DOUGLAS FERREIRA AMBROSIO

**UTILIZAÇÃO DE BORRACHA TRITURADA DE PNEU
COMO SUBSTITUTO DO COQUE EM UM FORNO
ELÉTRICO A ARCO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências – Programa de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

SÃO PAULO

2019

DOUGLAS FERREIRA AMBROSIO

**UTILIZAÇÃO DE BORRACHA TRITURADA DE PNEU
COMO SUBSTITUTO DO COQUE EM UM FORNO
ELÉTRICO A ARCO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências – Programa de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Flavio Beneduce Neto

SÃO PAULO

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 19 de março de 2019.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Catálogo na publicação

Ambrosio, Douglas Ferreira

Utilização de borracha triturada de pneu como substituto do coque em um forno elétrico a arco / D. F. Ambrosio. – versão corr. -- São Paulo, 2019. 63 p.

Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Combustíveis alternativos. 2.Coque. 3.Forno elétrico a arco

I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t

A todos que me ensinaram algo durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Flavio Beneduce Neto, pela paciência, amizade e todo tempo cedido na nobre tarefa de ensinar e produzir conhecimento.

Ao meu mentor João Perez Montilla, que desde o início da minha carreira me incentivou a sempre continuar estudando e pesquisando.

Aos meus amigos que apoiaram a realização deste trabalho, em especial Mario Henrique Leonardo Sartorelli, Bruno Suzarte, Felipe Massambani, Henrique Jose Bortolotti Martins e Luciano Ramos Marques: sem vocês não seria possível.

A toda equipe do forno elétrico, em especial Daniel Pereira Vaz, Rafael Fernando dos Reis, Samuel Barbosa Bastos e Diogo Henrique da Costa Cruz: obrigado pelo apoio.

Ao professor Ricardo Plaza Teixeira e Carl Sagan, os quais fizeram despertar em mim a curiosidade pela ciência e pesquisa desde muito cedo.

Ao meu amigo Dr. Alexandre Zuntini, que por possuir habilidades nas mais diversas áreas, me auxiliou neste trabalho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram.

A minha esposa Camila Ornelas e meu filho Miguel Ambrosio, as principais razões para querer superar todos os obstáculos.

O método científico é comprovado e verdadeiro. Não é perfeito, é apenas o melhor que temos. Abandoná-lo, junto com seus protocolos céticos, é o caminho para uma idade das trevas.

Carl Sagan

Resumo

O objetivo do presente trabalho é avaliar o uso de borracha triturada de pneu como carburante substituto do coque após a fusão e durante o refino primário oxidante em um forno elétrico a arco na produção de aço 1020.

Para o teste foram produzidas 40 toneladas de borracha de pneu triturado em condições granulométricas semelhantes ao coque e abastecido nos silos que alimentam injetoras que adicionaram este material durante o refino primário oxidante.

No sistema existem 3 silos e 3 injetoras que são capazes de operar com vazões independentes. O silo nº 1 e o silo nº 3 foram abastecidos com borracha triturada, enquanto que o silo nº 2 foi abastecido com o coque.

Testou-se durante 152 corridas situações com injeção de borracha em 4 níveis como substituto do coque: 0% de borracha (somente coque), 33% de borracha, 66% de borracha e 100% de borracha.

As vazões e quantidades totais injetadas de carburante foram mantidas em relação ao processo usual. Para evitar interferências manteve-se a receita de carga fria metálica para abastecer o forno bem como os programas elétricos e químicos.

Em todas as corridas testadas foram coletadas amostras do aço e da escória no momento antes do vazamento. As amostras foram analisadas através de um espectrômetro de RX.

Os resultados obtidos mostraram que é possível a substituição total do coque pela borracha de pneu triturada sem incorrer prejuízos ao processo.

Não se observou incorporação de Enxofre no aço, preocupação esta que existia pelo fato da borracha triturada conter teores mais elevados deste elemento em comparação com o coque.

Abstract

The purpose of this research is to evaluate the use of grinded wasted rubber tires as a carbon source to substitute the coke during the refine in an Electric Arc Furnace to produce steel – grade 1020.

For the tests, it was produced 40 tons of grinded rubber in similar size grains of the coke and the material was filled up inside the tanks that feeds the carbon injectors and added the carbon source during the primary oxidant refine.

The system is composed by 3 tanks and 3 injectors that can be operate independent. The tank number 1 and number 3 were filled up with grinded rubber, and the tank number 2 was filled up with coke.

It was tested during 152 heats 4 different levels of rubber injection to substitute coke: 0% of rubber, 33% of rubber, 66% of rubber and 100% rubber.

The flow and injected quantities were kept in the same levels of the normal process. The metallic raw material and electrical and chemical profile were kept the same to avoid interferences.

Samples of the steel and the slag were taken before the tap. The samples were analyzed in the RX Spectrometer.

The results showed that is it possible to substitute completely the coke with rubber without causing any issues to process.

The sulfur content in the rubber did not contaminated the steel, although the rubber contains higher sulfur compared to the coke

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do FEA. Adaptado de Chevrant (2007).....	20
Figura 2 – Diagrama de Solubilidade Isotérmico para basicidade B_3 igual a 1,5 a 1600°C (onde $C_2S = Ca_2SiO_4$, $MW = MgO.FeO$ e $L =$ líquido). Adaptado de Pretorius & Carlisle (1998).....	24
Figura 3 - Espumação Efetiva Inferida em Função da Basicidade e Conteúdo de FeO (tempo) a 1600°C. Adaptado de Pretorius & Carlisle (1998).....	24
Figura 4 - Altura da camada de escória em relação a velocidade superficial do gás.....	25
Figura 5 - Venda Global de Veículos Novos de Passageiros e Comerciais. adaptado de (International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, 2017)	27
Figura 6 - Mercado de pneus inservíveis nos estados unidos de 1990 a 2005. Adaptado de (Rubber Manufacturers Association, 2005).....	28
Figura 7 - Produção de Pneus no Brasil. Adaptado de (Marrone, 2015).	28
Figura 8 - Pneus Inservíveis Coletados e Destinados pela Reciclanip. Adaptado de (Marrone, 2015).	29
Figura 9 - Disposição de pneus Inservíveis no Estados Unidos em 2005. Adaptado de (Rubber Manufacturers Association, 2005).....	29
Figura 10 - Destinação de Pneus Inservíveis no Brasil (2014). Adaptado de (Marrone, 2015).....	30
Figura 11 - Fluxo do Processamento dos Pneus Inservíveis. Adaptado de (Tires2Power, 2018).....	30
Figura 12 - Pneus Inservíveis - Estoque em Pilhas nos Estados Unidos de 1990 a 2005. Adaptado de (Rubber Manufacturers Association, 2005).	31
Figura 13 - Taxa de Geração Total de Gás em função do Tempo para Coque e mistura de Coque e Borracha. Adaptado de Sahajwalla, et al. (2011).....	33
Figura 14 - Esquema de um Forno de Tubo Horizontal para o Ensaio de Gota Sêssil. Adaptado de (Sahajwalla, et al., 2011).	33
Figura 15 - Sequência de imagens feita no forno tubular mostrando o volume da gota de escória em diferentes substratos carbonáceos. Adaptado de (Sahajwalla, et al., 2011).....	34
Figura 16 - Evolução da Relação de Volume da Gota de Escória em Função do Tempo para Coque e Mistura Coque e Borracha. Adaptado de (Sahajwalla, et al., 2011).	34
Figura 17 - Cromatografia a Gás - Cromatograma do Coque e Borracha. Adaptado de (Dankwah, et al., 2011).	35
Figura 18 - Mistura de coque e borracha. Adaptado de (Zaharia, et al., 2009).....	35
Figura 19 - Volume Total de Gases Gerados ($CO + CO_2$) na Interface Escória/Carbono para Coque e Misturas a 1550°C. Adaptado de (Zaharia, et al., 2009).	35
Figura 20 - Espumação da Escória para o coque e misturas em função do tempo. Adaptado de (Zaharia, et al., 2009).	36
Figura 21 - Fórmula Geral de Dioxinas e Furanos. Adaptado de (Holtzer, et al., 2007).	37
Figura 22 - Emissões de Dioxinas e Furanos do Setor Metalúrgico de 1995 a 2004. Adaptado de (Holtzer, et al., 2007).	38
Figura 23 - Morfologia das Cadeias de Anéis Aromáticos. Adaptado de (Jin, et al.).	39
Figura 24 - Concentração de Cloro no Coque e na Borracha de Pneu.....	40
Figura 25 - Fluxo de injeção de carburante no forno elétrico. Fonte: Ambrosio (2009).	42
Figura 26 - Carreta com silo para abastecimento de coque. Fonte: Ambrosio (2018).....	44

Figura 27 - Detalhe da borracha de pneu triturada injetada no forno elétrico. Fonte: Ambrosio (2018).....	45
Figura 28 - Equipamentos de análise de aço e escória. Fonte: Catálogo do fabricante Thermo Fisher.	46
Figura 29 – Sequência de fotos mostrando os bocais de descarga onde ocorreram entupimentos. Fonte: Ambrosio (2018)	47
Figura 30 – Sequência de fotos mostrando a borracha triturada compactada no final do silo. Fonte: Ambrosio (2018)	47
Figura 31 - Gráfico de caixas - Enxofre no aço para diversos níveis de borracha	49
Figura 32 - Gráfico de dispersão do nível de Enxofre no aço para diversos níveis de borracha.....	49
Figura 33 - Gráfico de caixas - Enxofre na escória para diversos níveis de borracha	50
Figura 34 - Gráfico de dispersão do nível de Enxofre na escória para diversos níveis de borracha ...	51
Figura 35 - Gráfico de caixas - FeO na escória para diversos níveis de borracha	52
Figura 36 - Gráfico de dispersão do nível de FeO na escória para diversos níveis de borracha	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Química Zaharia, et al. (2009) do Coque Metalúrgico e Borracha de Pneu e	32
Tabela 2 - Enxofre no aço na Planta Sidney Steel Mill (média anual). Adaptado de (Gupta, 2003)...32	
Tabela 3- Comparação de Indicadores com Injeção de Coque e Mistura Coque e Borracha. Adaptado de Sahajwalla, et al. (2011).	36
Tabela 4 - Comparação entre Coque e Mistura Coque e Borracha em relação a emissão de poluentes. Adaptado de (Jin, et al.).	40
Tabela 5 – Grupos com diversos níveis de injeção de borracha	43
Tabela 6 - Análise da borracha triturada	45
Tabela 7 – Resultado da análise de variância para o Enxofre no Aço	48
Tabela 8 – Resultado da análise de variância para o Enxofre na escória.....	50
Tabela 9 – Resultado da análise de variância para o FeO na escória.....	51
Tabela 10 – Resultado da análise de variância para o injeção de O ₂ (Nm ³ /t) no forno.....	53
Tabela 11 – Variáveis do Forno Elétrico – desvio (%) em relação a media total das corridas.....	54
Tabela 12 – Composição da Escória do Forno Elétrico – desvio (%) em relação a media total das corridas	54
Tabela 13 - Comparação de corridas com e sem adição polimérico na carga fria - (Massambani, 2016).....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NBR = Associação Brasileira de Normas Técnicas;

B = Basicidade;

SSM = *Sidney Steel Mill*;

LSM = *Laverton Steel Mill*;

(I-TEQ) = Índice internacional de toxicidade equivalente;

PCB = Bifenóis policlorados;

PVC = Policloreto de vinila;

PCDD = Dibenzoparadioxina policlorada;

PCDF = Dibenzofurano policlorado;

VOC = voláteis organoclorados;

EBT = canal de vazamento excêntrico;

P = população;

CETESB = Companhia Ambiental do Estado de São Paulo;

LISTA DE SÍMBOLOS

V = volt;

t = tonelada;

m^3 = metro cúbico;

$C_2S = Ca_2SiO_4$;

$MW = MgO.FeO$;

L = Líquido;

$[]$ = Dissolvido;

$\{ \}$ = Líquido;

$< >$ = Sólido;

$()$ = Gasoso;

Σ = Somatório;

Δ = diferença;

h = altura da camada de escória;

h_0 = altura inicial da camada de escória;

A = área;

Q_g = taxa de vazão do gás;

G = gás;

cm = centímetro;

s = segundo;

cm^3 = centímetro cúbico;

$\ln$ = logaritmo neperiano;

τ = tempo de residência em segundos;

V^s = velocidade superficial em centímetros por segundo;

MJ = mega Joule;

kg = quilograma;

VOL = volumétrico;

V = volume;

°C = graus Celsius;

kWh = quilo Watt hora;

g = grama;

ng = nano grama;

Min = minuto;

MW = megawatt;

MVA = mega volt ampere;

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Justificativa do trabalho	17
1.2	OBJETIVO DO TRABALHO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Aciaria elétrica	19
2.1.1	Forno elétrico	19
2.2	Pneus inservíveis: mercado, destinação e impactos ambientais	27
2.2.1	Mercado de pneus e pneus inservíveis no Brasil e no mundo	27
2.2.2	Destino dos pneus inservíveis	29
2.2.3	Problemas ambientais causado pelos pneus inservíveis	31
2.3	A borracha de pneu triturada como substituto do coque	32
2.3.1	Composição química	32
2.3.2	Geração de gases e espumação da escória	32
2.3.3	Emissão de Dioxinas e Furanos	37
2.3.4	Resumo dos benefícios do uso da borracha como substituto parcial do coque	41
3	Materiais e Métodos	41
3.1	Descrição dos testes com borracha triturada	41
3.2	Dados gerais dos testes	42
3.3	Tratamento estatístico	43
3.4	Dados gerais da usina siderúrgica	44
3.5	Descrição da borracha triturada	44
3.6	Dados coletados durante os testes e análises das amostras	45
4	Resultados e Discussões	47
4.1	Resultados qualitativos e aspectos operacionais	47
4.2	Resultados e análise de processo	48
4.2.1	Resultados e análise de processo: Enxofre no aço	48
4.2.2	Resultados e análise de processo: Enxofre no escória	50
4.2.3	Resultados e análise de processo: FeO no escória	51
4.2.4	Resultados e análise de processo: outras variáveis do Forno Elétrico	54
4.2.5	Resultados e análise de processo: composição da escória	54
4.2.6	Balanço de massa do Enxofre	54

4.2.7	Hipóteses em relação ao destino do Enxofre	56
5	Conclusões	57
6	Bibliografia	59
	Anexos.....	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa do trabalho

Siderurgia é hoje a indústria que mais consome energia, responsável por aproximadamente 5% de todo consumo mundial de energia (Babich, et al., 2003). É fundamental para a indústria do aço encontrar fontes alternativas de energia tanto por uma questão de competitividade quanto por questões ambientais, uma vez que a cada dia aumentam as demandas por energia e crescem as pressões para diminuição do uso de combustíveis fósseis (Rossi, 2014).

Nesse contexto observa-se que a produção de aço por fornos elétricos a arco tem aumentado nas últimas décadas pelo fato desses fornos operarem com baixas demandas de energia e custo. Além disso os fornos elétricos a arco podem operar com diversos tipos de matéria prima, o que garante certa flexibilidade. No processo de fusão da sucata emprega-se energia elétrica e energia química. As proporções de cada tipo de energia empregada variam de acordo com as disponibilidades e preço de cada região, mas em geral tem-se uma distribuição de 60% a 70% de energia elétrica e de 30% a 40% de energia química (Fortes, et al., 2011).

A energia química é fornecida através da combustão do gás natural e coque, além de outras reações como oxidação do Ferro e outros elementos. O coque derivado do petróleo é um dos mais importantes carburantes utilizados na siderurgia. Quando o coque é injetado durante a corrida, o Carbono contido reage com o FeO da escória gerando gás CO que promove a espumação da escória. A escória espumante tem algumas vantagens tais como: melhoria da transferência de energia do arco elétrico para o banho, proteção dos painéis refrigerados da radiação térmica e redução do ruído (John, 2009). Apesar das vantagens que a injeção de coque promove no processo, o coque é uma fonte de carbono derivado de combustíveis fósseis e portanto está sujeito as oscilações do mercado do óleo e gás. O impacto do coque no custo do aço apresenta valores tipicamente entre 2,5 a 4,5 reais por tonelada, dependendo do custo local e das condições de injeção, o que o torna um material específico relevante e alvo de projetos para redução de custo.

A borracha é um polímero apenas parcialmente derivado do petróleo, possui longas cadeias de hidrocarboneto e tem composição química e propriedades que permite que ela seja um potencial substituto de carburantes como o coque (Gorni, 2008). A borracha apresenta diversas vantagens em comparação com o coque, como maior teor de matéria volátil com baixa geração de cinzas e baixa umidade (Zaharia, et al., 2009).

O primeiro registro do uso sistemático de pneus descartados foi no Japão em 1999 (Nakao, et al., 2002) e mais tarde na França em 2003 (Gorez, et al., 2003). Nos Estados Unidos da América, duas companhias (Nucor Steel-Auburn NY e IPSCO Steel-Mobile AL) começaram a usar pneus descartados inteiros adicionados na carga fria como fonte de carbono e aço no processo produtivo (Rubber Manufacturers Association , 2004).

Do ponto de vista ambiental a borracha pode ser mais interessante que o coque. O conteúdo de borracha natural num pneu responde por cerca de 30%, e que é considerada como sem impacto na geração de gases do efeito estufa devido ao carbono sequestrado no plantio das árvores que geram o látex (Atech Group, 2001). Além disso, a destinação de pneus tem sido um desafio crescente em diversas partes do mundo. O aumento das frotas automotivas aumenta a

geração de pneus usados e soluções inteligentes para o descarte se fazem cada vez mais necessárias.

Além das vantagens ambientais, o pneu apresenta custo inferior ao coque e em muitos casos é até mesmo possível monetizar o processamento desse material no forno elétrico. (Gorni, 2008). A borracha de pneu triturada pronta para injeção apresenta valores que podem chegar até metade do preço do coque dependendo da granulometria da borracha utilizada e localização do processador de pneus. Outra vantagem é que as empresas processadoras de pneu em geral já fornecem arame de pneu como matéria prima metálica e por conta disso na maior parte dos casos já existe uma relação comercial próxima entre siderúrgicas e processadores de pneu. As plantas de processamento de pneu são menores e mais numerosas que as plantas que beneficiam petróleo para geração de coque: esse fato permite uma distribuição mais descentralizada e garante na maioria das vezes uma maior proximidade geográfica com as usinas siderúrgicas. Tais fatos impactam positivamente o custo logístico para distribuição e transporte do material.

Como ponto de atenção destaca-se o teor mais elevado de Enxofre na borracha comparado ao coque. Além disso tem-se observado uma competição e crescente demanda pelo uso de pneus inservíveis, principalmente como fonte de energia em fornos de cimenteira (Rubber Manufacturers Association, 2005). Mesmo apresentando vantagens ambientais, por se tratar de uma aplicação relativamente nova, o uso da borracha triturada como substituto do coque muitas vezes deve ser submetida aos órgãos ambientais e sujeito a aprovação dependendo da legislação local.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem por objetivo analisar e discutir a viabilidade técnica do uso da borracha triturada de pneu como substituto do coque como material carburante através de injeção pneumática com ar comprimido na etapa de refino primário oxidante de um forno elétrico a arco.

É importante salientar que por viabilidade técnica entende-se a operacionalização do uso da borracha triturada bem como o comportamento do uso deste material frente às restrições de processo e meio ambiente, tais como aporte de Enxofre no sistema, condições de espumação da escória, redução do FeO contido na escória e emissões ambientais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aciaria elétrica

Nas aciarias elétricas a carga metálica ferrosa é fundida em um forno elétrico a arco. O processo se inicia no pátio de sucatas, seguindo na sequência para forno elétrico a arco (refino primário), forno panela (refino secundário) e lingotamento. Esse tipo de aciaria permitiu o desenvolvimento do conceito de *mini mills* e que através dos fornos elétricos são capazes de operar em escala de operação menor e ter maior flexibilidade no atendimento das demandas locais (Rossi, 2014).

As aciarias elétricas têm uma série de vantagens comparadas com o processo LD/BOF (Fruehan, et al., 2001), tais como:

- Menor investimento de capital na aquisição dos equipamentos e instalações;
- Menor impacto ambiental, uma vez que a matéria prima utilizada é sucata ferrosa que será reciclada no forno;
- Maior flexibilidade no uso da matriz energética disponível, já que pode variar os percentuais de energia química e elétrica;
- Maior flexibilidade em relação aos regimes de operação, já que a parada/retomada da operação de forno elétrico é mais simples e rápida comparado ao alto forno;
- Maior flexibilidade no uso de matérias primas, uma vez que o forno pode operar com diferentes tipos de sucata ferrosas;
- Melhor eficiência térmica, ou seja, menor gasto energético por tonelada produzida.

2.1.1 Forno elétrico

Como pode ser vista na figura 1, o forno elétrico é constituído por uma carcaça metálica revestida por material refratário onde há contato com o banho de aço líquido e a parte superior de painéis refrigerados a água. A cobertura superior é chamada de abóboda e possui aberturas por onde descem os eletrodos de grafita para conduzirem a energia até a formação do arco elétrico, transferindo a energia para a sucata e promovendo a fusão (John, 2009). Os eletrodos são presos em braços feitos de cobre que em sua outra extremidade são ligados a cabos refrigerados que transmitem a energia. Os braços possuem atuadores que permitem seu movimento vertical que é modulado de acordo com parâmetros de corrente e tensão. Nos fornos que possuem sistema de despoeiramento, ainda existe uma abertura adicional na abóboda por onde os gases gerados são captados para posterior tratamento. Tem-se ainda um sistema de basculamento, que permite a inclinação do forno para a retirada de escória e vazamento do aço líquido.

Figura 1 – Representação esquemática do FEA. Adaptado de Chevrand (2007)

Segundo Figueira (2007), o isolamento dos condutores é um fator limitante para o aumento da potência, sendo a tensão máxima permitida de 1200 V. Afim de contornar essa limitação, desenvolveu-se meios alternativos para uso de potência química, tais como injetores supersônicos de oxícombustão na carcaça lateral.

Pode-se dividir a operação do forno elétrico em:

- Preparação do cestão e carregamento;
- Fusão;
- Refino oxidante e retirada de escória;
- Vazamento

2.1.1.1 Preparação do cestão e carregamento

A preparação do cestão é feita abastecendo-se o cestão com os vários tipos de sucatas disponíveis nas baias. O operador executa a preparação seguindo uma receita (Rossi, 2014) de carga fria que leva em conta aspectos como composição química, densidade e disponibilidade da sucata. Sempre se objetiva uma carga metálica de baixo custo e com elevada taxa de fusão no forno elétrico.

O cestão é montado em camadas de modo a otimizar os volumes e garantir a segurança operacional.

Na camada inferior utiliza-se sucata leve, com densidade tipicamente entre 0,25 e 0,55 t/m³, para realizar uma forração que serve para amortecer a sucata mais pesada que está acondicionada em cima e ajuda a proteger os refratários e painéis refrigerados. Na camada

imediatamente acima, utiliza-se sucatas com densidade alta, tipicamente acima de $1,1 \text{ t/m}^3$, com objetivo de diminuir o risco de quebra de eletrodo por queda de sucata e também para ajudar a compactar a sucata leve otimizando o volume no cestão (Rossi, 2014).

Na camada seguinte, utiliza-se ferro-gusa e carburantes. O ferro-gusa tem taxa de fusão mais lenta que o restante da carga metálica, semelhantes as sucatas pesadas. Isso ocorre devido a sua densidade maior e a formação de uma casca sólida mesmo quando seu núcleo já está líquido, fenômeno conhecido como encapsulamento (Fortes, et al., 2011).

Na camada acima do ferro-gusa utiliza-se sucata de densidade média, como sucata processada no *shredder*.

Na última camada no topo do cestão utiliza-se sucatas leves e de rápida fusão, facilitando a penetração do eletrodo e criando um poço no qual o eletrodo fica envolto de modo que a própria sucata protege os painéis e abóboda da radiação. Nessa camada não se pode utilizar sucatas que contenham materiais que não conduzam eletricidade, como por exemplo arame de pneu. Adiciona-se ainda no topo as cales.

Na confecção do cestão se busca obter:

- Densidade adequada de modo a minimizar a quantidade de carregamentos no forno elétrico;
- Ordem nas camadas de sucata para que sucatas de grandes dimensões e pacotes fiquem travados em meio ao restante da sucata e não deslizem podendo danificar painéis e eletrodos;
- Altas taxas de fusão para aumento da produtividade;
- Taxas de fusão uniforme para evitar sucatas sem fundir e que podem causar problemas no vazamento;
- Estabilidade do arco elétrico para tornar a operação do forno mais eficiente e produtiva.

Após a preparação o cestão é levado até o forno com uso de ponte rolante. O forno sobe os eletrodos e abre sua abóboda para receber a sucata.

2.1.1.2 Fusão

Após o término do abastecimento, a abóboda se fecha e os eletrodos descem abrindo arco elétrico e iniciando a perfuração da sucata. A perfuração é feita com potência reduzida e arco curto, utilizando-se tensão baixa, tipicamente entre 700 V e 800 V, de modo a evitar possíveis danos a abóboda que está próxima do arco voltaico. A duração dessa etapa é curta não ultrapassando mais que 2 minutos (John, 2009).

Após a perfuração, pode-se aumentar o comprimento do arco e potência usando-se maior corrente e voltagem, pois o próprio poço formado durante a perfuração atua como uma barreira protetora contra o excesso de radiação. Nessas condições acelera-se a fusão da sucata com o transformador do forno trabalhando em potência máxima. Conforme vai se formando a poça líquida de fusão o arco elétrico vai ficando mais estável.

A fusão prossegue até que haja volume disponível para acomodar o segundo carregamento.

Segundo Rossi (2014), além da energia elétrica, utiliza-se também energia química para intensificar o aporte de energia e tornar o forno mais produtivo. A energia química atua de modo a propiciar:

- Formação de escória espumante: as reações que ocorrem no banho, em especial aquelas envolvendo a queima do Carbono, formam gases que ficam aprisionados na escória sendo que essa passa a atuar como uma barreira contra perda térmica para painéis e abóboda cobrindo o arco e melhorando a transferência de calor para o banho;
- Minimizar a formação de regiões frias: utiliza-se queimadores de gás nas regiões onde a incidência do arco elétrico é menor, obtendo-se assim uma maior uniformidade na distribuição de calor no forno.

Segundo Fortes (2011), pode-se aportar energia química das seguintes formas:

- Reações de oxidação dos elementos presentes no banho;
- Combustão através de queimadores nas laterais do forno;
- Pós combustão dos gases gerados na queima incompleta do carbono;
- Adição de materiais carburantes através da carga fria ou via injetores.

2.1.1.3 Refino Oxidante e formação da escória espumante

Após o término da fusão o banho fica em estado plano e nessa etapa inicia-se a etapa de refino primário em condições oxidantes com a formação da escória espumante.

O objetivo do refino primário oxidante é promover a retirada das impurezas contidas no banho de aço líquido através da formação de óxidos. As condições de temperatura mais baixas, em torno de 1580°C, bem como os teores de FeO próximos de 25% permitem condições adequadas para desfosforação. As impurezas oxidadas ascendem através do banho de aço líquido por possuir menor densidade e ficam retidas na escória (Mattiello, 2011).

As injeções são feitas com o uso de injetores supersônicos que fazem o Oxigênio penetrar dentro do banho promovendo primeiramente a oxidação do Silício, seguido em conjunto com a oxidação do Manganês e Ferro (Mattiello, 2011). O óxido de Ferro formado é incorporado pela escória pela reação (1). Ainda nessa etapa temos a desfosforação, favorecida pelas condições de baixa temperatura do banho e elevado teor de FeO no banho.

Conforme ocorre a formação da escória inicia-se a injeção de elemento carburante. A adição de elemento carburante é feita através de injetores localizados na parte superior da carcaça do forno e que utilizam pressão pneumática para acelerar as partículas de carbono com velocidade e ângulo que permite o material atingir a interface metal-escória e promover a recuperação parcial do FeO contido na escória e a geração de gás monóxido de carbono que fica aprisionado na escória promovendo a espumação conforme reação (2).

Tem-se a reação global (3):

O controle da razão entre o Oxigênio e o Carbono é fundamental para definir se ocorrerá redução ou oxidação na escória. Se for injetado Carbono em excesso pode ocorrer carburação do banho de aço. Por outro lado, se a injeção de Oxigênio for excessiva pode-se oxidar o aço e gerar teores altos de FeO na escória prejudicando o rendimento. Ainda deve se observar que essa relação não é constante: conforme o Carbono contido no banho diminui, a eficiência do Oxigênio para descarburar o banho também diminui e portanto, aumenta a geração de FeO (Chevrand, 2007).

O fenômeno da espumação ocorre devido à dificuldade que a bolha tem para atravessar a escória. De acordo com a tensão superficial da escória e a viscosidade a bolha de gás CO fica aprisionada na escória aumentando o volume da escória (Mattiello, 2011).

Os elementos que exercem maior influência na espumação da escória são FeO, CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO. É importante notar que existe uma faixa de viscosidade da escória que torna mais propício a retenção das bolhas de gás: uma escória com alta viscosidade impede o gás de penetrar em sua camada e por outro lado, uma escória com baixa viscosidade não consegue oferecer resistência para aprisionar o gás.

A quantidade de FeO na escória deve ser adequado: em excesso diminui a viscosidade da escória dificultando o aprisionamento das bolhas de gás e sua falta desloca a reação (2) no sentido dos reagentes diminuindo a formação de (CO). A basicidade binária, equação (4), razão entre óxido de cálcio e óxido de silício, também deve ser adequada para a formação da escória espumante, do mesmo modo que a basicidade ternária, equação (5), razão entre óxido de cálcio e a soma do óxido de alumínio e óxido de silício. (Pretorius, et al., 1998)

$$(4) \quad B_2 = \text{CaO} / \text{SiO}_2$$

$$(5) \quad B_3 = \text{CaO} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$$

Quanto maior as basicidades binária e terciária, menor o teor de MgO de saturação na escória. O MgO tem importante papel na formação da escória espumante além de ser compatível com o refratário de modo a evitar um ataque químico da escória no refratário.

Observa-se na figura 2 as relações entre os óxidos citados e a obtenção da escória espumante. A região entre a linha vermelha e a linha tracejada é recomendada para a obtenção de boa espumação.

Figura 2 – Diagrama de Solubilidade Isotérmico para basicidade B_3 igual a 1,5 a 1600°C (onde $C_2S = Ca_2SiO_4$, $MW = MgO.FeO$ e L = líquido). Adaptado de Pretorius & Carlisle (1998).

Observa-se na figura 3 os pontos ótimos de espumação efetiva da escória em relação ao % de FeO para diversas basicidades e % de MgO:

Figura 3 - Espumação Efetiva Inferida em Função da Basicidade e Conteúdo de FeO (tempo) a 1600°C. Adaptado de Pretorius & Carlisle (1998).

A escória retém as impurezas oxidadas promovendo a limpeza do aço. O refino objetiva adequar os teores de carbono e fósforo de acordo com a especificação do aço, além de atingir a temperatura ideal para vazamento.

É comum a prática de remoção de parte da escória durante o refino utilizando a porta de escória para evitar a reversão de elementos indesejáveis para o banho, como por exemplo o fósforo.

2.1.1.4 Injeção de carbono na formação da escória espumante

O coque derivado de petróleo é injetado no forno durante o refino na interface metal/escória. O Carbono contido no coque reage com o Óxido de Ferro da Escória e com os gases da pós-combustão (Zhu, 2011). As reações envolvidas são:

Materiais voláteis tem influência na reação de gaseificação, sendo que água, metano e hidrogênio reagem se oxidando para produzir vapor de água.

A água reage com o carbono injetado numa taxa mais rápida do que o CO_2 (Nagasaka, et al., 1994).

Observa-se a partir dos trabalhos de King (King, 2009), que a partir de um certo ponto o aumento da velocidade superficial dos gases gerados não provoca um aumento expressivo da altura da camada de escória espumante, o que leva a uma taxa crítica de injeção de carbono, conforme explicitado na figura 4:

FIGURA 4 - ALTURA DA CAMADA DE ESCÓRIA EM RELAÇÃO A VELOCIDADE SUPERFICIAL DO GÁS

Para medir a espumação da escória no forno elétrico, temos o índice de espumação, parâmetro expresso em segundos (s) e que mede o tempo médio que uma bolha atravessa a

camada de espuma tendo sido definido por Ito e Fruehan (Ito, et al., 1989). Quando se tem uma espumação ideal, bolhas perfeitamente esféricas e estourando quando atingem a superfície, pode-se expressar o índice de espumação em segundos.

$$10) \Sigma = \frac{\Delta h}{Q_g/A} = \frac{\Delta h}{\Delta V_g^s}$$

Onde

A = área da seção do forno

Δh = mudança na altura da camada de espuma

Q_g = taxa de vazão de gás (cm^3/s)

ΔV_g^s = velocidade superficial do gás (cm/s)

E o tempo de vida da camada espumante é definido por:

$$11) \tau = - \frac{t}{\ln(\frac{h}{h_0})}$$

2.1.1.5 Vazamento

Ao final do refino, a corrida está pronta para ser retirada e então o forno é inclinado para vaziar o aço para a panela. Durante o vazamento é muito importante minimizar os seguintes aspectos como:

- Passagem de escória para a panela;
- Absorção de gases;
- Perda de temperatura;

Quando o jato de vazamento apresenta ângulo aberto e fluxo irregular a perda de temperatura e absorção de gases tende a ser maior:

A passagem de escória é indesejável e acarreta alguns transtornos na etapa seguinte de refino secundário como:

- Reversão de elementos indesejáveis como o fósforo;
- Eleva o consumo de ligas desoxidantes;
- Desgaste do refratário da panela;

Após o vazamento, ainda fica no forno uma certa quantidade de aço líquido e escória, tipicamente 10% do volume de vazamento. Essa prática é importante porque acelera a oxidação do carbono, desfosforação e dissolução das cales, além de melhorar a taxa de transferência de calor e proteger a soleira do forno contra impactos de sucatas e irradiação térmica (John, 2009).

Após o vazamento do aço tem-se as etapas de refino secundário no forno panela e a solidificação no lingotamento, que não serão abordados nessa revisão por não serem alvos deste trabalho.

2.2 Pneus inservíveis: mercado, destinação e impactos ambientais

2.2.1 Mercado de pneus e pneus inservíveis no Brasil e no mundo

Define-se como pneus inservíveis aqueles que não servem mais para o propósito que foram projetados. A geração anual no mundo de pneus novos é estimada em mais de 1,6 bilhões e o descarte de pneus inservíveis é cerca de 1 bilhão, sendo que destes a indústria da reciclagem processa apenas 100 milhões (Goldstein Research, 2018). A indústria de pneus tem um peso significativo na indústria da borracha: na China, em 2004, o consumo de borracha atingiu 4,2 milhões de toneladas sendo que 70% dessa quantidade foi usada na fabricação de pneus. Ainda na China tem-se uma geração estimada em 2009 de 100 milhões de pneus inservíveis sendo que a taxa de reciclagem é de apenas 10% (Wang, et al., 2009). É importante ressaltar que a indústria de pneus é influenciada diretamente pela indústria automotiva, sendo que esta mostra tendência de crescimento no mundo todo, como pode-se observar na figura 5.

FIGURA 5 - VENDA GLOBAL DE VEÍCULOS NOVOS DE PASSAGEIROS E COMERCIAIS. ADAPTADO DE (INTERNATIONAL ORGANIZATION OF MOTOR VEHICLE MANUFACTURERS, 2017)

No Brasil a produção de pneus novos em 2014 foi de 68,8 milhões de pneus sendo 56% para reposição, 27% para montadoras e 17% para exportação. Esse volume é produzido por 11 fabricantes com um total de 20 fábricas (Marrone, 2015).

Apesar da quantidade reciclada ainda ser pequena comparada à geração, o mercado global de reciclagem de pneus é avaliado em 0,95 bilhões de dólares e tem-se visto uma tendência de aumento nos últimos anos por conta de legislações mais rigorosas, os setores da cadeia buscando novas alternativas para reciclagem e as indústrias consumidoras buscando minimizar custo com energia através de combustíveis alternativos (Goldstein Research, 2018). Essa tendência de aumento na geração de pneus inservíveis bem como sua utilização (reciclagem e recuperação energética) pode ser observado nos Estados Unidos (figura 6):

FIGURA 6 - MERCADO DE PNEUS INSERVÍVEIS NOS ESTADOS UNIDOS DE 1990 A 2005. ADAPTADO DE (RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION, 2005)

Uma tendência semelhante se observa no Brasil, com produção de novos pneus crescente (figura 7) bem como a coleta e destinação de pneus inservíveis (figura 8):

FIGURA 7 - PRODUÇÃO DE PNEUS NO BRASIL. ADAPTADO DE (MARRONE, 2015).

FIGURA 8 - PNEUS INSERVÍVEIS COLETADOS E DESTINADOS PELA RECICLANIP. ADAPTADO DE (MARRONE, 2015).

A Reciclanip é uma entidade que foi criada para gestão e aprimoramento dos trabalhos sobre pós consumo dos pneumáticos, fruto do Programa Nacional de Coleta e Destinação de Pneus Inservíveis. Seu propósito é assegurar a sustentabilidade da coleta e destinação.

2.2.2 Destino dos pneus inservíveis

Nesse setor observa-se uma tendência de reaproveitamento energético como o maior responsável pela destinação. No Brasil não é diferente e o setor que gera a maior demanda por aproveitamento energético são os fornos de cimenteiras. Estima-se que no mundo cerca de 25% dos pneus inservíveis vão para aterro (The Rubber International Magazine, 2010). A figura 9 e figura 10 mostram os tipos de destinação para pneus inservíveis nos Estados Unidos e Brasil respectivamente.

FIGURA 9 - DISPOSIÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS NO ESTADOS UNIDOS EM 2005. ADAPTADO DE (RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION, 2005)

FIGURA 10 - DESTINAÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS NO BRASIL (2014). ADAPTADO DE (MARRONE, 2015).

Dependo da aplicação ou destinação, os pneus inservíveis necessitam ser processados para separação da borracha, fibras e tecidos e dos arames de pneu. A borracha triturada pode ser obtida em diversas frações granulométricas através de processos de separação. O diagrama simplificado da figura 11 mostra que o processamento dos pneus inservíveis é composto pelas seguintes etapas:

FIGURA 11 - FLUXO DO PROCESSAMENTO DOS PNEUS INSERVÍVEIS. ADAPTADO DE (TIRES2POWER, 2018).

2.2.3 Problemas ambientais causado pelos pneus inservíveis

Os pneus inservíveis descartados inadequadamente geram uma série de transtornos relacionados ao meio ambiente. No Brasil cerca de 35 milhões de pneus são descartados anualmente e estima-se que 100 milhões já estão abandonados no meio ambiente (Neto, et al., 2006).

Em contato com o solo, pode ocorrer contaminação devido a lixiviação de produtos químicos usados na sua fabricação, como estabilizantes, retardantes de chama, plastificantes (Adhikari, et al., 2000) (Adhikari, et al., 2000).

Os pneus ocupam um grande volume, são difíceis para serem compactados e acumulam água em seu interior agravando a proliferação de mosquitos transmissores de doenças. Além disso, seu acúmulo em grandes pilhas traz um sério risco de incêndio. Os incêndios em pilhas de pneu são difíceis de combater. Cerca de 75% do volume do pneu é espaço vazio, o que favorece a circulação de oxigênio e dificulta resfriar com água. Quando a água entra em contato com o pneu pode ocorrer a formação de óleos por pirólise, que são arrastados pela água e agravam a contaminação. A fumaça negra gerada nos incêndios também gera contaminação do ar (Jang, et al., 1998).

O ponto positivo que merece destaque é que os pneus inservíveis estocados em pilhas tem diminuído ao longo dos anos, conforme observa-se na figura 12:

FIGURA 12 - PNEUS INSERVÍVEIS - ESTOQUE EM PILHAS NOS ESTADOS UNIDOS DE 1990 A 2005. ADAPTADO DE (RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION, 2005).

2.3 A borracha de pneu triturada como substituto do coque

2.3.1 Composição química

O coque e a borracha triturada de pneus possuem composições semelhantes que permitem que a borracha atue como um potencial substituto ao coque como elemento carburante para o forno elétrico, como pode ser visto na tabela 1 (Zaharia, et al., 2009; Sahajwalla, et al., 2009):

Composição química e poder calorífico do coque metalúrgico e borracha de pneu		
	Coque Metalúrgico (%)	Borracha de pneu (%)
Umidade	1,3	0,9
Cinzas	18,3	5,7
Matéria Volátil	3	63,2
Carbono Fixo	73,6	30,2
Carbono Total	77,7	83,8
Enxofre	0,28	2
Hidrogênio	1,11	7,6
Nitrogênio	1,21	0,25
Poder Calorífico (MJ/kg)	28-31	40,16

Tabela 1 – Composição Química Zaharia, et al. (2009) do Coque Metalúrgico e Borracha de Pneu e Poder Calorífico Sahajwalla, et al. (2009).

Apesar do conteúdo maior de Enxofre presente na borracha, nos testes em escalas industriais na Siderúrgica *One Steel* da planta *Sidney Steel Mill* não se observou incorporação de Enxofre no aço, conforme observa-se na tabela 2:

Enxofre no aço na planta Sidney Steel Mill (média anual)		
Ano	100% coque	Borracha e Coque
2007	0,0213%S	0,0219%S
2008	0,0226%S	0,0224%S

TABELA 2 - ENXOFRE NO AÇO NA PLANTA SIDNEY STEEL MILL (MÉDIA ANUAL). ADAPTADO DE (GUPTA, 2003).

Devido as condições oxidantes durante o refino e ao alto potencial de Oxigênio contido na escória, espera-se que o Enxofre contido na borracha seja oxidado e deixo o sistema na forma de gás SO_2 .

2.3.2 Geração de gases e espumação da escória

Além da composição semelhante, coque e a borracha tem cinéticas de reação semelhante. A figura 13 mostra um experimento no qual é comparado a taxa de geração total de gás em função do tempo. Apesar da referência não detalhar qual o percentual da mistura coque e borracha, pode-se notar que a mistura possui uma taxa ligeiramente superior do que o coque puro. Esse fato pode ser atribuído ao Hidrogênio contido em maior proporção nas moléculas de materiais poliméricos como a borracha quando comparado ao coque devido (Sahajwalla, et al., 2011).

Figura 13 - Taxa de Geração Total de Gás em função do Tempo para Coque e mistura de Coque e Borracha. Adaptado de Sahajwalla, et al. (2011).

O efeito citado acima pode ser medido de maneira qualitativa através da técnica de gota sésil. Uma amostra de escória foi colocada num forno de tubo horizontal com atmosfera inerte e através de uma câmera observou-se o crescimento da bolha formada pela geração e aprisionamento dos gases CO e CO₂ (Sahajwalla, et al., 2011). Detalhes dessa técnica foram explorados em (Sahajwalla, et al., 2009) e (Zaharia, et al., 2009) e são mostrados na figura 14:

FIGURA 14 - ESQUEMA DE UM FORNO DE TUBO HORIZONTAL PARA O ENSAIO DE GOTA SÉSSIL. ADAPTADO DE (SAHAJWALLA, ET AL., 2011).

Através da técnica citada foi feito um acompanhamento da evolução ao longo do tempo no tamanho e volume da gota de escória comparando-se o substrato de coque metalúrgico com o substrato de coque e borracha, conforme é visto na figura 15 e 16. Apesar da referência utilizada não explicitar os percentuais de mistura entre coque e borracha, observa-se que na mistura não só ocorre uma maior taxa de geração de gases como também esses gases tendem a ficar aprisionados na escória refletindo num maior volume de escória.

Imagens de uma gota de escória em contato com substrato de 100% coque metalúrgico a 1500°C

Imagens de uma gota de escória em contato com substrato de uma mistura de coque e borracha a 1500°C

Figura 15 - Sequência de imagens feita no forno tubular mostrando o volume da gota de escória em diferentes substratos carbonáceos. Adaptado de (SAHAJWALLA, ET AL., 2011).

Figura 16 - Evolução da Relação de Volume da Gota de Escória em Função do Tempo para Coque e Mistura Coque e Borracha. Adaptado de (SAHAJWALLA, ET AL., 2011).

O maior volume de gases gerado na mistura de coque e borracha pode ser atribuído até certo ponto aos materiais voláteis que ainda estão presos na mistura carbonácea e que estão disponíveis após a combustão inicial no forno tubular (Zaharia, et al., 2009). Esses materiais voláteis podem ser representados na forma de CH_4 que sofre decomposição térmica na temperatura de 1550 °C:

Repare que na reação de decomposição para cada mol de Carbono obtém-se 2 mols de H_2 . Diversos autores (Nagasaka, et al., 2000) afirmam que a redução a partir do H_2 pode ser considerada de uma a duas vezes mais rápida do que a reação com o CO e CO_2 :

Através de cromatografia gasosa foi possível identificar um pico referente ao Hidrogênio, evidenciando a sua formação durante a decomposição do CH_4 conforme figura 17:

Figura 17 - Cromatografia a Gás - Cromatograma do Coque e Borracha. Adaptado de (DANKWAH, ET AL., 2011).

A quantidade de borracha na mistura desempenha papel importante na espumação. Observa-se que uma maior quantidade de borracha implica numa maior geração de gases. No entanto, a maior geração de gases não reflete num maior volume de espumação da escória. Isso pode ocorrer porque uma maior geração de gases leva a uma taxa de fluxo maior, aumentando a velocidade e fazendo com que menos gás fique aprisionado na escória (Zaharia, et al., 2009). Esse efeito é evidenciado na figura 18, 19 e 20 que mostram respectivamente os níveis de borracha na mistura e o volume de geração de gases e o volume da camada de escória ao longo do tempo:

FIGURA 18 - MISTURA DE COQUE E BORRACHA. ADAPTADO DE (ZAHARIA, ET AL., 2009).

Figura 19 - Volume Total de Gases Gerados (CO + CO₂) na Interface Escória/Carbono para Coque e Misturas a 1550°C. Adaptado de (ZAHARIA, ET AL., 2009).

FIGURA 20 - ESPUMAÇÃO DA ESCÓRIA PARA O COQUE E MISTURAS EM FUNÇÃO DO TEMPO. ADAPTADO DE (ZAHARIA, ET AL., 2009).

As cinzas que se depositam na superfície do substrato carbonáceo também podem influenciar na quantidade de gases gerados (Sahajwalla, et al., 2004). As cinzas provenientes do coque e da borracha se misturam formando uma rede conectada bidimensional na superfície do substrato. As cinzas depositadas causam um ângulo de contato menor fazendo com que as bolhas de CO cresçam verticalmente e se desprendam mais cedo com menor volume, liberando a superfície para que novas bolhas cresçam (Rahman, et al., 2009).

Outro fator que desempenha um papel importante na espumação da escória é a concentração de Enxofre na fonte de carbono. O Enxofre atua como um supressor na formação de bolhas e sua presença tende a aumentar o tamanho da bolha afetando a estabilidade da escória espumante (Turkdogan, 1983). Estudos conduzidos por (Kozakevitch, 1969) e (Skupien, et al., 2000) mostram que o Enxofre causa o aumento da tensão superficial. Com o aumento da quantidade de borracha na mistura com o coque, a geração de gases tende a aumentar bem como a quantidade de Enxofre, que é mais alto na borracha. A partir de certo ponto, o efeito de inibição da espumação causado pelo aumento do Enxofre passa a superar a maior taxa de formação de gases fazendo com que o volume da escória espumante diminua (Zaharia, et al., 2009).

Desde 2006 testes em escala industrial com injeção de borracha triturada tem sido feito nas plantas da *OneSteel* em *Sidney Steel Mill* (SSM) e *Laverton Steel Mill* (LSM). Na tabela 3 estão alguns resultados publicados em Sahajwalla, et al. (2011):

Material Injetado	Energia Específica (KWh/t)	Carbono (kg/corrida)	FeO (%) na Escória
Coque	424	462	27.6
Mistura Coque e Pneus	412.4	406	26.2

Tabela 3- Comparação de Indicadores com Injeção de Coque e Mistura Coque e Borracha. Adaptado de Sahajwalla, et al. (2011).

Observa-se que o forno com injeção de mistura coque e borracha apresentou desempenho superior em relação a injeção de somente coque. Como visto anteriormente, isso se deve ao fato da borracha triturada ter composição química semelhante ao coque e proporcionar uma alta taxa de geração de gases que refletem em excelentes índices de espumação na escória. O teste em escala industrial nas usinas australianas corrobora os resultados obtidos em laboratório.

2.3.3 Emissão de Dioxinas e Furanos

As dioxinas descrevem a família dos hidrocarbonetos clorados. Sua toxicidade é expressa pela *International Toxic Equivalent* (I-TEQ) sendo atribuído o fator 1 para o elemento de maior toxicidade, aquele que apresenta o Cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 (Holtzer, et al., 2007). Temos as estruturas básicas de dioxinas e furanos mostradas na figura 21:

FIGURA 21 - FÓRMULA GERAL DE DIOXINAS E FURANOS. ADAPTADO DE (HOLTZER, ET AL., 2007).

Dioxinas e furanos se acumulam ao longo da cadeia alimentar por apresentar baixa solubilidade em água e boa solubilidade em gorduras, além de serem estáveis e resistente a biodegradação. (Grochowalski, 2001).

As dioxinas e furanos se formam como um produto não desejado em processos de combustão em que haja matéria orgânica e cloro. Calcula-se que em 2004 o setor siderúrgico foi responsável por cerca de 9,8% de toda emissão de dioxinas e furanos medidos em termos de I-TEQ (Holtzer, et al., 2007). Tem se observado no setor um esforço para diminuir as emissões, como pode-se evidenciar na figura 22:

FIGURA 22 - EMISSÕES DE DIOXINAS E FURANOS DO SETOR METALÚRGICO DE 1995 A 2004. ADAPTADO DE (HOLTZER, ET AL., 2007).

Dioxinas e furanos se formam de acordo com 2 mecanismos (Gullett, et al., 2001):

- 1) Resultado da não degradação térmica dos precursores como Bifenóis Policlorados (PCB), Cloro-Fenóis, Cloro-Benzenos e PVC. Na presença de Oxigênio, formam-se os PCDD/PCDF na superfície das partículas em temperaturas entre 250 e 400 °C e alguns íons metálicos, como Cu^{2+} , atuam como catalisadores.
- 2) Resultado do chamado síntese *de novo*, sem a participação dos percussores. Os elementos Carbono, Oxigênio, Hidrogênio e Cloro na presença de catalisadores como Cobre e Ferro, formam anéis aromáticos que dão origem aos PCDD/PCDF. Compostos alifáticos desempenham um papel importante, formados como resultados da combustão incompleta, transformando-se em anéis aromáticos que serão os precursores das dioxinas e furanos. Negro de fumo e óxidos de carbono favorecem esse mecanismo de formação. Apesar das dioxinas serem decompostas acima de 800°C na presença de Oxigênio, quando os gases são resfriados passando pela faixa de temperatura de 250 – 650°C, pode ocorrer o mecanismo *de novo*.

Sabe-se também que a morfologia das estruturas de carbono tem influência na formação de dioxinas e furanos. Estruturas que têm seus anéis aromáticos ordenados ligados entre si, como o caso do grafite, tendem a formar menos dioxinas por terem menos sites reativos. A borracha e alguns plásticos como o Poliestireno também se encaixam nessa categoria. Por outro lado, estruturas de anéis aromáticos desordenadas (turbostrático) ligadas por regiões amorfas apresentam grande quantidade de sites reativos que favorecem as reações de formação de dioxinas. Se encaixam nessa categoria carvão, coque e carvão ativado (Jin, et al.) conforme mostrado na figura 23:

Figura 23 - Morfologia das Cadeias de Anéis Aromáticos. Adaptado de (JIN, ET AL.).

Existem 2 métodos de prevenção de formação de dioxinas e furanos: primário e secundário.

Os métodos primários atuam antes para evitar a formação das dioxinas e furanos (Danish Environmental Protection Agency, 2005):

- Seleção da carga metálica de modo a evitar a entrada de compostos orgânicos e clorados;
- Aplicação de câmaras de combustão e sistema de resfriamento spray dos gases.

Os métodos secundários que atuam após a formação das dioxinas e furanos de modo a limitar a emissão:

- Instalação efetivas para remoção do pó;
- Adsorção com o uso de carvão ativado em leito sólido ou impregnado nas paredes dos filtros mangas;
- Decomposição catalítica das dioxinas e furanos presentes no gás;
- Prevenção do mecanismo de novo através de resfriamento rápido dos gases abaixo de 250 °C.

Em algumas siderúrgicas, como a *One Steel* na Austrália, é feito o uso de injeção de mistura de coque e borracha de pneu desde 2008. Em artigo publicado (Jin, et al.) mostra-se o estudo das emissões de dioxinas e furanos emitidos pela injeção da mistura de coque e borracha comparando com a injeção de coque puro. Nos dados da tabela 4 observa-se uma vantagem da mistura de coque e borracha no que diz respeito a emissões de poluentes:

Poluente	Unidade	Sidney Steel Mill			
		Data	Variação (%)	Coque	Coque e Borracha
Dioxinas	ng/cm ³	20/09/2007 21/09/2007	-75	0,067	0,017
	ng/cm ³	08/11/2007 09/11/2007	-45	0,15	0,082
	ng/cm ³	30/05/2008 31/05/2008	-6	0,036	0,034
	ng/cm ³	17/07/2008 18/07/2008	-6	0,103	
VOC	mg/m ³	mai/08	75	0,43	0,753
CO	mg/m ³		-12	215	190
SO ₂	mg/m ³		-14	5,8	5
NOx	mg/m ³		-2	17,8	17,4

TABELA 4 - COMPARAÇÃO ENTRE COQUE E MISTURA COQUE E BORRACHA EM RELAÇÃO A EMISSÃO DE POLUENTES. ADAPTADO DE (JIN, ET AL.).

As reduções nas emissões de poluentes ocorrem por 3 fatores (Jin, et al.):

- A mudança da injeção de coque para mistura de coque e borracha levou a uma redução de cerca de 10% no peso de carburante injetado. Com uma menor quantidade de carburante injetado a formação de precursores das dioxinas também diminui;
- O Enxofre pode atuar como um inibidor porque tende a promover a reação reversa a formação de dioxina;
- A borracha contém menor quantidade de cloro comparado ao coque; como o cloro é precursor na formação de dioxinas e furanos, uma menor quantidade de cloro leva a uma menor taxa de formação desses poluentes conforme mostrado na figura 24.

Figura 24 - Concentração de Cloro no Coque e na Borracha de Pneu

2.3.4 Resumo dos benefícios do uso da borracha como substituto parcial do coque

Os benefícios do uso da borracha triturada em comparação com o coque como material carburante:

- Promove melhor espumação da escória que por sua vez:
 - Protege o arco elétrico melhorando a transferência de calor para o banho de aço líquido com redução de consumo de energia e *Power On* e consequente ganho de produtividade;
 - Diminuição do desgaste de eletrodo, refratário e exposição dos painéis;
 - Diminuição da perda térmica para os painéis laterais;
 - Melhoria na redução do FeO promovendo recuperação de Ferro da escória para o banho de aço líquido (aumento de rendimento metálico);
- Custo da borracha triturada é bastante competitivo frente ao custo do coque;
- Custo da borracha triturada sofre menos oscilações por não se tratar de um derivado de petróleo;
- Redução da quantidade de carburante injetado por corrida;
- Diferente do coque, a borracha não absorve umidade;
- A borracha não quebra suas partículas durante o transporte e a perda por geração de finos é menor;
- Menor desgaste das tubulações e mangueiras que transportam a borracha triturada até os injetores;
- Redução da geração de dioxinas e furanos;
- Redução do impacto ambiental ao evitar que pneus inservíveis sejam destinados em aterros;
- Sem prejuízos para a qualidade do aço: não se observa incorporação de elementos como Enxofre ou Hidrogênio;

3 Materiais e Métodos

3.1 Descrição dos testes com borracha triturada

Os testes tiveram como objetivo identificar eventuais mudanças no processo em decorrência da alteração do carburante de coque para borracha triturada. Durante os testes foram analisados diversos parâmetros de processo no FEA, em especial os teores de Enxofre na escória e no aço, além dos teores de FeO na escória. O motivo pelo qual se escolheu focar nesses 3 parâmetros foi devido ao fato da borracha triturada conter um teor maior de Enxofre em relação ao coque e também verificar a capacidade da borracha triturada atuar como redutor na recuperação de parte do FeO contido na escória.

No sistema de injeção de carburante existem 3 silos independentes e cada silo foi abastecido com um tipo de material carburante. Cada silo se conecta com uma injetora de carburante. Assim, as proporções entre os materiais carburantes foram realizadas ajustando-se as vazões das injetores de carbono carregado com coque e borracha. Os silos nº1 e nº3 foram esgotados e abastecidos com borracha. O silo nº2 permaneceu com coque. Na figura 25 encontra-se o fluxo de injeção de carburante.

FIGURA 25 - FLUXO DE INJEÇÃO DE CARBURANTE NO FORNO ELÉTRICO. FONTE: AMBROSIO (2009).

Optou-se por não fazer as misturas de coque e borracha triturada fora dos silos e depois abastecê-los para evitar problemas de segregação. Além disso, como os silos são independentes e cada silo abastece uma lança injetora de carbono, operacionalmente se tornou mais viável realizar as proporções dos tipos de carburantes injetados controlando-se somente as vazões de cada injetora de acordo com o tipo de carburante que cada uma estava injetando.

3.2 Dados gerais dos testes

- Injeção do carburante ocorreu durante refino primário oxidante no forno elétrico objetivando a formação da escória espumante;
- Todas as corridas aconteceram durante a produção do aço 1020D com a seguinte composição química:

%C	%Si	%Mn	%S	%P
0,18	0,15	0,53	max 0,025	max 0,05

- As quantidades totais injetadas de material carburante não foram alteradas em relação as práticas operacionais na produção;
- O coque verde de petróleo usado normalmente no processo apresenta a seguinte composição:

Carbono Fixo (%)	Enxofre (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
90,45	0,63	0,31	0,27

- Foram retiradas amostras do aço e da escória em todas as corridas. As amostras de aço foram analisadas no espectrômetro de emissão ótica que possui precisão

de 0,001% para os elementos analisados. As amostras de escória foram analisadas espectrômetro de fluorescência de Raio X que possui precisão de 0,02% para os elementos analisados;

- A carga fria utilizada nos testes foi padronizada sem mudanças significativas nos percentuais de gusa e sucata triturada;

3.3 Tratamento estatístico

- Os testes foram realizados em 152 corridas, porém foram utilizadas 118 corridas na análise dos resultados. Foram excluídas 35 corridas que apresentaram alguma anormalidade decorrente de fatores externos ou operacionais, tais como variação no gusa da carga fria e interrupções. O critério de seleção utilizado foi ± 3 desvios em relação a média e as corridas cujos parâmetros de processo estavam fora desse critério foram excluídas;
- Afim de se observar possíveis correlações entre o tipo de carburante e variáveis de processo, foram realizados gráficos de dispersão com interpolação linear utilizando-se as 118 corridas para os seguintes parâmetros: Enxofre na escória, Enxofre no aço e FeO na escória.;
- Ainda foi utilizado análise de variância com 1 fator para medidas independentes (*one-way ANOVA*) com o objetivo de comparar as médias dos testes para diversos níveis de injeção de borracha. Para tanto, definiu-se 4 grupos segundo a tabela 5:

Grupo e % de borracha	Faixa de % borracha ($\pm 10\%$)	Número de Corridas
G1 = 0%	0% < G1 < 10%	30
G2 = 33%	23% < G2 < 43%	11
G3 = 66%	56% < G3 < 76%	31
G4 = 100%	90% < G4 < 100%	25

TABELA 5 – GRUPOS COM DIVERSOS NÍVEIS DE INJEÇÃO DE BORRACHA

- Para a análise de variância, do total de 118 corridas utilizaram-se 97 corridas. Foram excluídas 21 corridas cujos percentuais de borracha ficaram fora da faixa estabelecida de $\pm 10\%$;
- Também foram realizados gráficos de caixas para cada grupo mostrando os extremos, médias e quartis de cada amostra.

3.4 Dados gerais da usina siderúrgica

A usina em que se realizaram os testes opera com um forno elétrico a arco trifásico com transformador de 100/112 MVA. O forno possui 5 injetores de oxidcombustão, lança manipuladora pela porta capaz de injetar oxigênio e coque. O forno possui sistema de limpeza da porta de escória e 3 injetoras de combustível sendo 2 injetoras em operação e 1 injetora reserva. Seu sistema de vazamento é através de EBT.

O sistema de despoeiramento é integrado ao forno e possui a seguinte sequência: câmara de combustão, torre de resfriamento, ciclone de-fagulhador, casa de filtros com pressão negativa e por fim o ar filtrado vai para a atmosfera. A emissão de dioxinas e furanos é minimizado seja pela destruição dos precursores em alta temperatura no forno, seja pelo rápido resfriamento na torre de resfriamento evitando a reformação dos precursores. Existe uma captação pela coifa superior durante abastecimento e captação pelo 4º furo da abóboda durante a fusão e refino.

O material combustível é armazenado em 3 silos separados de 30 m³ cada e que abastecem cada uma das 3 injetoras. O material chega na usina através de caminhão silo conforme mostrado na figura 26. O material é transportado do silo do caminhão para o silo do forno pneumáticamente. As injetoras de combustível possuem vazão nominal de 60 kg/min. Encontra-se no anexo I a especificação do coque que foi utilizado no teste.

FIGURA 26 - CARRETA COM SILO PARA ABASTECIMENTO DE COQUE. FONTE: AMBROSIO (2018)

3.5 Descrição da borracha triturada

A borracha de pneu triturada foi processada utilizando peneira inferior de 3 mm e superior de 8 mm, além processos para separação de metais, tecidos, nylon e fibras. Essa granulometria, apesar de diferir da granulometria do coque, foi escolhida por se tratar de uma faixa com pouca aplicação comercial em outros processos. Essa granulometria maior da borracha resultou em lentidão excessiva durante a transferência do caminhão silo para o silo do forno.

A figura 27 mostra o material:

FIGURA 27 - DETALHE DA BORRACHA DE PNEU TRITURADA INJETADA NO FORNO ELÉTRICO. FONTE: AMBROSIO (2018)

A borracha triturada foi analisada e encontrou-se os seguintes parâmetros:

Parâmetro	Resultado	Unidade	L.Q. Limite Quantificável	Método	Data de Realização
Umidade	0,33	%	0,1	ABNT - 2016 6457 2016	07/05/18 - 09:00
Enxofre total	8.519	mg/Kg	0,5	SMEWW 3120B Ed. 22	18/05/18 - 15:31
Cinzas	4,84	%	0,1	POP 174 Rev. 9	11/05/18 - 12:00
Poder Calorífico Inferior (PCI)	8.573	Kcal/Kg	250	POP 178 Ed. 9	11/05/18 - 13:00
Poder Calorífico Superior (PCS)	9.080	Kcal/Kg	250	POP 178 Ed. 9 POP: Procedimento Operacional Padrão	11/05/18 - 13:00

TABELA 6 - ANÁLISE DA BORRACHA TRITURADA

Nota-se que o teor de Enxofre encontrado pelo método SMEWW 3120B que utiliza a técnica de plasma por acoplamento indutivo foi de 0,85%. Esse valor difere do valor típico de 2% encontrado na literatura e apresentado na tabela 01. Para os balanços de massa, iremos trabalhar com o pior cenário que seria o valor de Enxofre em 2% e também analisar o cenário com o valor real de Enxofre da amostra de 0,85%.

3.6 Dados coletados durante os testes e análises das amostras

Os dados coletados para cada uma das corridas foram:

- Proporção na injeção de coque e borracha;
- Quantidade injetada de coque e borracha (kg);
- Peso Vazado (t);
- Energia elétrica específica (kWh/t);
- Potência ativa do transformador (MW);
- *Tap to Tap* (min);
- Interrupção (min);
- *Power off* (min);
- *Power on* (min);
- Rendimento (%);
- Peso do Pote de escória (t);
- Quantidade de cal calcítica (kg/t);
- Quantidade de cal dolomítica (kg/t);
- Consumo de Oxigênio (Nm³/t);
- Consumo de gás natural (Nm³/t);
- Composição da carga fria por tipo de sucata (t);

Todos os dados são coletados no nível 2 do supervisório do forno elétrico.

Em todas as corridas do teste foram retiradas amostras de aço e escória antes do vazamento. As amostras de aço foram analisadas utilizando espectrômetro de emissão ótica e as amostras de escória foram analisadas utilizando o espectrômetro de fluorescência de RX com dispersão de comprimento de ondas. Os elementos foram analisados:

No aço: Carbono, Cromo, Cobre, Manganês, Molibdênio, Nióbio, Níquel, Fósforo, Enxofre, Silício, Estanho, Zinco, Chumbo e Arsênio.

Na escória: CaO , SiO_2 , FeO , MnO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 e S.

O espectrômetro de Emissão Ótica possui precisa de 0,001%, enquanto que o espectrômetro de raio x possui precisão de 0,02%. A figura 28 mostra os equipamentos:

FIGURA 28 - EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE DE AÇO E ESCÓRIA. FONTE: CATÁLOGO DO FABRICANTE THERMO FISHER.

4 Resultados e Discussões

4.1 Resultados qualitativos e aspectos operacionais

Do ponto de vista qualitativo, observou-se:

- O nível de espumação da escória no banho utilizando as diversas proporções de borracha triturada foi compatível com o processo convencional utilizando o coque;
- Não se observou aumento nas emissões e nem picos de temperatura no sistema de despoeiramento;

Do ponto de vista operacional o uso da borracha triturada se mostrou viável, porém com algumas considerações:

- O tempo de transferência do silo do caminhão para o silo do forno passou de 60 min para 90 min;
- Maior frequência de entupimento do bocal de descarga do silo do caminhão e bocal de entrada do silo do forno conforme mostra a figura 29;
- A maior incidência de problemas ocorreu no final da transferência. Notou-se que o material no final do silo do caminhão estava compactado conforme mostra a figura 30. Esse fato pode ter dificultado o transporte pneumático do material;
- A pressão de ar comprimido na injetoras de carbono teve que ser aumentada em 33% para evitar entupimentos e garantir um fluxo adequado na injeção de material.

FIGURA 29 – SEQUÊNCIA DE FOTOS MOSTRANDO OS BOCAIS DE DESCARGA ONDE OCORRERAM ENTUPIMENTOS. FONTE: AMBROSIO (2018)

FIGURA 30 – SEQUÊNCIA DE FOTOS MOSTRANDO A BORRACHA TRITURADA COMPACTADA NO FINAL DO SILO. FONTE: AMBROSIO (2018)

As ocorrências descritas se devem ao fato de que a granulometria da borracha utilizada abaixo de 8 mm ser muito elevada para o processo de transferência pneumática entre os silos do caminhão e do forno. Nas observações realizadas durante a transferência notou-se que a borracha triturada não escoou tão bem pelas tubulações quanto o coque. Devido a condição de projeto do silo do caminhão, a máxima pressão permitida na transferência é de 2 bar. Ainda que essa pressão tenha permitido a transferência da carga entre os silos, ela se mostrou ineficiente e acarretou nas dificuldades citadas anteriormente na transferência da borracha entre os silos.

4.2 Resultados e análise de processo

Foram analisados os níveis de Enxofre no aço e na escória, bem como o teor de FeO na escória para os 4 grupos contendo proporções diferentes de borracha. O objetivo foi verificar se a mudança do material carburante afeta os níveis de Enxofre no aço e escória, bem como verificar se a borracha triturada atua de maneira semelhante na redução do FeO contido na escória.

4.2.1 Resultados e análise de processo: Enxofre no aço

Foi realizada análise das variâncias para verificar se há diferença no teor de Enxofre no aço entre os 4 grupos com nível de significância de 1%.

Hipótese H0: não há diferença significativa entre o nível de **Enxofre no aço** nos grupos

Hipótese H1: há diferença significativa pelo menos entre dois grupos

Grupos e Teores de Borracha	Quantidade de corridas	Média de S _{aço} (%)	Desvio Padrão de S _{aço} (%)
G1 = 0	30	0,0373	0,0048
G2 = 0,33	11	0,0375	0,0058
G3 = 0,66	31	0,0371	0,0057
G4 = 1	25	0,0376	0,0070
F razão		0,036	
P valor		0,991 > 0,01	
Resultado com 1% de nível de significância		não há diferença significativa	

TABELA 7 – RESULTADO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O ENXOFRE NO AÇO

O resultado $P_{\text{valor}} = 0,991 > 0,01$ mostrou que não há evidências estatísticas suficientes para rejeitar H0. O gráfico de caixas mostrado na figura 31 e o gráfico de dispersão na figura 32 reitera a pequena variação de Enxofre no aço para os vários níveis de borracha triturado injetado mostrando que não houve impacto significativo na quantidade de teor de Enxofre no aço.

FIGURA 31 - GRÁFICO DE CAIXAS - ENXOFRE NO AÇO PARA DIVERSOS NÍVEIS DE BORRACHA

FIGURA 32 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DO NÍVEL DE ENXOFRE NO AÇO PARA DIVERSOS NÍVEIS DE BORRACHA

4.2.2 Resultados e análise de processo: Enxofre na escória

De modo semelhante foi realizada análise das variâncias para verificar se há diferença no teor de Enxofre na escória entre os 4 grupos com nível de significância de 1%.

Hipótese H0: não há diferença significativa entre o nível de **Enxofre na escória** nos grupos

Hipótese H1: há diferença significativa pelo menos entre dois grupos

Grupos e Teores de Borracha	Quantidade de corridas	Média de S_escória	Desvio Padrão de S_escória
G1 = 0	30	0,0731	0,0145
G2 = 0,33	11	0,0759	0,0152
G3 = 0,66	31	0,0720	0,0155
G4 = 1	25	0,0625	0,0104

F razão	0,187
P valor	0,905 > 0,01
Resultado com 1% de nível de significância	não há diferença significativa

TABELA 8 – RESULTADO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O ENXOFRE NA ESCÓRIA

O resultado $P_{\text{valor}} = 0,905 > 0,01$ mostrou que não há evidências estatísticas suficientes para rejeitar H0. Mais uma vez o gráfico de caixas mostrado na figura 33 e o gráfico de dispersão na figura 34 reiteram a pequena variação de Enxofre na escória para os vários níveis de borracha triturado injetado mostrando que também não houve impacto significativo nos teores de Enxofre da escória.

FIGURA 33 - GRÁFICO DE CAIXAS - ENXOFRE NA ESCÓRIA PARA DIVERSOS NÍVEIS DE BORRACHA

Figura 34 - Gráfico de dispersão do nível de Enxofre na escória para diversos níveis de borracha

4.2.3 Resultados e análise de processo: FeO na escória

Também para o FeO foi realizada análise das variâncias para verificar se há diferença no teor de FeO na escória entre os 4 grupos com nível de significância de 1%.

Hipótese H0: não há diferença significativa entre o nível de **FeO na escória** nos grupos

Hipótese H1: há diferença significativa pelo menos entre dois grupos

Grupos e Teores de Borracha	Quantidade de corridas	Média de FeO (%)	Desvio Padrão de FeO (%)
G1 = 0	30	24,55	3,28
G2 = 0,33	11	25,64	4,69
G3 = 0,66	31	25,87	3,94
G4 = 1	25	21,11	3,43

F razão	8.535
P valor	0,00005 < 0,01
Resultado com 1% de nível de significância	há diferença significativa

TABELA 9 – RESULTADO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O **FeO** NA ESCÓRIA

O resultado $P_{\text{valor}} = 0,00005 < 0,01$ mostrou que há evidências estatísticas suficientes para rejeitar H0, ou seja, dentro dos 4 grupos analisados pelo menos um deles é diferente. O menor teor de FeO foi obtido no grupo 4 com 100% de utilização de borracha. O gráfico de caixas na figura 35 reitera o fato de que o grupo com 100% de borracha apresentou menor quantidade FeO na escória. Já no gráfico de dispersão na figura 36 observa-se uma alta dispersão dos dados resultando em um

baixo coeficiente de determinação (R^2), indicando que o modelo escolhido não ajusta de maneira satisfatória os dados de FeO na escória e teor de borracha. Isso pode acontecer porque outras variáveis podem estar associadas a geração de FeO, como por exemplo a injeção de Oxigênio. Assim, ainda que a borracha triturada tenha se mostrado um carburante efetivo na obtenção de teores de FeO compatíveis com os teores obtidos no processo convencional com o coque, não há evidências fortes o suficiente para se afirmar que proporções maiores borracha na mistura proporcionam menores teores de FeO na escória.

FIGURA 35 - GRÁFICO DE CAIXAS - FeO NA ESCÓRIA PARA DIVERSOS NÍVEIS DE BORRACHA

FIGURA 36 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DO NÍVEL DE FeO NA ESCÓRIA PARA DIVERSOS NÍVEIS DE BORRACHA

Afim de buscar uma melhor compreensão do motivo pelo qual se obteve um menor teor de FeO nas amostras do grupo com 100% borracha, analisou-se as quantidades de Oxigênio injetado durante a corrida. Encontrar níveis de injeção de Oxigênio menores no grupo 4 com 100% de

borracha poderia fornecer uma evidência de que os teores menores de FeO nesse grupo estão não somente associados ao tipo de carburante mas principalmente aos níveis de Oxigênio injetado no banho.

Foi utilizado análise de variância com nível de significância de 1% e dadas as seguintes hipóteses:

Hipótese H0: não há diferença significativa entre o nível de **Injeção de O₂ no forno (Nm³/t)** nos grupos;

Hipótese H1: há diferença significativa pelo menos entre dois grupos;

Grupos e Teores de Borracha	Quantidade de corridas	Média de Oxigênio FEA (Nm ³ /t)	Desvio Padrão de Oxigênio FEA (Nm ³ /t)
G1 = 0	30	31,91	2,63
G2 = 0,33	11	32,23	2,91
G3 = 0,66	31	31,63	2,09
G4 = 1	25	29,46	1,97
F razão		6,508	
P valor		0,0005	
Resultado com 1% de nível de significância		há diferença significativa	

TABELA 10 – RESULTADO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O INJEÇÃO DE O₂ (Nm³/t) NO FORNO

O resultado $P_{\text{valor}} = 0,00005 < 0,01$ mostrou que há evidências estatísticas suficientes para rejeitar H0, ou seja, dentro dos 4 grupos analisados pelo menos um deles é diferente. O grupo 4 com 100% de borracha teve uma quantidade significativamente menor de injeção de Oxigênio comparado com os outros grupos. Esse fato corrobora a hipótese de que os teores menores de FeO obtidos nas amostras do grupo 4 com 100% de borracha estão associados fortemente com a injeção de Oxigênio.

Deste modo conclui-se que a borracha triturada cumpre seu papel como carburante promovendo a redução do FeO na escória. No entanto, não há evidências fortes o suficiente para afirmar que maiores proporções de borracha na mistura podem levar a menores teores de FeO, já que o Oxigênio é outra variável que possui grande influência nos teores de FeO. Ainda assim, é importante salientar dois fatores que foram citados anteriormente que contribuem para uma boa performance da borracha:

- Além do Carbono, a borracha também contém Hidrogênio, que atua como gás redutor revertendo o FeO contido na escória para Fe. A cinética de redução do FeO pelo Hidrogênio é mais rápida comparada ao Carbono;
- As lanças de injeção de carbono trabalharam com até 33% a mais de pressão durante a injeção da borracha em relação à injeção do coque para evitar entupimento. Essa maior pressão na injeção somada a maior granulometria da borracha propicia condições para uma maior penetração do carburante de modo a atingir a interface aço/escória e torna menos suscetível as perdas por arraste pelo sistema de despoeiramento.

4.2.4 Resultados e análise de processo: outras variáveis do Forno Elétrico

Além das variáveis apresentadas nos tópicos anteriores, foram coletadas também outras variáveis do forno. De modo a preservar o sigilo das informações coletadas, todos os dados foram normalizados e apresentados como desvio (%) em relação a média total das corridas.

Grupos e Teores de Borracha	Quantidade de corridas	Desvio (%) da Energia Específica em kWh/t	Desvio (%) do Rendimento Aciaria em %	Desvio (%) do Consumo de Combustível FEA em kg/t	Desvio (%) do consumo de Cal Calcítica FEA em kg/t	Desvio (%) do consumo de Cal Dolomítica FEA em kg/t	Desvio (%) do Power On em min/corrida	Desvio (%) da Potência FEA em MW
G1 = 0	30	-0,4%	-1,1%	-3,9%	-5,9%	1,3%	-2,3%	1,2%
G2 = 0,33	11	0,4%	0,1%	14,3%	8,0%	11,1%	2,5%	-1,4%
G3 = 0,66	31	-1,0%	1,0%	3,6%	7,8%	0,3%	0,6%	-0,5%
G4 = 1	25	0,9%	1,2%	-17,8%	-2,4%	0,1%	0,0%	1,2%

TABELA 11 – VARIÁVEIS DO FORNO ELÉTRICO – DESVIO (%) EM RELAÇÃO A MÉDIA TOTAL DAS CORRIDAS

De modo geral, observa-se que o uso da borracha triturada em diversos níveis não acarretou em variações no processo que pudessem inviabilizar o seu uso.

4.2.5 Resultados e análise de processo: composição da escória

As amostras de escória coletadas foram analisadas e os resultados apresentados abaixo. Novamente, de modo a preservar o sigilo das informações coletadas, todos os dados foram normalizados e apresentados como desvio (%) em relação a média total das corridas.

Grupos e Teores de Borracha	Quantidade de corridas	Desvio (%) de CaO	Desvio (%) de SiO ₂	Desvio (%) de MnO	Desvio (%) de MgO	Desvio (%) de Al ₂ O ₃	Desvio (%) de P ₂ O ₅	Desvio (%) de TiO ₂
G1 = 0	30	-0.9%	-2.5%	3.7%	0.1%	2.6%	6.4%	3.5%
G2 = 0.33	11	-0.4%	3.3%	-0.3%	-0.9%	-3.0%	3.2%	-1.4%
G3 = 0.66	31	-0.4%	-6.4%	-1.3%	-3.1%	-5.6%	3.2%	-4.1%
G4 = 1	25	2.1%	10.7%	-4.0%	5.3%	9.3%	-14.4%	4.3%

TABELA 12 – COMPOSIÇÃO DA ESCÓRIA DO FORNO ELÉTRICO – DESVIO (%) EM RELAÇÃO A MÉDIA TOTAL DAS CORRIDAS

Os dados da tabela 12 mostram que não há variações expressivas na composição da escória para os diversos níveis de borracha.

4.2.6 Balanço de massa do Enxofre

Percebe-se que os níveis de Enxofre no aço e na escória mantiveram-se sem alteração significativa estatisticamente para diversos teores de borracha da substituição. De fato, o aporte adicional de Enxofre no sistema por conta da mudança do combustível do coque para a borracha é pequeno e pode ser demonstrado pelo balanço de massa:

Teor de Enxofre no Coque Verde de Petróleo = 0,63%

Teor de Enxofre na borracha triturada (ref. Literatura) = 2%

Diferença de Enxofre = 1,37%

Quantidade injetada de combustível na corrida = 500 kg

Quantidade de Enxofre adicional aportado no sistema = 1,37% * 500 = 6,85 kg

Quantidade de aço vazado por corrida = 107.000 kg

Quantidade de escória por corrida = 9.000 kg

No pior cenário, desconsiderando o coeficiente de partição do Enxofre, se todo o Enxofre for para o aço tem-se:

$$\% S_{\text{aço}} = 6,85 \text{ kg} / 107.000 = 0,0064\%$$

Nota-se que esse valor está próximo do limite quantificável de 0,001% pelo espectrômetro de emissão ótica utilizado para analisar o aço.

É importante ressaltar que nas condições do refino primário, temos uma escória muito oxidada e com elevado teor de FeO e portanto, com baixa capacidade de sulfeto.

Analogamente, considerando o pior caso, se todo o Enxofre fosse para a escória, tem-se:

$$\% S_{\text{escória}} = 6,85 \text{ kg} / 9.000 = 0,076\%$$

Nota-se que esse valor está próximo do limite quantificável de 0,02% pelo espectrômetro de RX utilizado para analisar a escória.

Observa-se que em ambos os casos as ordens de grandeza relativas as quantidades de Enxofre adicionado no sistema são pequenas e próximas do limite de detecção.

Realizando o mesmo balanço, mas dessa vez utilizando-se os valores reais de Enxofre encontrados na amostra de 0,85% temos:

Teor de Enxofre no Coque Verde de Petróleo = 0,63%

Teor de Enxofre na borracha triturada (valor real encontrado na análise) = 0,85%

Diferença de Enxofre = 0,22%

Quantidade injetada de carburante na corrida = 500 kg

Quantidade de Enxofre adicional aportado no sistema = $0,22\% \cdot 500 = 1,1 \text{ kg}$

Quantidade de aço vazado por corrida = 107.000 kg

Quantidade de escória por corrida = 9.000 kg

No pior cenário, desconsiderando o coeficiente de partição do Enxofre, se todo o Enxofre for para o aço tem-se:

$$\% S_{\text{aço}} = 1,1 \text{ kg} / 107.000 = 0,001\%$$

Nota-se que esse valor está próximo do limite quantificável de 0,001% pelo espectrômetro de emissão ótica utilizado para analisar o aço.

É importante ressaltar que nas condições do refino primário, temos uma escória muito oxidada e com elevado teor de FeO e portanto, com baixa capacidade de sulfeto.

Analogamente, considerando o pior caso, se todo o Enxofre fosse para a escória, tem-se:

$$\%S_{\text{escória}} = 1,1 \text{ kg} / 9.000 = 0,012\%$$

O balanço de massa para os valores reais de Enxofre encontrados na amostra corroboram a hipótese de que o aporte de Enxofre no sistema tem pouca relevância.

4.2.7 Hipóteses em relação ao destino do Enxofre

Pode-se considerar que devido as condições oxidantes do refino primário, o aporte adicional de Enxofre contido na borracha é oxidado e deixa o sistema na forma de SO_2 . Duas hipóteses são levantadas para explicar o destino desse SO_2 após deixar o forno elétrico:

- 1) Hipótese 1: o Enxofre adicional contido na borracha pode estar nos gases de exaustão do forno na forma de SO_2 .
- 2) Hipótese 2: o Enxofre adicional contido na borracha pode reagir com a água na etapa da torre de resfriamento formando H_2SO_4 .

Essa geração de SO_2 pode ser evidenciada pelos testes semelhantes realizados no mesmo forno elétrico por Felipe Massambani (2016). Nesses testes foram adicionados 1 t de materiais poliméricos através da carga fria no mesmo forno elétrico, em condições semelhantes e cerca de 12 meses antes (novembro de 2016) dos testes com injeção de borracha triturada. Durante as amostras foram coletados gases do sistema de exaustão e realizado análise mostrada a seguir:

			Dados de Emissão da Usina Siderúrgica		
Parâmetros	Norma Europeia*	Cetesb**	Sem adição polimérica	Com adição polimérica	Δ
T chaminé, °C			72,33	87,76	
Umidade gases, %vol			5,48	6,03	
Velocidade gases, m/s			6,18	8,85	
Vazão gases, Nm^3/h			537569,79	731268,58	
PCCDs + PCDFs total, ng/Nm^3	0,1	0,1	0,009	0,01	20%
Material particulado, mg/Nm^3	5	70	2,85	3,25	14%
NO_x , mg/Nm^3	200	800	30,14	17,31	
SO_x , mg/Nm^3	35	350	7,10	12,84	81%
* European regulatory emission criteria					
** CETESB P4.263 – Procedimento para a utilização de resíduos em fornos de clínquer					

TABELA 13 - COMPARAÇÃO DE CORRIDAS COM E SEM ADIÇÃO POLIMÉRICO NA CARGA FRIA - (MASSAMBANI, 2016)

Observa-se nos dados da tabela 13 que as emissões de SO_x apresentaram ligeiro aumento, mais ainda sim dentro dos padrões estabelecidos pela norma técnica da CETESB P4.263 – Procedimento para utilização de resíduos em fornos de clínquer (2003) e dentro do limite definido pela agência europeia reguladora dos critérios de emissão. Esse aumento na emissão de SO_x pode explicar o destino de parte do Enxofre que foi aportado adicionalmente no sistema devido ao maior conteúdo de Enxofre nos polímeros, em especial a borracha, corroborando a hipótese 1.

Em relação a hipótese 2, devido ao sistema de alimentação e recirculação da água de torre de resfriamento, não se pode obter uma amostra da água para análise de pH afim de se encontrar evidências na formação de H_2SO_4 , já que a água de saída mistura com parte da água de recirculação.

5 Conclusões

A partir do trabalho é possível concluir do ponto de vista tecnológico que a borracha triturada pode ser utilizada como substituto integral do coque na injeção durante o refino em forno elétrico. A borracha triturada e o coque possuem rendimentos equivalentes, já que os resultados obtidos foram satisfatórios e as quantidades de carburante injetado, seja borracha ou seja o coque, foram mantidas. Como consequência, o custo de injeção de carburante fazendo-se a substituição do coque pela borracha triturada pode ser reduzido significativamente, em alguns casos até 50%, dependendo da disponibilidade do material nas proximidades da usina. Além disso, a borracha triturada apresenta características físicas e granulométricas que permitem a o seu uso através dos injetores pneumáticos.

Conclui-se que:

- A quantidade de Enxofre contido na borracha e aportado no sistema não acarreta em aumento estatisticamente significativo do teor de Enxofre no aço e nem na escória, para todos os níveis testados de substituição do coque pela borracha;
- Devido as condições oxidantes durante o refino primário, é esperado que o teor adicional de Enxofre aportado pela borracha no sistema seja oxidado deixando o sistema na forma de SO_2 e tendo como destino os gases do sistema de exaustão e/ou águas do sistema de lavagem da torre de resfriamento;
- Os teores de FeO na escória obtidos para as diversas proporções de borracha utilizadas foram compatíveis com os teores de FeO para o processo convencional utilizando coque. Esse fato evidencia que a borracha cumpriu seu papel como material carburante na redução do FeO contido na escória;
- Apesar do menor teor de FeO ter sido obtido no grupo com 100% de borracha, não foi possível evidenciar uma relação entre teores maiores de borracha proporcionando teores menores de FeO, uma vez que outra variável, a quantidade de Oxigênio, desempenha papel preponderante nos teores de FeO na escória;
- Durante o uso da borracha triturada, outros parâmetros de processo que foram monitorados, tiveram resultados equivalentes ao processo convencional de injeção de coque;
- As quantidades de material injetado foram mantidas tanto para a borracha quanto para o coque e permitiram obter resultados semelhantes durante o refino primário, o que indica que os dois materiais carburantes possuem rendimentos equivalentes.

Conclui-se ainda, de maneira qualitativa, que:

- Visualmente não se observou mudanças nas emissões durante as corridas com diferentes níveis de substituição do coque pela borracha;
- Visualmente não se observou mudanças nos níveis de espumação da escória com diferentes níveis de substituição do coque pela borracha;
- As dificuldades operacionais, tais como entupimento e lentidão na transferência entre silos, não inviabilizaram o uso do material, mas necessitam ser

desenvolvidas a fim de proporcionar o uso de material de maneira contínua e estável;

Como recomendação e futuros trabalhos sobre o tema, recomenda-se:

- Aprofundar os estudos realizando coletas e análises dos gases do sistema de exaustão para as corridas com substituição do coque pela borracha;
- Estudar o uso de outras fontes de carburantes alternativas, tais como resíduos do *Shredder* ricos em plásticos e borrachas;
- Avaliar o uso de outras granulometrias para minimizar problemas operacionais de entupimento e lentidão na transferência entre silos;
- Verificar o impacto do uso de outras granulometrias da borracha na redução de custo, buscando uma faixa granulométrica ótima para o custo e que atenda o processo de injeção de carburante;

6 Bibliografia

Adhikari B., De D. e Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber [Periódico] // Progress in Polymer Science. - 2000. - Vol. 25. - pp. 909-948.

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 16229: Sucata de ferro fundido e aço [Relatório]. - 2013. - p. 5.

Atech Group A national approach to waste tyres [Relatório]. - Australia : Commonwealth Department of Environment, 2001. - p. 180.

Babich A. I., Gudenau H. W. e Senk D. G. Optimisation of energy consumption in ironmaking processes by combined use of coal, dust and waste [Conferência] // Proceedings of the 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking. - Dusseldorf : [s.n.], 2003. - pp. 88-94.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental Norma Técnica P4.263 - Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer [Relatório]. - São Paulo : [s.n.], 2003.

Chevrand L. J. S. Curso de Aciaria Elétrica. - São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração - ABM, 2007.

Danish Environmental Protection Agency OPPORTUNITIES FOR REDUCTION OF DIOXIN EMISSIONS FROM THE METALLURGICAL SECTOR IN POLAND [Relatório]. - Varsóvia : Ministry of the Environment Institute of Environmental Protection, 2005.

Dankwah J. R. [et al.] Reduction of FeO in EAF Steelmaking Slag by Metallurgical Coke and Waste Plastics Blends [Artigo] // ISIJ International. - 2011. - Vol. 51. - pp. 498-507.

Figueira R. M. F. Operação de forno elétrico a arco. - São Paulo : Gerdau, 2007.

Fortes R. A. F. O., D'Abreu J. C. e Avillez R. R. Melting rates of ferrous materials in the EAF [Conferência] // Fruehan symposium on physical chemistry of sustainable metal processing. - Pittsburg : [s.n.], 2011. - pp. 107-127.

Fruehan R. J. e Manning C. P. Emerging Technologies for Iron and Steelmaking // JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. - out de 2001. - 10. - Vol. 53. - pp. 36-43.

Goldstein Research Global Tire Recycling Market Analysis: Opportunity, Demand, Growth And Forecast 2016-2024 [Relatório]. - 2018. - p. 275.

Gorez J.-P. [et al.] Recycling used tires in the electric arc furnace [Artigo] // Revue de Metallurgie. Cahiers d'information Techniques. - 2003. - 1 : Vol. 100. - pp. 17-24.

Gorni A. A. Aproveitamento de sucata de pneus e resinas plásticas em forno elétricos a arco [Conferência] // Feira e Congresso Plastshow. - São Paulo : [s.n.], 2008. - pp. 3-5.

Grochowalski A. Dioksyny. Cz. I - Szkodliwe działanie Analityka [Artigo]. - 2001. - Vol. 1. - pp. 13-17.

Gullett B. K. [et al.] PCDD/F FORMATION RATES FROM FLY ASH AND METHANE COMBUSTION CARBON SOURCES [Artigo] // 21st Int. Symp. on Halogenated Env. Organic Pollutants & POPs. - 2001.

Gupta R. C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy [Seção do Livro]. - 2003. - 3 : Vol. 24.

Holtzer M., Danko J. e Danko R. POSSIBILITIES OF FORMATION OF DIOXINS AND FURANS IN METALLURGICAL PROCESSES AS WELL AS METHODS OF THEIR REDUCTION [Artigo] // METABK. - 2007. - 46 : Vol. 4. - pp. 285-290.

International Organization of Motor Vehicle Manufacturers [Online]. - 2017. - 25 de maio de 2018. - <http://www.oica.net/category/sales-statistics/>.

Ito K. e Fruehan R. J. Study on the foaming of CaO-SiO₂-FeO slags [Livro]. - [s.l.] : Metall. Trans. B,, 1989. - Vol. 20B : pp. 515-521.

Jang J. W. [et al.] Discarded Tire Recycling Practices in the United States, Japan and Korea [Periódico] // Resources, Conservation and Recycling. - 1998. - pp. 1-14.

Jin Z. e O'Kane P. Reduction of Dioxin Emissions Through The Use of Coke/Rubber Blend for [Relatório].

John A. L. Melhorias no desempenho dos injetores supersônicos em operação em um forno elétrico a arco. - Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM - UFRGS, 2009. - Dissertação de mestrado.

King M. P. Carbon Injection into Electric Arc Furnace Slags. - [s.l.] : McMaster University, Janeiro de 2009. - p. 182.

Kozakevitch P. Revuede Metallurgie [Periódico]. - 1969. - p. 57.

Kunce B. e Araújo V. Foamy Slag fundamentals and their practical application to EAF Steelmaking. - [s.l.] : Cosigua, 2005.

Marrone Patricia Vêras Livro Branco da Indústria de Pneus - uma política industrial para o setor [Relatório]. - São Paulo : ANIP - Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos, 2015. - p. 43.

Massambani F. Comunicação interna através de e-mail. - Araçariçuama : Gerdau Aços Longos, 2016.

Mattiello J. Estudo das Causas da Variabilidade dos Teores de FeO da Escória de um Forno Elétrico a Arco. - Porto Alegre : Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia - Departamento de Metalurgia, 2011. - Dissertação de mestrado.

Nagasaka T. e Fruehan R. J. Reaction Kinetics of CO₂-H₂O Gas Mixtures with Liquid Fe-C Alloys [Periódico] // ISIJ International. - 1994. - Vol. 34. - pp. 241-246.

Nagasaka T., Hino M. e Ban-Ya S. Interfacial kinetics of hydrogen with liquid slag containing iron oxide [Seção do Livro] // Metallurgical and Materials Transactions B.. - [s.l.] : Springer-Verlag, 2000. - Vol. 31.

Nakao Y. e Yamamoto K. Waste tire recycle and its collection system [Periódico] // Nippon Steel Technical Report. - 2002. - Vol. 86. - pp. 21-24.

Neto A. M. A. [et al.] Avaliação da Substituição Parcial do Agregado Miúdo por Raspa de Pneu para concretos feito em Belém - PA [Conferência] // Anais do 48º Congresso Brasileiro do Concreto. - Rio de Janeiro : CBC0086, 2006. - pp. 1-16.

Pretorius B. E. e Carlisle R. C. Foamy Slag Fundamentals and their Application to Electric Furnace Steelmaking [Conferência] // 56 th Electric Arc Furnace Conference. - New Orleans : [s.n.], 1998. - Vol. 56. - pp. 275-292.

Rahman M. [et al.] The Influence of Ash Impurities on Interfacial Reactions between Carbonaceous Materials and EAF Slag at 1550°C [Artigo] // ISIJ International. - 2009. - pp. 329-336.

Rossi D. Influência da proporção entre as vazões de oxigênio e gás natural do sistema de injeção na eficiência energética de um forno elétrico a arco. - Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM - UFRGS, 2014.

Rubber Manufacturers Association U.S. Scrap tires market 2003 edition [Relatório]. - Washington, DC : Rubber Manufacturers Association, 2004.

Rubber Manufacturers Association Scrap Tire Markets in the Unites States [Relatório]. - [s.l.] : Rubber Manufacturers Association, 2005. - p. 93.

Sahajwalla V. [et al.] “Environmentally Sustainable EAF Steelmaking Through Introduction of Recycled Plastics and Tires: Laboratory and Plant Studies [Periódico] // Iron and Steel Tech magazine. - abril de 2009. - 43 : Vol. 6.

Sahajwalla V. [et al.] Recycling Rubber Tyres and Waste Plastics in EAF Steelmaking [Periódico] // steel research journal. - [s.l.] : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 10 de fevereiro de 2011. - 82 : Vol. 5. - pp. 566-572.

Sahajwalla V., Khanna R. e Mehta A. S. Influence of chemical compositions of slag and graphite on the phenomena occurring in the graphite/slag interfacial region [Seção do Livro] // Metallurgical and Materials Transactions B. - [s.l.] : Springer-Verlag, 2004. - Vol. 35.

Skupien D. e Gaskel D. R. The surface tensions and foaming behavior of melts in the system CaO-FeO-SiO₂ [Seção do Livro] / A. do livro B Metallurgical and Materials Transactions. - [s.l.] : Springer-Verlag, 2000.

The Rubber International Magazine The Rubber International Magazine [Periódico] // The Rubber International Magazine. - 2010.

Tires2Power Waste Tire Recycling Process [Online]. - 2018. - 25 de maio de 2018. - <http://tires2powder.com/process-overview.php>.

Turkdogan E. T. Physicochemical properties of molten slags and glasses [Livro]. - London : The Metal Society, 1983. - p. 213.

Wang Hui-zhi, Xu He e Xuan Xue-jian Review of Waste Tire Reuse and Recycling in China [Periódico] // Advances in Natural Science. - [s.l.] : Canadian Research & Development Center of Sciences and Cultures, 30 de junho de 2009. - 1 : Vol. 2.

Zaharia M. [et al.] Carbon/Slag interactions between coke/rubber blends and EAF slag at 1550°C [Artigo] // ISIJ International. - 2009. - 10 : Vol. 49. - pp. 1516-1521.

Zaharia M. [et al.] Recycling of Rubber Tires in Electric Arc Furnace Steelmaking: Simultaneous Combustion of Metallurgical Coke and Rubber Tyres Blends [Periódico] // Energy and Fuels. - 15 de fevereiro de 2009. - 23. - pp. 2467-2474.

Zhu T. X. Carbon Injection into Electric Arc Furnace Slags. - Ontario : McMaster University, outubro de 2011.

Anexos

Anexo 1 - Certificado de Controle de Qualidade do fornecedor de Coque

UNIMETAL SAO VICENTE INDUSTRIA COMERCIO E EMP LTDA
 CNPJ: 03.116.586/0001-42 - IE: 657134916115
 ROD PADRE MANOEL DA NOBREGA, S/N, HUMAITA
 CEP 11346-000 - SAO VICENTE - SP - BRASIL
 Fone/Fax: (13) 3465-4420
 Internet: www.grupounimetal.com.br

Certificado de Controle de Qualidade

Página 1/1

Dados do Cliente	Informações Gerais
Código: 100094	Data: 17/05/2018
GER ARACAR	Número da Nota Fiscal: 000020432
GERDAU ACOS LONGOS BRASIL S A	Cód. Material Cliente:
ROD CASTELO BRANCO KM 52, S/N	Núm. Pedido Cliente:
RONDA	Peso Líquido: 29970 - TO
18147000 - ARACARIGUAMA - SP	Peso Bruto: 29970 - TO
BRASIL	Volumes: 30 - GRANEL

Material: 91043009 - UNICARBO CVP BTE S
 Lote: 00247101001

Ensaio	Unid.	Limite Inf.	Limite Sup.	Resultado
+ 4,00 mm	%	<<<	0	0
+ 3,00 mm	%	<<<	5,00	1,8
- 1,00 mm	%	<<<	75,00	71,89
CINZAS	%	<<<	1,00	0,31
MATERIAL VOLÁTIL	%	<<<	11,00	9,24
CARBONO FIXO	%	88,00	>>>	90,45
UMIDADE	%	<<<	1,00	0,27
ENXOFRE	%	<<<	1,30	0,63

O prazo de validade do produto é indeterminado desde que observadas as condições de armazenamento:

Material embalado: deve ser armazenado na posição vertical e em local isento de umidade; cuidados devem tomados durante a descarga, empilhamento e manuseio para evitar tombamentos e/ou danos a embalagem.

Material a granel: deve ser armazenado em forma de pilha, bem como observar no certificado o teor de para determinar o local adequado de estocagem.

Profissional Químico Responsável: Jose Rodolfo Rocha - CRQ 04365439
 Este certificado foi emitido eletronicamente

Certificamos que o material descrito foi produzido de acordo com suas normas e especificações, satisfazendo o requerido