,19
10/10/2013	5718,00	67,00	11,00	239,31	106,25	9,30	106,7	66,9	44,8	50,9	75,22	25,07
15/10/2013	5814,00	63,27	10,58	229,76	101,63	9,50	102,0	57,7	45,7	45,8	73,65	68,81
17/10/2013	5631,00	63,26	11,38	192,26	86,35	9,37	86,4	53,9	40,5	40,0	71,79	47,70
22/10/2013	5538,00	68,13	11,17	233,01	103,64	9,42	104,1	64,7	46,6	49,0	79,70	411,00
24/10/2013	5657,00	56,97	9,25	199,18	82,15	9,01	82,5	50,3	38,2	39,8	63,34	64,28
29/10/2013	5468,00	62,03	9,50	199,29	81,01	9,35	81,3	49,3	40,5	38,6	69,29	42,51
31/10/2013	5256,00	53,50	9,00	205,19	103,31	9,28	103,6	55,5	47,9	43,3	66,43	92,56

Dados levantados pelo autor no período de janeiro a outubro/2013.

Destilação de Amônia com Remoção Alcalina (Uso de Hidróxido de Sódio)

B.2 Dados da Remoção Biológica

Data	N-Amon AM409E	Cianetos AM409S	Fluoretos AM409S	Temp. AM403A	pH AM403A aerobia	pH AM403A anoxida	Conduct. AM403A	STNFV AM403A	Temp. AM403B	pH AM403B aerobia	pH AM403B anoxida	Conduct. AM403B	STNFV AM403B	N-Amon AM413
03/01/2013	11,90	18,52	33,58	34,03	6,35	7,03	5,12	4764,00	36,03	6,37	6,30	5,01	5043,00	1,04
08/01/2013	19,20	16,90	25,58	34,74	6,23	6,92	5,17	4863,00	36,43	6,22	6,28	5,07	5100,00	1,36
10/01/2013	20,20	23,35	40,01	34,27	6,42	7,31	5,25	4797,00	35,70	6,77	6,38	5,15	4998,00	4,51
15/01/2013	19,70	15,13	37,73	34,32	6,72	7,75	5,59	4805,00	35,82	7,13	6,61	5,48	5015,00	2,01
17/01/2013	15,80	15,11	28,78	34,07	6,76	7,42	5,68	4770,00	35,86	6,68	6,60	5,57	5020,00	0,61
22/01/2013	13,80	15,52	49,16	33,39	6,48	7,20	5,72	4674,00	35,49	6,77	6,24	5,60	4968,00	3,10
24/01/2013	13,40	16,08	52,50	34,36	6,36	7,00	5,84	4810,00	35,87	7,02	6,26	5,72	5022,00	3,01
29/01/2013	13,22	14,19	42,52	33,53	6,40	7,06	5,75	4694,00	35,08	6,94	6,29	5,64	4911,00	3,46
31/01/2013	61,60	17,05	41,42	33,78	6,32	6,99	5,76	4728,00	33,88	7,03	6,34	5,65	4743,00	3,54
05/02/2013	21,75	19,28	48,60	33,65	6,29	7,00	5,90	4711,00	33,12	7,05	6,31	5,78	4636,00	2,97
07/02/2013	19,10	28,22	44,10	34,39	6,28	6,97	5,98	4814,00	33,34	6,98	6,30	5,86	4667,00	2,20
14/02/2013	17,10	29,96	56,40	35,60	6,29	6,87	5,95	4984,00	34,42	6,84	6,29	5,83	4819,00	1,72
19/02/2013	10,80	23,40	42,58	36,02	6,26	6,84	5,77	5042,00	34,85	6,81	6,27	5,66	4879,00	1,53
21/02/2013	12,50	24,93	42,27	34,26	6,27	6,95	5,33	4796,00	34,85	6,78	6,32	5,22	4879,00	0,83
26/02/2013	13,60	20,69	24,23	33,47	6,28	6,95	5,09	4685,00	34,98	6,76	6,27	4,99	4897,00	0,69
28/02/2013	12,90	22,51	50,00	34,69	6,29	6,97	5,15	4856,00	35,39	6,78	6,29	5,05	4954,00	0,54
05/03/2013	13,50	14,87	56,12	34,35	6,35	6,92	5,09	4808,00	34,55	6,65	6,26	4,98	4836,00	0,55
07/03/2013	10,90	14,74	46,76	33,78	6,26	6,94	4,93	4729,00	33,92	6,73	6,27	4,83	4748,00	1,17
12/03/2013	14,20	14,77	36,31	33,36	6,27	6,97	4,59	4670,00	34,77	6,79	6,25	4,49	4868,00	3,01
14/03/2013	19,50	15,05	49,45	33,35	6,46	7,07	4,51	4669,00	35,47	6,85	6,35	4,42	4965,00	8,96
19/03/2013	16,70	14,64	50,66	33,67	6,51	7,14	4,63	4714,00	35,47	6,75	6,31	4,54	4966,00	12,80
21/03/2013	12,20	16,53	37,99	34,13	6,38	7,12	4,71	4920,00	35,35	6,66	6,20	4,61	5570,00	11,80
26/03/2013	8,10	20,17	30,86	35,78	6,29	7,24	4,74	5008,00	35,78	6,82	6,33	4,64	5009,00	8,96
28/03/2013	8,50	17,22	44,17	36,11	6,33	7,15	4,70	4860,00	36,05	6,96	6,39	4,61	5030,00	6,70
02/04/2013	10,90	36,39	46,10	34,33	6,31	7,09	4,66	4806,00	35,32	6,86	6,29	4,56	4944,00	8,50
04/04/2013	6,20	21,53	51,60	33,21	6,30	7,19	4,56	4649,00	34,33	6,90	6,31	4,47	4806,00	6,90
11/04/2013	15,00	13,09	46,20	32,99	6,29	7,13	4,61	5110,00	33,89	6,79	6,30	4,52	6460,00	4,50
16/04/2013	13,20	20,54	55,30	33,35	6,30	7,16	4,76	4669,00	34,41	6,86	6,35	4,66	4817,00	9,93
18/04/2013	13,60	16,84	65,75	33,85	6,29	7,27	4,86	4650,00	35,17	7,02	6,33	4,76	4944,00	4,30
23/04/2013	5,30	16,02	91,28	33,64	6,34	7,33	4,90	4709,00	34,94	7,06	6,29	4,80	4768,00	2,80
25/04/2013	14,00	19,42	46,20	34,38	6,33	7,05	4,94	4813,00	34,35	6,80	6,29	4,84	5023,00	7,64
30/04/2013	12,60	15,39	37,20	35,67	6,45	6,99	4,94	4993,00	34,56	6,86	6,30	4,84	4983,00	14,49
02/05/2013	16,70	18,85	68,28	36,99	6,48	7,05	5,01	5178,00	35,64	6,89	6,27	4,91	4964,00	12,50
07/05/2013	23,20	18,51	68,48	36,39	6,36	7,14	4,86	5480,00	35,82	6,90	6,33	4,76	6570,00	10,80
09/05/2013	15,40	20,58	51,10	36,80	6,26	6,73	4,50	5152,00	36,68	6,70	6,35	4,41	5106,00	18,30
14/05/2013	43,10	18,49	37,01	37,23	6,31	6,62	4,08	5620,00	37,29	6,60	6,31	4,00	4030,00	19,30
16/05/2013	11,50	15,04	93,68	35,53	6,39	6,81	3,94	4974,00	36,70	6,76	6,32	3,86	5212,00	28,60
21/05/2013	48,90	14,27	101,37	34,70	6,44	7,06	4,07	4858,00	35,94	7,01	6,26	3,98	5216,00	0,26
23/05/2013	33,90	14,17	69,71	35,60	6,48	6,58	4,83	4984,00	36,72	6,54	6,30	4,73	4998,00	10,26
28/05/2013	14,60	16,41	24,80	34,72	6,52	6,69	5,03	4860,00	35,90	6,74	6,38	4,93	5112,00	48,96

Data	N-Amn AM409E	Cianetos AM409S	Fluoretos AM409S	Temp. AM403A	pH AM403A aerobia	pH AM403A anoxida	Conduct. AM403A	STNFV AM403A	Temp. AM403B	pH AM403B aerobia	pH AM403B anoxida	Conduct. AM403B	STNFV AM403B	N-Amn AM413
04/06/2013	38,90	18,67	20,38	35,94	6,61	6,75	5,30	5031,00	36,94	6,91	6,32	5,20	5189,00	30,96
06/06/2013	47,17	10,58	49,91	38,59	7,09	7,59	4,65	5402,00	39,38	7,83	7,05	8,37	4664,00	4,37
11/06/2013	30,24	13,05	40,00	37,78	7,23	7,62	4,32	5288,00	38,33	8,16	7,00	8,08	4660,00	0,64
13/06/2013	37,46	12,10	24,82	37,55	7,16	7,26	4,13	5257,00	37,94	7,74	6,85	7,84	4545,00	1,47
18/06/2013	42,27	12,89	19,16	37,73	7,11	7,21	3,97	5281,00	38,17	7,95	6,63	7,79	4567,00	0,27
20/06/2013	33,60	22,70	47,70	38,45	7,03	7,28	3,87	5383,00	39,04	8,13	6,48	7,75	4622,00	1,13
25/06/2013	13,90	15,03	51,70	36,89	6,51	6,71	3,90	4622,00	36,79	7,90	6,45	6,86	4456,00	0,13
27/06/2013	45,69	16,49	40,74	36,19	6,51	6,72	3,64	5066,00	36,20	7,67	6,53	6,95	4327,00	1,18
02/07/2013	34,90	12,78	27,61	35,86	6,47	6,70	3,38	5020,00	35,93	7,80	6,55	6,98	4244,00	0,78
04/07/2013	32,40	14,01	60,72	35,26	6,34	6,47	3,51	4936,00	35,33	7,79	6,37	6,85	4239,00	2,02
09/07/2013	39,60	21,89	22,00	37,83	6,48	6,69	3,86	5296,00	37,19	7,07	6,54	7,32	4680,00	0,19
11/07/2013	47,10	16,12	18,34	37,89	6,50	6,69	3,94	5304,00	37,04	7,26	6,49	7,62	4529,00	0,40
16/07/2013	48,10	11,69	50,11	38,08	6,51	6,73	4,13	5330,00	37,14	7,06	6,50	8,13	4581,00	0,53
18/07/2013	45,90	16,08	65,00	37,32	6,51	6,61	4,56	5224,00	36,28	6,62	6,49	8,77	4222,00	0,75
23/07/2013	49,20	28,25	26,22	37,06	6,48	6,71	4,86	5188,00	35,93	7,86	6,50	8,75	3885,00	9,75
25/07/2013	35,50	13,18	74,40	38,49	6,50	6,78	4,40	5388,00	38,60	8,63	6,50	7,94	4505,00	0,47
30/07/2013	84,49	10,89	35,91	37,67	6,50	6,69	4,22	4712,00	37,98	8,09	6,46	8,23	4543,00	2,04
01/08/2013	34,50	13,59	79,04	37,48	6,53	6,71	4,15	5247,00	37,66	7,39	6,51	8,64	4538,00	1,49
06/08/2013	129,40	15,81	32,58	35,98	6,35	6,69	3,90	5036,00	35,81	6,50	6,27	8,16	4281,00	4,06
08/08/2013	57,14	13,73	14,76	36,41	6,54	7,26	3,87	5097,00	36,19	6,45	6,46	7,07	3580,00	2,77
13/08/2013	66,73	16,51	33,11	36,15	6,51	6,74	3,88	5061,00	36,13	6,71	6,49	6,20	3213,00	3,50
15/08/2013	27,60	20,39	14,63	37,25	6,49	6,77	3,79	5215,00	37,13	7,06	6,49	7,02	2895,00	1,13
20/08/2013	11,50	25,47	36,99	38,06	6,47	6,83	3,70	5328,00	37,65	6,42	6,49	6,38	2974,00	1,15
22/08/2013	16,30	29,91	30,13	37,55	6,56	6,84	3,58	5257,00	36,85	7,02	6,50	7,22	3249,00	0,67
27/08/2013	53,77	16,39	24,33	36,26	6,48	6,78	3,46	5076,00	35,62	6,67	6,49	7,36	3193,00	0,28
29/08/2013	80,36	12,88	40,20	35,81	6,50	6,69	3,39	5013,00	35,29	6,46	6,50	7,34	3700,00	0,39
03/09/2013	52,23	10,90	40,81	34,68	6,33	6,59	3,24	4855,00	34,45	6,56	6,32	7,02	3854,00	0,31
05/09/2013	352,74	16,72	49,09	35,10	6,47	6,77	3,17	4914,00	35,03	6,81	6,47	7,01	2832,00	2,43
10/09/2013	47,50	14,85	58,66	34,38	6,50	6,86	3,04	4812,00	34,30	7,11	6,49	6,88		0,41
12/09/2013	44,60	13,37	97,96	34,25	6,48	6,83	2,98	4795,00	34,11	6,97	6,49	6,92		0,64
17/09/2013	65,22	12,01	57,22	34,33	6,47	6,81	3,13	4806,00	34,16	7,31	6,48	7,23	2940,00	2,02
19/09/2013	352,08	11,83	66,68	34,32	6,47	6,79	3,10	4805,00	34,08	7,68	6,49	7,18		0,39
24/09/2013	41,31	13,86	35,66	35,21	6,48	6,91	3,03	4929,00	34,83	8,13	6,50	6,96		3,23
26/09/2013	342,96	11,85	49,67	36,42	6,51	6,91	3,14	5098,00	36,45	7,56	6,48	6,92		2,40
01/10/2013	345,39	14,02	53,85	38,32	6,49	6,87	3,75	5364,00	38,76	7,93	6,51	7,82	2680,00	0,00
03/10/2013	37,91	13,83	67,92	38,53	6,90	7,34	3,96	5394,00	38,58	8,13	6,55	8,02		1,47
08/10/2013	32,19	13,23	42,72	40,41	8,05	8,22	4,37	5657,00	40,35	9,16	7,73	8,89	2980,00	2,52
10/10/2013	25,07	20,78	36,79	40,33	8,45	8,41	4,74	5646,00	40,62	9,27	8,65	9,26		1,93
15/10/2013	68,81	21,45	84,20	39,65	6,79	7,72	3,72	5550,00	39,54	7,76	7,31	7,78		25,88
17/10/2013	47,70	12,80	56,09	36,98	6,51	7,72	3,22	4271,00	36,44	6,71	7,54	3,83	790,00	40,96
22/10/2013	411,00	19,17	72,49	38,38	7,06	8,17	3,36	4233,00	36,58	7,42	7,45	3,94		33,31
24/10/2013	64,28	16,12	49,61	38,44	7,45	7,87	3,32	3841,00	36,35	7,57	7,66	5,92	930,00	0,00
29/10/2013	42,51	16,35	66,87	38,23	7,42	7,55	3,75	4516,00	36,53	7,65	7,71	6,58		36,94
31/10/2013	92,56	16,65	48,50	38,93	7,57	7,70	4,48	4725,00	38,21	7,92	7,73	8,50	1340,00	90,48

Dados levantados pelo autor no período de janeiro a outubro/2013.

Remoção Biológica em sistema integrado anóxi-aeróbio com desnitrificação parcial

B.3 Dados da Remoção de Cianetos e Fluoretos

Data	Vazão efluente SDA	Cianetos AM409S	Fluoretos AM409S	pH AM404A	pH AM404B	Vazão CuSO4	Vazão FeSO4	pH AM404E	pH AM404F	Vazão CaCl2	Vazão Al2SO43	Temp. AM413	Cianetos AM413	Fluoretos AM413	Cloretos AM413
03/01/2013	66,00	14,0	32,86	7,69	7,60	116	232	7,70	7,80	389	190	37,80	0,16	8,82	4276,2
08/01/2013	54,88	17,9	34,53	7,40	7,26	115	228	7,78	7,46	319	188	37,41	0,13	7,30	4565,2
10/01/2013	56,11	9,1	29,31	10,35	9,97	115	228	8,48	7,81	353	188	39,36	0,13	5,00	4568,3
15/01/2013	54,68	15,8	36,99	6,78	6,52	114	228	8,41	7,37	318	188	38,42	0,01	6,90	4653,1
17/01/2013	50,16	14,2	32,53	6,55	6,55	114	227	8,29	7,16	306	187	37,36	0,02	4,20	4663,2
22/01/2013	55,29	13,9	54,97	6,50	6,51	114	228	8,40	7,13	311	187	37,25	0,01	10,00	4820,4
24/01/2013	60,57	15,4	23,34	6,54	6,23	115	230	8,17	7,30	340	189	37,26	0,01	7,20	4421,6
29/01/2013	51,58	17,6	36,92	6,49	6,53	114	228	8,52	7,35	304	187	37,80	0,12	6,73	4692,8
31/01/2013	55,73	15,1	45,78	6,50	6,50	116	232	8,39	7,23	314	188	36,64	0,05	8,90	3381,0
05/02/2013	62,68	10,6	25,43	6,50	6,49	115	232	8,47	7,35	371	189	35,65	0,03	5,60	4232,2
07/02/2013	69,81	13,4	15,26	6,91	7,55	116	234	7,43	6,94	373	190	35,98	0,01	8,10	4193,7
14/02/2013	68,26	12,8	21,65	7,08	8,76	116	233	6,63	7,06	367	190	36,96	0,16	9,14	4227,3
19/02/2013	58,07	16,1	32,89	7,21	8,42	115	229	6,09	6,72	330	188	31,72	0,14	7,70	4506,8
21/02/2013	56,50	10,4	44,16	7,16	8,06	115	229	6,36	6,65	324	188	29,75	0,13	7,47	4549,8
26/02/2013	66,48	12,9	30,85	6,93	7,87	116	233	6,57	6,77	361	190	28,54	0,16	8,89	4241,2
28/02/2013	55,98	4,4	27,62	6,76	7,42	114	228	6,57	6,80	307	187	29,44	0,12	6,83	5004,9
05/03/2013	53,37	13,3	49,60	6,67	7,07	115	229	6,50	7,00	320	188	32,49	0,13	7,34	4386,1
07/03/2013	55,25	13,2	45,12	6,57	6,73	115	228	6,33	6,95	322	188	34,18	0,13	7,40	4546,6
12/03/2013	55,20	20,0	80,20	7,00	7,00	60	140	8,30	7,00	380	200	36,93	0,13	7,38	4528,8
14/03/2013	57,67	14,4	39,86	6,55	6,71	115	230	8,11	6,63	329	188	34,35	0,14	7,68	4452,3
19/03/2013	56,89	11,7	47,31	6,49	6,49	115	229	8,42	7,28	325	188	36,70	0,05	9,80	4538,1
21/03/2013	65,13	11,0	36,64	6,49	6,51	116	232	8,40	7,31	358	189	37,27	0,07	10,60	4288,9
26/03/2013	59,22	9,5	55,22	6,49	6,49	115	230	8,40	7,37	333	188	37,98	0,01	7,83	4480,3
28/03/2013	53,49	13,0	58,56	6,50	6,50	114	228	8,49	7,46	311	187	37,06	0,05	10,00	4717,0
02/04/2013	52,87	16,2	19,15	8,79	10,17	114	228	9,38	7,65	264	105	36,42	0,02	13,40	4579,2
04/04/2013	52,65	12,4	46,43	6,51	7,24	114	228	8,46	7,75	214	100	35,95	0,05	17,40	4554,3
11/04/2013	49,96	15,0	22,31	6,56	6,51	115	230	8,38	7,10	225	87	36,18	0,02	16,70	3878,8
16/04/2013	69,78	15,9	25,74	6,54	6,55	116	233	8,42	7,31	380	190	36,68	0,01	9,65	4068,1
18/04/2013	61,71	10,7	66,55	6,55	6,47	115	231	8,41	7,29	249	89	36,63	0,03	27,00	4269,4
23/04/2013	63,31	16,5	74,17	7,19	6,72	115	231	8,66	7,01	353	89	35,32	0,04	19,70	4291,4
25/04/2013	71,00	13,4	35,84	7,53	7,38	116	234	8,59	8,18	384	190	37,21	0,17	9,80	4066,9
30/04/2013	66,11	18,1	22,99	7,55	7,24	116	233	8,27	7,97	369	190	36,92	0,16	9,20	4044,0
02/05/2013	61,88	17,0	60,63	6,77	6,51	115	229	8,46	7,31	353	188	36,78	0,05	13,70	4298,8
07/05/2013	72,81	12,0	65,41	6,62	6,50	116	234	8,44	7,54	394	151	37,65	0,04	18,60	3995,4
09/05/2013	74,18	10,6	35,78	6,58	6,51	116	236	8,41	7,44	270	171	37,83	0,04	18,20	4050,9
14/05/2013	62,80	14,3	31,64	6,75	6,51	115	231	8,40	7,43	287	169	39,03	0,04	15,90	4388,3
16/05/2013	53,88	14,5	88,08	6,96	6,68	114	228	8,29	7,79	312	187	38,61	0,01	14,80	4648,1
21/05/2013	48,67	19,4	97,37	7,59	7,37	114	227	7,70	7,62	366	187	38,64	0,11	6,42	4767,2
23/05/2013	56,02	28,2	81,83	7,26	6,52	115	229	8,60	8,13	342	188	37,03	0,13	12,42	4545,9
28/05/2013	70,28	9,4	17,03	6,67	6,52	116	234	8,41	7,79	379	190	37,87	0,05	9,58	4073,7

Data	Vazão efluente SDDA	Cianetos AM409S	Fluoretos AM409S	pH AM404A	pH AM404B	Vazão CuSO4	Vazão FeSO4	pH AM404E	pH AM404F	Vazão CaCl2	Vazão Al2SO43	Temp. AM413	Cianetos AM413	Fluoretos AM413	Cloretos AM413
04/06/2013	69,09	17,0	16,66	6,58	6,50	116	233	8,40	8,39	377	190	38,44	0,17	9,51	4095,3
06/06/2013	60,52	26,1	38,63	7,46	6,51	115	230	8,17	7,38	339	189	34,55	0,16	10,40	4415,7
11/06/2013	57,74	32,1	32,14	7,51	6,51	115	230	8,41	7,27	333	188	33,99	0,14	7,82	4340,8
13/06/2013	67,05	35,0	24,35	7,55	6,51	116	232	8,38	6,78	363	190	33,67	0,28	8,60	4263,5
18/06/2013	74,46	22,2	22,50	7,42	6,50	115	232	8,51	6,69	329	188	33,83	0,15	14,43	5051,1
20/06/2013	66,30	11,4	39,14	7,66	7,34	116	232	8,45	7,11	178	189	34,24	0,03	22,20	4335,5
25/06/2013	62,76	19,9	32,47	7,12	6,80	115	231	8,39	6,85	345	189	33,01	0,15	8,27	4377,5
27/06/2013	63,78	13,9	52,53	6,96	6,80	116	233	8,50	7,37	363	190	32,06	0,05	10,60	3979,6
02/07/2013	57,34	26,0	40,58	6,96	6,47	115	229	8,48	7,37	334	187	31,44	0,14	7,85	4400,9
04/07/2013	58,13	21,4	43,81	7,66	7,22	115	229	7,31	7,60	339	188	31,40	0,13	10,40	4328,9
09/07/2013	53,74	12,9	32,65	8,35	8,20	114	228	8,07	8,50	317	188	34,67	0,13	7,22	4539,0
11/07/2013	58,03	16,9	23,15	7,88	7,72	115	229	8,12	8,18	326	188	33,55	0,13	7,57	4629,7
16/07/2013	55,28	27,3	36,93	6,95	6,50	115	229	8,78	7,43	325	188	33,93	0,13	7,54	4451,9
18/07/2013	69,20	26,3	21,53	7,24	6,51	116	233	8,60	7,06	367	190	31,28	0,16	9,15	4291,8
23/07/2013	74,14	13,0	17,79	7,04	8,01	116	234	6,64	7,19	385	191	28,78	0,17	9,84	4234,9
25/07/2013	51,50	32,7	78,37	8,23	7,30	114	227	8,96	7,42	301	187	33,38	0,23	14,90	4839,2
30/07/2013	52,95	25,8	39,57	7,27	6,51	114	228	8,46	7,38	307	187	33,66	0,12	6,84	4781,6
01/08/2013	54,44	23,9	69,42	7,39	6,60	115	228	8,41	7,41	322	187	33,62	0,04	11,80	4509,0
06/08/2013	67,81	19,6	27,58	7,23	6,72	116	231	7,80	7,36	369	189	31,72	0,16	9,20	4272,4
08/08/2013	71,35	20,9	20,16	7,01	6,52	116	233	7,76	7,42	380	190	26,53	0,17	9,62	4185,5
13/08/2013	73,48	8,1	29,20	6,08	6,56	116	235	6,49	6,75	387	191	23,80	0,18	9,90	4139,3
15/08/2013	78,03	9,1	26,56	5,86	6,43	117	237	6,91	6,59	401	191	21,45	0,18	10,45	4082,6
20/08/2013	74,73	11,8	38,56	9,05	9,38	117	236	9,63	5,82	399	191	22,03	0,18	10,35	3922,6
22/08/2013	59,69	12,9	32,24	12,31	11,91	115	230	11,78	6,80	332	188	24,07	0,14	7,78	4508,4
27/08/2013	61,47	28,0	29,16	9,73	8,34	115	230	9,01	7,39	344	188	23,65	0,15	8,24	4407,0
29/08/2013	62,04	34,2	41,62	7,69	6,52	116	233	8,53	7,39	364	189	27,41	0,16	9,01	3848,8
03/09/2013	58,46	27,8	40,25	7,44	7,16	115	230	7,82	7,69	347	189	28,55	0,34	9,10	4103,6
05/09/2013	52,97	13,0	54,89	6,92	7,24	115	229	7,20	7,21	323	188	20,98	0,13	7,43	4274,5
10/09/2013	50,25	20,3	60,52	7,67	7,49	114	229	7,73	7,73	318	188	24,52	0,13	7,24	4204,4
12/09/2013	51,26	24,1	82,57	7,59	6,55	115	229	8,29	6,54	330	187	28,71	0,03	9,70	3933,1
17/09/2013	59,69	30,4	54,36	7,51	6,69	116	234	9,14	7,48	370	187	27,10	0,16	9,26	3483,7
19/09/2013	53,82	24,4	54,85	6,90	6,52	115	229	8,75	7,29	338	188	30,43	0,14	8,00	4038,3
24/09/2013	69,91	29,7	35,02	7,52	6,49	116	236	8,61	7,58	390	191	29,25	0,18	10,03	3760,1
26/09/2013	64,75	41,1	43,26	8,29	6,56	116	234	8,41	7,71	379	189	29,42	0,17	9,61	3713,7
01/10/2013	65,83	23,4	43,59	6,81	6,51	116	235	8,82	7,94	389	188	29,35	0,18	9,99	3535,3
03/10/2013	64,18	27,2	59,50	7,18	6,49	116	234	8,48	7,39	387	188	28,43	0,18	9,92	3537,0
08/10/2013	61,46	23,5	39,63	7,98	6,64	115	232	8,40	7,42	350	188	27,69	0,01	9,20	4145,0
10/10/2013	75,22	19,9	35,16	9,69	8,82	117	238	8,38	7,47	408	192	31,22	0,21	12,10	3742,6
15/10/2013	73,65	19,2	86,98	8,41	7,43	116	236	8,53	7,75	393	191	27,56	0,03	21,40	3977,7
17/10/2013	71,79	37,1	50,86	8,51	6,53	116	237	8,33	7,40	393	189	30,51	0,04	14,00	3788,7
22/10/2013	79,70	11,4	67,84	7,59	7,16	117	238	8,09	7,60	413	192	30,24	0,07	19,40	3924,6
24/10/2013	63,34	32,8	68,33	8,97	7,58	116	232	8,42	7,52	256	100	27,44	0,18	26,50	3931,3
29/10/2013	69,29	24,3	60,12	8,21	7,14	116	234	8,36	7,40	388	188	32,26	0,09	14,90	3880,3
31/10/2013	66,43	22,9	54,25	8,53	7,43	115	231	8,32	7,71	352	189	33,75	0,11	14,20	4508,1

Dados levantados pelo autor no período de janeiro a outubro/2013.

Remoção dos contaminantes em processos físico-químicos

B.4 Ensaio de Evaporação

B.4.1. Ensaio para avaliar NITROGÊNIO AMONIACAL

ORDEM	RODADAS	pH	Nitrogênio Amoniacal	Nitrogênio Amoniacal
			ENTRADA	SAÍDA
			mg/L	mg/L
4	1	9	3,00	2,12
1	2	5	20,00	12,20
7	3	5	20,00	8,31
2	4	9	3,00	0,34
5	5	5	3,00	1,87
3	6	5	20,00	8,42
6	7	9	3,00	1,51
8	8	9	20,00	6,36

Factorial Fit: Amonia S versus pH; Amonia E

Estimated Effects and Coefficients for Amonia S (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		5,1413	0,5701	9,02	0,001
pH	1,8425	0,9212	0,5701	1,62	0,181
Amonia E	7,3625	3,6812	0,5701	6,46	0,003
pH*Amonia E	1,1325	0,5662	0,5701	0,99	0,377

S = 1,61260 PRESS = 41,6078
R-Sq = 91,88% R-Sq(pred) = 67,54% R-Sq(adj) = 85,80%

Analysis of Variance for Amonia S (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	115,202	115,202	57,601	22,15	0,007
pH	1	6,790	6,790	6,790	2,61	0,181
Amonia E	1	108,413	108,413	108,413	41,69	0,003
2-Way Interactions	1	2,565	2,565	2,565	0,99	0,377
pH*Amonia E	1	2,565	2,565	2,565	0,99	0,377
Residual Error	4	10,402	10,402	2,600		
Pure Error	4	10,402	10,402	2,600		
Total	7	128,169				

Estimated Coefficients for Amonia S using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-0,38228
pH	0,077574
Amonia E	0,199926
pH*Amonia E	0,0333088

B.4.2. Ensaio para avaliar CIANETOS

ORDEM	RODADAS	pH	Cianetos	Cianetos
			ENTRADA	SAÍDA
			mg/L	mg/L
4	1	9	0,20	0,010
1	2	5	2,00	0,042
7	3	5	0,20	0,014
2	4	9	0,20	0,013
5	5	5	2,00	0,182
3	6	5	2,00	0,163
6	7	9	2,00	0,023
8	8	9	0,20	0,010

Factorial Fit: Cianetos S versus pH; Cianetos E

Estimated Effects and Coefficients for Cianetos S (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		0,05713	0,003361	17,00	0,000
pH	0,06825	0,03413	0,003361	10,15	0,001
Cianetos E	0,09075	0,04538	0,003361	13,50	0,000
pH*Cianetos E	0,07175	0,03587	0,003361	10,67	0,000

S = 0,00950658 PRESS = 0,001446
R-Sq = 99,01% R-Sq(pred) = 96,03% R-Sq(adj) = 98,26%

Analysis of Variance for Cianetos S (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0,0257873	0,0257873	0,0128936	142,67	0,000
pH	1	0,0093161	0,0093161	0,0093161	103,08	0,001
Cianetos E	1	0,0164711	0,0164711	0,0164711	182,25	0,000
2-Way Interactions	1	0,0102961	0,0102961	0,0102961	113,93	0,000
pH*Cianetos E	1	0,0102961	0,0102961	0,0102961	113,93	0,000
Residual Error	4	0,0003615	0,0003615	0,0000904		
Pure Error	4	0,0003615	0,0003615	0,0000904		
Total	7	0,0364449				

Estimated Coefficients for Cianetos S using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	0,0356944
pH	-0,00486111
Cianetos E	-0,0890972
pH*Cianetos E	0,0199306

B.4.3. Ensaio para avaliar FLUORETOS

ORDEM	RODADAS	pH	Fluoretos	Fluoretos
			ENTRADA	SAÍDA
			mg/L	mg/L
4	1	9	80	0,0
1	2	5	10	0,0
7	3	5	80	0,0
2	4	9	10	0,0
5	5	5	10	0,0
3	6	5	80	0,0
6	7	9	10	0,0
8	8	9	80	0,0

Factorial Fit: Fluoreto S versus pH; Fluoreto E

Estimated Effects and Coefficients for Fluoreto S (coded units)

Term	Effect	Coef	SE	T	P
			Coef		
Constant		0,000000	0	*	*
pH	0,000000	0,000000	0	*	*
Fluoreto E	0,000000	0,000000	0	*	*
pH*Fluoreto E	0,000000	0,000000	0	*	*

S = 0 PRESS = 0
R-Sq = *% R-Sq(pred) = *% R-Sq(adj) = *%

Analysis of Variance for Fluoreto S (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0	0	0	*	*
pH	1	0	0	0	*	*
Fluoreto E	1	0	0	0	*	*
2-Way Interactions	1	0	0	0	*	*
pH*Fluoreto E	1	0	0	0	*	*
Residual Error	4	0	0	0		
Pure Error	4	0	0	0		
Total	7	0				

Estimated Coefficients for Fluoreto S using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	0,000000000
pH	0,000000000
Fluoreto E	0,000000000

B.5 – Caracterização da Escória Granulada

Relatório de Análises

Material.....: ESCORIA DE ALTO FORN

Hora.....: até 23:59:59

Data.....: 01.08.2014 até 04.08.2014

Dt.Criação	AF/Silo	SiO2	Al2O3	CAO	MGO	S	MNO	TiO2	FeO	BAS	BQ	NA	K	ZN
01.08.2014	AF2	35,38	10,47	41,81	7,21	1,03	0,94	0,42	0,25	1,18	1,07	0,295	0,332	0,001
01.08.2014	AF2	34,89	10,97	42,02	7,07	1,01	0,82	0,38	0,2	1,2	1,07	-	-	-
01.08.2014	AF2	34,79	10,97	41,98	7,06	1,01	0,83	0,39	0,21	1,21	1,07	-	-	-
01.08.2014	AF2	33,61	11,34	42,72	7,49	1,18	0,38	0,28	0,18	1,27	1,12	-	-	-
01.08.2014	AF2	33,89	11,38	42,77	7,47	1,18	0,38	0,27	0,17	1,26	1,11	-	-	-
01.08.2014	AF2	34,46	11,33	41,83	7,33	1,11	0,48	0,3	0,37	1,21	1,07	-	-	-
01.08.2014	AF2	35,71	11,23	42,47	7,25	1,16	0,62	0,34	0,23	1,19	1,06	-	-	-
01.08.2014	AF2	34,22	11,25	42,64	7,4	1,17	0,38	0,27	0,18	1,25	1,1	-	-	-
01.08.2014	AF2	35,59	11,22	39,99	7,27	1,12	0,92	0,38	0,28	1,12	1,01	-	-	-
01.08.2014	AF2	35,59	11,19	40,01	7,29	1,13	0,93	0,37	0,28	1,12	1,01	-	-	-
02.08.2014	AF2	36,56	10,68	36,03	6,94	0,72	1,74	0,49	0,57	0,99	0,91	-	-	-
02.08.2014	AF2	37,07	10,52	37,28	7,03	0,91	1,31	0,45	0,36	1,01	0,93	-	-	-
02.08.2014	AF2	37,11	10,58	37,32	7,07	0,92	1,31	0,45	0,36	1,01	0,93	-	-	-
02.08.2014	AF2	36,48	10,63	36,7	7,06	0,9	1,31	0,44	0,36	1,01	0,93	-	-	-
02.08.2014	AF2	36,46	10,55	36,68	7,06	0,91	1,32	0,45	0,36	1,01	0,93	-	-	-
02.08.2014	AF2	35,65	11,88	35,67	7,16	0,95	0,91	0,35	0,25	1	0,9	-	-	-
02.08.2014	AF2	33,78	11,97	33,4	7,41	0,81	1,52	0,4	0,41	0,99	0,89	-	-	-
02.08.2014	AF2	35,51	11,51	36,48	7,51	0,96	1,05	0,43	0,23	1,03	0,94	-	-	-
02.08.2014	AF2	35,85	11,05	36,75	7,67	0,74	2,37	0,49	0,73	1,03	0,95	-	-	-
02.08.2014	AF2	36,06	11,35	37,54	7,39	1,01	0,9	0,39	0,34	1,04	0,95	-	-	-
02.08.2014	AF2	35,77	11,05	36,76	7,66	0,73	2,37	0,5	0,73	1,03	0,95	-	-	-
02.08.2014	AF2	36,18	11,32	37,34	7,75	1,08	0,85	0,39	0,24	1,03	0,95	-	-	-
02.08.2014	AF2	36,72	11,12	38,52	7,74	1,1	0,84	0,39	0,24	1,05	0,97	-	-	-
02.08.2014	AF2	34,08	11,97	42,39	7,76	1,19	0,45	0,29	0,27	1,24	1,09	-	-	-
02.08.2014	AF2	34,05	11,89	42,4	7,77	1,18	0,45	0,29	0,28	1,25	1,09	-	-	-
03.08.2014	AF2	35,67	11,29	39,52	7	0,96	1,1	0,43	0,26	1,11	0,99	-	-	-
03.08.2014	AF2	35,66	11,28	39,41	6,97	0,95	1,1	0,43	0,26	1,11	0,99	-	-	-
03.08.2014	AF2	34,09	11,76	42,51	7,72	1,18	0,45	0,28	0,28	1,25	1,1	-	-	-
03.08.2014	AF2	34,17	11,81	42,52	7,76	1,18	0,46	0,29	0,28	1,24	1,09	-	-	-
03.08.2014	AF2	34,58	10,14	42,28	7,45	1,19	0,43	0,32	0,28	1,22	1,11	-	-	-
03.08.2014	AF2	34,53	10,11	42,21	7,48	1,19	0,43	0,32	0,28	1,22	1,11	-	-	-
03.08.2014	AF2	35,86	11,54	38,58	6,87	0,96	1,41	0,45	0,4	1,08	0,96	-	-	-
03.08.2014	AF2	36,2	10,67	38,63	6,73	0,97	1,38	0,49	0,42	1,07	0,97	-	-	-
03.08.2014	AF2	32,73	11,7	41,77	7,44	1,17	0,49	0,29	0,21	1,28	1,11	-	-	-
03.08.2014	AF2	34,97	11,6	42	7,27	1,18	0,49	0,31	0,2	1,2	1,06	-	-	-
03.08.2014	AF2	33,69	11,47	42	7,09	1,13	0,45	0,27	0,33	1,25	1,09	-	-	-
03.08.2014	AF2	31	11,61	39,34	7,72	1,12	0,81	0,34	0,39	1,27	1,1	-	-	-
03.08.2014	AF2	35,02	10,4	42,2	7,41	1,02	0,82	0,46	0,27	1,21	1,09	-	-	-
03.08.2014	AF2	34,99	10,47	42,21	7,37	1,01	0,81	0,44	0,26	1,21	1,09	-	-	-
04.08.2014	AF2	33,54	11,5	41,74	7,59	1,14	0,82	0,35	0,37	1,24	1,1	-	-	-
04.08.2014	AF2	34,29	10,26	41,62	7,24	0,99	0,79	0,42	0,22	1,21	1,1	-	-	-
04.08.2014	AF2	34,65	10,3	42,04	7,22	1	0,79	0,43	0,22	1,21	1,1	-	-	-
04.08.2014	AF2	33,34	11,63	42,92	7,91	1,17	0,57	0,33	0,2	1,29	1,13	-	-	-
04.08.2014	AF2	36,55	10,06	41,14	7,51	1,05	0,91	0,45	0,28	1,13	1,04	-	-	-
04.08.2014	AF2	35,9	10,78	40,36	7,21	1	0,94	0,41	0,28	1,12	1,02	-	-	-
04.08.2014	AF2	34,16	11,57	42,62	7,8	1,17	0,65	0,34	0,2	1,25	1,1	-	-	-
04.08.2014	AF2	33,91	11,61	41,92	7,7	1,14	0,65	0,33	0,21	1,24	1,09	-	-	-
04.08.2014	AF2	34,3	11,4	42,27	7,76	1,15	0,65	0,34	0,22	1,23	1,09	-	-	-
Unidade		%	%	%	%	%	%	%	%	ADM	ADM	%	%	%
Média		34,985	11,133	40,236	7,376	1,025	0,891	0,378	0,299	1,154	1,034	0,295	0,332	0,001
Desvio		1,226	0,540	2,522	0,293	0,196	0,459	0,069	0,120	0,098	0,074	0,000	0,000	0,000

APENDICE C – Análises Técnicas e Testes Estatísticos sobre Reuso

C.1 – Reuso em Sistemas de Resfriamento de Água (Torres)

Teste de Hipótese para amostra pequena (teste t para nitrogênio amoniacal)

Test of $\mu = 1$ vs > 1

Variable	N	Mean	StDev	SE Mean	95% Lower Bound	T	P
N-Amon AM413	76	3,643	4,369	0,501	2,808	5,27	0,000

C.2 – Reuso na Extinção de Coque

Teste de Hipótese para amostra pequena (teste t para cloretos)

Test of $\mu = 500$ vs > 500

Variable	N	Mean	StDev	SE Mean	95% Lower Bound	T	P
Cloretos AM413	84	4275,8	341,6	37,3	4213,8	101,31	0,000

C.3 – Reuso na Granulação de Escória

C.3.1 – Dados Termodinâmicos

Componente da Escória	Mol (g)	Coeficientes - Cp (sólido)			Cp (liq)	ΔS^{fus}	ΔH^{fus}	$T_{fusão}$
		A	B	C				
		J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/mol	°C
SiO ₂	60,09	3363,95	925,21	867,39	5226,95	4,6	3600	1723
CaO	56,08	2738,23	253,41	366,04	4528,53	24,7	19000	2615
Al ₂ O ₃	101,96	11727,25	1203,01	3583,45	14931,02	50,2	28300	2050
MgO	40,31	1716,93	300,21	249,61	3642,99	24,7	18600	2770
K ₂ O	94,20	6187,88	2128,32	0,00	6976,15	33,9	-	-

Componente da Escória	Mol (g)	Coeficientes - Cp (sólido)			Cp (liq)	ΔS^{fus}	ΔH^{fus}	$T_{\text{fusão}}$
		A	B	C				
		J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/(K .mol)	J/mol	°C
Na ₂ O	61,98	4071,39	1400,35	0,00	5705,14	33,9	-	920
TiO ₂	79,90	6007,40	93,60	1454,21	8925,85	26,4	79,90	1875
MnO	70,94	3297,59	575,82	261,20	5669,13	18,8	70,94	1870
FeO	71,85	3505,23	601,24	201,42	5501,35	9,6	7400	1378
Fe ₂ O ₃	159,70	15695,66	12428,24	2372,06	30536,05	9,6	-	-
Fe	55,85	710,38	1771,27	-140,21	2453,60	8,4	-	-
P ₂ O ₅	141,91	25911,31	6590,64	6448,14	34437,58	12,1	-	-
CaF ₂	78,08	4671,62	2378,28	-153,54	7513,79	18,0	-	-
SO ₃	80,06	5620,81	7905,32	0,00	14068,78	17,2	-	-

C.3.2 – Aplicação dos dados termodinâmicos para o caso estudado

Componente da Escória	Dados em massa		Dados em mol		Coeficientes - Cp (sólido)			Cp (liq)
	% massa	Desvio Padrão	mol	% molar	A	B	C	
					J/(K.mol)	J/(K.mol)	J/(K.mol)	J/(K.mol)
SiO ₂	34,98	1,23	60,09	34,40%	19,3	0,0	4965,4	30
Al ₂ O ₃	11,13	0,54	101,96	6,45%	3,2	0,0	421,1	5
CaO	40,24	2,52	56,08	42,39%	48,8	0,0	14898,5	62
MgO	7,38	0,29	40,31	10,81%	4,6	0,0	669,5	10
SO ₃	2,56	0,20	80,06	1,89%	1,2	0,0	0,0	1
MnO	0,89	0,46	70,94	0,74%	0,5	0,0	0,0	1
TiO ₂	0,38	0,07	79,9	0,28%	0,2	0,0	50,8	0
FeO	0,30	0,12	71,85	0,25%	0,1	0,0	9,1	0
Na ₂ O	0,79	0,00	61,98	0,76%	0,4	0,0	21,2	1
K ₂ O	0,80	0,00	94,2	0,50%	0,5	0,0	74,7	1
F-	0,49	0,00	19	1,52%	0,2	0,0	-38,3	38
P ₂ O ₅	0,01	0,00	141,91	0,00%	0,0	0,0	1,9	0
ESCÓRIA TOTAL				100,00%	78,9	0,0	21073,9	149

C.3.3 – Determinação das Temperaturas

Temperaturas (em K)	T_{PROCESSO}	1773
	T _{LIQUIDO}	1476,5
	T _{SOLIDO}	1419,3
	T _{GV}	1447,9

C.3.4 – Dados de processo da unidade em estudo

Parâmetro		unidade	AF1	AF2	Total
vazão da água de resfriamento		m³/min	14,3	28,6	42,9
produção de gusa		t/h	166,7	354,2	520,8
produção de escória		t/h	71,1	151,1	222,2
temperatura da água de resfriamento		°C	70	70	70
vazão de coque consumido		t/h	56,7	120,4	177,1
vazão proporcional de efluente		t/h máx.	23,5	49,8	73,3
		t/h mín.	11,7	25,0	36,7
calor da escória	escória cristalina	KJ/h	192474081	409007423	601481505
	escória vítrea	KJ/h	205835631	437400716	643236347
calor da água	líquida	KJ/h	107835156	215670312	323505468
	vapor - cristalina	KJ/h	84638925	193337111	277976037
	vapor - vítrea	KJ/h	98000475	221730404	319730879
consumo de água	escória cristalina	t/h	50,72	115,86	166,60
	escória vítrea	t/h	58,73	132,88	191,60

APENDICE D – Testes Estatísticos dos Dados Reais do Efluente de Coqueria

D.1 – Análise dos dados da Destilação de Amônia

Análise de Regressão com todos os dados

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	5	13399,0	2679,81	28,69	0,000
N-Amon TB215	1	6376,3	6376,34	68,26	0,000
Vazão licor rico DB202F	1	278,0	278,05	2,98	0,089
Pressão base DB202F	1	57,9	57,92	0,62	0,434
Temp. base DB202F	1	4,8	4,81	0,05	0,821
pH coluna DB 202F	1	34,0	34,03	0,36	0,548
Error	62	5791,9	93,42		
Total	67	19191,0			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
9,66533	69,82%	67,39%	63,06%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-37,0	50,2	-0,74	0,463	
N-Amon TB215	0,005156	0,000624	8,26	0,000	1,56
Vazão licor rico DB202F	0,346	0,201	1,73	0,089	1,42
Pressão base DB202F	-0,0433	0,0550	-0,79	0,434	2,14
Temp. base DB202F	-0,060	0,267	-0,23	0,821	2,09
pH coluna DB 202F	3,07	5,08	0,60	0,548	1,33

Regression Equation

N-Amon AM409E = -37,0 + 0,005156 N-Amon TB215 + 0,346 Vazão licor rico DB202F
 - 0,0433 Pressão base DB202F - 0,060 Temp. base DB202F
 + 3,07 pH coluna DB 202F

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	N-Amon AM409E	Fit	Resid	Std Resid	
28	5,30	24,80	-19,50	-2,04	R
41	45,69	21,22	24,47	2,63	R
51	66,73	47,12	19,61	2,11	R
64	68,81	45,65	23,16	2,49	R
66	64,28	44,92	19,36	2,31	R

R Large residual

Análise de Regressão para dados filtrados com teor de saída de nitrogênio amoniacal da destilação inferior a 20 mg/L.

Esta condição foi utilizada, identificada como “destilador de amônia operando sem anormalidades operacionais ou de manutenção”

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	5	77,974	15,595	3,90	0,052
N-Amon TB215	1	12,365	12,365	3,09	0,122
Vazão licor rico DB202F	1	8,562	8,562	2,14	0,187
Pressão base DB202F	1	29,066	29,066	7,26	0,031
Temp. base DB202F	1	34,010	34,010	8,50	0,022
pH coluna DB 202F	1	32,908	32,908	8,22	0,024
Error	7	28,011	4,002		
Total	12	105,984			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,00038	73,57%	54,69%	20,29%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	1599	517	3,09	0,017	
N-Amon TB215	-0,001223	0,000696	-1,76	0,122	1,17
Vazão licor rico DB202F	-0,207	0,141	-1,46	0,187	2,02
Pressão base DB202F	0,416	0,154	2,70	0,031	40,57
Temp. base DB202F	-14,59	5,01	-2,92	0,022	29,80
pH coluna DB 202F	-13,72	4,78	-2,87	0,024	2,21

Regression Equation

$$\begin{aligned} \text{N-Amon AM409E} = & 1599 - 0,001223 \text{ N-Amon TB215} - 0,207 \text{ Vazão licor rico DB202F} \\ & + 0,416 \text{ Pressão base DB202F} - 14,59 \text{ Temp. base DB202F} \\ & - 13,72 \text{ pH coluna DB 202F} \end{aligned}$$

D.2 – Análise dos dados da Remoção Biológica

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	7	288,568	41,224	23,58	0,000
Vazão efluente SDDA	1	4,108	4,108	2,35	0,128
N-Amon Entrada	1	165,185	165,185	94,48	0,000
Temp. Aerador	1	34,101	34,101	19,50	0,000
pH meio aerobio	1	0,125	0,125	0,07	0,789
pH meio anoxido	1	0,731	0,731	0,42	0,519
Condutividade Aerador	1	4,362	4,362	2,49	0,117
STNFV Aerador	1	3,507	3,507	2,01	0,160
Error	107	187,079	1,748		
Total	114	475,647			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,32227	60,67%	58,10%	52,86%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	+14,82	4,11	3,61	0,000	
Vazão efluente SDDA	0,0290	0,0189	1,53	0,128	1,25
N-Amon Entrada	0,05585	0,00575	9,72	0,000	1,16
Temp. Aerador	-0,4380	0,0992	-4,42	0,000	2,41
pH meio aerobio	-0,197	0,735	-0,27	0,789	2,19
pH meio anoxido	-0,264	0,408	-0,65	0,519	1,33
Condutividade Aerador	0,176	0,111	1,58	0,117	1,76
STNFV Aerador	0,000375	0,000265	1,42	0,160	1,33

Regression Equation

$$\text{N-Amon Final} = 14,82 + 0,0290 \text{ Vazão efluente SDDA} + 0,05585 \text{ N-Amon Entrada}$$

$$+ 0,4380 \text{ Temp. Aerador} + 0,197 \text{ pH meio aerobio}$$

$$+ 0,264 \text{ pH meio anoxido} + 0,176 \text{ Condutividade Aerador}$$

$$+ 0,000375 \text{ STNFV Aerador}$$

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	N-Amon Final	Fit	Resid	Std Resid	
22	9,930	7,413	2,517	2,04	R
27	4,370	1,758	2,612	2,10	R
48	0,278	3,177	-2,899	-2,24	R
77	8,961	6,238	2,723	2,19	R
79	9,930	7,047	2,883	2,33	R
80	4,300	1,592	2,708	2,09	R
84	4,370	1,456	2,914	2,33	R
106	0,314	3,327	-3,013	-2,35	R

R Large residual

D.3 – Análise dos dados de Remoção de Cianetos

Análise ANOVA One Way

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Cianetos	45	0,01; 0,01; 0,01; 0,02; 0,02; 0,03; 0,03; 0,03; 0,03; 0,04; 0,04; 0,04; 0,04; 0,05; 0,05; 0,05; 0,05; 0,05; 0,07; 0,07; 0,09; 0,11; 0,12; 0,12; 0,13; 0,13; 0,13; 0,14; 0,14; 0,15; 0,15; 0,16; 0,16; 0,16; 0,16; 0,17; 0,17; 0,18; 0,18; 0,18; 0,18; 0,18; 0,21; 0,28; 0,34

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Cianetos AM413	44	0,70713	0,01607	0,93	0,693
Error	1	0,01720	0,01720		
Total	45	0,72432			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,131141	97,63%	0,00%	*

Matriz de Correlação

Pearson correlation of Cianetos AM413 and Cianetos Previsto = 0,774

Item and Total Statistics

Variable	Total Count	Mean	StDev
Cianetos AM413	46	0,10617	0,07493
Cianetos Previsto	46	0,10558	0,12687
Total	46	0,21176	0,19083

Cronbach's alpha = 0,8724

* NOTE * Cronbach's alpha calculated with standardized data.

D.4 – Análise dos dados de Remoção de Fluoretos

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Fluoretos	80	4,20; 5,00; 5,60; 6,42; 6,73; 6,83; 6,84; 6,90; 7,20; 7,22; 7,24; 7,30; 7,34; 7,38; 7,40; 7,43; 7,47; 7,54; 7,57; 7,68; 7,70; 7,78; 7,82; 7,83; 7,85; 8,00; 8,10; 8,24; 8,27; 8,60; 8,82; 8,89; 8,90; 9,01; 9,10; 9,14; 9,15; 9,20; 9,20; 9,20; 9,26; 9,51; 9,58; 9,61; 9,62; 9,65; 9,70; 9,80; 9,80; 9,84; 9,90; 9,92; 9,99; 10,00; 10,03; 10,35; 10,40; 10,45; 10,60; 11,80; 12,10; 12,42; 13,40; 13,70; 14,00; 14,20; 14,43; 14,80; 14,90; 15,90; 16,70; 17,40; 18,20; 18,60; 19,40; 19,70; 21,40; 22,20; 26,50; 27,00

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Fluoretos AM413	79	2128,47	26,943	11,83	0,013
Error	4	9,11	2,278		
Total	83	2137,58			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,50933	99,57%	91,15%	*

Correlation Matrix

Pearson correlation of Fluoretos AM413 and Fluoretos Previsto = 0,914

Covariance Matrix

	Fluoretos AM413	Fluoretos Previs
Fluoretos AM413	20,264	
Fluoretos Previs	20,883	25,754

Item and Total Statistics

Variable	Total Count	Mean	StDev
Fluoretos AM413	84	10,723	4,502
Fluoretos Previsto	84	11,814	5,075
Total	84	22,537	9,369

Cronbach's alpha = 0,9516