



Jerson Edwin Alvarado Quintanilla

**Reciclagem dos pós do despoeiramento a sêco de
Aciaria LD e de Alto Forno na refrigeração de
aço líquido e nos processos de autorredução**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. José Carlos D'Abreu

Rio de Janeiro
Maio de 2017



Jerson Edwin Alvarado Quintanilla

**Reciclagem dos pós do despoeiramento a sêco de
Aciaria LD e de Alto Forno na refrigeração de
aço líquido e nos processos de autorredução**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof°. José Carlos D'Abreu

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Prof°. Roberto José de Carvalho

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Dr. Marília Garcia Diniz

Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ

Dr. Mauricio Marcos Otaviano

Samarco Mineração S.A

Dr. Edelink Efrain Tinoco Falero

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Prof°. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC Rio

Rio de Janeiro, 8 de Maio de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jerson Edwin Alvarado Quintanilla

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica (Universidade Nacional de São Agustín - Peru, 2009), trabalhei e obtive experiência profissional na indústria da mineração na companhia Southern Peru Copper Corporation (Peru).

Ficha Catalográfica

Alvarado Quintanilla, Jerson Edwin

Reciclagem dos pós do despoeiramento a sêco de Aciaria LD e de alto forno na refrigeração de aço líquido e nos processos de autorredução / Jerson Edwin Alvarado Quintanilla ; orientador: José Carlos D'Abreu. – 2017.

195 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Coprodutos. 4. Aglomerantes. 5. Compressão. 6. Autorredução. 7. Materiais refrigerantes. I. D'Abreu, José Carlos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. José Carlos D'Abreu, meu orientador, pela amizade e conselhos ministrados e o tempo inteiro no desenvolvimento da minha tese.

Ao Capes e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais esta Tese não poderia ter sido realizada.

Ao professor Hélio Kohler (in memoriam), pelo apoio moral, conselhos e amizade, que nosso Deus tenha na sua Glória.

A meus pais, pela educação, humildade e carinho aprendidos ao longo da vida inteira, e a minha linda Analhi pela paciência a toda hora obrigado amor.

Aos professores do DEQM e amigos da casa XXI.

A todos os meus amigos e familiares que de uma forma ou outra me aconselharam e me ajudaram, obrigado.

Resumo

Alvarado Quintanilla, Jerson Edwin; D'Abreu, José Carlos. **Reciclagem dos pós do despoeiramento a sêco de Aciaria LD e de Alto Forno na refrigeração de aço líquido e nos processos de autorredução**. Rio de Janeiro, 2017. 195p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O pó de aciaria (fração Fina-F e fração Grossa-G) gerado no sistema de despoeiramento à sêco dos gases de exaustão do conversor LD, e o pó de alto forno-AF recuperado pelo sistema de tratamento de gases do setor de redução (coletor de gases), têm papel relevante entre os materiais secundários gerados nos vários “elos” da cadeia produtiva de uma siderúrgica integrada, seja pelas quantidades produzidas, seja por suas composições. Por serem portadores principalmente de unidades de ferro e carbono e algumas vezes zinco, esses resíduos são sempre alvo de iniciativas tecnológicas que objetivem recuperá-los ou reciclá-los. Além disso, os materiais particulados gerados pelo sistema de despoeiramento a seco, diferentemente dos à úmido, ainda carecem de estudos aprofundados para suas reciclagens. Embora antiga, a briquetagem atualmente vem se tornando uma tecnologia cada vez mais importante entre os processos de aglomeração. Assim, nesta Tese foi estudado, numa primeira etapa, a viabilidade de fabricação dos chamados briquetes F-G simples, constituídos apenas pelos pós Finos e Grossos, nas proporções percentuais de 50-50 e 70-30, respectivamente, e o exame teórico e experimental de seus usos como carga ferrosa nos processos de redução e como materiais alternativos às sucatas e pelotas, quando adicionados ao aço líquido do conversor LD para o controle de sua temperatura. Na fabricação dos briquetes F-G simples, também buscou-se testar os aglomerantes cimento ARI e melaço de cana de açúcar, isoladamente ou quando misturados, atendendo às relações água/cimento de 0,5 e água/melaço de 0,7. O processo experimental de cura a frio dos aglomerados se estendeu até 28 dias. A resistência à compressão obtida em prensa hidráulica instrumentada foi o principal parâmetro para avaliar a qualidade mecânica dos briquetes. A metodologia experimental envolveu a técnica do planejamento fatorial, 2^k , níveis (mínimo e máximo), com três

variáveis (resíduos, aglomerantes e água). Nos resultados verificou-se que a resistência à compressão dos briquetes F-G simples, usando o binômio cimento-melaço sempre apresentou valores mais elevados do que os briquetes quando aglutinados com as duas substâncias isoladamente. Além disso, dentre os aglomerados produzidos os de teores mais elevados de fração Grossa (briquetes 50-50), apresentaram maior resistência mecânica que os briquetes tipo 70-30. Em relação aos efeitos de resfriamento que provocam quando adicionados ao aço líquido, os balanços térmicos mostraram que os briquetes do tipo 70-30 apresentariam melhores índices no controle da temperatura do banho de aço, que os do tipo 50-50. A fim de verificar como se comportariam os briquetes F-G anteriores, quando se adicionava o pó de coletor de AF nas suas constituições como fonte supridora de carbono e apenas o cimento ARI como aglutinante, foram produzidos os denominados briquetes autorredutores, também dos tipos F-G, 50-50 e 70-30. Além da viabilidade de fabricação desses aglomerados, foram determinadas suas qualidades mecânicas e levantadas suas metalizações em ensaios de redução nas temperaturas de 1100°C e 1150°C. O estudo cinético da autorredução foi realizado avaliando-se o grau de conversão a ferro metálico e examinada a fenomenologia de sua evolução. Os resultados evidenciaram que o grau de conversão metálica cresceu com o aumento da temperatura e com a quantidade da fonte de carbono, que a metalização apresentou uma morfologia final do tipo “shell layer” e que o modelo cinético testado, tipo “reação contínua”, apresentou uma correlação acima de 99%. Além disso, os balanços de energia mostraram que o efeito de resfriamento imposto ao aço líquido pelos briquetes F-G autorredutores, sempre se mostrou superior aos dos briquetes F-G simples. Adicionalmente, afim de melhor interpretar os resultados obtidos foram realizados testes adicionais, como o de reatividade do coque metalúrgico, via a norma ASTM D5341-99 e por análise Termogravimétrica (TG), este também sendo realizado para a comprovação do nível de passivação alcançado pelos pós de aciaria após os tratamentos de hidratação. Finalmente, a presente pesquisa pôde concluir pela viabilidade de fabricação dos briquetes F-G, simples ou autorredutores, a partir dos pós oriundos no processo de despoeiramento à seco de aciarias LD e, no caso dos autorredutores, também dos particulados do coletor dos altos fornos, e o uso efetivo dos mesmos como meios refrigerantes visando o controle da temperatura do aço líquido nos convertedores LD. Todos puderam ser enquadrados como

materiais potencialmente alternativos à sucata, já que os briquetes autorredutores, 50-50 e 70-30, ambos com 10 % excesso de pó de coletor, obtiveram índices de refrigeração de a) 2,1 e 2,4 vezes superior ao da sucata, respectivamente, e os briquetes simples, 50-50 e 70-30, índices de b) 1,7 e 1,9 vezes superior ao da sucata. Adicionalmente, os níveis de conversão alcançados pelos briquetes F-G autorredutores, acima de 90%, também mostraram suas viabilidades se pensados como materiais de carga ferrífera alternativa para os processos de redução principalmente os que demandam rápida metalização, como é o caso dos processos emergentes ITmk3 e TecnoRed.

Palavras-chave

Coprodutos; Briquetagem; Metalização; Autorredução; Aço Líquido.

Abstract

Alvarado Quintanilla, Jerson Edwin; D'Abreu, José Carlos (Advisor). **Recycling of LD Dry Dusts and Blast Furnace C-Contained Residues in Steel Bath and Self-Reduction Processes.** Rio de Janeiro, 2017. 195p, Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The steel dusts (fine-F and coarse-G fractions) generated in the dry dedusting equipment of the LD converter exhaust system, and in the blast furnace-AF dust collector, play a relevant role among secondary materials generated in the various steps of the integrated steelmaking chain, either by the quantities produced and their compositions. Because they mainly contain iron and carbon units and sometimes zinc in their compositions, actually these wastes are being the target of several technological initiatives, aiming to recover or recycle them. Moreover, the particulate materials generated by the LD dry dedusting system, unlike those collected in the wet system of the same LD processes, still lack in-depth studies for recycling. Nowadays briquetting is increasing in importance among agglomeration processes, mainly due to its feature in treat particulate materials with a wide range of size. This thesis studied, in a first stage, the feasibility of manufacturing the so-called simple F-G briquettes, in the proportions of 50-50 and 70-30, respectively, as well as their theoretically and experimentally possibilities to be charged as a ferrous burden in reduction processes and as an alternative material to the scrap and pellets, when used to control the liquid steel temperature in LD converters. In the manufacture of the simple F-G briquettes, was also tested the binders ARI cement and sugarcane molasses, alone or when mixed, taking into account the water / cement ratio of 0,5 and the water / molasses ratio of 0,7. For the briquettes studied in this research, all cure operations lasted for up to 28 days and the compressive strength parameter obtained to evaluate the mechanical quality of the briquettes. The experimental methodology involved the technique of factorial planning, 2^k levels (minimum and maximum), with three variables (residues, agglomerates and water). The results showed that the compressive strengths of the simple F-G briquettes, when using the cement-molasses mixture, always achieved higher values than that for

briquettes using the cement or molasses separately. Moreover, the higher content of coarser fraction (briquettes 50-50) always leads to higher mechanical resistance than the finer one (70-30). On the other hand, the energy balances showed that the simple F-G briquettes 70-30, have presented the better cooling indexes for the liquid steel temperature control than the 50-50 briquettes. Regarding the second part of the thesis, two types of F-G self-reducing briquettes were also produced, containing stoichiometric and 10% excess of BF-collector dusts. After curing, they were tested on compression and reduced in temperatures of 1100 °C and 1150 °C. The kinetic study of the self-reducing briquettes was carried out evaluating the metallic iron conversion and the metallic iron phenomenology and morphology formation. The results showed: a) that the iron conversion increased as higher the temperature and amount of carbon; b) that the iron metallization presented a shell-layer type morphology and, c) that the "continuous-reaction" type kinetic model, adjusted very well the experimental reduction results, with a correlation factor above 99%. Additionally, in order to better understand the experiment results, the metallurgical coke reactivity was obtained using the ASTM D5341-99 test and the Differential Thermogravimetric analyzes (DTG), as well as confirmed the hydrated water amount in the passivated F and G dusts, also using the DTG methodology. Finally, considering the manufacturing feasibility of the both, simple and self-reducing F-G briquettes, the following could be also marked: I) The use of both briquettes type for liquid steel temperature control in LD converters, as effective alternative materials to scraps and pellets, considering the following comparative cooling indexes: a) 2,1 and 2,4 times the scrap, for the self-reducing briquettes 50-50 and 70-30, respectively, both with 10% excess; b) 1,7 and 1,9 times the scrap, for the simple briquettes, 50-50 and 70-30 respectively. II) The effective use of the self-reducing briquettes as an alternative ferrous burden in ironmaking processes, particularly those demanding fast metallization, such as the emergent ITmk3 and Tecnoled processes.

Keywords

By-products; Briquetting; Metallization; Self-Reducing; Liquid Steel.

Sumário

1 . Introdução	23
2 . Objetivos	27
2.1. Objetivo Geral	27
2.2. Objetivos Específicos	27
3 . Revisão bibliográfica	28
3.1. O processo Siderúrgico	28
3.1.1. O Alto Forno	29
3.1.2. Gás de alto forno	30
3.1.2.1. Pó e lama de alto forno	32
3.2. Geração de coprodutos e resíduos na siderurgia	33
3.2.1. Escórias	34
3.2.1.1. Escória de alto forno	34
3.3. Produção do aço no convertedor LD	35
3.3.1.1. Tipos de refrigerantes usados nos convertedores a oxigênio	37
3.3.2. Despoeiramento na Aciaria LD	40
3.3.2.1. Escória da aciaria a oxigênio	44
3.4. Processos de aglomeração	45
3.4.1. Pelotização	45
3.4.2. Sinterização	46
3.4.3. Briquetagem	47
3.5. Aglomerantes	48
3.5.1. Aglomerante melaço de cana de açúcar	49
3.5.2. Aglomerante usando o Cimento Portland	51
3.5.3. Hidratação do Cimento	56
3.5.3.1. Silicato tricálcico (C_3S)	56
3.5.3.2. Silicato Dicálcico (C_2S)	58
3.5.3.3. Aluminato Tricálcico (C_3A)	60
3.5.3.4. Ferrita Aluminato Tetracálcico (C_4AF)	66

3.5.4. Microestrutura do Cimento Portland	66
3.6. Autorredução	69
3.6.1. Tecnologias de autorredução.	70
3.6.1.1. Pelotas auto-redutoras	73
3.7. Fundamentos Físicos químicos da auto-redução	74
3.7.1. Diagrama de predominância – Diagrama oxirredução	74
3.7.2. Reação de Boudouard	76
3.8. Cinética das reações de autorredução	78
3.8.1. Etapas da Autorredução	80
4 . Desenvolvimento Experimental	81
4.1. Equipamentos e Materiais	81
4.1.1. Ensaio de compressão	81
4.1.2. Ensaio de redução	82
4.1.3. Ensaio de Análise Térmica e Reatividade	82
4.2. Caracterização das matérias primas	83
4.2.1. Hidratação do Pó de aciaria	85
4.2.2. Planejamento Experimental	87
4.2.2.1. Testes prévios	87
4.2.2.2. Esquema estatístico dos experimentos	89
4.2.2.3. Mistura dos aglomerantes (cimento ARI + melação de cana)	94
4.2.2.4. Briquetes autorredutores	94
4.2.3. Preparação dos briquetes	94
4.2.4. Ensaio de Compressão	97
4.2.5. Análise dos materiais carbonosos	100
4.2.6. Ensaio no Forno Tubular	101
4.2.6.1. Reatividade ao CO ₂	101
4.2.6.2. Ensaio de redução	102
4.2.7. Análises Térmicas -TG	104
5 . Resultados e Discussões.	106
5.1. Hidratação dos pós de aciaria	106
5.2. Ensaio de compressão	110
5.2.1. Usando o Aglomerante cimento de Alta Resistencia Inicial - ARI	110

5.2.1.1. Briquetes autorredutores	118
5.2.2. Usando o Aglomerante melaço de cana de açúcar	119
5.2.3. Comparação de resistencia entre aglomerantes (cimento ARI e melaço de cana)	129
5.2.4. Mistura dos aglomerantes, cimento ARI e melaço de cana	131
5.3. Ensaio de Redução no forno Tubular	134
5.3.1. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (50-50)–Coletor), T: 1100°C	135
5.3.2. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (70-30) - Coletor), T: 1100°C	136
5.3.3. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (50-50) – Coletor), T: 1150°C	137
5.3.4. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (70-30) – Coletor), T: 1150°C	138
5.3.5. Modelos cinéticos para autorredução	140
5.4. Ensaio de Reatividade no forno tubular	142
5.5. Análises Térmicas - TGA	143
5.5.1. Resíduos	143
5.5.2. Reatividade ao CO ₂	145
5.6. Microscopia ótica	147
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	148
5.8. Previsão do poder refrigerante dos Briquetes. Balanço de energia	148
5.8.1. Considerações termodinâmicas	148
5.8.2. Balanço de energia	157
6 . Conclusões	164
7 . Referências bibliográficas	168
Apêndices I	174
Apêndices II	191

Lista de Figuras

Figura 1- Geração de diferentes tipos de resíduos sólidos	24
Figura 2 - Siderurgia: evolução das novas tecnologias alternativas de redução	25
Figura 3 - Rotas tradicionais na produção de aço	28
Figura 4 - Processo do Alto Forno (AF)	29
Figura 5 - Limpeza do gás de alto forno	31
Figura 6 - Carregamento de sucata de aço e gusa no convertedor	36
Figura 7 - Injeção de oxigênio e coleta de amostra de aço no conversor LD	36
Figura 8 - Vazamento de corrida de aço na panela e de escória	37
Figura 9 - Tipos de sucata a) A sucata de primeira qualidade b) Sucata de aço pesada c) Sucata de aço de segunda categoria d) Sucata recuperada	39
Figura 10 - Sistema de despoeramento da aciaria a oxigênio	41
Figura 11 - Etapas na remoção do material particulado a) Lavador Venturi b) classificador em espiral c) espessador d) filtro prensa	42
Figura 12 - Esquema geral de um sistema de limpeza via sêco	43
Figura 13 - Tipos dos processos de aglomeração a) pelotização b) briquetagem c) sinterização	45
Figura 14 - Tipos dos processos de aglomeração	46
Figura 15 - Mecanismo de formação do briquete	48
Figura 16 - Comportamento mecânico das fases do cimento	55
Figura 17 - I) Hidratação do C_3S a) 1h 30 min b) 3h c) 6h, II) Morfologia do C-S-H na fase Alita (C_3S)	58
Figura 18 - Sequencia de formação do C-S-H a) grãos de cimento em água b) camada de gel nos grãos do cimento c) crescimento do gel C-S-H d) formação da pasta	59
Figura 19 - Formação do C-S-H na forma de cristais	60
Figura 20 - Estrutura do C-S-H	60

Figura 21 - Produtos de hidratação do C_3A em ausência de gesso	
a) gel em lamínulas irregulares b) escamas hexagonais	
c) C_4AH_{13} hexagonal e C_3AH_6 cubico d) C_3AH_6 cúbico	61
Figura 22 - Hidratação do Aluminato Tricálcico (C_3A) em ausência de gesso a) Curva calorimétrica b) sequência de hidratação	62
Figura 23 - Formação da Ettringita na hidratação do C_3A em presença de gesso	64
Figura 24 - Formação do monosulfoaluminato	65
Figura 25 - Formação da microestrutura na hidratação do cimento	68
Figura 26 - Estágio de evolução das tecnologias alternativas a fusão redutora em alto forno	69
Figura 27 - Processo ltmk3	71
Figura 28 - Forno do Processo tecnored	72
Figura 29 - Formação da pelota durante a aglomeração	73
Figura 30 - Diagrama de predominância(D'abreu et. al, 2004)	75
Figura 31 - Curva de equilíbrio da reação de Boudouard.	77
Figura 32 - Diagrama de predominância Fe-O-C (Chaudron)	78
Figura 33 - Mecanismo de Autorredução	79
Figura 34 - Trincamento das pastilhas sem hidratação do pó	86
Figura 35 - Vazamento de água e melaço no conformado da pastilha	88
Figura 36 - Receita das pastilhas com o aglomerante Cimento ARI	93
Figura 37 - Receita das pastilhas com o aglomerante melaço	93
Figura 38 - Receita das pastilhas com a mistura dos aglomerantes	94
Figura 39 - Receita das pastilhas autorredutoras pós de aciaria (fino e grosso) com o pó de coletor de alto forno	94
Figura 40 - Matérias primas empregadas na fabricação das pastilhas	95
Figura 41 - Etapas na fabricação das pastilhas	96
Figura 42 - Diluição do Melaço de cana de açúcar	97
Figura 43 - Melaço sem diluir, misturado com os pós	97
Figura 44 - Equipamento DEC II, inicio do ensaio de compressão.	98
Figura 45 - Posicionamento da patilha no ensaio de compressão	98
Figura 46 - Indicação do sentido do movimento da base móvel	99
Figura 47 - Inicio e carga de ruptura da pastilha no ensaio	

de compressão	99
Figura 48 - Retirada da pastilha após concluído o ensaio de compressão	100
Figura 49 - Esquema do forno tubular combustol (Temp. max 1200°C)	101
Figura 50 - Balança termogravimétrica modelo TGA-51H, SHIMADZU (Laboratório Siderurgia-DEQM)	104
Figura 51 - Ganho de massa no pó de aciaria, fração fina	108
Figura 52 - Ganho de massa no pó de aciaria, fração Grossa	108
Figura 53 - Resistência à compressão com o aglomerante Cimento ARI	111
Figura 54 - Comparação das receitas variando os Resíduos	112
Figura 55 - Comparação das receitas variando o Cimento	114
Figura 56 - Comparação das receitas variando a Água	117
Figura 57 - Comparação das resistências das pastilhas autorredutoras usando o aglomerante cimento ARI	119
Figura 58 - Resultados do ensaio de compressão com aglomerante melaço de cana de açúcar	121
Figura 59 - Comparação das receitas variando os Resíduos (fração fina/fração grossa)	123
Figura 60 - Comparação das receitas variando o aglomerante, melaço de cana.	125
Figura 61 - Comparação das receitas variando agua	128
Figura 62 - Comparação da receita aBC com aglomerante Cimento ARI e melaço de cana de açúcar	130
Figura 63 - Comparação da receita ABC com aglomerante Cimento ARI e melaço de cana de açúcar	131
Figura 64 - Resistência à compressão das pastilhas na proporção 50/50 e com mistura dos aglomerantes	133
Figura 65 - Resistencia a compressão das pastilhas na proporção 70/30 e com mistura dos aglomerantes	134
Figura 66 - conversão metálica do briquete autorredutor, T 1100°C	136
Figura 67 - conversão metálica da pastilha autorredutora, T: 1100°C	137
Figura 68 - conversão metálica do briquete autorredutor, T: 1150°C	138

Figura 69 - conversão metálica da briquete autorredutor, T 1150°C	139
Figura 70 - Comparação dos valores de $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais.	140
Figura 71 - Comparação do modelo $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais	141
Figura 72 - Comparação do modelo $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais	141
Figura 73 - Comparação do modelo $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais	142
Figura 74 - Briquete antes e depois do ensaio de reatividade, coque metalúrgico	142
Figura 75 - Reatividade do coque metalúrgico,	143
Figura 76 - Análise TGA do pó de aciaria – fração Grosso	144
Figura 77 - Análise TGA do pó de aciaria – fração fina	145
Figura 78 - Termograma do Coque Metalúrgico, Atmosfera de N_2/CO_2 ,	146
Figura 79 - Micrografia do briquete 70-30 reduzidas, com 10% em excesso de pó de coletor, aumento 50x vezes	147
Figura 80 Micrografia do briquete 70-30 reduzidas, com 10% em excesso de pó de coletor, aumento 50x vezes	147
Figura 81 - Coque Metalúrgico a) antes, b) depois do ensaio; Aumentos de 1800x vezes	148
Figura 82 - Formação dos óxidos de ferro em função do ΔG°	149
Figura 83 - campos de existência real na formação dos óxidos ferrosos	151
Figura 84 - Linhas de existência e não existência das reações	152
Figura 85 - Sequência de reações na redução dos óxidos no briquete ferroso	154
Figura 86 - Linhas de existência e não existência das reações do briquete autorredutor	155
Figura 87 Linhas de existência das reações do briquete autorredutor	156

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica do gás de Alto forno a coque e carvão vegetal	30
Tabela 2 - Composições típicas de pó e lama de um alto forno	32
Tabela 3 - Composição típica da escória de alto forno	35
Tabela 4 - reações de oxidação no convertedor	37
Tabela 5 - Composição de matérias refrigerantes alternativos	40
Tabela 6 - Composição típica da escoria de convertedor a oxigênio	44
Tabela 7 - Composição do melaço de beterraba e cana de açúcar	50
Tabela 8 - Componentes do clínquer e sua abreviação (símbolo)	53
Tabela 9 - características das fases do cimento	55
Tabela 10 - Análise química do pó de aciaria fino	83
Tabela 11 - Análise granulométrica do pó de aciaria fração fina	83
Tabela 12 - Análise química do pó de aciaria grosso	83
Tabela 13 - Análise granulométrica do pó de aciaria grosso	84
Tabela 14 - Análise química do pó de coletor de alto forno	84
Tabela 15 - Análise granulométrica do pó de coletor de alto forno	84
Tabela 16 - Composição química do cimento ARI	85
Tabela 17 - Componentes do Melaço de cana de açúcar (melaços brasileiros LTDA)	85
Tabela 18 - Condições do planejamento experimental	89
Tabela 19 - Experimentos aleatórios para o aglomerante cimento ARI	91
Tabela 20 - Experimentos aleatórios para o aglomerante melaço de cana	92
Tabela 21 - Análise imediata do coque metalúrgico (%) (base seca)	100
Tabela 22 - Composição da pastilha no ensaio de reatividade	100
Tabela 23 - Parâmetros de Trabalho	102
Tabela 24 - Receita das pastilhas auto-redutoras	102
Tabela 25 - Tipos de materiais carbonosos	105
Tabela 26 - Cálculo de água necessária para hidratar os pós de aciaria	107

Tabela 27 - Resultados da hidratação do pó de aciaria fino	107
Tabela 28 - Resultados experimentais para; (50-50) - coletor estequiométrico.	135
Tabela 29 - Resultados experimentais para; (50-50); coletor (10% excesso)	135
Tabela 30 - Resultados experimentais para 70-30; coletor estequiométrico	136
Tabela 31 - Resultados experimentais para 70-30; coletor (10% excesso)	136
Tabela 32 - Resultados experimentais para 50-50 - coletor estequiométrico	137
Tabela 33 - Resultados experimentais para 50-50 - coletor (10% excesso)	137
Tabela 34 - Resultados experimentais para; (70-30) - coletor estequiométrico	138
Tabela 35 - Resultados experimentais para; (70-30) - coletor (10% excesso)	138
Tabela 36 -Parâmetros de trabalho no ensaio TGA	143
Tabela 37 - Parâmetros do ensaio de reatividade	145
Tabela 38 - Análise Termogravimétrica (TGA)	146
Tabela 39 - Reações de formação dos óxidos de ferro e da oxidação do Carbono dissolvido	149
Tabela 40 - Redução dos óxidos ferrosos	150
Tabela 41 - Reações de redução dos óxidos ferrosos no briquete	152
Tabela 42 - Ordem de sequência das reações no briquete ferroso	153
Tabela 43 - Reações de redução dos óxidos ferrosos no briquete autorredutor	155
Tabela 44 - Ordem de sequência das reações no briquete autorredutor	156
Tabela 45 - Resultados de ΔH_{total} no ferro metálico	157
Tabela 46 - Resultados de ΔH da Hematita, Fe_2O_3	158
Tabela 47 - Resultados de ΔH da Wustita FeO	159
Tabela 48 - Resultados de ΔH da Cal	159

Tabela 49 - Resultados de ΔH da Ganga (Silicato dicálcico)	160
Tabela 50 - Resumo dos valores de entalpias totais para cada componente do briquete ferroso na proporção 50-50	160
Tabela 51 - Resumo dos valores de entalpias para cada componente do briquete ferroso na proporção 70-30	160
Tabela 52 - Resultados de ΔH da Hematita (Fe_2O_3)	161
Tabela 53 - Resultados de ΔH do Carbono	162
Tabela 54 - Valores de entalpias para cada componente do briquete autorredutor na proporção 50-50 com 10% excesso	162
Tabela 55 - Valores de entalpias para cada componente do briquete autorredutor na proporção 70-30 com 10% excesso	162

Lista de Abreviaturas

- IABr : Instituto Aço Brasil
- DOE : Design Of Experiments
- ASTM : American Society for Testing and Material
- ARI : Alta Resistência Inicial
- DEQM: Departamento de Engenharia Química e de Materiais
- TGA : Thermogravimetric Analysis
- LD : Linz-Donawitz
- EIPPCB: Integrated Pollution Prevention and Control Bureau
- CAPEX: Capital Expenditure
- OPEX : Operating Expenditure
- ABM : Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração.
- DRI : Direct Reduced Iron
- FEA : Forno Elétrico a Arco
- PCI : Pulverized Coal Injection
- GAF : Gás de Alto Forno
- ABNT : Associação Brasileira de Normas Técnicas
- RHF : Rotary Hearth Furnace
- D.E.C : Dispositivo para Ensaio de Compressão
- ASR : Alkali-Sílica Reaction

Lista de Símbolos

χ :	Conversão metálica
k :	constante cinética
a_c :	Atividade do carbono
P_{CO} :	Pressão parcial de monóxido de carbono
P_{CO_2} :	Pressão parcial de dióxido de carbono
P_{total} :	Pressão total
ΔG° :	Energia livre de Gibbs
R :	constante universal dos gases
C_3S :	Silicato tricálcico
C_2S :	Silicato dicálcico
C_3A :	Aluminato tricálcico
C_4AF :	Ferro Aluminato tetracálcico
a, b, c :	níveis das variáveis no mínimo
A, B, C :	níveis das variáveis no máximo
Fe° :	Ferro metálico
AFt :	TetraSulfoaluminato de Cálcio Hidratado
AFm :	Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado
$C-S-H$:	Silicato Hidratado de Cálcio
ΔH :	Variação de Entalpia
ΔH_{transf} :	Entalpia de transformação
ΔH_{aque} :	Entalpia de aquecimento
$\Delta H_{reação}$:	Entalpia de reação
a/m :	relação água – melaço
a/c :	relação água – cimento
C_p :	Capacidade calorífica
W :	peso
dt :	diferencial de tempo
$[]$:	elemento dissolvido no banho metálico

Paciência e perseverança tem o efeito mágico de fazer as dificuldades
desaparecerem e os obstáculos sumirem...

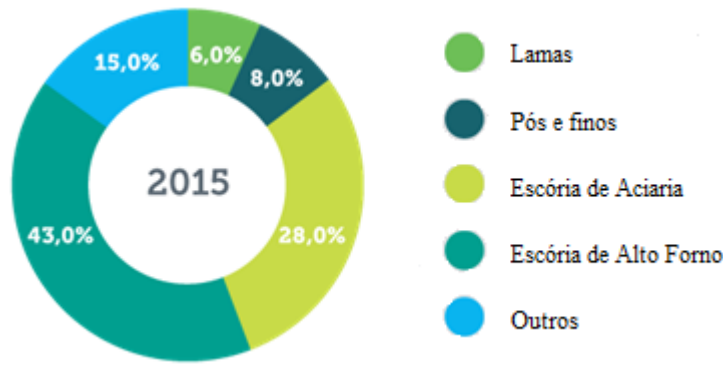
John Quincy Adam

1. Introdução

A indústria siderúrgica é em particular uma atividade intensiva em utilização de energia, água e matérias-primas, tendo, associada a estes fatores, elevadas gerações de gases, efluentes, coprodutos e resíduos. Tal característica se refere, principalmente ao processo de redução do minério de ferro, setor da cadeia produtiva do aço que também responde pelo maior consumo de energia e, portanto, por grande parte do custo final da produção do aço. Por esta razão muitas empresas têm focado seus esforços na melhoria desta área, pois a cada dia crescem as exigências e as pressões da comunidade por melhoramentos nos seus custos operacionais, os quais, além de afetados pela tecnologia em si, também se vêm premidos a atender as leis ambientais, que se apresentam cada vez mais restritivas com respeito à geração, ao transporte e à disposição final dos coprodutos e/ou resíduos siderúrgicos.

Embora se coloque como o nono maior produtor mundial de aço, a produção brasileira representa apenas 2.1 % da produção mundial, com 33,2 milhões de toneladas em 2015, Instituto Aço Brasil (IABr). No Brasil, as usinas siderúrgicas (integradas e semi-integradas), geraram em 2015, cerca de 594 kg de coprodutos e resíduos por tonelada de aço produzido. (IABr)

Diferentemente dos resíduos, os coprodutos são materiais que, juntamente com o aço, resultam do processo siderúrgico, mas para os quais, entretanto, foram desenvolvidas tecnologias que permitem a sua utilização como matéria-prima ou fonte de energia na própria atividade geradora ou por terceiros, sempre de forma ambientalmente adequada.



Fonte: IABr 2015

Figura 1. Geração de diferentes tipos de resíduos sólidos

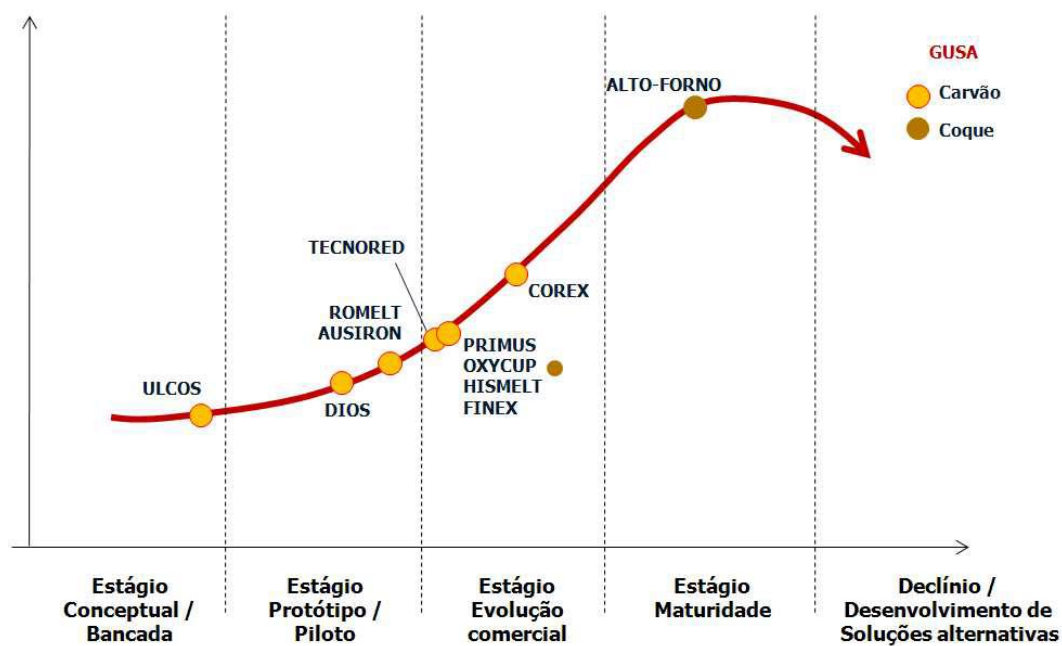
Os coprodutos e resíduos gerados pela atividade siderúrgica são vários. A Figura 1 mostra, para a área da siderurgia primária (redução e refino), alguns dos principais materiais que poderiam ser descartados em aterros, mas que se tornaram matéria-prima para pavimentação de estradas, corretivo de solo, fabricação de cimento, materiais cerâmicos, etc.

Dentre os coprodutos gerados nos sistemas primários de limpeza dos gases de exaustão das aciarias a oxigênio - LD das usinas siderúrgicas integradas, os pós e as lamas representam cerca de 24 quilogramas por tonelada de aço ou seja, perto de 30 milhões de toneladas por ano, considerando-se o parque siderúrgico mundial. Existem essencialmente duas rotas para o processo de despoejamento dos gases da aciaria LD: a úmida, mais tradicional, e a seca, mais recente. Em relação às lamas e pós gerados pelos processos citados, muito pouco tem sido feito em relação aos materiais gerados pela rota seca. Já no caso das usinas semi-integradas, o pó de aciaria gerado no Forno Elétrico a Arco (FEA), representa aproximadamente 20 quilogramas por tonelada de aço produzido, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, EIPPCB, 2013.

No Brasil, avalia-se que as usinas siderúrgicas integradas gerem anualmente cerca de 650 mil toneladas de pós ou lamas provenientes dos despoejamentos primários das aciarias, que caso não reaproveitados teriam como destino a estocagem interna ou a disposição em aterros, ambos controlados. Por apresentarem em sua constituição materiais com granulometria bastante fina, (abaixo de 1 milímetro), tem elevado potencial poluidor, seja por arraste para a atmosfera, pela ação dos ventos, seja por carreamento para os corpos hídricos, pela ação das chuvas. Por outro lado, os pós e as lamas, de aciaria têm elevados

teores de ferro, semelhantes aos minérios, e, portanto, com potencial para substituição desses materiais primários nos processos metalúrgicos.

No entanto novas tecnologias de redução vêm sendo desenvolvidas em diversas partes do mundo, com o objetivo primordial de reduzir os minérios de ferro de forma mais limpa, rápida, com menores custos de implantação (CAPEX) e de operação (OPEX). A Figura 2 ilustra o estágio de evolução destas novas tecnologias em comparação ao alto forno. Destaca-se, por ser originalmente brasileiro, o processo TecnoRed, baseado na tecnologia de autorredução.



Fonte: Noldin, J. et. al , 2009

Figura 2 Siderurgia: evolução das novas tecnologias alternativas de redução

O Processo TecnoRed é uma nova tecnologia de produção de ferro que utiliza aglomerados gerados a partir de materiais finos, como minérios de baixo teor de ferro, carepas, pós, sucatas e lamas siderúrgicas. Esses materiais, misturados com fundentes, ligantes e materiais carbonosos, são processados em discos tradicionais de pelotização ou em briquetadoras de rolos, produzindo os denominados aglomerados autorredutores (pelotas ou briquetes, respectivamente), que são posteriormente curados na temperatura ambiente ou em temperaturas de até 200° C, com a finalidade de aumentar suas resistências mecânicas antes da alimentação no forno. Noldin J. et al. 2005. Os aglomerados autorredutores, por

promoverem uma grande aproximação entre as finas partículas de redutor e de óxido de ferro, têm aceleradas significativamente as reações de redução, o que faz a metalização acontecer num curto espaço de tempo. O mecanismo da autorredução se encontra estabelecido como uma “reação sólido-sólido, via intermediários gasosos”.

No presente trabalho realizou-se o estudo do comportamento, na briquetagem, dos pós de aciaria gerados nos sistemas “a seco” de despoeiramento primário de uma usina siderúrgica integrada (fração fina e fração grossa) com dois tipos de aglomerantes: um inorgânico (cimento ARI) e outro orgânico (melaço de cana de açúcar) visando avaliar a resistência (kgf/pastilha) das pastilhas confeccionadas para tempos de cura de 1-2-3-8-18-28 dias e, assim, selecionar o melhor “arranjo” composicional para os objetivos do estudo, tendo em vista não se dispor na bibliografia de estudos mais aprofundados sobre o comportamento desses coprodutos gerados pela rota “seca”. Da mesma forma, utilizando os coprodutos da aciaria e o pó de coletor de alto forno, este como fonte carbonosa, foi também analisado o desempenho dos aglomerados autorredutores relativamente à viabilidade de suas produções e na cinética de metalização, seus modelos bem como sua fenomenologia. A realização dos ensaios também levou em consideração a distribuição granulométrica dos coprodutos utilizados e da relação água/aglomerante. Além dos experimentos, foram igualmente realizadas análises teóricas para a avaliação dos índices de resfriamento impostos pela adição dos aglomerados num banho de aço líquido, para atendimento de um dos objetivos centrais do estudo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

- Analisar a possibilidade do uso dos briquetes produzidos via a briquetagem da fração fina e grossa dos resíduos obtidos no sistema de despoeiramento a sêco de uma aciaria LD, como materiais refrigerantes para este mesmo processo siderúrgico de refino primário, avaliando suas resistências mecânicas e capacidade térmica de resfriamento para aquele fim;
- Analisar o desempenho autorredutor de briquetes produzidos com misturas da fração fina e grossa da aciaria e do pó de coletor do alto forno, visando suas metalizações.

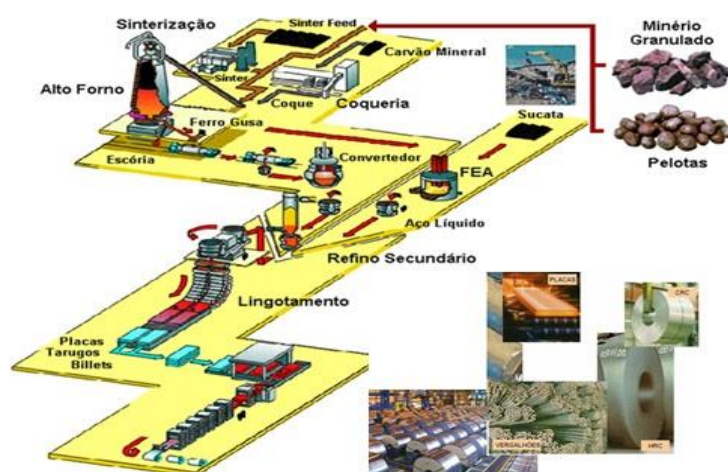
2.2.Objetivos Específicos

- Avaliar as capacidades aglutinantes individuais do Cimento ARI e do Melão e suas misturas, quando utilizados como aglomerantes nos briquetes produzidos a partir dos resíduos de aciaria;
- Avaliar a metalização dos briquetes autorredutores em atmosfera gasosa de N_2 nas temperaturas de $1100^\circ C$ e $1150^\circ C$.
- Avaliar a reatividade ao CO_2 do coque metalúrgico segundo a norma ASTM D5341-99, complementados por termogravimétrica (TG), visando conhecer as propriedades reativas do pó de coletor;
- Avaliar os índices de refrigeração dos briquetes ferrosos e dos briquetes autorredutores quando adicionados ao aço líquido;

3. Revisão bibliográfica

3.1.O processo Siderúrgico

As usinas siderúrgicas podem ser divididas em dois grandes grupos: usinas integradas e usinas semi-integradas (1), onde uma usina integrada é aquela onde o aço é obtido a partir do minério de ferro, isto é, que adquirem as matérias primas em estado bruto e se realizam todas as etapas do processo de conversão industrial, tais como preparação da carga (matérias-primas), redução, refino, lingotamento e laminação. Há ainda os processos de redução direta, onde o minério de ferro é reduzido a ferro metálico em reatores de redução, sem que ocorra a fusão da carga, sendo o produto metálico obtido na fase sólida e denominado ferro esponja, ou DRI (Direct Reduced Iron). Neste caso, o ferro esponja é carregado em fornos elétricos para sua transformação em aço. Uma usina semi-integrada é aquela onde aço é obtido a partir de ferro secundário, isto é, a matéria prima é principalmente a sucata de ferro/aço, não tendo a etapa de redução de minério de ferro. A sucata é transformada novamente em aço comercial, por meio do emprego de fornos elétricos à arco – FEA, de fusão.

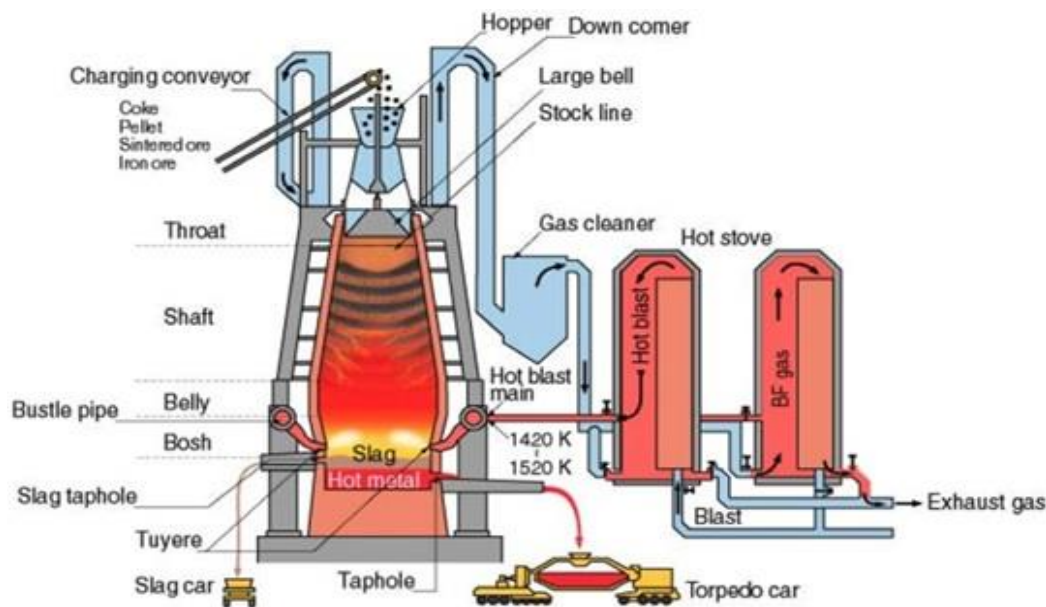


ABM, 2011

Figura 3 Rotas tradicionais na produção de aço

3.1.1.O Alto Forno

O alto forno, que é um reator metalúrgico empregado na produção de ferro gusa, usa através da fusão redutora de minérios de ferro em presença de carvão vegetal ou coque e de fundentes, onde estes são carregados pelo topo. Durante a descida da carga ferrítica são reduzidos pela ação dos gases (CO) ascendentes (contracorrente), provenientes da reação de combustão do carbono dos combustíveis com o oxigênio do ar injetado pelas ventaneiras (500 a 1200°C), obtendo-se assim escoria e ferro gusa líquido, como também poeiras e os gases recoletados no topo do alto forno. Figura 4.



Fonte: Seetharaman, S, 2014

Figura 4 Processo do Alto Forno (AF)

A força motriz do processo do alto forno são os gases gerados pela combustão do carbono, presente no redutor sólido na região inferior do forno, através de sua reação com o oxigênio do ar quente injetado em alta velocidade pelas ventaneiras (180 a 280 m/s). Os gases gerados nesta região fluem para cima no interior do alto forno, arrastando materiais particulados da carga ferrífera, fundentes e combustível-redutor. Os gases reagem com a carga ferrífera que está se deslocando em contra corrente promovendo progressivamente a redução dos óxidos de ferro, obtendo-se o ferro metálico. As reações químicas de combustão e

de redução geram energia suficiente para fundir o ferro metálico e a escória produzida no processo. O gás contendo a poeira do processo é captado no topo do forno e enviado para uma planta de limpeza de gases, na qual são obtidos o gás de alto forno (um gás combustível), a lama de alto forno (pó umedecido) e o pó seco (recolhido pelo balão de pó)

3.1.2. Gás de alto forno

A quantidade de gases gerados no alto forno é cerca de 500 a 1600 Nm³/t de ferro gusa produzido. Os gases que saem no topo de alto forno arrastam consigo material particulado, cuja quantidade situa-se na faixa de 10 a 15 g/ Nm³ de pó. Este material tem que ser tratado e não pode ser lançado na atmosfera para não causar impactos ambientais. Por isso todo gás é tratado no sistema de coleta e limpeza de gases que separa as partículas, Figura 5, formando um pó e uma lama que podem ser reaproveitados na sinterização ou em uma unidade de briquetagem da usina. Este processo busca reduzir a quantidade de particulados para a faixa de 0,005 a 0,015 g/ Nm³ (50 a 150 ppm) para atender a legislação ambiental.

Tabela 1 Composição típica do gás de Alto forno a coque e carvão vegetal

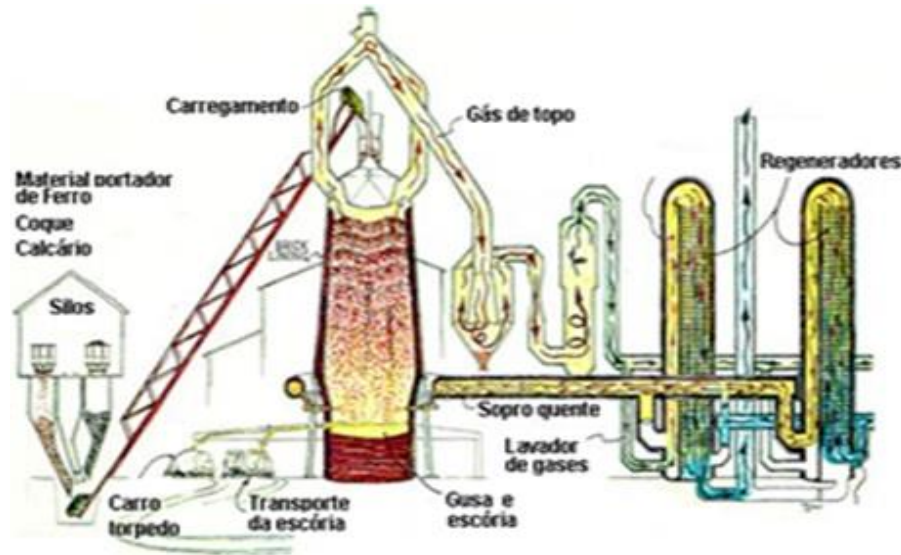
Tipo de combustível	Composição Química (%)						Densidade (kg/Nm ³)	PCI (kcal/Nm ³)
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂		
Gás de Alto forno a coque	19 - 25	-	20 - 32	até 1,0	4,0 - 8,0	48 - 54	1,33	700 - 1100
Gás de Alto forno a carvão vegetal	15 - 21,6	0,4	24 - 25	1,0 - 1,8	4,5 - 6,0	48 - 54	-	800 a 900

Fonte: Rizzo, E. M, 2009

A composição do gás de alto forno varia em função das matérias primas utilizadas, principalmente do tipo de redutor sólido e injeções auxiliares. Pode se observar na tabela 1 dados sobre a composição típica do gás de alto forno. Vale ressaltar que a utilização de carvão vegetal resulta na geração de gás de alto forno com maior poder calorífico, em media 15% superior aos dos altos fornos a coque, devido à liberação dos voláteis do carvão vegetal a temperaturas mais baixas e também com maiores teores de CO e H₂ além de baixa contaminação de SO₂.

Apesar do poder calorífico do gás de alto forno ser relativamente baixo quando comparado com o do gás de coqueria (PCI de 4200 a 4700 kcal/Nm³) e do gás de aciaria a oxigênio (PCI de 1750 a 2100 kcal/Nm³) os mesmos podem ser recuperados e utilizados como combustível no preaquecimento do ar de combustão nos regeneradores do próprio alto forno, nos fornos de reaquecimento da laminação e na produção de energia elétrica em centrais termoelétricas.

Normalmente em uma usina siderúrgica integrada o gás de alto forno (GAF) é produzido em quantidades muito maiores do que o gás de coqueria e o gás da aciaria. O gás de alto forno apresenta as características de ser mais pesado do que o ar (1.26 a 1.31 kg/m³), apresenta uma concentração do gás tóxico (CO) na faixa de 20 a 32%, que é inodoro, incolor, insípido, e não irritante dificultando a sua identificação. Estas características do GAF o fazem ser um gás muito perigoso, por sua toxidez e maior densidade o que dificulta a sua dispersão na atmosfera. O GAF após seu tratamento e limpeza Figura 5 é armazenado em gasômetros e o excedente, não consumido na usina, deve ser queimado em torres apropriadas para não ser lançado diretamente no meio ambiente.



Fonte: Wikipedia, 2016

Figura 5 Limpeza do gás de alto forno

3.1.2.1. Pó e lama de alto forno

O pó de alto forno é o resíduo (rico em carbono), resultante do processo de limpeza na passagem do gás de alto forno através do balão do pó, primeiro sistema de limpeza do gás de alto forno (sedimentação a seco do material mais pesado). Este pó tem uma composição que varia de acordo com a matéria prima usada, Tabela 2. Um dado típico da quantidade de pó gerado em um alto forno a coque é de 6 a 17 kg /t de ferro gusa produzido. Rizzo E. M. 2009

Tabela 2 Composições típicas de Pó e Lama de um alto forno a coque

Componente	Pó (%)	Lama (%)
Fe total	35 a 43	41.70
FeO	1.37	3.24
Fe metálico	0.79	2.02
Fe ₂ O ₃	-	-
Al ₂ O ₃	1.19	0.91
SiO ₂	5.92	4.47
CaO	1.90	3.76
MgO	0.49	0.74
ZnO	0.21	1.73
MnO	0.24	0.33
C	25 a 35	37.20
P	0.02	0.05
S	0.39	0.69
Na ₂ O	0.02	0.05
K ₂ O	0.01	0.24

Fonte : Rizzo E.M. 2009.

A lama de alto forno é o resíduo resultante do processo de limpeza no processo de lavagem dos gases, nos venturís e precipitadores eletrostáticos. A lama formada é resultante da separação água e sólidos realizada nos espessadores. No sistema de limpeza cerca de 30 a 50 % do material particulado contido no gás de topo dos altos fornos é recuperado na forma de lama, Sua geração em um alto forno a coque é de 3 a 5 kg/t de ferro gusa produzido.

Normalmente o pó de alto forno é destinado à unidade de sinterização, com atenção a uma possível quantidade elevada do teor de ZnO, podendo por isso haver restrições quanto ao seu uso na sinterização.

Quanto ao uso da lama de alto forno, ela pode ser comercializada como aditivo na argila utilizada na fabricação de tijolos e telhas, até uns 10% na mistura, devido a seu alto conteúdo de carbono. A presença de carbono contribui também na uniformidade da temperatura nos fornos (equilíbrio térmico). Pelo alto conteúdo de minério de ferro na lama, ela também contribui para um ganho de resistência das peças.

3.2. Geração de coprodutos e resíduos na siderurgia

De acordo com Instituto Aço Brasil, 2014, os coprodutos são materiais que, juntamente com o aço, resultam do processo siderúrgico e para os quais foram desenvolvidas tecnologias que permitem sua utilização, de forma ambientalmente adequada, como matéria prima ou fonte de energia na própria atividade geradora ou por terceiros.

Os tipos de resíduos gerados na indústria siderúrgica são os mais variados e provenientes, principalmente, do processamento de matérias-primas nas várias operações unitárias, do desgaste e usinagem de peças, da preparação de superfícies metálicas, nas estações de tratamento de efluentes líquidos e emissões atmosféricas, da decapagem química ou eletrolítica, etc .

Coproduto é um material que não é deliberadamente produzido em um processo, mas tem um valor agregado atrativo, seja para reutilização, reciclagem ou venda. Muitas vezes, para serem considerados coprodutos, os resíduos devem passar por algum tipo de tratamento, processamento ou co-processamento.

Na etapa de processamento, buscam-se sempre aqueles que proporcionam aplicações mais nobres para o coproduto, tais como: escórias de alto-forno, que são granuladas e vendidas para a indústria cimenteira; escórias de aciaria, que podem ser utilizadas na agricultura, rodovias e ferrovias; pós e carepas, que podem ser reaproveitadas no processo de produção, quando utilizados na composição de sínter e aglomerados como cargas do alto-forno e da aciaria. Os demais coprodutos são outras escórias, carepas (óxidos de ferro) e materiais particulados portadores de ferro e carbono, provenientes dos sistemas de limpeza dos gases de exaustão das várias operações presentes nos processos siderúrgicos.

Em 2016 a produção mundial de aço foi de 1623 milhões de toneladas. Como as usinas siderúrgicas integradas e semi-integradas, geram juntas em média

cerca de 600 kg de coprodutos e resíduos de processo por tonelada de aço produzido, considerando-se apenas as siderúrgicas integradas, estima-se no mundo uma geração anual de cerca de 700 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos de processo, dos quais cerca de 450 milhões de toneladas são escórias de alto-forno e de aciaria LD.

Dentre os coprodutos, os pós e lamas de aciaria gerados nos sistemas primários de limpeza de gases de exaustão do LD nas usinas siderúrgicas integradas, representam cerca de 24 kg por tonelada de aço, ou perto de 30 milhões de toneladas por ano, considerando-se o parque siderúrgico mundial. No caso das aciarias elétricas, a geração de pó de aciaria é de cerca de 20 kg por tonelada de aço.

3.2.1. Escórias

3.2.1.1. Escória de alto forno

É o coproduto gerado no processo de fabricação do ferro gusa. A quantidade de escoria produzida é normalmente 250 a 340 kg/t de ferro gusa para altos fornos a coque e de 100 a 220 kg/t de ferro gusa, Rizzo E.M. 2009, para altos fornos a carvão vegetal. Tabela 3. É importante que a escória apresente características tais como:

- ✓ Fluidez adequada para gotejar através do leito de coque ou carvão vegetal, para favorecer as reações ferro gusa/escoria que ocorrem no cadinho (absorção de S, P, Mn, etc.), e para ser escoada para fora do cadinho.
- ✓ Estar completamente líquida na temperatura de produção do ferro gusa 1450 a 1550 °C (AF a coque) e 1350 a 1450°C (AF a carvão vegetal).
- ✓ Composição química adequada para suas aplicações posteriores como matéria prima. (indústria de cimento)

A escória granulada é aquela na qual seu resfriamento é realizado de forma rápida, podendo se empregar água ou ar comprimido. Este resfriamento rápido não dá tempo suficiente para a formação de cristais, fazendo com que a escoria apresente uma estrutura amorfa, macroscopicamente com um aspecto de areia

grossa, porosa, de forma vítrea quando observada com lupa, com um tamanho de grão entorno de 5mm, cor branca amarelada com tons de marrom. Essas características físicas permitem a sua utilização como matéria prima na fabricação do cimento, sendo classificada como coproduto

Tabela 3 Composição típica da escória de alto forno

Componente	Escoria de Alto Forno a coque (%) *	Escoria de Alto Forno a coque (%) **	Escoria de Alto Forno a carvão vegetal (%)
FeO	0,25 a 0,45	0,2 a 1,6	0,2 a 1,5
Al ₂ O ₃	5 a 15	7 a 15	8 a 18
SiO ₂	30 a 35	27 a 38	39 a 49
CaO	35 a 45	32 a 43	21 a 44
MgO	5 a 15	3 a 18	0,8 a 10
TiO ₂	0,5 a 0,8	0,4 a 2,1	-
MnO	-	0,2 a 1,1	0,5
S	0,5 a 1,5	0,8 a 1,9	0,03 a 0,2
Basicidade	1,2	-	0,7

*Fonte: Rizzo E.M, 2009

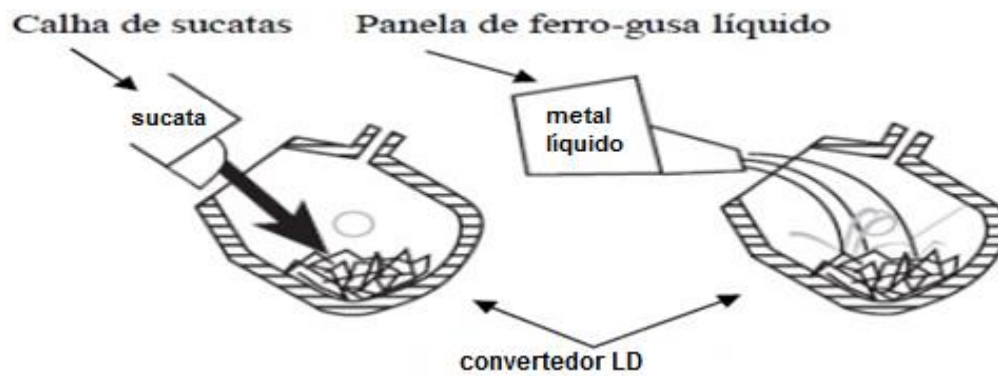
**Fonte : Bentes M.A.G & D'Abreu J.C, 1998

3.3. Produção do aço no convertedor LD

- **Etapas do processo LD**

O processo de produção de aço no convertedor LD consiste no refino de ferro-gusa líquido e sucata metálica carregada à temperatura ambiente, Figura 6, utilizando-se oxigênio gasoso de alta pureza, transformando o metal líquido com teor de carbono superior a 4% em aço contendo teores de carbono menores que 1% (usualmente abaixo de 0,4%) e também elevando a temperatura do banho metálico a cerca de 1.635°C. No processo de refino são também reduzidos os teores de fósforo e enxofre do ferro-gusa, pois estes prejudicam determinadas propriedades dos aços carbono. O convertedor LD é composto por uma carcaça metálica com o formato de um barril, com a parte superior aberta e revestida internamente com tijolos refratários. A produção de aço ocorre em regime de bateladas, ou corridas, com ciclo de aproximadamente 45 minutos. Atualmente, produzem em geral cerca de 200 a 350 toneladas por corrida.

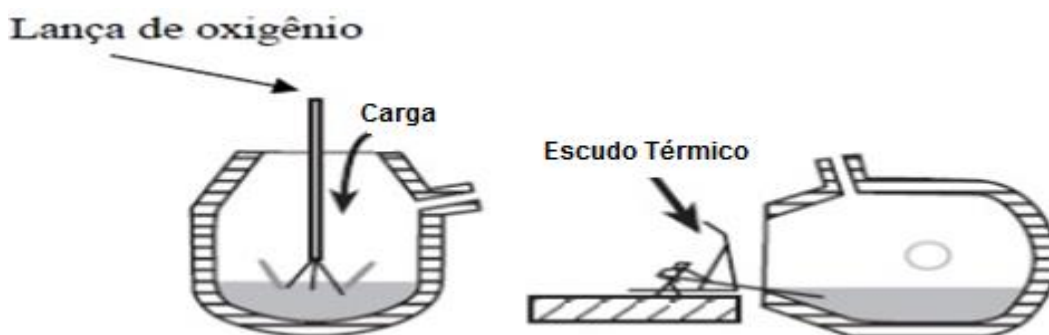
As Figuras esquematizam as etapas de refino do aço



Fonte: Fruehan. R. J, 1998

Figura 6 Carregamento de sucata de aço e gusa no convertedor

Na etapa seguinte Figura 7, a lança de oxigênio é posicionada e inicia-se a injeção de oxigênio. Ao longo do sopro de oxigênio são adicionados materiais fluxantes (cal calcítica ou cal dolomítica, por exemplo) para formação da escória ao se combinarem com as impurezas presentes no metal líquido.



Fonte: Fruehan. R. J, 1998

Figura 7 Injeção de oxigênio e coleta de amostra de aço no conversor LD

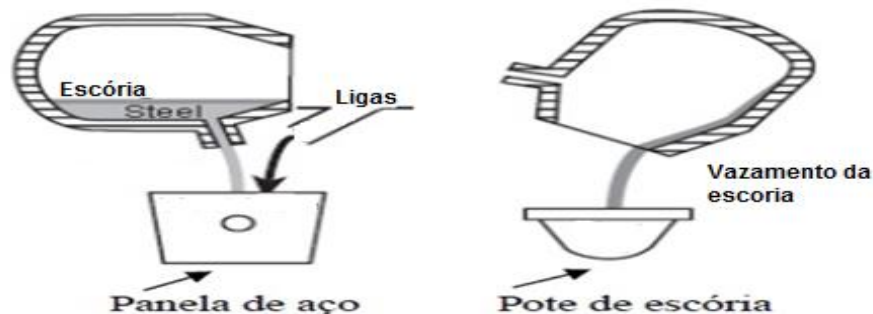
A energia requerida para elevar a temperatura dos materiais fluxantes, das sucatas metálicas e do ferro-gusa até a temperatura necessária para a condução do processo de fabricação de aço é proveniente das reações de oxidação dos vários elementos presentes nos materiais carregados no convertedor LD. Os principais elementos são o ferro, o silício, o carbono, o manganês e o fósforo, fornecidos majoritariamente pelo ferro-gusa. Na Tabela 4 podemos observar as reações que se desenvolvem no convertedor

Tabela 4 reações de oxidação no convertedor

Reações de Oxidação	$\Delta H_r (-)$ (kJ/mol)
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	4173
$C + O_2 = CO_2$	14884
$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	4593
$Si + O_2 = SiO_2$	13927
$Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO$	2198
$Mn + \frac{1}{2}O_2 = MnO$	3326

Fonte: Fruehan. R. J, 1998

Durante o sopro de oxigênio também é usual o carregamento de materiais refrigerantes, como as pelotas de minério de ferro ou sucata de ferro por exemplo, a fim de se controlar a temperatura do aço a ser vazado, uma vez que as reações de oxidação mencionadas acima são fortemente exotérmicas e geram uma quantidade intensa de calor. Na ultima etapa se tem o vazamento do metal líquido (aço) e o vazamento da escória Figura 8



Fonte: Fruehan. R. J, 1998

Figura 8 vazamento de corrida de aço na panela e de escória no pote

3.3.1.1. Tipos de refrigerantes usados nos convertedores a oxigênio

- **Sucata de aço**

Sucata de aço é o refrigerante mais amplamente utilizado em convertedores LD como material refrigerante do aço líquido e para o controle da temperatura do aço no final do sopro. A sucata comumente usada é a sucata de aço que pode ser classificada como:

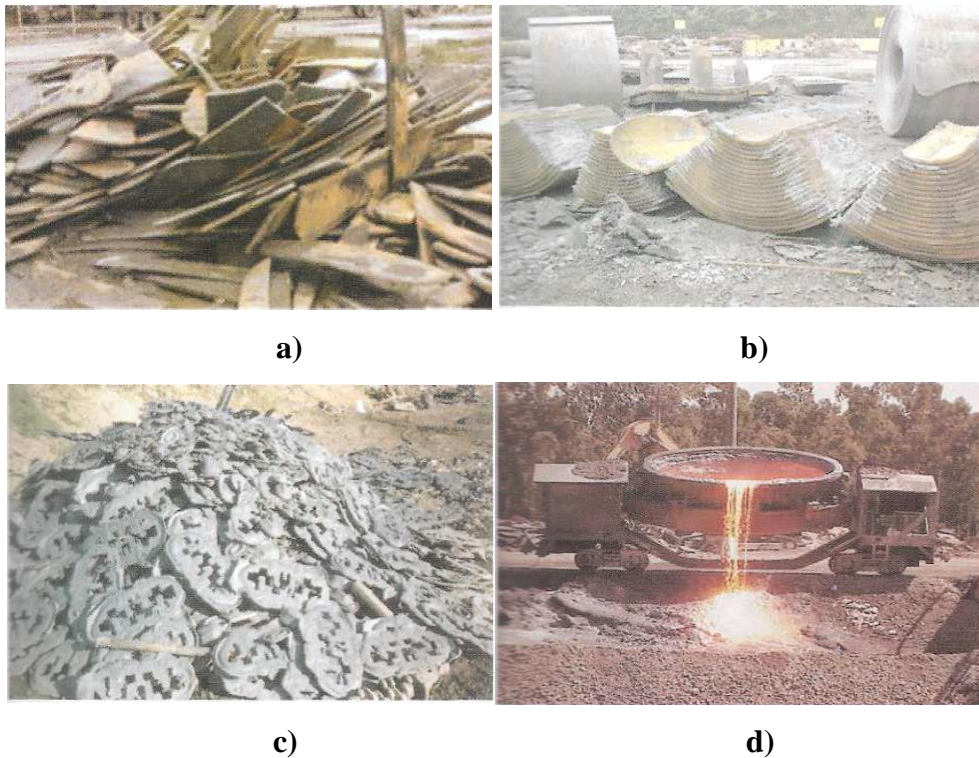
Sucata de aço de primeira qualidade, Sucata de aço pesada, Sucata de aço de segunda categoria e sucata recuperada.

a) A sucata de primeira qualidade é uma sucata de geração interna da usina siderúrgica, sendo constituída por aparas de perfis, barras, chapas grossas, chapas finas laminadas a quente e a frio e outros retornos das linhas de laminação a quente e a frio, prensadas ou não. É uma sucata de excelente qualidade, não havendo limites para a sua utilização. A sua única desvantagem é a baixa densidade (inferior a 600 kg/m^3) que pode tornar impossível o seu carregamento total em apenas uma operação.

b) Sucata de aço pesada também é de geração interna da usina siderúrgica, mas é constituída por lingotes, grandes blocos e placas sucataadas, material proveniente do corte na tesoura de placas ou blocos (pontas) ou ainda o cascão do distribuidor de lingotamento contínuo. Sua elevada densidade (superior a 1200 kg/m^3) torna esse tipo de sucata altamente desejável, em termos de carregamento, porém, a utilização de pedaços com dimensões excessivas pode provocar problemas de desgaste de refratários (choque mecânico) e de material não fundido no final da etapa de refino do aço. De maneira geral, a melhor carga de sucata é constituída pela mistura adequada de sucata de primeira qualidade e sucata pesada

c) Sucata de aço de segunda categoria é obtida a partir do sucateamento de bens de consumo ou dos processos de fabricação (estampagem, usinagem, forjamento, soldagem, laminação, etc.) de peças, máquinas ou estruturas de aço nas indústrias mecânicas, construção civil, naval, ferroviária.

d) Sucata recuperada é obtida através do britamento e do peneiramento de despejos das usinas siderúrgicas, principalmente escória de aciaria. Se a sucata for obtida a partir do beneficiamento da escória do convertedor a oxigênio, possui aproximadamente 25% de escória e seu uso é limitado principalmente em função disto, pois em quantidades maiores essa sucata pode provocar fortes reações tanto no carregamento quanto no sopro.



Fonte: Rizzo E.M, 2006

Figura 9 Tipos de sucata a) A sucata de primeira qualidade b) Sucata de aço pesada c) Sucata de aço de segunda categoria d) Sucata recuperada

- **Minérios de ferro (lumps)**

O refrigerante alternativo mais comumente usado é o minério de ferro (lumps) que são usados por muitas unidades de aciaria na carga no convertidor para o controle de temperatura e o volume de escória. Em condições práticas, o banho líquido recupera cerca de 75% do ferro do minério, o restante contribui para o óxido de ferro na escória. Isto ajuda a aumentar a percentagem de FeO na escória e a torna “espumosa”, esta escória é mais adequada para a desfosforização. Kumar D. S, et. al. 2008. Foi estabelecido que o minério pode ser usado até 25 kg/t e mais disso poderia ter a geração excessiva de escoria espumante devido à geração de gás, provocando vazamento no convertidor.

- **Pellets (Pelotas)**

As pelotas também podem ser usadas como refrigerantes na carga no convertidor, estas pelotas tem características químicas similares ao minério de ferro (lump). No entanto as pelotas que estão em uma condição reduzida têm um

efeito diferente em comparação com o minério. Os óxidos de ferro e o oxigênio nas pelotas ajudam na formação precoce de uma escória mais eficaz. Importante vantagem, pois terá uma melhor eficiência de desfosforificação. A principal condição requerida para a desfosforação são: a baixa temperatura e uma escória oxidante de alta basicidade pelo alto conteúdo de FeO.

- **DRI (Direct reduced iron)**

Também pode ser usado o DRI com refrigerante do banho líquido, por ser portador de uma fonte de unidades de ferro. O DRI contém tipicamente cerca de 88-94% de ferro total (cerca de 85-95% de metalização), 0,5-3% C, 1-5% SiO₂, 3-8% FeO e pequenas quantidades de CaO, MgO e Al₂O₃. O DRI pode conter fósforo na faixa de 0,005 a 0,09%, enxofre na faixa de 0,001 a 0,03% e baixas concentrações de nitrogênio (geralmente menos de 20 ppm). Normalmente, a substituição de sucata com DRI é de 10% da carga. Segundo Kumar D.S. et al 2008, verificou-se que a eficiência de resfriamento do DRI é superior em 1,2 a 1,5 vezes à sucata.

Tabela 5 Composição de matérias refrigerantes alternativos, % em peso

Composição (%)	Pelotas	Minério de ferro	DRI	Cal	Ferro Gusa
Fe _{total}	62-64	62-64	86-95	-	-
FeO	0,80	0,45	6-11	-	-
SiO ₂	3,21	2,18	1-4,5	0,9-1	-
Al ₂ O ₃	2,21	2,11	0,3-2	0,5	-
CaO	1,76	0,09	0,2-1,5	90	-
MgO	0,32	0,02	0,1-0,6	1,3	-
C	-	-	4-4,5	-	4,1-4,5
Si	-	-	-	-	1-1,4
S	0,01	-	0,003-0,15	0,04	0,05-0,07
P	0,05	-	0,01-0,08	-	0,12-0,16
LOI	0,11	-	-	5-6	-

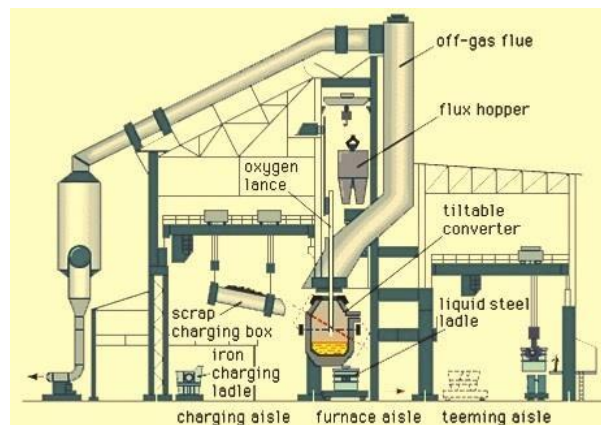
Fonte: adaptado de Kumar D.S, 2008

3.3.2. Despoeiramento na Aciaria LD

Após o carregamento da sucata metálica e do ferro-gusa, o conversor LD é posicionado com o seu eixo na vertical e inicia-se o sopro de oxigênio por meio de uma lança refrigerada a água. O sopro de oxigênio dura em geral de 13 a 25 minutos, em média 20 minutos, e tem uma vazão que pode variar de 560 a 1.000

Nm^3 por minuto. O oxigênio é injetado com elevada vazão a fim de reagir com os elementos contidos no ferro-gusa líquido, tais como o carbono e o silício, ocasionando a formação de gases e escória, conforme ilustrado na figura abaixo. São carregados ferro-gusa líquido, sucata de aço, minério de ferro (refrigerante), cal calcítica e cal dolomítica. O oxigênio é então injetado através da lança, sendo produtos das reações a escória, os gases de exaustão (principalmente CO e CO₂), e o aço líquido, Figura 10.

Entretanto, devido à forte turbulência causada pela injeção do oxigênio, os gases formados arrastam partículas sólidas que são succionadas pelo sistema de exaustão de gases do conversor LD.



Fonte: Encyclopedia Britannica, 1999

Figura 10 Sistema de despoejamento da aciaria a oxigênio

Atualmente, existem duas rotas consagradas para a remoção dos materiais particulados contidos nos gases de exaustão do conversor LD, via úmida e via seca.

- **Rota via úmida:**

Etapas

- Lavagem dos gases para remoção do material particulado no lavador Venturi, nesta primeira etapa os gases são conduzidos em contracorrente a um fluxo de água atomizada num lavador de gases tipo Venturi, onde o material particulado é arrastado pelas gotículas de água e decantam na parte inferior do lavador.
- A remoção das partículas mais grossas por concentração gravítica no classificador em espiral, onde os gases lavados deixam o lavador pela parte

superior e são conduzidos ao gasômetro para posterior aproveitamento como combustível, ou são descartados após queimados pelo “flare” no topo da chaminé. A água contendo o material particulado, coletada na parte inferior do lavador é bombeada para o classificador em espiral para remoção das partículas mais pesadas, dando origem à lama grossa de aciaria.

c) Adensamento do lodo produzido (partículas mais finas) no espessador. Nesta etapa a água contendo as partículas mais leves é bombeada até o espessador onde ocorre o adensamento da polpa (mistura de água e material particulado). Este adensamento se faz necessário para a etapa final de tratamento no filtro-prensa, transformando a polpa alimentada ao processo em lodo, contendo cerca de 15% de sólidos.

d) Filtragem do lodo no filtro-prensa. O lodo produzido é então raspado no fundo do espessador e bombeado até o sistema de filtros-prensa (onde então é produzida a lama fina de aciaria, contendo cerca de 70% de sólidos. Na rota a úmido, geralmente se obtêm concentrações de materiais particulados nos gases de exaustão da ordem de 15 a 50 mg/Nm³. Figura 11.

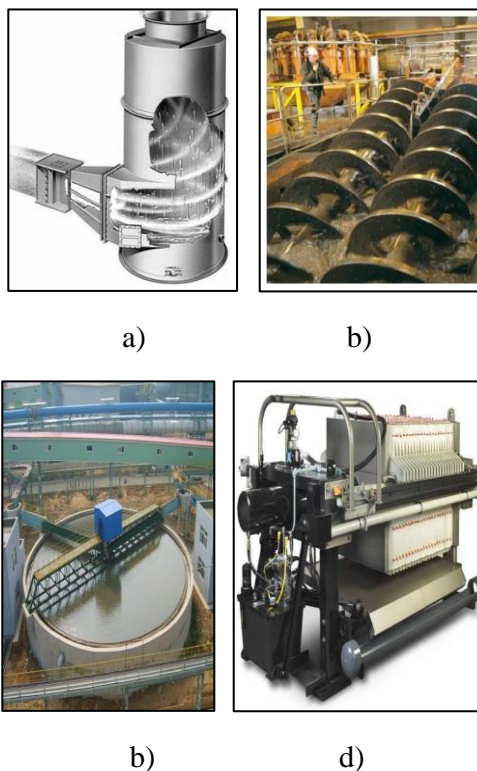


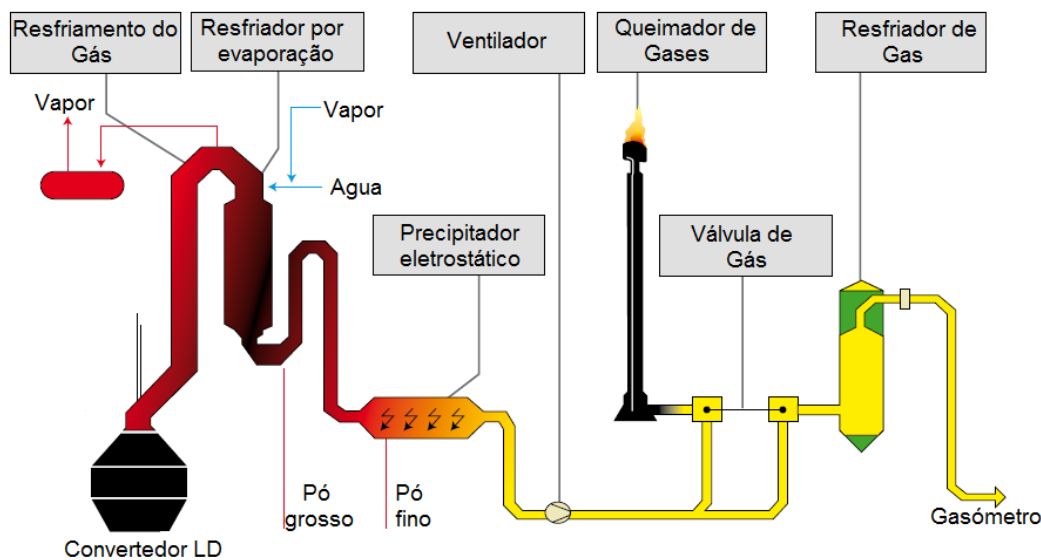
Figura 11 Etapas na remoção do material particulado a) Lavador Venturi b) classificador em espiral c) espessador d) filtro prensa (Wikipedia, Tamsa, metso, 2016).

- **Rota via seca**

Etapas

- Separação das partículas mais grossas por deflexão (defletor com aspersão de água), nesta etapa os gases são resfriados por aspersão de água através de bicos injetores e em seguida sofre uma súbita deflexão por um dispositivo denominado “banana”, onde as partículas mais pesadas são separadas e conduzidas ao silo de descarte por um transportador de arraste por correntes.
- Separação das partículas mais finas no precipitador eletrostático, nesta etapa os gases com as partículas mais leves são conduzidos ao precipitador eletrostático onde as partículas são eletricamente carregadas e submetidas a um campo elétrico entre placas metálicas paralelas, sendo atraídas para uma das placas.

A camada de partículas aderida é então removida das placas por meios mecânicos (vibração). As partículas removidas se acumulam em tremonhas localizadas na parte inferior do precipitador, de onde são conduzidas ao silo de armazenamento por um transportador helicoidal (ou de rosca) conforme a Figura 12.



Fonte: Madias J. 2012

Figura 12 Esquema geral de um sistema de limpeza via sêco

3.3.2.1. Escória da aciaria a oxigênio

Após a conclusão do vazamento do aço e das proteções do revestimento refratário do convertedor, a escória é vertida para um pote apropriado e é transportada até o pátio, onde é basculada em baias e resfriada através de jatos de água, quando é fragmentada por choque térmico. Embora a geração de escória no convertedor a oxigênio (150-180 kg/t de aço) seja menor do que no alto forno (270 kg/t de ferro-gusa) a utilização de escória do alto forno para a fabricação de cimento é uma aplicação já consagrada no Brasil (mais de 90%). Em contraste com a escória de alto forno, as escórias de aciaria tem seu emprego direto limitado como material de construção civil, ou seja, como agregado para construção de ferrovias ou rodovias, ficando grande parte estocada sem destinação imediata. A composição típica de uma escória de convertedor a oxigênio é apresentada na tabela 6.

Tabela 6 Composição típica da escoria de convertedor a oxigênio

Componente	Escoria de convertedor a oxigênio (%) *	Escoria de convertedor a oxigênio (%) **
Fe total	14 a 22	-
FeO	8 a 12	22,0
SiO ₂	11 a 18	14,0
CaO	23 a 47	45,0
MgO	5 a 13	6,0
Al ₂ O ₃	1 a 4	1,7
MnO	3 a 7	6,0
S	0.01 a 0.11	-
P ₂ O ₅	1 a 3	2,2

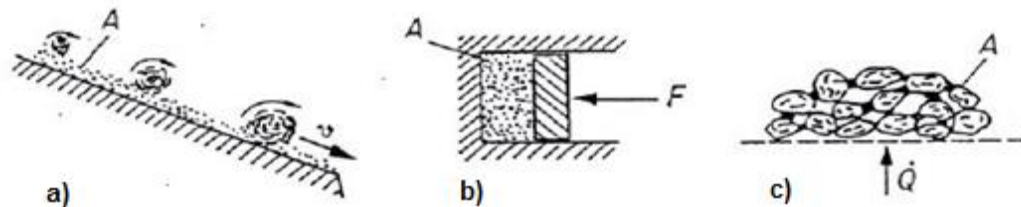
Fonte : *Rizzo E.M.2006

**Fonte : Bentes M.A.G & D'Abreu J.C, 1998

A principal limitação da escória que provém de uma aciaria a oxigênio é a sua elevada instabilidade volumétrica (expansão), provocada pela hidratação do MgO e da CaO livre em contato com a água. A cal livre provém da matéria prima não reagida durante o processo de fabricação do aço.

3.4. Processos de aglomeração

Os processos de aglomeração como Pelotização, Sinterização e Briquetagem, objetivam transformar os finos de matérias primas em aglomerados que viabilizem a utilização em processos metalúrgicos. Figura 13

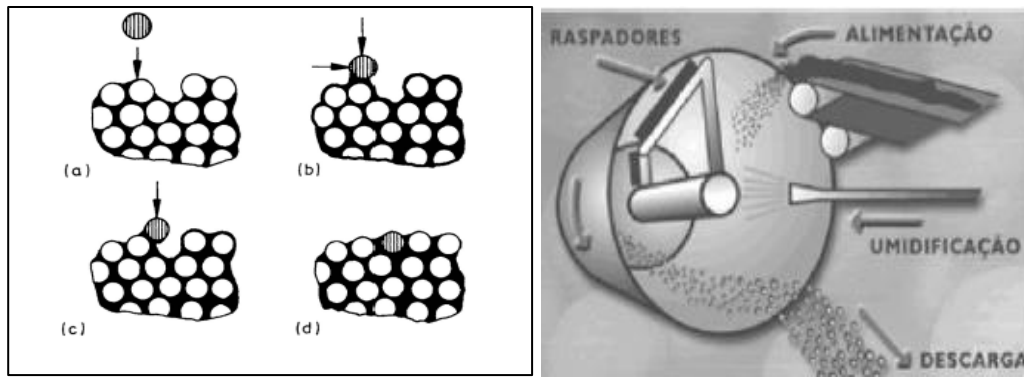


Fonte: J. Tomas, 2014

Figura 13 Tipos dos processos de aglomeração a) pelotização b) briquetagem c) sinterização

3.4.1. Pelotização

O processo de pelotização consiste na aglomeração de finos (em geral abaixo de 0,15 mm) na forma de esferas da ordem de 10 mm a 15 mm de diâmetro. Esta operação é feita por rolamento em discos ou tambores rotativos. Figura 14. O princípio está em gerar continuamente uma quantidade de núcleos que devem crescer até o tamanho desejado. As pelotas, assim obtidas, são designadas pelotas verdes ou cruas, que devem apresentar uma resistência mínima necessária ao seu manuseio. As pelotas verdes são então submetidas a um tratamento térmico a altas temperaturas, da ordem de 1.300° C, conhecido como processo de queima das pelotas, para que atinjam a resistência mecânica especificada para os usos posteriores (em geral altos-fornos ou reatores de redução direta). As pelotas constituem-se num material mais resistente ao manuseio do que o granulado e o sinter. Embora as pelotizações possam se localizar dentro dos complexos siderúrgicos, usualmente elas se situam fora do ambiente das siderúrgicas. A pelota é um produto de alta resistência mecânica, com maior teor de ferro do que o sinter. A pelota é a matéria-prima preferencial dos processos de redução direta, gerando o ferro esponja que é posteriormente transformado em aço nos fornos elétricos a arco.



Fonte: J. Tomas, 2014

Figura 14 Tipos dos processos de aglomeração

3.4.2. Sinterização

Este processo consiste em aglomerar uma mistura de finos de minério de ferro, de coque ou carvão vegetal, de fundentes, de sínter de retorno e de água.

Materiais ricos em ferro e carbono são geralmente reciclados através das usinas de sinterização, mas existem restrições sobre os materiais que podem ser reciclados porque importantes problemas operacionais devem ser evitados nas usinas de sinterização e nas operações do Alto-Forno (AF). Em particular, a concentração de zinco e metais alcalinos (sódio e potássio) tem que ser controlados para evitar problemas operacionais no alto forno. Lanzerstorfer C., 2015 apud Esezobor, D. E. 2006, relatam sérios problemas no refratário e de formação de cascões. Wang, Z. 2015. de forma semelhante registra a ocorrência da emissão de particulados (poeiras), além de gases, incluindo dioxinas e furanos e outros aromáticos, substâncias policloradas, dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (PCDD e PCDF), possuem alta toxicidade e são formadas a altas temperaturas. São muito estáveis nas condições normais, podendo permanecer na atmosfera por vários anos. Tais compostos são comprovadamente cancerígenos, representando um grande risco à saúde e ao meio ambiente, Chen Y.C. 2015 ; Mahmutović A., 2009

Portanto, os materiais que contêm componentes prejudiciais como Na, K, Zn, Pb, Cl ou óleo em concentrações mais elevadas, não podem ser reciclados através de uma instalação de sinterização.

A sinterização é um processo no qual a utilização de calor permite transformar uma massa de granulometria fina de minérios de ferro, entre 0,5 mm e 7 mm e finos de coque ou carvão entre 1 mm e 3mm.

A temperatura máxima na zona de combustão é da ordem de 1.300 a 1.400° C. O controle da temperatura é importante porque temperaturas menores que as desejadas resultam em sinter menos resistentes, e temperaturas maiores resultam em fusão exagerada da carga, com grande formação da fase líquida diminuindo drasticamente a permeabilidade o que compromete o processo de redução no alto forno. Além disso, nessas temperaturas o sinter produzido tem maior quantidade de matérias vítreas e cristalinas os quais são menos reduzíveis. Após o término do processo de combustão ocorre a formação de uma massa aglomerada porosa, que é britada e resfriada, dando origem ao sinter.

O sinter é um produto que se fragmenta facilmente, não resistindo ao manuseio e transporte, é mais poroso, o que garante melhor percolação pelos gases no alto forno, porém, por outro lado, apresenta menor resistência mecânica, por ser menos denso do que o minério compacto. Por essas razões, as plantas de sinterização, predominantemente, estão localizadas dentro das usinas siderúrgicas.

3.4.3. Briquetagem

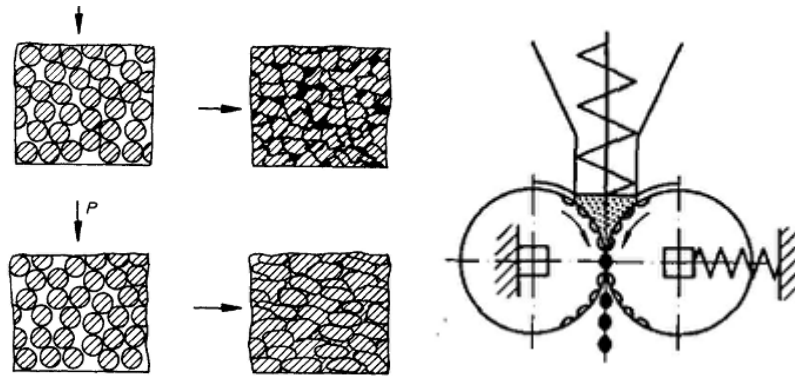
É um processo onde a mistura é dosada continuamente com o auxílio de dispositivos ou por ação da gravidade, entre rolos estampados com o formato do briquete a ser formado. Os briquetes são obtidos empregando uma pressão com ou sem auxílio de um aglomerante. Figura 15

Durante o processo de aglomeração sob pressão, forças externas atuam sobre uma massa de partículas, parcial ou totalmente confinadas.

Na aplicação da pressão externa ao material a ser briquetado, podem ser utilizados três processos:

- Briquetagem em prensas de rolos, onde o material flui continuamente, entre dois rolos paralelos, com cavidades ou moldes dispostos em sua superfície, de tamanho e forma adequados, rigidamente ligados entre si, girando com a mesma velocidade de rotação, todavia em sentidos contrários;
- Briquetagem por extrusão contínua em máquinas do tipo maromba;

- Briquetagem em prensas hidráulicas, em que os moldes são preenchidos, de forma intermitente;



Fonte: Tomas J., 2014

Figura 15 Mecanismo de formação do briquete

3.5. Aglomerantes

Os aglomerantes são componentes adicionados antes ou durante o processo de aglomeração a fim de elevar a resistência mecânica do aglomerado a ser produzido após um determinado tempo, denominado “cura”. A resistência vai depender do tipo de aglomerante que pode ser de tipo orgânico ou inorgânico. O comportamento do aglomerante e sua distribuição na estrutura do aglomerado podem estar na forma de filmes superficiais ou na forma de uma matriz.

Os aditivos tipo “filme” são usualmente fluídos, eles recobrem as partículas e formam pontes de ligação nas áreas de contato entre as mesmas. Neste caso, a quantidade de aglomerante requerida é relativamente pequena. A água é o ligante mais conhecido do tipo filme.

Já os aglomerantes do tipo “matriz”, usualmente preenchem os vazios existentes entre as partículas sólidas e reduzem drasticamente sua porosidade. Um exemplo comum de aglomerante do tipo matriz é o cimento.

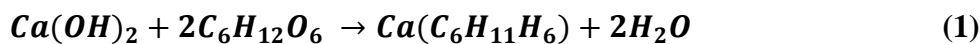
Vários aglomerantes podem ser usados, como por exemplo o cimento Portland, , escória de alto forno, cal hidratada, bentonita, etc, ou misturas dos materiais citados. Em alguns casos especiais, ligantes orgânicos (melaço de cana, dextrina, lignosulfonato, composto carbonáceo feito de lignite e carvão), etc. Qiu G., et. al. 2003, Cevik E., 2013.

3.5.1. Aglomerante melaço de cana de açúcar

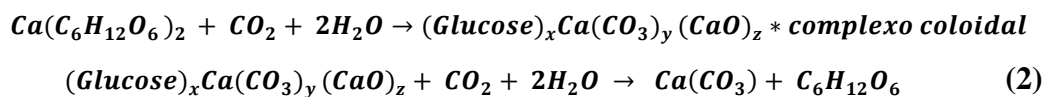
O melaço é um tipo de aglomerante orgânico, que é um subproduto do processo de refino do açúcar que consiste em uma solução espessa remanescente após a cristalização do açúcar, proveniente do caldo da cana de açúcar ou da beterraba segundo, Olbrich. H. 2006. Os componentes principais do melaço de cana de açúcar e de beterraba podem ser observados na Tabela 7.

Para emprego como aglomerante, o melaço é usualmente utilizado em conjunto com a cal. A cal reage com a sacarose e forma um complexo cal sacarose, que posteriormente reagem com o gás carbônico da atmosfera e forma carbonato de cálcio, recristalizando a sacarose. Os açúcares agem essencialmente como catalizadores da reação e formam uma rede de ligação de carbonato de cálcio, Halt e Kawatra, 2014

O melaço também pode ser utilizado como aglomerante em conjunto com o hidróxido de cálcio segundo, Sah R. & Dutta S.K, 2010; Halt & Kawatra, 2014, conforme são apresentadas as reações a seguir:



O hidróxido de cálcio reage com a glicose formando um complexo de cal e açúcar.



O complexo formado reage com o gás carbônico, formando carbonato de cálcio e regenerando a glicose. Este processo se repete diversas vezes, sendo considerado um processo químico-catalítico.

O mecanismo de endurecimento do melaço de cana também pode ser usado em conjunto com o hidróxido de cálcio, dextrosa e poliacrilato de potássio segundo R. Sah, 2010.

Halt & Kawatra, 2014 avaliou a resistência a compressão do aglomerante com o hidróxido de cálcio em pelotas que foram feitas num peletizador de disco utilizando 10% hidróxido de cálcio e 5% de melaço. As pelotas foram curadas a

frio passando gás CO₂ sobre eles durante um período de tempo definido. A maior resistência à compressão utilizando melão foi 299 N/pelota

Tabela 7 Composição do melão de beterraba e cana de açúcar

Contituentes	Melão de Beterraba (%)	Melão de Cana de açúcar (%)
Água	16.5	20.0
Contituentes orgânicos		
Açúcares : Sacarosa	51	32.0
Glucosa	-	14.0
Fructosa	-	16.0
Rafinosa	1.0	-
outros açúcares	1.0	-
Não açúcares: , Sust. Solúveis , materiais nitrogenados, ácidos livres	19.0	10.0
Contituentes inorgânicos (cinzas)		
SiO ₂	0.1	0.5
K ₂ O	3.9	3.5
CaO	0.26	1.5
MgO	0.16	0.1
P ₂ O ₅	0.06	0.2
Na ₂ O	1.3	0.2
Fe ₂ O ₃	0.02	0.2
Al ₂ O ₃	0.07	0.2
Resíduo Carbonatado como CO ₂	3.5	0.2
Resíduo Sulfatado como SO ₃	0.35	1.6
Cloratos	1.6	0.4

Fonte: Oldrich H., 2006

Özbayoğlu G., 2003, investigou a possibilidade de briquetagem, tendo como matéria prima finos de carbonato de zinco produzidos na planta de concentração Dandi (Iran). Durante o teste de briquetagem, foram determinados os parâmetros de quantidade de aglutinante, umidade e força de prensagem. O briquete foi analisado no controle de resistência à compressão. Testou o aglomerante, melão de cana, onde 1,5% em peso foi suficiente para produzir briquettes ótimos, obtendo resistências a compressão sobre 100 kg. Testou a água ótima para a briquetagem de 1 até 8% em peso, chegando à conclusão de que 6% foi a quantidade de água idônea para melhorar a resistência do briquete.

Magdziarz. A et.al, 2015 trabalhou com briquetes a partir dos pós gerados num sistema de limpeza do forno elétrico de arco, visando reduzir os óxidos de zinco presente no briquete, usou misturas de aglomerantes de melão de cana de açúcar e hidróxido de cálcio e água. Testou várias misturas das composições de

melaço de cana - hidróxido de cálcio e água chegando a conclusão de que a mistura ótima que atingiu a máxima resistência mecânica foi de 300N com as composições de 3% em peso de cal hidratada, 5% de em peso de melaço de cana e 4,1% de água.

El-Hussiny N. A. et al, 2015, empregou o aglomerante orgânico na fabricação de pelotas de finos de minério de ferro para serem reduzidas com o gás redutor H_2 , usou-se dosagens de melaco de cana de 1 % 1,5% e 2,% em peso, para logo serem secadas ($100^\circ C - 20\text{min}$) e ao final serem avaliadas as suas resistências. Observou que com o aumento do melaço, a resistência também incrementava, mostrando resultados de 0,04-0,05-0,06 Mpa respectivamente, pelo fato de que as partículas finas tinham maiores pontos de contato e uma diminuição na distância entre eles de modo que as resistência a compressão aumentava. Esse comportamento do aumento de resistência das pelotas foi conforme ia aumentando a dosagem do melaço, segundo Mohamed F. M., 2010.

3.5.2. Aglomerante usando o Cimento Portland

O processo de fabricação do cimento Portland consiste, essencialmente, na mistura de matérias-primas que contenham, em proporções convenientes, seus constituintes finamente pulverizados e homogeneizados, que depois são submetidos à ação do calor em forno rotativo, até uma temperatura de $\pm 1400^\circ C$, que resulta na formação de pequenas partículas esféricas denominadas clínquer.

Os componentes principais são: cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina(Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), magnésia (MgO), álcalis (Na_2O e K_2O) e sulfatos.

- **CaO:** A cal é o componente principal dos cimentos, que figura numa porcentagem de 60 a 67%. (Petrucci, 1983,) e que provem da decomposição do carbonato de cálcio. Deve se ter cuidado que no processo de fabricação de cimento toda a cal se encontre combinada. Se o processo resultar em quantidades significativas de cal livre, ela vai prejudicar a estabilidade de volume das argamassas e concretos.
- **SiO₂ :** a proporção de sílica no cimento varia de 17 a 25%. Petrucci, 1983, registrou que ela se encontra combinada com outros componentes sobretudo

com argilas usadas como matéria prima. É da sua combinação com a cal que resultam os compostos mais importantes do cimento.

- **Al₂O₃** : ela provém da argila, seu teor variando geralmente de 3 a 8%, Petrucci, 1983, . O composto formado pela combinação desse óxido com a cal acelera a pega do aglomerante e reduz a sua resistência aos sulfatos, razão pela qual as quantidades presentes devem ser pequenas. Ele é importante porque vai permitir o desenvolvimento das reações que possibilitam a formação do clínquer.
- **Fe₂O₃** : esse oxido que provem das argilas aparece geralmente no cimento em quantidades relativamente pequenas de 0,5 a 6%,. E no cimento branco pode descer abaixo de 0,2%. Petrucci, 1983.
- **SO₃** : tem sua origem principalmente no sulfato de cálcio adicionado correntemente ao cimento para regular sua pega, retardando-a. Geralmente, o teor máximo é de 3% para o SO₃, Petrucci, 1983, considerando-se perigosa a sua presença acima desse limite, em virtude da formação do sulfoaluminato. O sulfato do cálcio pode ser adicionado na forma de gesso (CaSO₄·2H₂O, sulfato de cálcio dihidratado), (CaSO₄·½H₂O, hemihidratado) ou (CaSO₄ , anidrita). Hewlett, 2006
- **MgO** : a magnésia no cimento provém do carbonato de magnésio presente no calcário, geralmente sob a forma de dolomita (CaMg(CO₃)₂) ou na argila. Seu teor varia de 0,1% a 6,5% Petrucci, 1983. Em teores superiores ao indicado pode atuar como expansivo, prejudicando a estabilidade do volume das argamssas e concretos. O MgO em quantidades que excedam cerca de 2 % das percentagens indicadas, segundo, Taylor, 1996, a reação com a água promoverá uma expansão destrutiva durante o endurecimento do cimento. A cal livre (óxido de cálcio) pode se comportar de forma semelhante
- **Na₂O e K₂O** : os álcalis encontram-se no cimento em teores de 0,5 a 1,3%, podendo atuar como aceleradores da pega, Petrucci, 1983. Mas em porcentagens altas estes álcalis prontamente reagem com água e formam

soluções de NaOH e KOH., como o aluminato de cimento e hidrato de ferrita para absorver o íon sulfato. Estas soluções altamente alcalinas são capazes de reagir com a sílica, para dar um gel que é capaz de absorver água e inchar, gerando assim uma pressão que pode quebrar e fissurar a argamassa. (ASR, álcali sílica reaction) Hewlett, 2006

- **TiO₂ - Mn₃O₄ – P₂O₅** : eles são encontrados em quantidades mínimas no cimento

O clínquer normalmente apresenta uma composição entorno de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ e 3% de outros componentes e que normalmente contem 4 fases, chamadas de alita, belita, celita e ferrita segundo. Taylor, 1996. A Tabela 8 apresenta os componentes do clínquer e sua abreviação (símbolo).

Tabela 8 Componentes do clínquer e sua abreviação (símbolo)

Componente	Abreviatura
CaO	C
TiO ₂	T
CO ₂	C̄
SiO ₂	S
Fe ₂ O ₃	F
SO ₃	S̄
Al ₂ O ₃	A
FeO	f
P ₂ O ₅	P
MgO	M
Na ₂ O	N
H ₂ O	H
K ₂ O	K

Fonte: Taylor H, 1996 ; Hewlett P. C, 2006;

Após a fabricação do cimento, os seus constituintes fundamentais apresentam-se combinados nas seguintes fases:

- Alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ou silicato tricálcico (C_3S), é o mais importante constituinte do cimento Portland, sua composição vai de 50 a 70%. Taylor, 1996, Kurdowski, 2014. Este reage rapidamente com a água.
No microscópio o clínquer ocorre em cristais bem definidos, relativamente grandes, com contornos hexagonais. Os cristais em algumas amostras revelam formas muito perfeitas com arestas bastante vivas e em outras apresentam corrosão acentuada, aparecendo os ângulos arredondados.
- Belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ou silicato dicálcico (C_2S), este composto está de 15 a 30% no cimento, Taylor, 1996. Este reage lentamente com a água, ocorre em cristais relativamente grandes exibindo forma arredondada ou apresentando bordos dentados sem nenhuma evidencia de forma regular. Entre os cristais dos silicatos de cálcio encontram-se o material intersticial claro e o material intersticial escuro, constituídos essencialmente das fases que se achavam no estado líquido à temperatura de clinquerização. Sabe-se que o silicato dicálcico tem quatro formas polifórmicas sendo, α , α' , β e γ . Onde o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}\alpha$, ($\alpha\text{-C}_2\text{S}$), que existe em temperaturas elevadas, transforma-se na forma β a, aproximadamente, 145°C ; o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}\beta$, ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), sofre outra transformação para $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}\gamma$, ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$), em torno de 670°C , mas devido à velocidade de resfriamento dos cimentos comerciais, o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}\beta$ continua existindo no clínquer Neville, 1997.
- Celita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) ou aluminato tricálcico (C_3A), este composto tem de 5 a 10%, Taylor, 1996. Reage rapidamente com água, e pode causar pega rápida indesejável. Um agente de controle de pega rápida é, geralmente o gesso.
- Ferrita, ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) ou ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), este composto tem de 5 a 15%, Taylor, 1996. A taxa à qual ele reage com a água parece ser um tanto variável, talvez devido a diferenças na composição. Em geral, é inicialmente alta, e baixa ou muito baixa em idades posteriores Taylor, 1996.

No caso dos cimentos brasileiros segundo o Petrucci, 1983, os teores médios dos compostos são:

C_3S – 42 a 60%

C_2S – 14 a 35%

C_3A – 6 a 13%

C_4AF – 5 a 10%

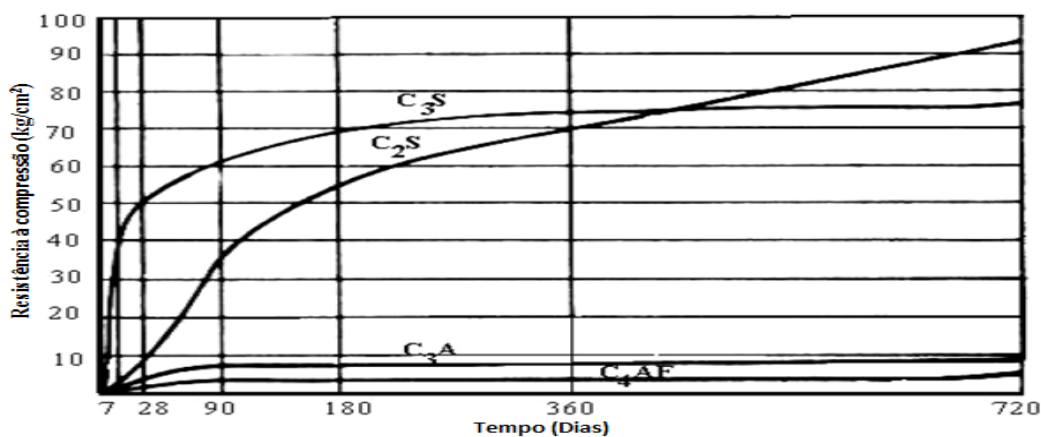
As características destes compostos são apresentadas na Tabela 9

Tabela 9 características das fases do cimento

Componente	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Resistência	boa	boa	fraca	fraca
Intensidade de reação	media	lenta	rápida	rápida
Calor desenvolvido	medio	pequeno	grande	pequeno

Fonte: Petrucci E.G.R, 1983

Sabe-se que as fases Alita (C_3S) e Belita (C_2S) são as principais responsáveis por conferir resistência mecânica ao cimento durante o processo de hidratação. A alita proporciona o desenvolvimento de resistência nos primeiros instantes, ao passo que a belita é responsável pela resistência em longo prazo. Variando-se o teor de alita em relação ao teor de belita, pode-se modificar o tempo de pega e a resistência inicial do cimento, conforme a Figura 16. Os aluminatos são os responsáveis pelas primeiras reações porem atingem valores muito baixos de resistência aos esforços mecânicos



Fonte : Petrucci E.G.R, 1983

Figura 16 Comportamento mecânico das fases do cimento

O cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) embora contemplado pela ABNT com norma separada do cimento Portland comum, é na verdade um tipo particular deste, que tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade. Associação Brasileira de Cimento Portland, (ABCP, 2002).

3.5.3. Hidratação do Cimento

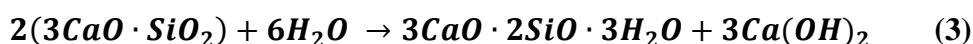
O termo hidratação indica a reação química de uma dada espécie química com a água, convertendo-se em hidrato, pela introdução de água em sua molécula. São as mudanças que ocorrem quando o cimento anidro ou suas fases constituintes são misturadas com água. Taylor H., 1996.

A hidratação do cimento é caracterizada pela sequência das reações químicas das fases do cimento com a água, levando a reação de pega e posteriormente a evolução da resistência (endurecimento). Petrucci E.G.R, 1983

3.5.3.1. Silicato tricálcico (C₃S)

É conhecido como tobermorita e a hidratação começa dentro de poucas horas, desprendendo calor sendo considerado o principal responsável pela resistência mecânica nos primeiros momentos da hidratação como mostrado na Figura 17

A medida que a reação vai acontecendo, o C₃S vai passando para a solução aparecendo cristais de Ca(OH)₂, enquanto uma massa gelatinosa de silicato de cálcio hidratado (C-H-S) se forma em torno dos grãos originais



A hidratação desta fase segundo os autores, segue as seguintes etapas:

- **Período de pré - indução:** Imediatamente após o contato com a água, uma intensa hidratação do C3S entra em curso, mas de curta duração,. A taxa de hidratação ($d\alpha/dt$), onde α é o grau de hidratação e t o tempo desta reação atinge, aproximadamente em 5 dias, valores altos mas diminui rapidamente, logo após, a valores baixos.

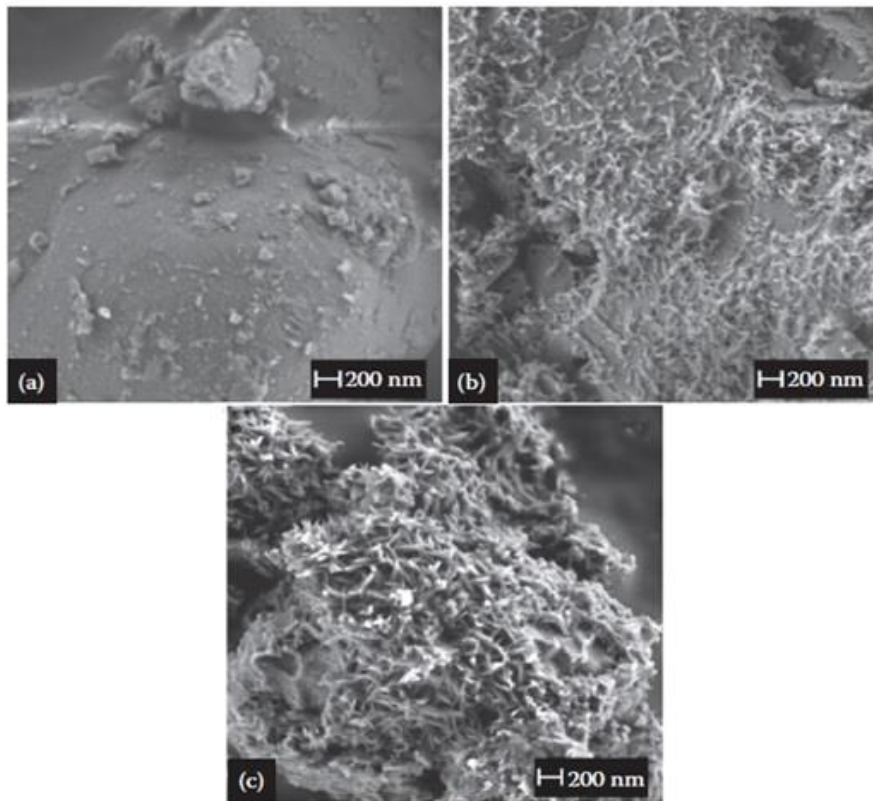
Uma intensa liberação de calor pode ser observada nesta fase de hidratação, mas a duração deste período é normalmente não mais do que alguns minutos.

- **Período de Indução.** Neste período a velocidade da reação de hidratação diminui de forma significativa; a liberação de calor da hidratação também é significativamente reduzida, este período durando geralmente algumas horas.
- **Período de Aceleração (pós- indução)** Após várias horas, a taxa de hidratação acelera de repente e atinge um máximo em cerca de 5 – 10 horas. A cinética do processo segue a equação de Avrami :

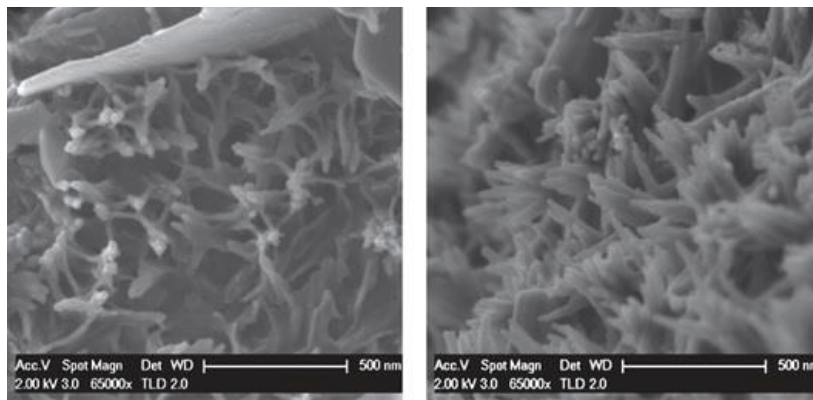
$$-\ln(1-\alpha)^{1/3} = kt$$

Onde: α é o grau de hidratação, t é o tempo e k é a constante de velocidade da reação. Quando a concentração de Ca(OH)_2 na fase líquida atinge o valor máximo, neste momento a hidratação começa a declinar; o hidróxido de cálcio começa então a precipitar.

- **Período de desaceleração.** Depois de atingir o máximo da velocidade de hidratação, começa a fase de desaceleração gradualmente.



I)



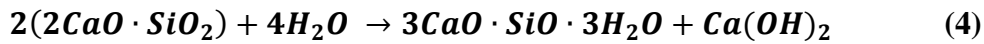
II)

Fonte: Scrivener K., 2016

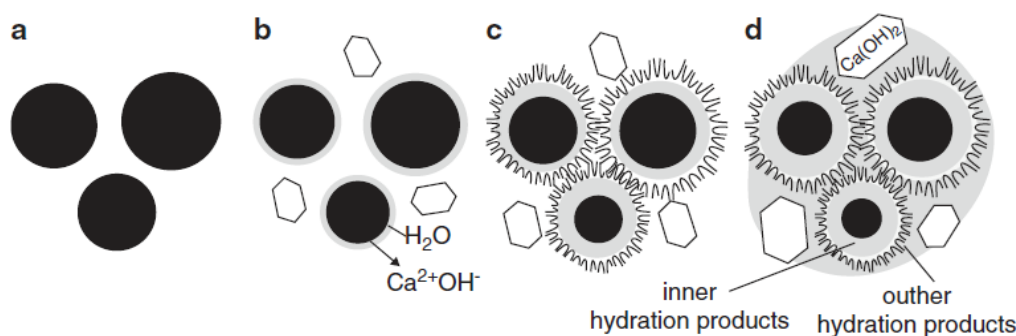
Figura 17 I) Hidratação do C_3S a) 1h 30 min b) 3h c) 6h, II) Morfologia do C-S-H na fase Alita (C_3S)

3.5.3.2. Silicato Dicálcico (C_2S)

A hidratação do C_2S ocorre similarmente no período inicial, como no caso do C_3S , só que velocidade de reação é muito menor. Os produtos são similares, no entanto, a quantidade de hidróxido de cálcio é menor, Taylor H., 1996. Pode se observar, na seguinte expressão a hidratação do C_2S .



Sendo que a hidratação do $\beta\text{-C}_2\text{S}$ que é uma das estruturas poliformas, esta se hidrata principalmente e reage lentamente com a água, a velocidade de hidratação é lenta (dias) e os cristais formados são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Forma-se também $\text{Ca}(\text{OH})_2$ porem em menor quantidade que na hidratação do C_3S ., são cristais geralmente grandes, muito semelhante à morfologia C-S-H. Figura 18



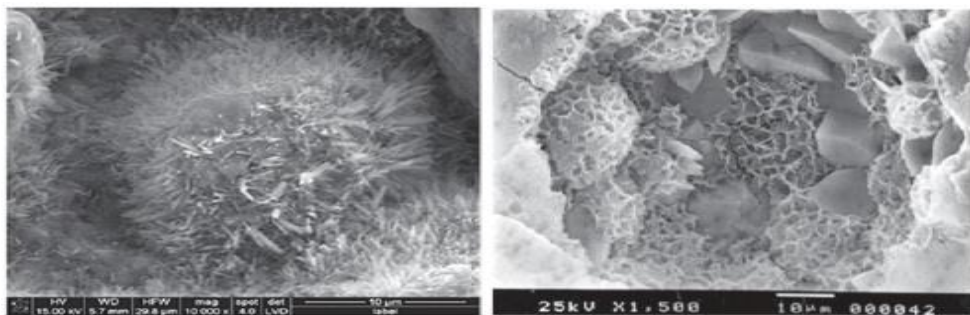
Fonte: Mehta P.K, 2006

Figura 18 Sequencia de formação do C-S-H a) grãos de cimento em água b) camada de gel nos grãos do cimento c) crescimento do gel C-S-H d) formação da pasta

Em relação à morfologia, os silicatos de cálcio em contato com a água dão origem às fases C-S-H; nome genérico que é dado para uma série de fases amorfas ou semicristalinas formadas após a hidratação dos silicatos C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$, devido à relação Ca/Si e ao teor de água quimicamente combinada Black *et al*, 2003.

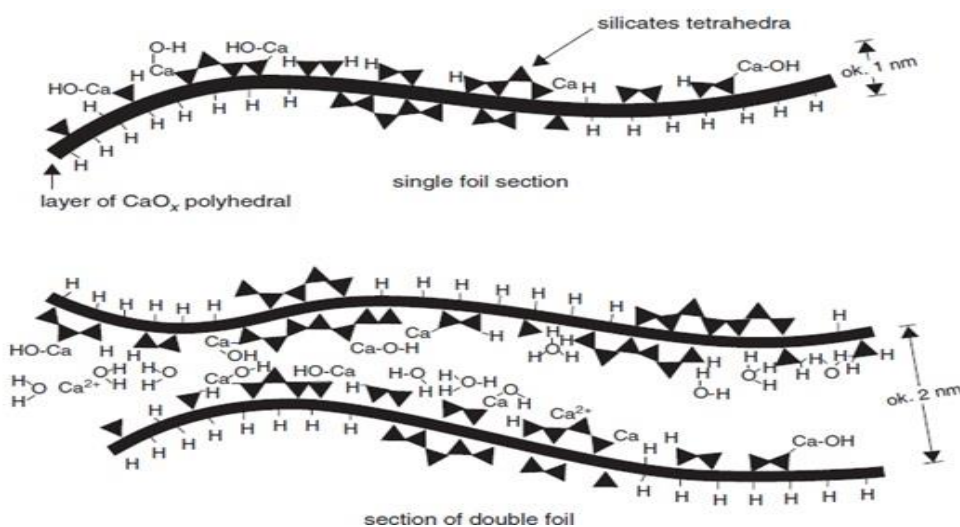
Kurdowski W. 2014. apud Taylor H, 1996. divide essas fases de C-S-H em dois tipos, segundo à variação do C/S, relativamente ao incremento da concentração dos íons calcio na solução: C-S-H (I) quando a relação C/S <1,5 e C-S-H (II) quando a relação C/S >1,5. No caso do C-S-H (I) a morfologia é de folhas desintegradas, e no caso do C-S-H (II) a forma é de fibras de cristais ou folhas onduladas. A diferença de tipos e formas do C-S-H vai depender particularmente do tempo de cura e do tipo de cimento.

Kurdowski W. 2014. apud Diamond 1976 diferenciou dois morfologias da fase C-S-H conforme mostrado na Figura 19; o C-S-H (I) apresenta uma estrutura fibrosa de seus cristais (esquerda), C-S-H (II) apresenta-se como uma rede na forma de favo de mel (direita). A morfologia da fase C-S-H e a sua estrutura, Figura 20, também foi observado por Kurdowski W. 2014. apud Stark et al, 2003, onde a forma é de fibras para os cristais, que crescem conforme o tempo de cura vai aumentando



Fonte: Kurdowski W, 2014

Figura 19 Formação do C-S-H na forma de cristais



Fonte: Kurdowski W, 2014 apud Hederson ,1986

Figura 20 Estrutura do gel C-S-H

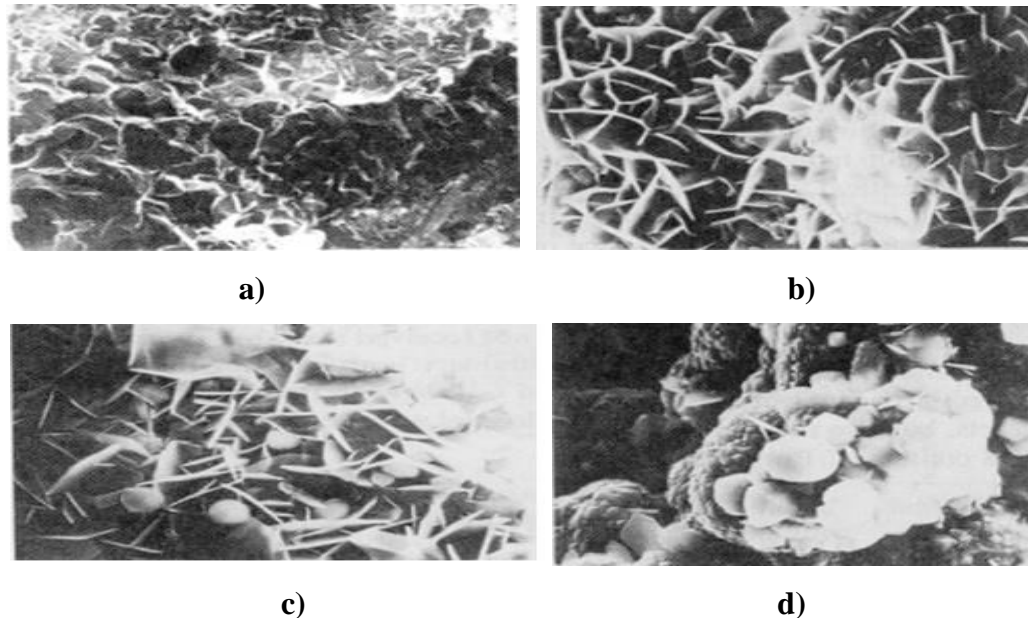
3.5.3.3. Aluminato Tricálcico (C_3A)

Reage rapidamente com água e cristaliza em poucos minutos. Não se produz hidróxido, mas sim aluminato hidratado, que tem o nome de ettringita. Uma característica deste aluminato é que o calor de hidratação é tanto que quase seca a

massa. O aluminato de cálcio hidratado pode produzir dois tipos de fases com a adição de gesso (CaSO_4). O C_3A reage sempre à temperatura ambiente com os íons do sulfato, e a ettringita é formada. $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, este é o chamado tri sulfeto, denotado como AFt. Quando a concentração de sulfeto na solução é baixa, por exemplo, quando se esgota o gesso ou quando é consumido pela reação, os íons de aluminato $\text{Al}[\text{OH}]^-$ reagem com a ettringita formando a fase monosulfeto, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que é conhecida como o AFm. Pode acontecer que o $[\text{SO}_4]^{2-}$ pode ser substituído na estrutura destas fases por outros íons, tais como OH^- ou Cl^- .

▪ **Hidratação em ausência de gesso**

Quando o aluminato tricálcico, C_3A , entra em contato com água, a reação é rápida e os produtos do gel são formados rapidamente Figura 21 e se cristaliza como uma mistura de duas fases, C_2AH_8 e C_4AH_{13} , respectivamente. Hewlett, 2006, Kurdowski W., 2014. Esses produtos formados recobrem os grãos de C_3A , mas ainda a hidratação segue ocorrendo através da difusão dos íons desta capa.



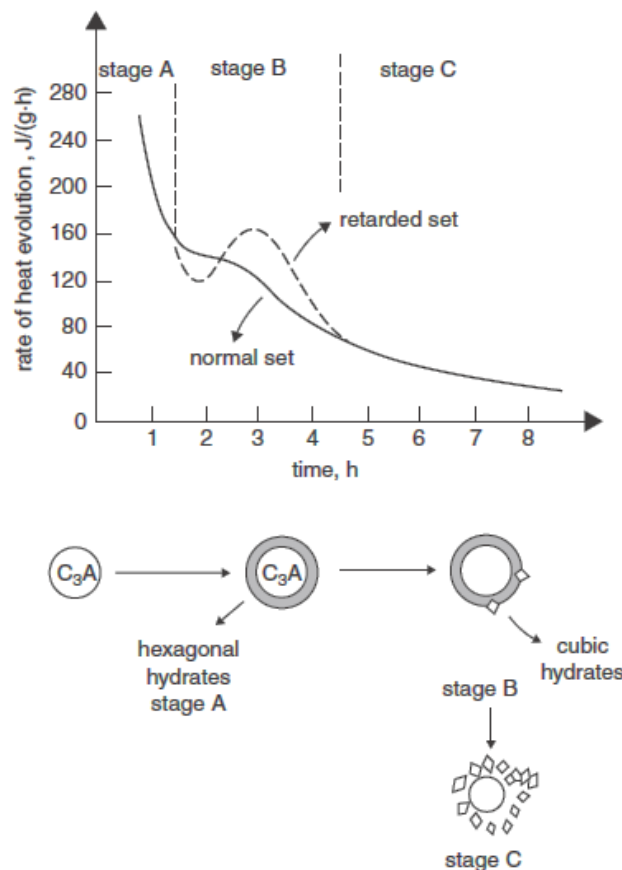
Fonte: Mehta P. K, 2006

Figura 21 Produtos de hidratação do C_3A em ausência de gesso a) gel em lamínulas irregulares b) escamas hexagonais c) C_4AH_{13} hexagonal e C_3AH_6 cubico d) C_3AH_6 cúbico

Estes hidratos se apresentam na forma de cristais hexagonais, não são estáveis e se convertem facilmente em outro hidrato que é o C_3AH_6 que se apresenta na forma de hidratos cúbicos que são mais estáveis.



A hidratação do C_3A em ausência de gesso é apresentada na Figura 22, que mostra a curva de evolução de calor e a sequência de hidratação, onde se pode observar uma reatividade inicial alta, com grande despreendimento de calor, em torno de 52 cal/g/h, seguida de um período de baixa reatividade; essa mudança de reatividade, de alta para baixa, pode ser ocasionada porque os produtos formados inicialmente, durante a primeira hora de hidratação (hidratos hexagonais), formam uma barreira protetora que envolve a superfície dos grãos do C_3A . É a etapa (a).



Fonte: Kurdowski W., 2014 apud Skalny, 1983

Figura 22 Hidratação do Aluminato Tricálcico (C_3A) em ausência de gesso
a) Curva calorimétrica b) sequência de hidratação

A seguir esses hidratos hexagonais se convertem em hidratos cúbicos, essa conversão rompe a barreira protetora que envolve o grão e a hidratação prossegue de novo rapidamente, vindo acompanhado de desprendimento de calor.

Os compostos orgânicos, como o caso dos açúcares na forma de melão, podem estabilizar os hidratos hexagonais, com respeito aos cúbicos, pois vão retardar a hidratação do aluminato tricálcico C_3A . É a Etapa (b)

A mudança dos hidratos hexagonais para cúbicos traz um aumento da porosidade e trincas na microestrutura, que ocasionam na pasta uma perda de resistência. Hewlett P. C, 2006 ; Kurdowski W., 2014

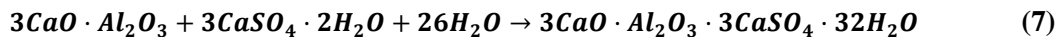
▪ **Hidratação em presença de gesso**

A hidratação do C_3A segue 4 períodos que são:

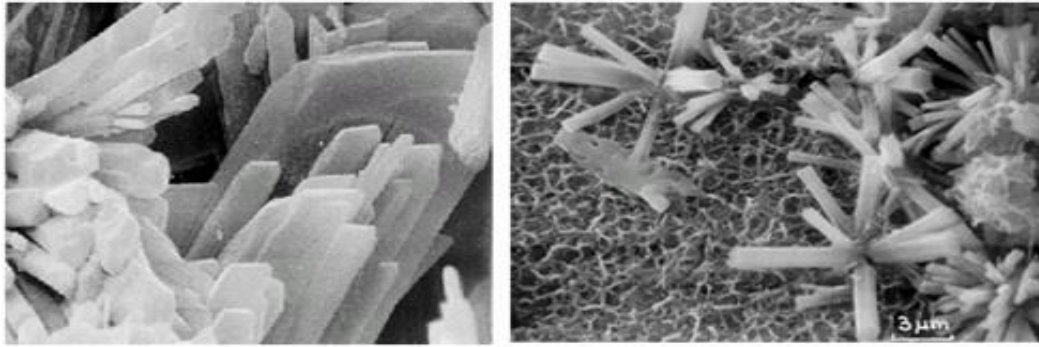
- (i).- Período inicial.
- (ii).- Período de retardo
- (iii).- Período de espessamento do gesso.
- (iv).- Reações a longo prazo.

(i).- Período inicial.

A adição de gesso vai permitir regular o processo de hidratação do C_3A , pois na ausência de íons sulfeto, $(SO_4)^{2-}$, teria como consequência o fenômeno de pega rápido do cimento formando diretamente aluminatos hidratados. Em presença de íons sulfeto, $(SO_4)^{2-}$, as reações de hidratação são mais lentas e se formam cristais nos momentos iniciais de hidratação. Esses cristais, na maioria ettringita, tem a forma de agulhas, Figura 23. Kurdowski W, 2014 apud Scrivener et al, 1984., e se formam com desprendimento de calor, em torno de 42 J/g.h



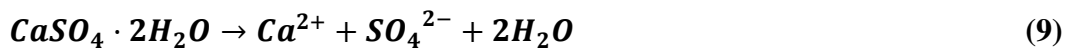
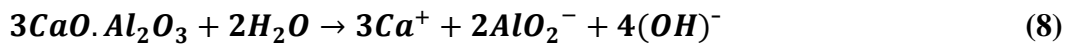
A ettringita é trigonal, cristaliza sob a forma de cristais prismáticos ou aciculares bem desenvolvidos. Hewlett P.C, 2006 apud Mehta 1976



Fonte: Mehta P.K., 2006

Figura 23 Formação da Ettringita na hidratação do C_3A em presença de gesso

Neste período, o C_3A e o gesso se dissolvem rapidamente na água, segundo as reações seguintes:



Estas reações tem um grande desprendimento de calor com a formação de uma solução muito sobressaturada de íons SO_4^{2-} . Esses íons formados se combinam rapidamente para formar com o C_3A a ettringita ou sal de candlot, AFt.



Este composto $C_6\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32}$ em geral se apresenta bem cristalizado e pode ser observado na forma de agulhas muito finas que é uma característica dele. Durante este período estes cristais são muito pequenos e vão se formando no entorno da superfície do grão do C_3A , o que faz uma barreira protetora mais ou menos impermeável, impedindo a difusão dos íons SO_4^{2-} , $(OH)^-$, Ca^{2+} .

(ii).- Período de retardo

Neste período, a velocidade de reação se retarda devido à camada protetora dos cristais da ettringita na superfície que envolve o grão de C_3A . Esses cristais são maiores e não permitem os íons SO_4^{2-} , $(OH)^-$, Ca^{2+} passar até o grão e

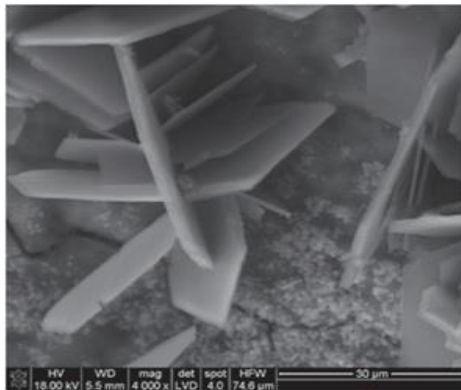
reagirem formando a ettringita. Este período vai depender da quantidade de gesso disponível porque a ettringita é estável somente quando se tem suficiente SO_4^{2-} .

Os cristais formados (ettringita) vão recobrir com uma fina camada os grãos de C_3A . Quando a quantidade de sulfeto de cálcio tenha sido consumida, a ettringita formada inicialmente reage com uma quantidade de C_3A , produzindo o monossulfeto hidratado $C_4A\bar{S}H_{12}$. Hewlett P.C, 2006

(iii).- Período de espessamento do gesso

Sendo a ettringita um produto estável quando se tem suficiente quantidade de SO_4^{2-} , quando diminui a concentração de SO_4^{2-} ela se torna instável e se converte em monossulfeto. Isso ocorre decorridos de 10 a 24 horas e a solução se faz subsaturada com respeito à ettringita.

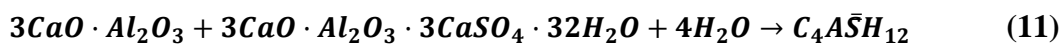
Na formação do monossulfoaluminato, este cristaliza sob a forma de plaquetas hexagonais finas, Figura 24, Hewlett P.C, 2006.



Fonte: Kurdowski W., 2014

Figura 24 Formação do monossulfoaluminato

Quando a ettringita começa a se converter em monossulfeto Figura 24 a velocidade de hidratação do C_3A cresce rapidamente porque se produz a rotura da barreira protetora da ettringita e esta reage com o grão de C_3A novamente. Esta reação tem uma grande liberação de calor, em torno de 82 J/g.h.



3.5.3.4. Ferrita Aluminato Tetracálcico (C_4AF)

Na hidratação das fases C_3A e C_4AF os produtos formados são similares. A fase ferrita é mais estável que os outros compostos que são: C_2F ou $Ca_2Fe_2O_5$ e o C_2A ou $Ca_2Al_2O_5$.

As ferritas de cálcio reagem mais lentamente do que os aluminatos de cálcio, no entanto, os mesmos produtos hidratados são formados: $C_4(A, F)H_{19}$, $C_4(A, F)H_{13}$, C_3FH_6 . Kurdowski W., 2014. Os hidratos hexagonais são relativamente estáveis a baixas temperaturas, ou seja, em torno de 20 °C transformam-se em cúbicos, C_3FH_6 , mas os hidratos cúbicos podem ser formados diretamente a temperatura superior a 80 ° C. Kurdowski W., 2014, apud Ramachandran, et al. 1980.

Na hidratação das fases C_3A e C_4AF os produtos formados são similares e os primeiros produtos cristalinos formados, na ausência e presença de $CaSO_4$, são as fases AFm e AFt, respectivamente. A fase AFt começa reagir com o C_3A para produzir a fase AFm quando o gesso é esgotado, como acontece no caso do C_3A , Taylor, 1994. Ele também demonstrou que o CH (hidróxido de cálcio) retarda a hidratação, mas o gesso retarda mais fortemente. A ação dos dois juntos potencializa ainda mais o retardamento da hidratação. Hewlett, 2006, Taylor H, 1994.

3.5.4. Microestrutura do Cimento Portland

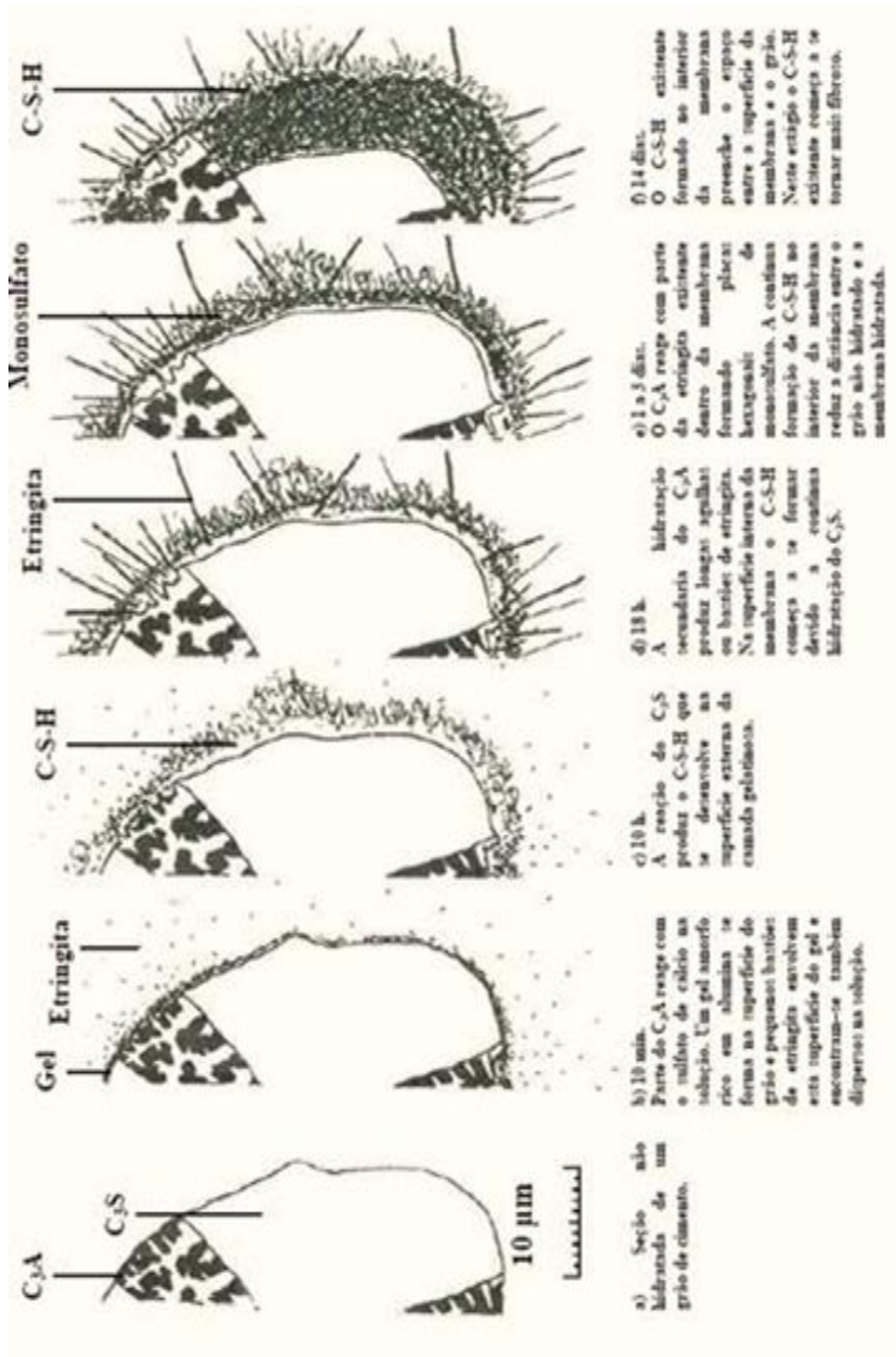
O desenvolvimento da microestrutura da pasta do cimento, no momento da hidratação, segue o período inicial, intermediário e final, segundo a Figura 25. Pode se observar a sequência das mudanças ocorridas num grão de cimento, no processo de hidratação, conforme Scrivener, 1984; Taylor H. 1994.

No período inicial, que ocorre durante as três primeiras horas de hidratação, da mistura do cimento com água, uma camada gelatinosa (gel) ou membrana se forma sobre a superfície dos grãos anidros Figura 25a. Esta camada gelatinosa é provavelmente amorfa, coloidal e rica em óxido de alumínio (alumina) e óxido de silício (sílica), podendo conter também porções significativas de cálcio e sulfato. Em torno de 10 min pequenos bastões de ettringita em forma de agulha também são observados, e estes ocorrem tanto na superfície do grão como distante dele Figura. 25b. Scrivener, 1984.

Possuem aproximadamente 250 nm de comprimento com 100 nm de espessura. Eles são provavelmente mais abundantes próximos à superfície dos aluminatos, mas aparecem na solução como também na superfície externa da camada de gel Taylor, H. 1994. No período intermediário, que ocorre após 3 h até 24 h de hidratação, cerca de 30% do cimento encontra-se hidratado. Este período também é caracterizado pela rápida formação de C-S-H e Ca(OH)_2 , onde o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 forma grandes cristais dentro dos espaços anteriormente preenchidos pela água e o C-S-H forma uma fina camada sobre a superfície do grão que envolve os pequenos bastões, Figura. 25c. Forma-se uma grande quantidade de C-S-H até as 3 h de hidratação e estes vão envolvendo a superfície do grão depois de transcorrido 4 h. Esta camada de gel vai crescendo em direção à região externa do grão que tem uma espessura de 0,5 a 1,0 μm , depois de transcorrido 12 h. Durante o final do período intermediário de hidratação acontece um novo crescimento dos cristais de ettringita. Estes são mais aciculares do que os cristais formados anteriormente; seus comprimentos estão entre 1 a 2 μm , mas as vezes podem apresentar comprimentos próximos de 10 μm (Fig. 25d) Scrivener, 1984. Após as 24 h tem-se o período final de hidratação com a diminuição da permeabilidade da membrana, o C-S-H começa se depositar no seu interior como consequência da hidratação do C_3S . O produto proveniente da hidratação se expande da parte interna para fora da membrana e é absorvido pelo contato das membranas adjacentes com os grãos maiores. Com estes grãos maiores, o espaço entre a membrana e o núcleo é preenchido em torno de 7 dias; neste estágio, as membranas possuem espessura de 8 μm e consistem principalmente de material que foi depositado na sua superfície interior (C-S-H), Figura. 25e e Figura. 25f.

Concentrações de SO_4 se encontram dentro da membrana como consequência da hidratação dos aluminatos; a ettringita se forma inicialmente nesta região e vai sendo substituída pelo monossulfeto como resultado da contínua reação de hidratação dos aluminatos em presença e ausência do SO_4 respectivamente. Uma amostra pode mostrar a existência tanto de monossulfeto dentro da membrana como de ettringita fora dela. Neste estágio, quantidades significantes de ettringita podem persistir; provavelmente este fato se deve pela existência de material que precipitou na região externa da membrana, Taylor H, 1996. Assim, após o preenchimento dos espaços entre a membrana e o núcleo do

grão, o processo de hidratação se torna lento, em contraste com os primeiros momentos de hidratação.



Fonte: Taylor H., 1996

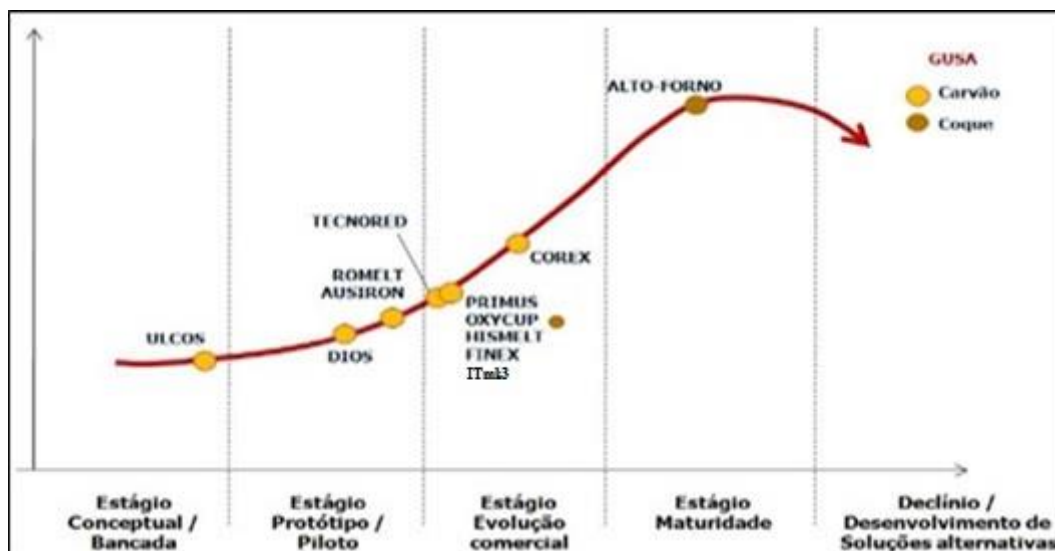
Figura 25 Formação da microestrutura na hidratação do cimento

3.6. Autorredução

A autorredução tem demonstrado ser um processo que apresenta vantagens devido à flexibilidade da utilização de diferentes matérias-primas de baixo valor (finos, poeiras, lamas, etc.) e de baixo custo de investimento, com finos de materiais carbonosos (carvão mineral, carvão vegetal, etc), aglomerados na forma de pelotas ou briquetes, resultando ser um forte competidor na produção de metal líquido ou ferro-esponja, Takano C., 2003.

Esse processo baseia-se em pseudo reações sólido-sólido, entre o óxido de ferro e substancias com teores razoáveis de carbono fixo, que se encontram intimamente misturados D'Abreu et. al. 2008. Na verdade as reações solido-solido se passam via intermediários gasosos, estes gerados no interior dos aglomerados autorredutores. Estes aglomerados autorredutores são curados a frio, usualmente produzidos a partir de uma mistura de finos de minério de ferro ou resíduos ferrosos com um agente carbonoso, que pode ser “in natura” (carvão mineral, carvão vegetal, etc.) ou subprodutos de outros processos. Noldin, J, 2007, D'Abreu 2004

No entanto novas tecnologias de autorredução vêm sendo desenvolvidas para reduzir minérios de ferro de forma limpa e de menor custo. Figura 26 ilustra o estágio de evolução destas novas tecnologias em comparação ao alto forno.



Fonte: Noldin J, et. al. 2009.

Figura 26 Estágio de evolução das tecnologias alternativas a fusão redutora em alto forno

3.6.1. Tecnologias de autorredução.

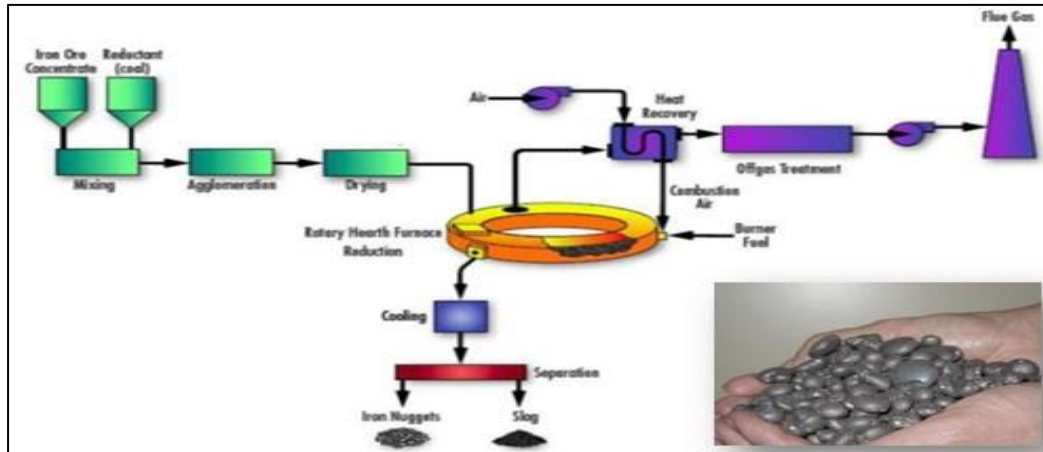
Fazem parte deste grupo de tecnologias os que utilizam aglomerados autorredutores como carga. É comum se dividir estas tecnologias de acordo com o tipo de forno utilizado: fornos de soleira rotativa, comumente chamados de RHF (Rotary Hearth Furnace), tais como, RedSmelt, ITmk3, Inmetco, FastMet, IDI, Maumee e os fornos de cuba tais como o TecnoRed e o Oxicup. Vamos descrever os processos que mais são conhecidos tais como:

▪ Soleira rotativa - Itmk3

O processo ITmk3, Figura 27, também de propriedade das empresas Midrex e Kobe Steel, é baseado no uso de um RHF similar ao Fastmet. As pelotas, produzidas a partir de uma mistura de finos de minério de ferro, agente redutores e um agente ligante, são secas e classificadas de acordo com o seu tamanho, na faixa de 17 à 19 mm. Todo o material não classificado recircula no processo de aglomeração. As pelotas são então carregadas em um forno tipo RHF que apresenta três regiões de aquecimento (alimentação, redução e fusão) e uma zona de resfriamento, e aquecidas até temperaturas da ordem de 1350°C, onde a secagem das pelotas, desvolatilização do carvão e redução dos óxidos de ferro acontece analogamente aos processos Fastmet e Redsmelt. Na segunda zona, ou zona de redução, acontece a redução dos óxidos, e o aquecimento da ganga e das cinzas, que leva ao amolecimento e subsequente coalescimento da escória. A partir daí uma casca oca de ferro metálico é formada, tendo em sua parte interior um nódulo de escória. Na zona de maior temperatura, ou zona de fusão, ocorre a formação das primeiras gotas de ferro líquido, e o colapso da casca metálica, seguida do processo de coalescimento das gotas de ferro metálico, formando uma espécie de moeda de ferro completamente separada da escória, chamada de nugget. O processo opera à altas temperaturas e pressão atmosférica. As principais características do processo são:

- ✓ Matéria prima: finos de minério de ferro
- ✓ Redutor: finos de carvão mineral
- ✓ Menor tempo de redução (10 min)
- ✓ Diâmetro do aglomerado 17 -19 mm

- ✓ Separação completa do metal da escoria
- ✓ Produto final: Nuggets
- ✓ T 1350°C



Fonte: Kikuchi S., 2010

Figura 27 Processo Itmk3

▪ Forno de Cuba - Tecnoled

O processo tecnoled, Figura 28, utiliza aglomerados autorredutores, curados a frio (pelotas e briquetes), produzidos a partir de uma mistura de finos de minério de ferro ou resíduos ferrosos, e um agente carbonoso (reductor) como finos de carvão mineral, vegetal, coque de petróleo, ou ainda resíduos siderúrgicos ricos em carbono, D'Abreu et. al, 2005.

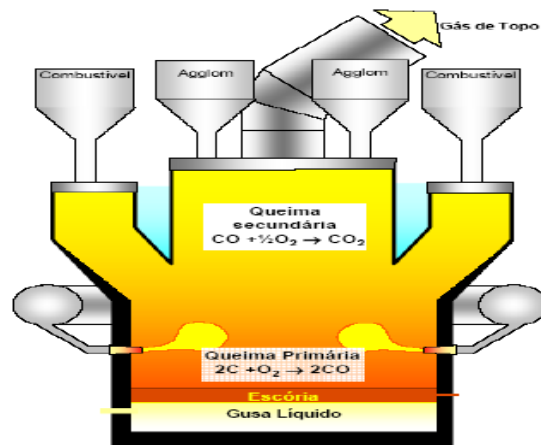
Estes materiais são misturados com agentes fluxantes e ligantes, e então aglomerados em disco de pelletização tradicional para a produção de pelotas, ou em briquetadoras para a produção de briquetes. Os aglomerados na forma de pelotas ou briquetes são curados em secadores/curadores especiais, conferindo-lhes as propriedades mecânicas necessárias para as solicitações de manuseio externo e de processo. Os aglomerados são então carregados em um forno de geometria especial, o forno Tecnoled, caracterizado por duas inovações: a alimentação lateral de combustível e a queima secundária. A alimentação lateral dos combustíveis previne a ocorrência da reação de gaseificação do carbono (reação de Boudouard) na cuba superior do forno, resultando em economia de combustível. A queima secundária, através da energia gerada pela combustão do monóxido de carbono (CO) vindo das regiões inferiores do forno, é responsável

pela redução das pelotas, com altas taxas de reação, na região conhecida como ‘cuba superior’ do forno. Após reduzidos, os aglomerados são fundidos na ‘zona de fusão’, em atmosfera redutora, onde ocorre a escorificação da ganga e das cinzas no estado líquido. As gotas de metal e escória acumulam-se na ‘cuba inferior’ do forno, ou cadinho, onde ocorre o superaquecimento do metal e da escória.

As vantagens do processo tecnored são:

- ✓ Utilização de matérias primas de baixo custo, tais como resíduos siderúrgicos, finos de minério de ferro, ultra finos de decantação produzidos em mineradoras, etc.
- ✓ Utilização de combustíveis de baixo custo, tais como coque verde de petróleo, carvões minerais, biomassas, etc.
- ✓ Alta produtividade;
- ✓ Alta eficiência energética;
- ✓ Baixo custo de investimento;
- ✓ Baixo custo de produção

Fazendo uma comparação com o alto-forno, este apresenta um tempo de residência de 7 a 8 horas, para obter o produto (ferro gusa) enquanto o processo Tecnored apresenta um tempo de apenas 20 a 30 min, mostrando uma alta cinética e de menor escala. Segundo Noldin J. & M. Contrucci, 2005



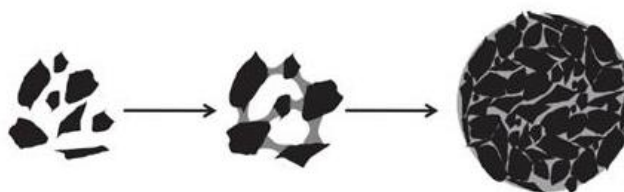
Fonnte: Noldin J. & M. Contrucci, 2005

Figura 28 Forno do Processo tecnored

3.6.1.1. Pelotas autorredutoras

▪ Processos de aglomeração a frio

As pelotas de minério de ferro tradicionais são aglomeradas e aquecidas à temperatura por volta de 1300°C. As pelotas autorredutoras não podem ser queimadas nessa temperatura, portanto, o endurecimento necessário deve ser alcançado através de mecanismos diferentes. Em vez de sinterização a alta temperatura, este endurecimento é obtido utilizando ligantes que reagem com os componentes, a uma temperatura baixa, para conferir resistência suficiente aos aglomerados, Figura 29. O ligante inorgânico cimento Portland é preferido aos orgânicos nas pelotas ou briquetes autorredutores curados a frio. O aglutinante orgânico apresenta bom comportamento para conferir endurecimento a frio, mas os compostos formados durante o aquecimento decompõem-se a temperaturas mais baixas 300°C, do que os produtos com aglutinantes inorgânicos. Takano, 2003.



Fonte: Halt & Kawatra, 2014

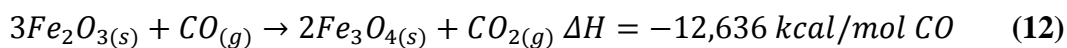
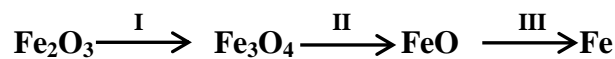
Figura 29 Formação da pelota durante a aglomeração

No entanto, a aglomeração a frio, empregando cimento como aglomerante, adiciona sílica às pelotas que provem das fases do cimento, C_3S (Alita) e C_2S (Belita), usualmente indesejável. O uso de aglomerados nos altos-fornos é restrito a no máximo 5% da carga ferrosa, pois quantidades superiores tornam a operação do alto-forno instável. Esta instabilidade é geralmente atribuída à perda de resistência dos aglomerados em temperaturas elevadas devido à dissociação do cimento hidratado. Temperaturas superiores a 600°C, estes componentes hidratados começam a decompor-se e como resultado a resistência vai caindo. Além disso, nas faixas de temperatura 950°C-1100°C a resistência é crítica, isto é, a diminuição na resistência mecânica cai grandemente devido à inchaço (swelling). Mantovani M. C & Takano C, 2000

Os aglomerantes orgânicos podem ser utilizados na produção de pelotas para utilização em altos-fornos, talvez o benefício mais importante seja a redução do teor de sílica nas pelotas quando comparado com a utilização de argila bentonítica como aglomerante. Os aglomerantes orgânicos entram em combustão durante os processos conduzidos a elevadas temperaturas, gerando gases que se desprendem, evitando a formação de cinzas ou escória na estrutura das pelotas.

3.7. Fundamentos Físicos químicos da auto-redução

A redução dos óxidos de ferro pelo CO, começando pela Hematita (Fe_2O_3), acontece em três estágios, acima de $570^\circ C$. Bogdandy & Engell, 1971:



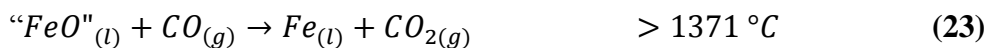
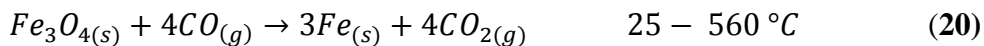
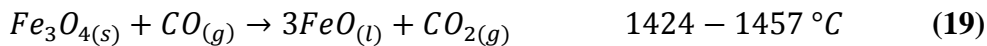
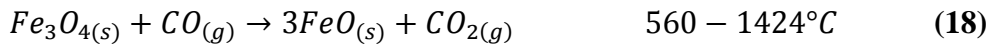
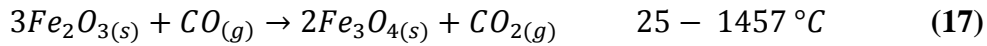
Conforme mostram as variações de entalpia envolvidas, as reações da hematita e da wustita são exotérmicas, enquanto que a reação da magnetita é endotérmica. Como a wustita, "FeO", é metaestável abaixo de $570^\circ C$, a redução em temperaturas menores que esta ocorre em apenas dois estágios, ao invés de três, sem a presença de wustita.



3.7.1. Diagrama de predominância – Diagrama oxirredução

O diagrama de predominância (Chaudron), Figura 30, fornece as fronteiras e campos de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da

temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa. Pode-se então a partir de qualquer temperatura, definir-se a relação CO/CO₂ necessária para que as reações de redução ocorram até cada estado de oxidação possível (Fe₂O₃, Fe₃O₄, "FeO" e Fe).

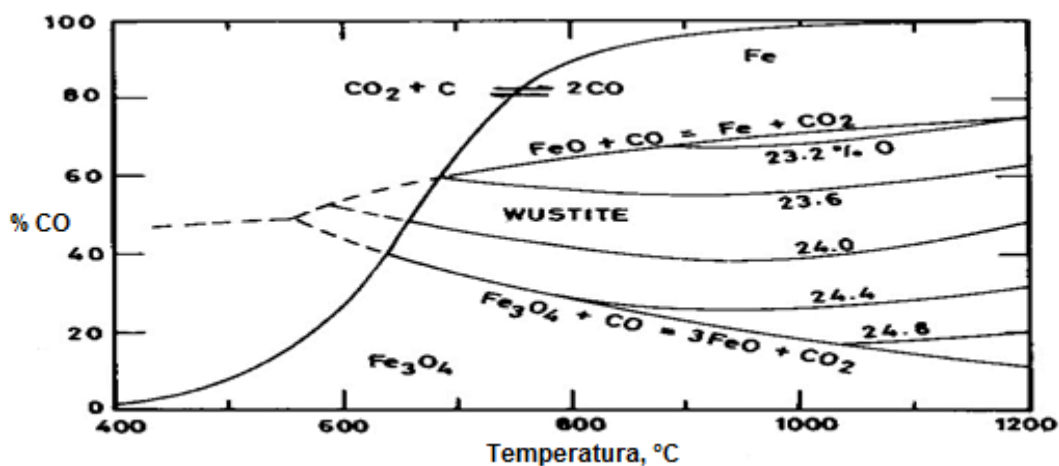


Considerando as equações das reações dos óxidos de ferro com o CO, podem ser traçadas as curvas de equilíbrio. A expressão geral se apresenta a seguir.

$$N_R = [1 + \frac{a_{MO_2}}{a_{MO}} * \exp^{-\Delta G/RT}]^{-1} \quad (24)$$

Onde:

- MO : são os óxidos de ferro nos produtos da reação
- MO₂ : são os óxidos de ferro nos reagentes das reação
- a_{MO₂} : atividade do óxido no reagente
- a_{MO} : atividade do óxido no produto.
- ΔG : energia livre da reação.
- R : constante dos gases ideais.
- T : temperatura.



Fonte: D'Abreu et. al, 2004

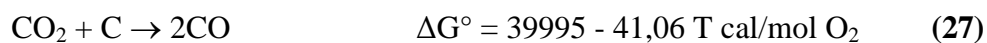
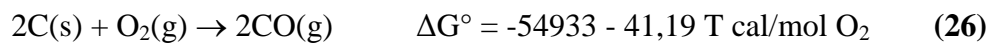
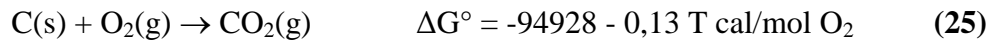
Figura 30 – Diagrama de predominância e do equilíbrio da reação de boudouard.

3.7.2. Reação de Boudouard

A reação de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$) é responsável por definir o equilíbrio entre o Carbono e as suas fases gasosas CO e CO_2 , e que também pode ser projetada sobre o diagrama de Chaudron.

No diagrama de Boudouard, Figura 31, à esquerda da curva, (baixas temperaturas), o dióxido de carbono (CO_2) é a fase gasosa estável. Neste caso, o monóxido de carbono (CO) tende a se decompor em CO_2 e Carbono, ou seja, reação reversa de Boudouard. Para maiores temperaturas, o CO_2 reage com Carbono para produzir CO, pois sendo esta reação endotérmica, é favorecida pelas altas temperaturas.

As equações para a formação do CO são as seguintes:



Da equação (27)

$$k_{27} = \frac{P^2(\text{CO})}{P(\text{CO}_2)} \times a_c \quad (28)$$

Sendo o Carbono puro = 1

$$k_{27} = \frac{P^2(\text{CO})}{P(\text{CO}_2)} \quad (29)$$

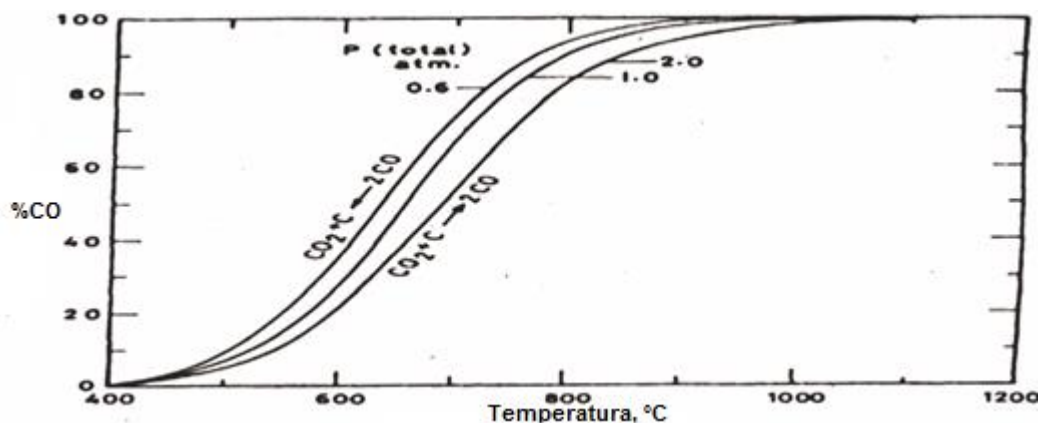
Relembrando que o somatório da pressão total é:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} \quad (30)$$

Então segundo a equação (27), ele apresenta a constante de equilíbrio que é calculada em função da energia livre de Gibbs.

$$\text{Ln}k_{27} = - \Delta G^\circ_{27} / RT \quad (31)$$

Tendo as reações podemos plotear a curva de Boudouard



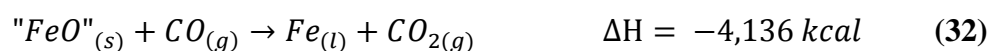
Fonte: Biswas A.K., 1981

Figura 31 Curva de equilíbrio da reação de Boudouard.

Assim, por exemplo, a curva de Boudouard, a 500 °C, o equilíbrio corresponde aproximadamente de CO 5% e CO₂ 95%; a 800 °C tem equilíbrio com de CO 85% e CO₂ 15%. Em termos gerais pode-se dizer, que com temperaturas baixas são estáveis grandes percentagens de CO₂, os que são instáveis a altas temperaturas. Pelo contrário, importantes percentagens de CO são estáveis a temperaturas altas, e instáveis a baixas temperaturas. Também podemos observar que acima de 1000°C a reação de Boudouard é essencialmente completa, quer dizer, a fase gasosa consiste de 100% CO, significa que termodinamicamente, CO₂ não pode existir na presença de Carbono para temperaturas acima de 1000°C.

O efeito da pressão na reação de Boudouard, Figura 31, é importante pois na medida em que a pressão vai decrescendo vai favorecendo o processamento da reação ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$) da esquerda para a direita, isto é a formação do gás redutor CO; por outro lado na medida que a pressão vai aumentando favorece a produção de CO₂, decompondo o CO(g) em CO₂(g). Araújo C, 1997

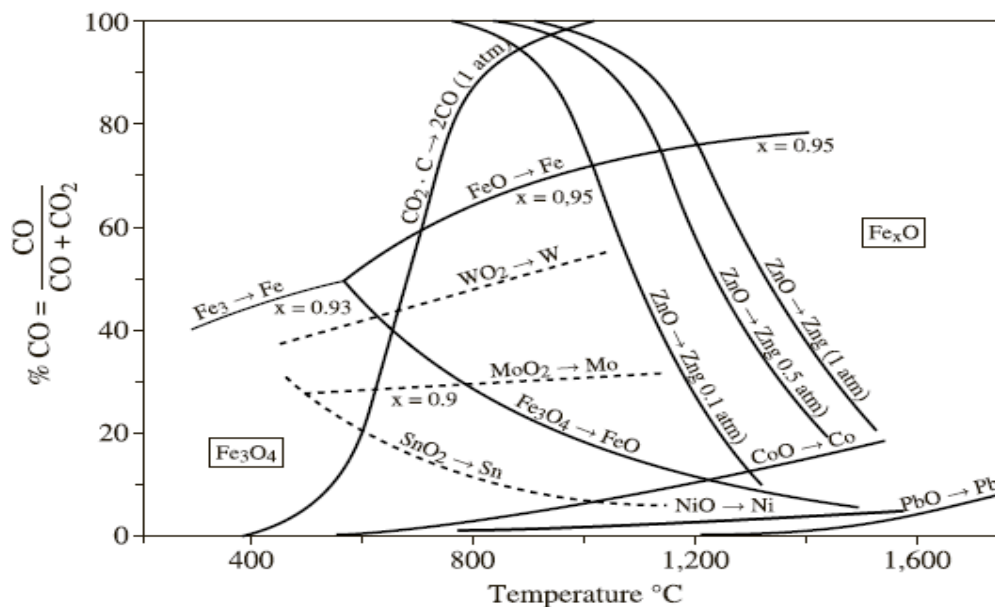
No entanto, a redução dos óxidos ocorre, devido às reações 32 e 33 que ocorrem separadamente, estas duas reações podem ser combinadas, para indicar a reação global fica sendo a reação 34:





A reação 34 é chamada de redução direta pelo carbono, enquanto que a reação 32 é chamada de redução indireta pelo monóxido de carbono (CO).

No digrama de predominância, Chaudron, da Figura 32 nota-se que a curva de equilíbrio da reação de Boudouard cruza a curva do equilíbrio wustita-ferro à aproximadamente 700°C e a curva de equilíbrio magnetita-wustita à cerca de 650°C. Novamente isto significa que, termodinamicamente, wustita não deve ser reduzida diretamente em temperaturas menores do que 700°C e magnetita não deve ser reduzida em temperaturas menores do que 650°C, pelo fato de que o CO tende a se decompor em CO₂ e C, sem reduzir os óxidos desejados.



Fonte: Vignes A., 2011

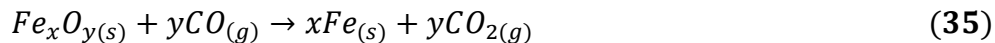
Figura 32 Diagrama de predominância Fe-O-C (Chaudron)

3.8. Cinética das reações de autorredução

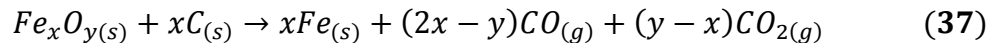
Na autorredução, as reações reais sólido-sólido, entre os grãos de carbono e os óxidos de ferro, ocorrem de maneira muito limitada, devido às condições cinéticas extremamente desfavoráveis a partir de seu início, podendo normalmente ser desprezadas, sem afetar as análises dos mecanismos de reação.

A redução dos óxidos metálicos pelo carbono envolvendo os intermediários gasosos CO e CO₂, foram estudados por pesquisadores como Nascimento R. et. al 1997. Bagatini, et. al. 2014, Takano C. & Mourão M., 2003 e, no Grupo de Siderurgia da PUC-Rio, por Martins K. & D'Abreu J.C, 2002, Noldin. J & D'Abreu J.C, 2002, R.N.Rodrigues Filho & D'abreu J.C, 1995; Netto P. & D'Abreu J.C, 1991. Oliveira L, 1998 & D'Abreu J.C, 1996. M. A. da G Bentes & D'Abreu J.C, 1998; Kowitwarangkul P, 2014 ; M.A. Diez, 2013; Moon J. & Sahajwalla V, 2006; Bagatini C. M et. al, 2014; El-Hussiny N.A. & Shalabi M.E.H, 2011

O mecanismo da autorredução os óxidos de ferro via intermediários gasosos, ocorrem em paralelo e são mostradas a seguir:



A reação global de redução é:

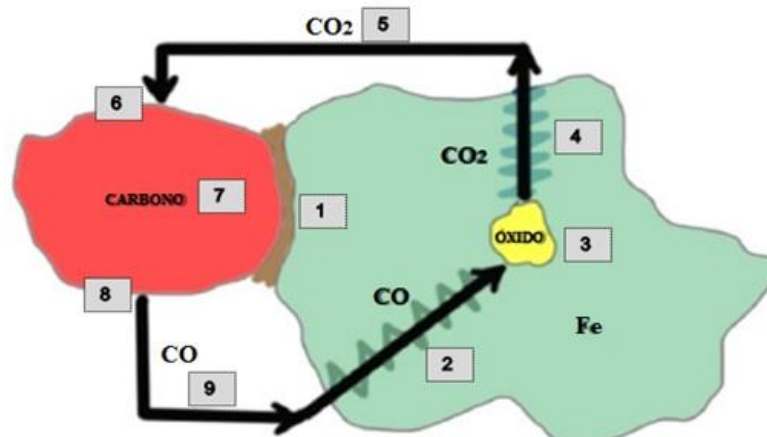


Os principais fatores que influenciam a autorredução, segundo a maioria dos pesquisadores, são:

- a) Temperatura de trabalho;
- b) Composição dos aglomerados:
 - relação carbono/óxido;
 - presença de catalisadores ou inibidores;
- c) Propriedades das matérias primas (reatividade, condutividade térmica, etc.);
- d) Propriedades relativas à mistura (granulometria, porosidade e tortuosidade dos materiais, homogeneidade da mistura, etc.);
- e) Propriedades de leito (permeabilidade, porosidade, etc.);
- f) Propriedades da atmosfera gasosa.

3.8.1. Etapas da Autorredução

As etapas do processo de autorredução são mostradas na Figura 33



Fonte: Dabreu et al, 2004

Figura 33 Mecanismo de autorredução

- (1) Redução sólido-sólido
- (2) Difusão do CO através da camada porosa de Fe
- (3) Reação de redução do óxido Fe_xO_y pelo CO produzindo CO_2
- (4) Difusão de CO_2 através da camada porosa de Fe
- (5) Transporte de CO_2 pelos poros do aglomerado
- (6) Difusão do CO_2 no redutor
- (7) Reação de Boudouard (reação do CO_2 com o Carbono)
- (8) Difusão do CO do redutor
- (9) Transporte de CO pelos poros do aglomerado

4. Desenvolvimento Experimental

No presente trabalho o desenvolvimento experimental foi baseado na realização de testes de compressão de aglomerados previamente fabricados e empregando dois aglomerantes, cimento, melaço de cana e mistura de cimento-melaço de cana, para diferentes tempos de cura, tentando avaliar inicialmente a resistência da mistura dos pós da aciaria a oxigênio, gerados nos sistema de limpeza (pó fino e pó grosso) e, posteriormente, quando misturados ao pó de coletor de alto forno (pastilhas autorredutoras).

Os testes de redução foram realizados em forno tubular trabalhando nas temperaturas de 1100°C e 1150°C, empregando as pastilhas auto-redutoras confeccionadas com os pós da aciaria misturados com o de alto forno (pó de coletor), neste caso só empregamos o aglomerante cimento ARI.

Testes de TGA dos pós de aciaria (fino e grosso) também foram realizados, afim de conhecer seus comportamentos em alta temperatura, bem como ensaios de reatividade do coque metalúrgico, fonte principal de carbono do pó de coletor de alto forno

4.1. Equipamentos e Materiais

4.1.1. Ensaio de compressão

- **Equipamentos**
 - ✓ Matriz de aço (para produzir as pastilhas/briquetes)
 - ✓ Prensa hidráulica (Força Max. 24000 kg-f)
 - ✓ Equipamento de compressão DEC II (Velocidade: 330 mm/mim, Carga Max 1250 kg-f)
 - ✓ Balança analítica com precisão de 0,001

4.1.2. Ensaio de redução

- **Equipamentos**

- ✓ Forno tubular marca combustol (Temp. máx. 1200°C)
- ✓ Cilindro de Nitrogênio, N₂
- ✓ Cilindro de Dióxido de carbono, CO₂
- ✓ Controlador de Temp. acoplado ao forno elétrico
- ✓ Cadinhos de porcelana
- ✓ Linha de gases com controladores de vazão

- **Análise de metalização (Ferro metálico): Equipamentos e materiais**

- ✓ Ácido nítrico P.A.
- ✓ Ácido fosfórico P.A.
- ✓ Ácido sulfúrico (94 – 98%) P.A.
- ✓ Cloreto de cálcio P.A.
- ✓ Dicromato de potássio P.A.
- ✓ Difenilamino Sulfonato de sódio
- ✓ Béquer de 200 – 500 – 1000 ml
- ✓ Erlenmeyer de 500 - 1000 ml
- ✓ Balão Volumétrico de 500 – 1000 ml
- ✓ Proveta de 25 - 50 - 100 ml
- ✓ Bureta
- ✓ Funil de vidro
- ✓ Bastão de vidro
- ✓ Vidro de relógio
- ✓ Dessecador
- ✓ Matraz Kitassato
- ✓ Almofariz com pistil
- ✓ Estufa elétrica

4.1.3. Ensaio de Análise Térmica e Reatividade

- **Equipamentos e materiais**

- ✓ Forno tubular marca combustol (Temp. máx. 1200°C)

- ✓ Cadinhos de Platina porcelana
- ✓ Analisador térmico Shimadzu TGA 51
- ✓ Cilindro de Dióxido de carbono, CO₂
- ✓ Cilindro de Nitrogênio, N₂
- ✓ Balança analítica

4.2. Caracterização das matérias primas

a) Pó de aciaria Fração Fina

O pó fino que provem do sistema de despoeiramento a sêco da aciaria a oxigênio apresentou a seguinte análise.

Tabela 10: Análise química do pó de aciaria fino

Elemento	Fe _{total}	Fe _{met}	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Zn	Al ₂ O ₃	C	S
(%)	58,45	17,55	1,91	11,31	1,91	0,09	0,40	0,07	0,25	0,60	0,07

Tabela 11 Análise granulométrica do pó de aciaria fração fina

	%
Retida em 2 mm	8,62
Retida em 1 mm	3,99
Retida em 0,355mm	8,27
Retida em 0,125 mm	17,1
Retida em 0,045mm	21,75
Fundo	40,28

b) Pó de aciaria fração Grosso

Tabela 12: Análise química do pó de aciaria grosso

Elemento	Fe _{total}	Fe _{met}	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Zn	Al ₂ O ₃	C	S
(%)	58,13	42,55	3,12	18,34	3,16	0,03	0,18	0,06	0,30	0,64	0,05

Tabela 13 Análise granulométrica do pó de aciaria grosso

	%
Retida em 2 mm	2,65
Retida em 1 mm	4,92
Retida em 0,355mm	19,63
Retida em 0,125 mm	36,25
Retida em 0,045mm	20,51
Fundo	16,04

c) Pó de coletor**Tabela 14:** Análise química do pó de coletor de alto forno

Elemento	Fe _{total}	Fe _{met}	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Zn	Al ₂ O ₃	C	S
(%)	41,49	-	9,07	2,90	0,50	0,18	0,26	0,21	2,64	32,84	0,29

Tabela 15 Análise granulométrica do pó de coletor de alto forno

	%
Retida em 2 mm	0,58
Retida em 1 mm	0,90
Retida em 0,355mm	3,88
Retida em 0,125 mm	38,53
Retida em 0,045mm	40,00
Fundo	16,11

a) Aglomerantes

Os agentes aglomerantes utilizados na fabricação dos briquetes para os ensaios de resistência, foram o cimento ARI (Alta Resistência Inicial) e o melaço de cana de açúcar.

Tabela 16: Composição química do cimento ARI

Constituinte	% massa
FeO	2,27
CaO	60,59
SiO ₂	18,56
S	0,96
Al ₂ O ₃	5,06
MgO	2,58
PPC	3,25
Outros	6,73

Tabela 17: Componentes do Melaço de cana de açúcar (melaços brasileiros LTDA)

Componente	Resultado	Unidade
Acidez Total (Ac. Acético)	1,30	g/kg
ART *	59,16	%
Amido	1,729	mg/kg
Brix refratômetro 20°C**	82,92	%
Cálcio	121,156	mg/kg
Cinzas	9,80	% m/v
Frutose	7,66	% m/m
Glucose	5,30	% m/m
Magnésio	4,27	mg/kg
pH	5,70	-
Potássio	25,47	mg/kg
Sacarose	39,41	% m/m
Sódio	118,0	mg/kg
Umidade	18,40	%

* Açúcares Redutores Totais

** Medida alimentaria que mede o cociente total da sacarosa dissolvida no líquido

4.2.1. Hidratação do Pó de aciaria

Tendo em vista a presença de cal livre nos pós de aciaria, verificou-se que a partir do terceiro dia de cura, os briquetes apresentavam um grande número de trincas, conforme ilustrado na Figura 34. Por este motivo foi decidido hidrata-lo

previamente com o objetivo de passivar essa cal livre, durante um período de quatro dias, para em seguida secá-lo, e começar a produzir os briquetes. Os cálculos usados para a estabilização do pó serão apresentados no capítulo de resultados.



Figura 34 Trincamento dos briquetes sem hidratação dos pós de aciaria

Procedimento de Hidratação do pó de aciaria:

- Separarmos 2.000 g de pó grosso e de pó fino de aciaria
- Adicionar 322 g de água para o pó grosso (100% em excesso).
- Adicionar 238 g de água para o pó fino (100% em excesso).
- Misturar o pó grosso com a água e fracionar em 10 amostras iguais, registrando o peso das amostras.
- Misturar o pó fino com a água e fracionar em 10 amostras iguais, registrando o peso das amostras.
- Guardar as amostras em local protegido (seco).
- Deixar hidratar as amostras de 1 a 10 dias.
- Pesar a 1ª amostra de pó grosso após 1 dia, a 2ª após 2 dias e assim sucessivamente até a 10ª amostra.
- Pesar a 1ª amostra de pó fino após 1 dia, a 2ª após 2 dias e assim sucessivamente até a 10ª amostra.
- Após a pesagem colocar na estufa uma amostra de pó grosso e a outra de pó fino e medir a umidade de ambas.
- Verificar o peso final das duas amostras.
- Repetir o ensaio após a hidratação das amostras até o 10º dia.

4.2.2. Planejamento Experimental

O método de análise estatística fatorial é aquele em que as variáveis ou fatores são variados conjuntamente, sendo uma maneira eficiente de analisar os efeitos de interação das mesmas sobre uma ou mais respostas desejadas, Montgomery. D.C., 2004. Na realização dos ensaios foi selecionado o modelo estatístico fatorial 2^k , considerando os valores ou níveis máximo e mínimo para cada fator ou variável analisada.

4.2.2.1. Testes prévios

Foram realizados com o objetivo de definir os níveis de cada variável: resíduos, aglomerantes e água, e assim fazer o desenho fatorial para calcular a variável resposta (resistência à compressão).

- **Resíduos**

Com respeito à eleição dos níveis máximo e mínimo para a variável resíduos (pós de aciaria: fração fina-F e fração grossa-G), foram selecionados a variável máxima, a mistura 70% de pó fino com 30% de grosso, atendendo o fato que a relação real de geração dos pós, no caso da aciaria estudada, era essa; como variável mínima, foi escolhida a relação fração fina 50% e fração grossa 50%.

- **Aglomerantes**

- a) **Cimento ARI**

O cimento Portland ARI foi selecionado em função de suas características, ou seja, sua resistência mecânica inicial aumenta num período de tempo mais curto, quando comparado com outros cimentos, contribuindo assim para atingir mais rapidamente os valores mínimos de resistência mecânica necessária para o manuseio dos briquetes. É importante e é desejável que os briquetes produzidos possam ser manuseados no menor tempo possível após a sua produção.

A eleição dos níveis máximo e mínimo das quantidades do cimento foi de 6% e 2% respectivamente, e a relação de água/cimento foi de 0,5. Esta relação de água / cimento foi escolhida de acordo com o trabalho apresentado pelo grupo de siderurgia, onde se avaliou a resistência do briquete na forma de briquetes

variando esta relação de 0,05 até 0,50 onde a relação de 0,50 obteve a maior resistência a compressão. D'Abreu J.C & Rodrigues Filho R.N., 2004

b) melaço de cana de açúcar

A eleição dos níveis máximo e mínimo das quantidades do melaço foi de 4% e 2%, respectivamente, e a diluição do melaço foi de 0,7. Essa relação de água/melaço foi obtida observando a quantidade de água necessária para diluir o melaço até se obter uma diluição boa. Para tanto, foram realizadas uma serie de testes, iniciando com um grama de melaço e um grama de água (1:1), diminuindo-se posteriormente a quantidade de água de 0,1 grama, até se obter a relação 0,7 considerada como a melhor.

▪ **Água**

Os níveis das quantidades da água para o cimento ARI e o melaço de cana de açúcar foram selecionados considerando o critério de não se ter, no momento de retirar o briquete da matriz, as paredes recobertas de água e aglomerante (Figura 35), fato indicativo de que tinha havido extração de água e aglomerante da mistura durante a prensagem, essas descartadas. Com base nesses testes o nível de água para o melaço foi de 2% no mínimo e 4% no máximo, e para o cimento de 2 e 6%, respectivamente.



Figura 35 Vazamento de água e melaço no conformado da pastilha

4.2.2.2. Esquema estatístico dos experimentos

A Tabela 18 ilustra a programação para os experimentos de resistência a compressão com cada tipo de aglomerante, isto é cimento ARI e melaço de cana de açúcar.

No caso dos experimentos da resistência dos briquetes com os pós de aciaria e a mistura dos aglomerantes, cimento ARI e melaço de cana, e das resistências dos briquetes autorredutores não se fizeram a análise fatorial.

Tabela 18 Condições do planejamento experimental

❖ Variável A: **RESÍDUOS**

PÓS	mínimo	MÁXIMO	Médio
	%		
Pó Fino	50	70	60
Pó Grosso	50	30	40

❖ Variável B: **AGLOMERANTES**

TIPO	mínimo	MÁXIMO	Médio
	%		
cimento ARI	2	6	4
melaço de Cana	2	4	3

❖ Variável C: **ÁGUA**

Material	mínimo	MÁXIMO	Médio
	%		
*Água	2	6	4
**Água	2	4	3

* Usando o aglomerante cimento

** Usando o aglomerante melaço de cana

O número de experimentos necessários para obtenção dos resultados representativos da resistência, foi calculado aplicando a expressão (38). Assim, na avaliação da resistência à compressão, foram concebidas 9 diferentes receitas ou tratamentos de aglomerados, incluído um ponto intermediário, para diferentes tempos de cura (1; 2; 3; 8; 18 e 28 dias). Para cada dia de cura foram produzidas triplicatas e utilizados os valores médios dos resultados dos ensaios de compressão. No total, o número de experimentos foram de 27, totalizando 162 briquetes para cada aglomerante empregado, cimento ou melão.

A seleção dos tempos de cura para os ensaios de compressão foi devido porque o endurecimento do cimento ARI se dá ao longo de 28 dias, e para efeitos de avaliar as resistências obtidas pelos briquetes, escolheu-se esse período a serem avaliados.

$$[N^{\circ} \text{ de experimentos}] = \text{Triplicata} * (N^{\circ} \text{ Níveis}^{N^{\circ} \text{ variáveis}} + \text{Ensaio Intermediários}) \quad (38)$$

$$[N^{\circ} \text{ de experimentos}] = 3 * (2^3 + 1) = 27 \quad (39)$$

A Tabela 19 e 20 mostra a planilha de ensaios aleatórios que foi feita de acordo com a tabela 18 para os dois tipos de aglomerantes, cimento ARI e melão de cana de açúcar. As características de cada variável: resíduos, aglomerante e água são descritas como (-) nível inferior, (+) nível superior e o ponto central (0).

Tabela 19 Experimentos aleatórios para o aglomerante cimento ARI

Nº de ensaios	Tratamento	Resíduos F-G (%)	Aglomerante Cimento ARI %	Água (%)
1	abc	(-) 50-50	(-) 2	(-) 2
2	Abc	(+) 70-30	(-) 2	(-) 2
3	aBc	(-) 50-50	(+) 6	(-) 2
4	ABc	(+) 70-30	(+) 6	(-) 2
5	abC	(-) 50-50	(-) 2	(+) 6
6	AbC	(+) 70-30	(-) 2	(+) 6
7	aBC	(-) 50-50	(+) 6	(+) 6
8	ABC	(+) 70-30	(+) 6	(+) 6
9	i _{cimento}	(0) 60-40	(0) 4	(0) 4
10	abc	(-) 50-50	(-) 2	(-) 2
11	Abc	(+) 70-30	(-) 2	(-) 2
12	aBc	(-) 50-50	(+) 6	(-) 2
13	ABc	(+) 70-30	(+) 6	(-) 2
14	abC	(-) 50-50	(-) 2	(+) 6
15	AbC	(+) 70-30	(-) 2	(+) 6
16	aBC	(-) 50-50	(+) 6	(+) 6
17	ABC	(+) 70-30	(+) 6	(+) 6
18	i _{cimento}	(0) 60-40	(0) 4	(0) 4
19	abc	(-) 50-50	(-) 2	(-) 2
20	Abc	(+) 70-30	(-) 2	(-) 2
21	aBc	(-) 50-50	(+) 6	(-) 2
22	ABc	(+) 70-30	(+) 6	(-) 2
23	abC	(-) 50-50	(-) 2	(+) 6
24	AbC	(+) 70-30	(-) 2	(+) 6
25	aBC	(-) 50-50	(+) 6	(+) 6
26	ABC	(+) 70-30	(+) 6	(+) 6
27	i _{cimento}	(0) 60-40	(0) 4	(0) 4

Tabela 20 Experimentos aleatórios para o aglomerante melação de cana

Nº de ensaios	Tratamento	Resíduos F-G (%)	Aglomerante Melação de cana %	Água (%)
1	abc	(-) 50-50	(-) 2	(-) 2
2	Abc	(+) 70-30	(-) 2	(-) 2
3	aBc	(-) 50-50	(+) 4	(-) 2
4	ABc	(+) 70-30	(+) 4	(-) 2
5	abC	(-) 50-50	(-) 2	(+) 4
6	AbC	(+) 70-30	(-) 2	(+) 4
7	aBC	(-) 50-50	(+) 4	(+) 4
8	ABC	(+) 70-30	(+) 4	(+) 4
9	i _{Melago}	(0) 60-40	(0) 3	(0) 3
10	abc	(-) 50-50	(-) 2	(-) 2
11	Abc	(+) 70-30	(-) 2	(-) 2
12	aBc	(-) 50-50	(+) 4	(-) 2
13	ABc	(+) 70-30	(+) 4	(-) 2
14	abC	(-) 50-50	(-) 2	(+) 4
15	AbC	(+) 70-30	(-) 2	(+) 4
16	aBC	(-) 50-50	(+) 4	(+) 4
17	ABC	(+) 70-30	(+) 4	(+) 4
18	i _{Melago}	(0) 60-40	(0) 3	(0) 3
19	abc	(-) 50-50	(-) 2	(-) 2
20	Abc	(+) 70-30	(-) 2	(-) 2
21	aBc	(-) 50-50	(+) 4	(-) 2
22	ABc	(+) 70-30	(+) 4	(-) 2
23	abC	(-) 50-50	(-) 2	(+) 4
24	AbC	(+) 70-30	(-) 2	(+) 4
25	aBC	(-) 50-50	(+) 4	(+) 4
26	ABC	(+) 70-30	(+) 4	(+) 4
27	i _{Melago}	(0) 60-40	(0) 3	(0) 3

A descrição da simbologia dos tratamentos da tabela 19 e 20 é a seguinte: as letras em maiúscula (A-B-C) e em minúscula (a-b-c) vão representar as quantidades no máximo e mínimo respectivamente como descrito na tabela 18. Por exemplo no tratamento “aBc” se têm três variáveis, Resíduos a-A (fração fina/fração grossa); Aglomerante b-B (cimento ARI) e Água c-C. Cada variável tem uma dosagem no mínimo (a-b-c) ou máximo (A-B-C), neste caso “a” em minúscula é a variável resíduo (fração fina/fração grossa) no mínimo, que é a proporção de 50-50, “B” em maiúscula é a variável Aglomerante (cimento ARI) com um dosagem de 6% no máximo, e “c” em minúscula é a variável água com

uma dosagem de 2% no mínimo. No caso com o aglomerante melação de cana a descrição dos tratamentos é a mesma, somente se tem que variar as quantidades no mínimo e máximo descrito na tabela 18. As receitas correspondente para cada tipo de aglomerante (cimento e melação) são descritas na Figura 36 e 37 respectivamente

Tratamento		Variáveis					Pós			Aglomerante		Água			Pastilha (g)
		A		B		C	Aciaria (g)		AltoForno	Cimento	Melão	moldagem	hidratação	total (g)	
		Fino	Grosso	Cimento	Melão	Água	Fino	Grosso	Coletor	ARI (g)	de cana				
abc	Cimento	50	50	2	0	2	5.938	5.938		0.250		0.250	0.125	0.375	12.500
Abc	Cimento	70	30	2	0	2	8.313	3.563		0.250		0.250	0.125	0.375	12.500
aBc	Cimento	50	50	6	0	2	5.563	5.563		0.750		0.250	0.375	0.625	12.500
ABc	Cimento	70	30	6	0	2	7.788	3.338		0.750		0.250	0.375	0.625	12.500
abC	Cimento	50	50	2	0	6	5.688	5.688		0.250		0.750	0.125	0.875	12.500
AbC	Cimento	70	30	2	0	6	7.963	3.413		0.250		0.750	0.125	0.875	12.500
aBC	Cimento	50	50	6	0	6	5.313	5.313		0.750		0.750	0.375	1.125	12.500
ABC	Cimento	70	30	6	0	6	7.438	3.188		0.750		0.750	0.375	1.125	12.500
i ₁	Cimento	60	40	4	0	4	6.750	4.500		0.500		0.500	0.250	0.750	12.500

Figura 36 Receita dos briquetes com o aglomerante cimento ARI

Tratamento		Variáveis					Pós			Aglomerante		Água			Pastilha (g)
		A		B		C	Aciaria (g)		AltoForno	Cimento	Melão	moldagem	Diluição	total (g)	
		Fino	Grosso	Cimento	Melão	Água	Fino	Grosso	Coletor	ARI (g)	de cana				
abc	Melão	50	50	0	2	2	5.913	5.913			0.250	0.250	0.175	0.425	12.500
Abc	Melão	70	30	0	2	2	8.278	3.548			0.250	0.250	0.175	0.425	12.500
aBc	Melão	50	50	0	4	2	5.700	5.700			0.500	0.250	0.350	0.600	12.500
ABc	Melão	70	30	0	4	2	7.980	3.420			0.500	0.250	0.350	0.600	12.500
abC	Melão	50	50	0	2	4	5.788	5.788			0.250	0.500	0.175	0.675	12.500
AbC	Melão	70	30	0	2	4	8.103	3.473			0.250	0.500	0.175	0.675	12.500
aBC	Melão	50	50	0	4	4	5.575	5.575			0.500	0.500	0.350	0.850	12.500
ABC	Melão	70	30	0	4	4	7.805	3.345			0.500	0.500	0.350	0.850	12.500
i ₁	Melão	60	40	0	3	3	6.893	4.595			0.375	0.375	0.263	0.638	12.500

Figura 37 Receita dos briquetes com o aglomerante melação de cana açúcar

4.2.2.3. Mistura dos aglomerantes (cimento ARI + melaço de cana)

No caso da fabricação dos briquetes com a mistura dos aglomerantes (cimento ARI e melaço de cana) a receita é apresentada na Figura 38. Neste tipo de ensaio com os dois aglomerantes juntos não foi aplicado a análise fatorial.

Aglomerantes				Pos de aciaria				Água Total		
Melaço de cana		Cimento ARI		50-50		70-30		%	g	Total (g)
%	g	%	g	Fino	Grosso	Fino	Grosso			
1	0.125	1.7	0.218	5.961	5.961	8.346	3.577	1.9	0.234	12.500
2	0.250	3.5	0.437	5.673	5.673	7.942	3.404	3.7	0.468	12.500
3	0.375	5.2	0.655	5.384	5.384	7.538	3.230	5.6	0.702	12.500
4	0.500	7.0	0.873	5.095	5.095	7.133	3.057	7.5	0.937	12.500

Figura 38 Receita dos briquetes com a mistura dos aglomerantes

4.2.2.4. Briquetes autorredutores

No caso da fabricação das briquetes autorredutores, com os pós de aciaria e pó de coletor, se usou o aglomerante cimento ARI. A receita é apresentada na Figura 39

Mistura											TOTAL (g)	
Pó de Alto Forno	Pós de Aciaria		Aglomerante	Água (%)	Pós de Aciaria		Alto Forno	Cimento ARI	Água			
pó de coletor (%)	Fino %	Grosso %	Cimento ARI (%)		Fino (g)	Grosso (g)	Pó Coletor (g)	(g)	moldagem	hidratação		total (g)
	50	50	6	6	2,190	2,190	2,420	0,480	0,480	0,240	0,720	8,000
10% excesso	70	30	6	6	2,882	1,235	2,683	0,480	0,480	0,240	0,720	8,000

Figura 39 Receita dos briquetes autorredutores pós de aciaria (fino e grosso) com o pó de coletor de alto forno

4.2.3. Preparação dos briquetes

O procedimento para preparação dos briquetes é detalhado a seguir:

I. Seleção das matérias primas:

A Figura 40 ilustra os materiais utilizados nas misturas

- a) Pó de aciaria - fração grossa,
- b) Pó de aciaria - fração fina,
- c) Aglomerante - cimento ARI
- d) Aglomerante - melação de cana de açúcar

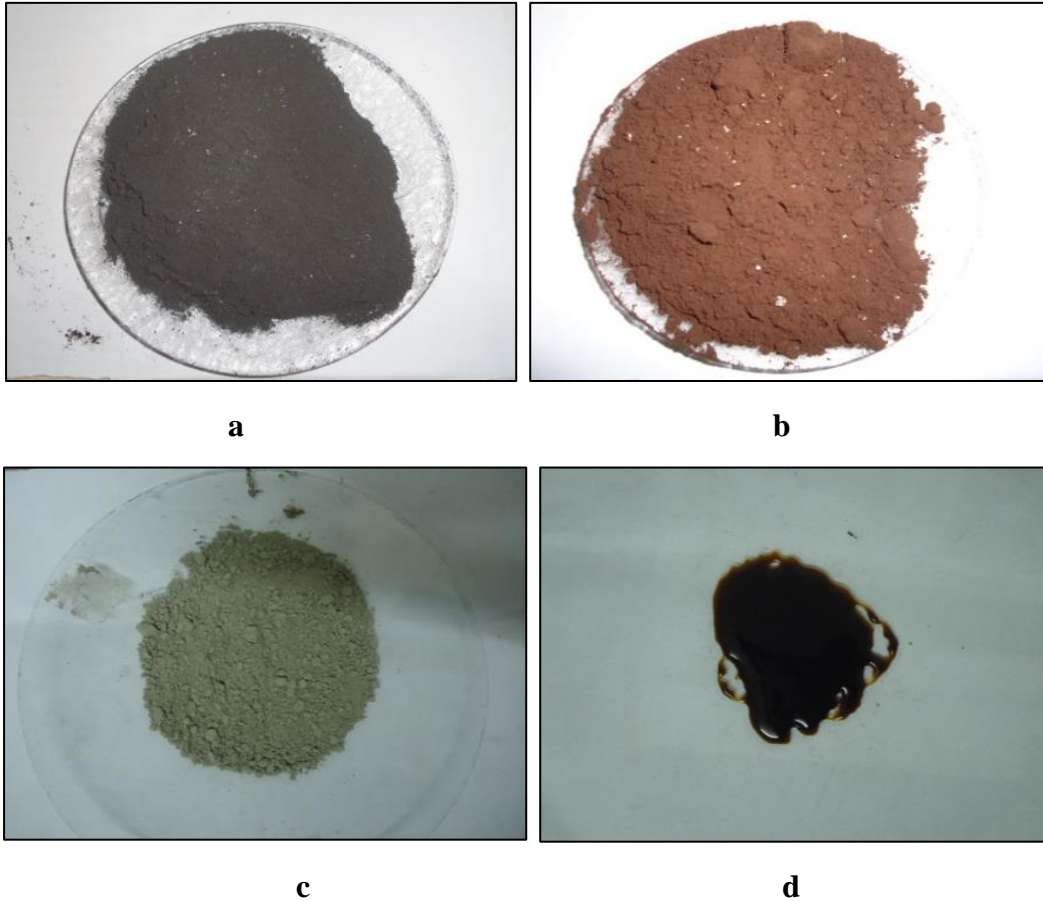


Figura 40 Matérias primas empregadas na fabricação dos briquetes

Na fabricação dos briquetes com o aglomerante cimento ARI, as etapas subsequentes foram usadas:

- II.** Mistura das matérias primas (fração grossa, fração fina e cimento ARI) em um gral de porcelana, para a homogeneização destas.
- III.** Após a mistura e a homogeneização, cada amostra foi pesada e repartida em alíquotas em recipientes de vidro e a água adicionada conforme a quantidade preestabelecida.

IV. A mistura dos pós de aciaria (fino e grosso), com o aglomerante (cimento ARI) e a água foi homogeneizada no recipiente de vidro.

V. A mistura foi adicionada num matriz metálica para conformação do briquete.

VI. A matriz metálica foi então posicionada na prensa hidráulica para produção dos briquetes, empregando-se uma força de 1 tonelada.

VII. Após a prensagem, a matriz de aço foi retirada da prensa e extraída o briquete para depois ser usada no ensaio de compressão.

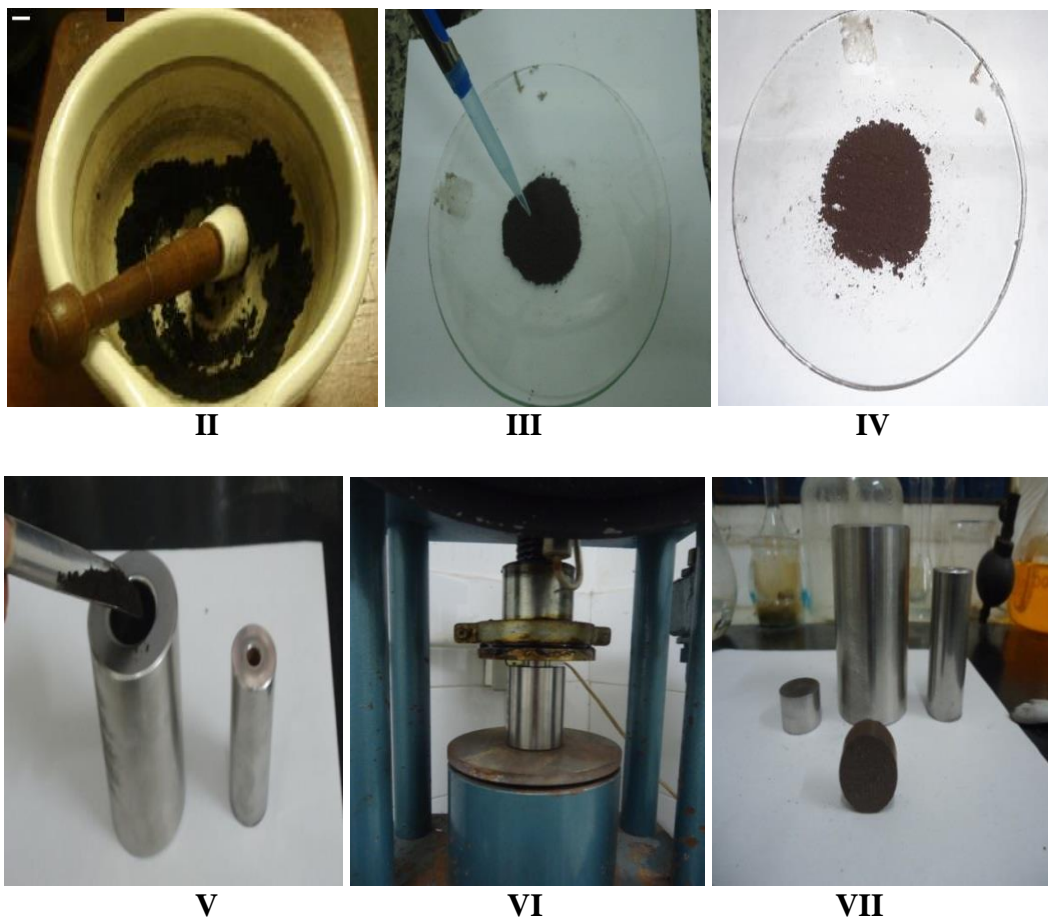


Figura 41 Etapas na fabricação dos briquetes

✓ O procedimento de prensagem dos briquetes empregando o aglomerante melação de cana de açúcar, só variou na etapa II, pois a mistura dos pós de aciaria (fração fina e grossa) com o melação de cana foi precedida por sua diluição com a água separadamente, Figura 42. Após o melação ficar diluído, foi adicionado à

mistura dos pós (fino e grosso) para serem homogeneizados, seguindo-se o procedimento descrito no passo V.

✓ No caso da fabricação do briquete autorredutor, com os pós de aciaria, fração fina- fração grossa e o pó de coletor de alto forno, o procedimento na fabricação dos briquetes foi o mesmo descrito anteriormente. Neste caso somente usou-se o aglomerante cimento ARI



Figura 42 Diluição do melaço de cana de açúcar

A necessidade da prévia diluição foi devido a que seu contato direto com os pós sempre formava aglomerados que não permitiam uma correta homogeneização, como pode ser observado na Figura 43.



Figura 43 melaço sem diluir, misturado com os pós

4.2.4. Ensaio de Compressão

O procedimento do ensaio de compressão foi realizado no equipamento DEC II, do laboratório do grupo de siderurgia do Departamento de Engenharia

Química e de Materiais (DEQM), para cada tipo de briquetes fabricados. Os resultados de resistencia foram das médias das triplicatas apresentadas em kgf/pastilha.

- **Procedimento do ensaio de compressão**

a) No equipamento DEC II a tecla (*) era pressionada para que a célula fosse zerada, juntamente com os alarmes se for o caso.



Figura 44 Equipamento DEC II, para o zerado e início do ensaio de compressão.

b) A tecla PEAK (no controlador) era acionada para que o controlador registrasse o valor máximo da força aplicada (kg). O briquete era colocado na base móvel.

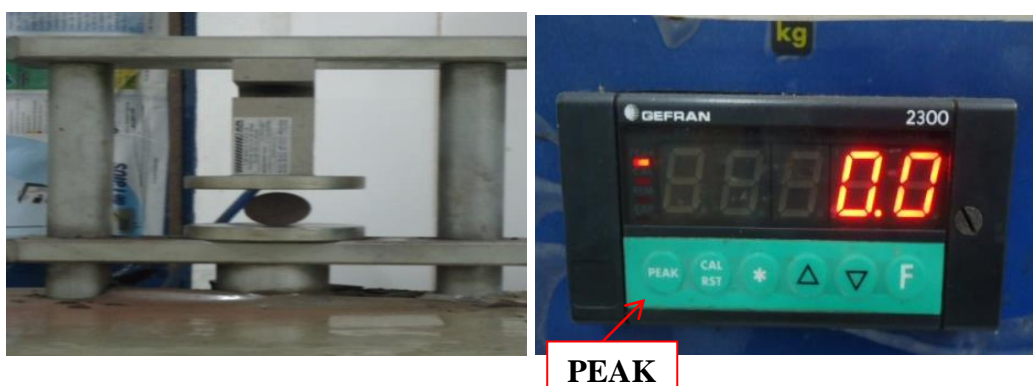


Figura 45 Posicionamento do briquete no ensaio de compressão

c) Era certificado que no controlador fosse ativado o símbolo (↑), indicando que o movimento da base móvel estava na direção correspondente do símbolo.



Figura 46 Indicação do sentido do movimento da base móvel

d) A tecla, TESTE era acionada para dar início ao ensaio de compressão e observado o momento de ruptura do briquete para se parar imediatamente o teste pressionando a tecla STOP. O valor da carga (kgf) aplicada no briquete ficava registrada no controlador.



Figura 47 Início e carga de ruptura do briquete no ensaio de compressão

e) Depois de encerrado o teste a tecla (↓) era pressionada para a retirada do briquete trincado.



Figura 48 Retirada do briquete após concluído o ensaio de compressão

4.2.5. Análise dos materiais carbonosos

A Análise imediata do coque metalúrgico é apresentada na Tabela 21, a análise foi realizada conforme a norma ASTM D3173 (umidade), ASTM D3174 (cinzas), ASTM D3175 (matéria volátil), esta foi preparada abaixo malha #100 (0.10mm)

Tabela 21 - Análise imediata do coque metalúrgico (%) (base seca)

Constituinte	Coque Metalúrgico
Carbono fixo	83,54
Cinzas	13,6
Matéria Volátil	2,86
Enxofre	-
PCI (kcal/kg)	-

O agente aglomerante orgânico (dextrina) foi empregado para aglomerar os materiais e assim fabricar os briquetes para o ensaio de reatividade

Tabela 22 - Composição do briquete no ensaio de reatividade

Componente	Quantidade	% em peso
Aglomerante	0,2 g	4
Matéria prima	4,3 g	—
Água	0,5 ml	10

4.2.6. Ensaio no Forno Tubular

4.2.6.1. Reatividade ao CO₂

A Figura 49 apresenta o esquema do forno tubular, com temperatura nominal máxima de 1200°C, acoplado a uma linha de gases com conexões e vazões controladas. O forno possui internamente um tubo de alumina de alta densidade (mulita), de 1,0 m de comprimento e diâmetro interno de 0,065m, com uma zona isotérmica de aproximadamente 0,20m. A temperatura do ensaio de reatividade foi de 1100°C conforme a norma ASTM D5341-99.

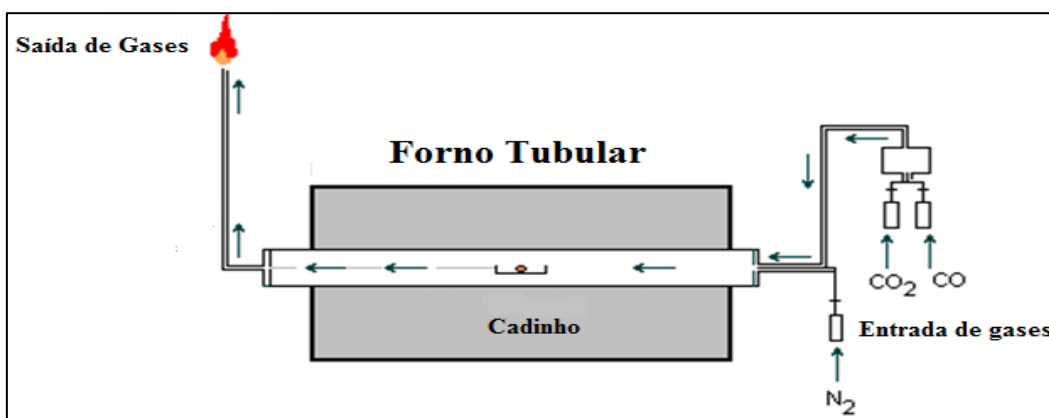


Figura 49 Esquema do forno tubular combustol (Temp. max 1200°C)

▪ Procedimento no Ensaio de Reatividade

- a) Ao iniciar o ensaio de reatividade, primeiramente a válvula do gás nitrogênio N₂ é aberta para purgar o oxigênio presente no interior do forno por um tempo de 5 -10 minutos,
- b) Em seguida os briquetes são introduzidas no interior do tubo de mulita, gradativamente, com o propósito de não sofrerem choque térmico evitando trincarem,
- c) Os briquetes, ao se aproximarem na zona isotérmica, a entrada do tubo e a válvula do gás nitrogênio são fechadas e a válvula do gás dióxido de carbono (CO₂) é aberta, dando inicio ao ensaio de reatividade segundo a norma ASTM D-5341, por um tempo de duas horas (2h). O índice de reatividade é calculado pela perda de massa segundo a expressão (40):

$$R = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (40)$$

Onde

A: massa inicial antes do ensaio;

B: massa final após ensaio;

Os parâmetros de trabalho para o ensaio de reatividade são apresentados na Tabela 23

Tabela 23 – Parâmetros de Trabalho

Parâmetros	Quantidade
Peso amostra (W)	5 g
Fluxo de CO ₂	90 ml/min
Tempo	2 horas
Temperatura	1100°C
Fluxo de N ₂	50-70 l/min

4.2.6.2. Ensaio de redução

O ensaio de redução dos briquetes autorredutores foi misturando os pós de aciaria (fração fina e fração grossa) e o pó de coletor de alto forno, usando só o aglomerante cimento ARI.

Neste ensaio se avaliou a conversão metálica das pastilhas para diferentes proporções, 50-50 ; 70-30, em diferentes tempos.

Tabela 24 Receita dos briquetes autorredutores

Mistura												TOTAL (g)
Pó de Alto Forno	Pós de Aciaria		Aglomerante	Água (%)	Pós de Aciaria		Alto Forno	Cimento ARI	Água			
pó de coletor (%)	Fino %	Grosso %	Cimento ARI (%)		Fino (g)	Grosso (g)	Pó Coletor (g)	(g)	moldagem	hidratação	total (g)	
Estequiometrico	50	50	6	6	2,317	2,317	2,167	0,480	0,480	0,240	0,720	8,000
	70	30	6	6	3,068	1,315	2,417	0,480	0,480	0,240	0,720	8,000
10% excesso	50	50	6	6	2,190	2,190	2,420	0,480	0,480	0,240	0,720	8,000
	70	30	6	6	2,882	1,235	2,683	0,480	0,480	0,240	0,720	8,000

▪ Variáveis de trabalho

- ✓ Temperatura: 1100°C e 1150°C
- ✓ Tipo de atmosfera gasosa: 100% N₂ ; Vazão= 1,2 l.min⁻¹
- ✓ Tempos de reação: 5 – 10 – 20 – 30 – 45 min.

▪ Ciclo experimental

Estabeleceu-se um ciclo térmico, incluindo etapas de aquecimento prévio e resfriamento final controlado, visando aproximar as condições dos testes daquelas encontradas nos processos industriais. A adoção de uma etapa de aquecimento prévio dos briquetes visou, além de simular as condições industriais dos processos, minimizar a incidência de intensos gradientes térmicos dos briquetes. O seguinte ciclo térmico foi utilizado nos testes: 2 minutos à 200°C, 5 minutos à 400°C, 5 minutos à 700°C. Após este ciclo inicial, dos briquetes eram levadas até a zona de temperatura do experimento, permanecendo durante o tempo especificado para cada teste. Depois de reduzidas, dos briquetes eram retiradas seguindo um ciclo similar, mas oposto ao aquecimento: 5 minutos à 700°C, 5 minutos à 400°C, 2 minutos à 200°C, e por fim colocados à temperatura ambiente.

4.2.6.2.1. Análises químicas

A determinação da quantidade de Ferro total nas amostras foi feita, sendo este dado necessário no cálculo das conversões metálicas. Duas amostras foram analisadas para a determinação do teor de ferro total. Na análise da amostra composta de 50-50 (fração fina – fração grossa) com 10% excesso de pó de coletor, a quantidade de ferro total encontrada foi de 44,01% e da amostra de 70-30 (fração fina – fração grossa) com 10% excesso de pó de coletor o ferro total encontrado foi de 42,67 %. E das amostras com o pó de coletor em estequiométrico foram de 45,79% e 42,00%, para as proporções 50-50 e 70-30 respectivamente.

Para a determinação do grau de conversão metálica, as amostras eram pesadas individualmente após o ensaio de redução e analisadas quimicamente para a determinação do teor de ferro metálico. O procedimento das análises químicas foi descrito no Apêndice I

Realizadas as análises químicas das amostras reduzidas, procedeu-se ao cálculo de grau de conversão metálica, aplicando a expressão abaixo:

$$\chi_{metálica} = \left(\frac{Fe^{\circ} final - Fe^{\circ} inicial}{Fe \text{ no oxido}} \right) \times 100 \quad (41)$$

Fe^o inicial: é o ferro metálico presente antes do ensaio de redução

Fe^o final: é o ferro metálico após o ensaio de redução

4.2.7. Análises Térmicas -TG

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que se baseia na medição continua da mudança de massa da amostra, durante o processo de aquecimento. O equipamento usado nos experimentos é apresentado na Figura 50



Figura 50– Balança termogravimétrica modelo TGA-51H, SHIMADZU (Laboratório Siderurgia-DEQM)

I. Resíduos

No caso dos resíduos siderúrgicos secos hidratados (Pó fino e Pó grosso), foram ensaiados com o objetivo de avaliar a perda de massa, em atmosfera de nitrogênio (N₂), bem como identificar em que temperaturas ocorreriam certas perdas particularmente características.

Os resíduos foram ensaiados em atmosfera de N₂ e as condições foram:

- ✓ Temperatura inicial: 25°C
- ✓ Temperatura final 1100°C
- ✓ Taxa de Aquecimento: 50°C/min.
- ✓ Atmosfera: N₂: 80 ml/min
- ✓ *Hold time*: 2 min (tempo extra após atingir 1100°C)

II. Materiais carbonosos

No caso do material carbonoso, coque metalúrgico, o ensaio utilizou a atmosfera de N₂/CO₂, inicialmente na atmosfera de nitrogênio até atingir a temperatura de 1100°C. Atingida esta temperatura, a atmosfera do forno foi substituída para dióxido de carbono (CO₂), e iniciada a perda de massa pela reação de Boudouard



Procedimento do ensaio de reatividade no TGA:

Cada material era pesado, Tabela 25, e colocado no cadinho de platina na câmara do forno do equipamento TG. Fechada a câmara do forno e introduzidos os parâmetros do ensaio, o *software* de controle do equipamento conduzia a realização do ensaio:

- ✓ Temperatura inicial: 25°C
- ✓ Temperatura final 1100°C
- ✓ Taxa de Aquecimento: 50°C/min.
- ✓ Atmosfera: N₂: 80 ml/min e CO₂: 100 ml/min.
- ✓ *Hold time*: 10min (tempo extra após atingir 1100°C)

Tabela 25: Tipo de material carbonoso

Material Carbonoso	Peso da amostra (mg)
Coque Metalúrgico	108,36

5. Resultados e Discussões.

5.1. Hidratação dos pós de aciaria

Os pós de aciaria primário são gerados a seco, e foi necessária sua estabilização volumétrica em razão da presença de cal livre que ao se hidratar sofre um aumento de volume. Essa estabilização volumétrica do pó de aciaria é necessária, pois caso não realizado causaria a ruptura do aglomerado, como aconteceu nas pastilhas produzidas quando se deixou nos tempos de cura.

A caracterização do pó de aciaria, referente a um período de amostragem de seis meses de geração, com análises semanais realizadas com material proveniente dos dois conversores LD da aciaria, foram realizadas no laboratório de análises químicas da usina, e o processo de hidratação dos pós de aciaria também foi realizado na usina. Em media, a análise química nesse período de geração de seis meses, do pó grosso foi CaO: 20,12%±4.41%; SiO₂: 2,85%±1.46% ; MgO: 5,99% ±1.75%; do pó fino foi CaO: 16,61%±4.05%; SiO₂: 1,93%±0.60% ; MgO: 4,93% ±1.40%,

A basicidade binária da escória do conversor LD da usina é em média 4. Basicidade binária é a relação direta entre o teor de cal (CaO) e sílica (SiO₂), ou seja (% CaO) / (% SiO₂). Assim, considerando que o teor de sílica no pó de aciaria fração grossa é de 2,85% e assumindo que toda a sílica se encontra combinada aos elementos da escória, a quantidade de cal necessária na escória, para uma basicidade 4, seria 11,40%. No entanto, o teor de cal total na fração grossa do pó de aciaria é de 20,12%, por diferença se obtêm um valor teórico de cal livre de 8,72%.

No caso do pó de aciaria, fração fina, o teor de sílica é de 1,93%, para uma basicidade de 4, o teor de cal combinada necessário seria de 7,72%. No entanto, o teor de cal total na fração fina do pó de aciaria é de 16,61%, o que, por diferença se obtêm um valor teórico de cal livre de 8,89%.

A operação de hidratação do pó de aciaria é realizada adicionando-se uma quantidade de água 100% acima da estequiométrica, com o objetivo de hidratar e passivar esta cal livre, como também o MgO que poderia trazer problemas de trincamentos devido a sua expansão volumétrica. Depois deixando-se a amostra

armazenada por um período mínimo de quatro dias a fim de se garantir que a reação de hidratação ocorra por completo.

A Tabela 26 apresenta o cálculo da quantidade de água utilizada na hidratação da cal livre, chegando-se a um valor de 322g de água para 2 kg de pó grosso de aciaria e 238g de água para 2 kg do pó fino.

Tabela 26 Cálculo de água necessária para hidratar os pós de aciaria

Massa de pó de aciaria Grosso				Massa de pó de aciaria Fino				Massa Molecular (g/mol)		
2000 g		16%	322 g	2000 g		12%	238 g	CaO	56	
Análise	(%)	Água req.	Água req.	Análise	(%)	Água req.	Água req.	MgO	40	
CaO	18.42	5.92	8.1%	CaO	14.22	4.57	6.0%	H ₂ O	18	
MgO	4.74	2.13	100%	MgO	3.09	1.39	100%	CaO.H ₂ O	74	
			excesso				excesso	MgO.H ₂ O	58	
									H ₂ O	32%
										45%

Os resultados de ganho de massa no processo de hidratação respeito ao pó fino e grosso são apresentados nas Tabelas 27 e 28 e nas Figuras 51 e 52 respectivamente

Tabela 27 Resultados da hidratação do pó de aciaria fino

Tempo (Dias)	Peso seco (g)
0	200,00
1	204,24
2	205,90
3	208,18
4	210,20
5	207,42
6	206,76
7	211,25
8	209,23
9	209,63
10	205,31

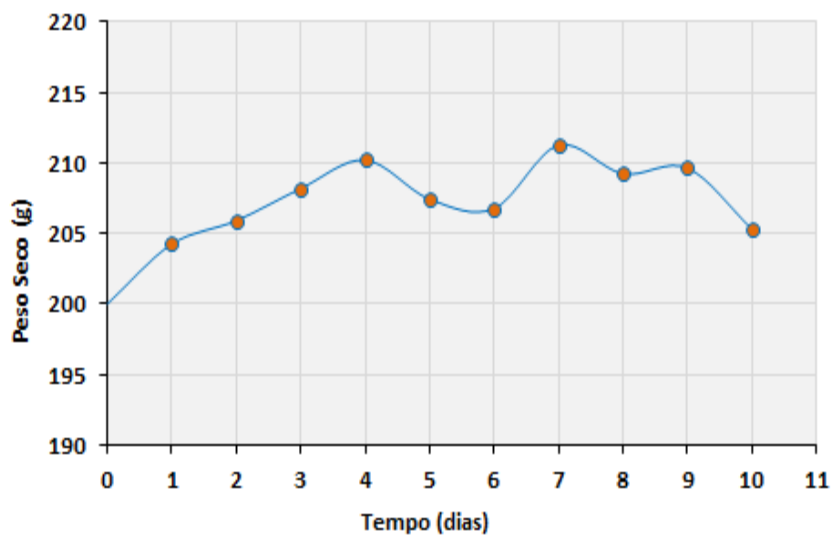


Figura 51 Ganho de massa no pó de aciaria, fração fina

Tabela 28. Resultados da hidratação do pó de aciaria

Tempo (Dias)	Peso seco (g)
0	200,00
1	202,74
2	205,37
3	207,75
4	207,55
5	206,79
6	207,01
7	216,52
8	209,34
9	210,93
10	206,69

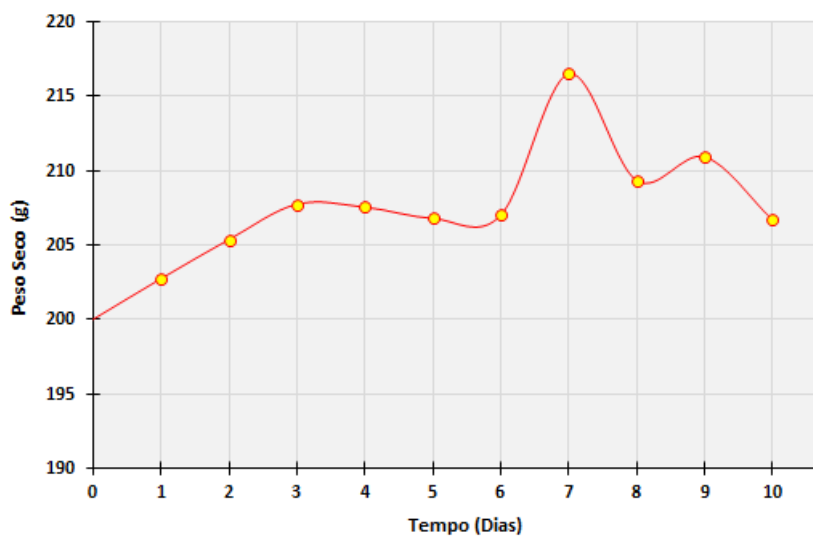


Figura 52 Ganho de massa no pó de aciaria, fração Grossa

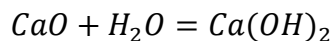
De forma geral ao longo dos 10 dias houve um ganho de massa para os pós de aciaria fino e grosso, tendo alguma oscilação com perdas e ganhos de massa a partir do terceiro dia no caso do pó de aciaria grosso e no caso do pó de aciaria fino a partir do quarto dia. Segundo os resultados, observamos que a partir de três dias se tinha ganho de massa devido a que essa quantidade de água adicionada 100% acima do estequiométrico hidratou plenamente a cal livre nesse período de hidratação e que foi possível a passivação dessa cal livre contida nos pós de aciaria.

Na Figura 51 e Figura 52, referente ao pó fino e grosso respectivamente, tiveram um ganho de massa de aproximadamente 8 gramas, esse ganho foi de forma continua nos primeiros 3 dias equivalente a 4% de ganho de massa

Também se observou que após os primeiros dias, houve uma flutuação no ganho de massa das amostras, que pode ser atribuída a imprecisão das condições experimentais, ou a outras reações associadas, tais como a oxidação do ferro metálico contido no pó de aciaria

Considerando que o teor de cal livre nos pós de aciaria (fino e grosso) é de cerca de 8,8%, a quantidade de cal livre nas amostras de 200 gramas de pó de aciaria é de cerca de 17,6 gramas.

Considerando a reação de hidratação, o ganho de massa da amostra devido à reação de hidratação pode ser calculado:



Considerando os dados acima, a quantidade de água requerida para a reação de hidratação nas amostras de 200 gramas de pó de aciaria seria de 5,65 gramas, ou cerca de 3% da massa seca.

- Número de moles de CaO = 0,3139 = número de moles de H₂O
- Massa de H₂O = 0,3139 * 18,015 = 5,65 gramas

O ganho de massa teórico foi inferior ao ganho percebido nos ensaios de estabilização do pó de aciaria, que chegou aproximadamente 8 gramas. Uma explicação possível é que a quantidade de cal livre no pó de aciaria pode ser de fato superior à estimada, pois se supôs que toda sílica presente nos pós de aciaria estaria combinada com a cal, formando uma escória com basicidade 4, o que pode não ser realidade.

Pode-se supor também que parte da sílica não esteja combinada ou ainda, que a basicidade da escória formada seja inferior a 4. Assim, haveria uma

quantidade maior de cal livre disponível para a reação de hidratação, do que aquela calculada. Outra possibilidade é a presença de óxido de magnésio livre no pó de aciaria, que demandaria uma quantidade de água adicional para sua hidratação. De qualquer maneira, os valores não chegaram a ser fortemente discrepantes.

5.2. Ensaio de compressão

Os resultados do ensaio de compressão dos briquetes com cada tipo de aglomerante, cimento alta resistência inicial (ARI), melação de cana de açúcar e a mistura dos aglomerantes (cimento ARI com melação de cana de açúcar), são apresentados a seguir. Também é apresentado o resultado de resistência à compressão dos briquetes autorredutores (pós de aciaria – pó de alto forno) com o aglomerante cimento ARI.

5.2.1. Usando o Aglomerante cimento de Alta Resistencia Inicial - ARI

O planejamento experimental para obter os resultados de compressão, foi apresentado na seção 4.2.1.2 Tabela 19. Foi empregada uma relação água/cimento de 0,5 e as quantidades de cimento ARI mostradas na tabela 18

São apresentados na Figura 53 os resultados dos diferentes tratamentos realizados, avaliando a resistência à compressão dos briquetes, para os diferentes tempos de cura (1-2-3-8-18-28) dias. Observou-se que em todas as combinações o ganho de resistencia foi continuo do primeiro ate o 28 ° dia de cura neste ultimo dia alcançando as maiores resistência à compressão.

De uma maneira geral, observou-se que a receita, aBC, 50-50 (fração fina/fração grossa), com 6% de cimento e 6% de agua, foi quem apresentou os melhores resultados de resistência em todos os dias de cura (1-2-3-8-18-28), estes resultados foram de: $7,8 \pm 0,7$; $10,5 \pm 0,7$; $11,2 \pm 0,8$; $13,8 \pm 0,4$; $19,9 \pm 0,6$; $27,3 \pm 0,8$ kg-f/pastilha respectivamente quanto comparado com as outras combinações.

No entanto, para um melhor entendimento dos resultados obtidos pelas combinações, nos diferentes tempos de cura, comparou-se as três variáveis conhecidas, (Resíduos; Cimento; Água), mantendo-se duas constantes e a outra variável.

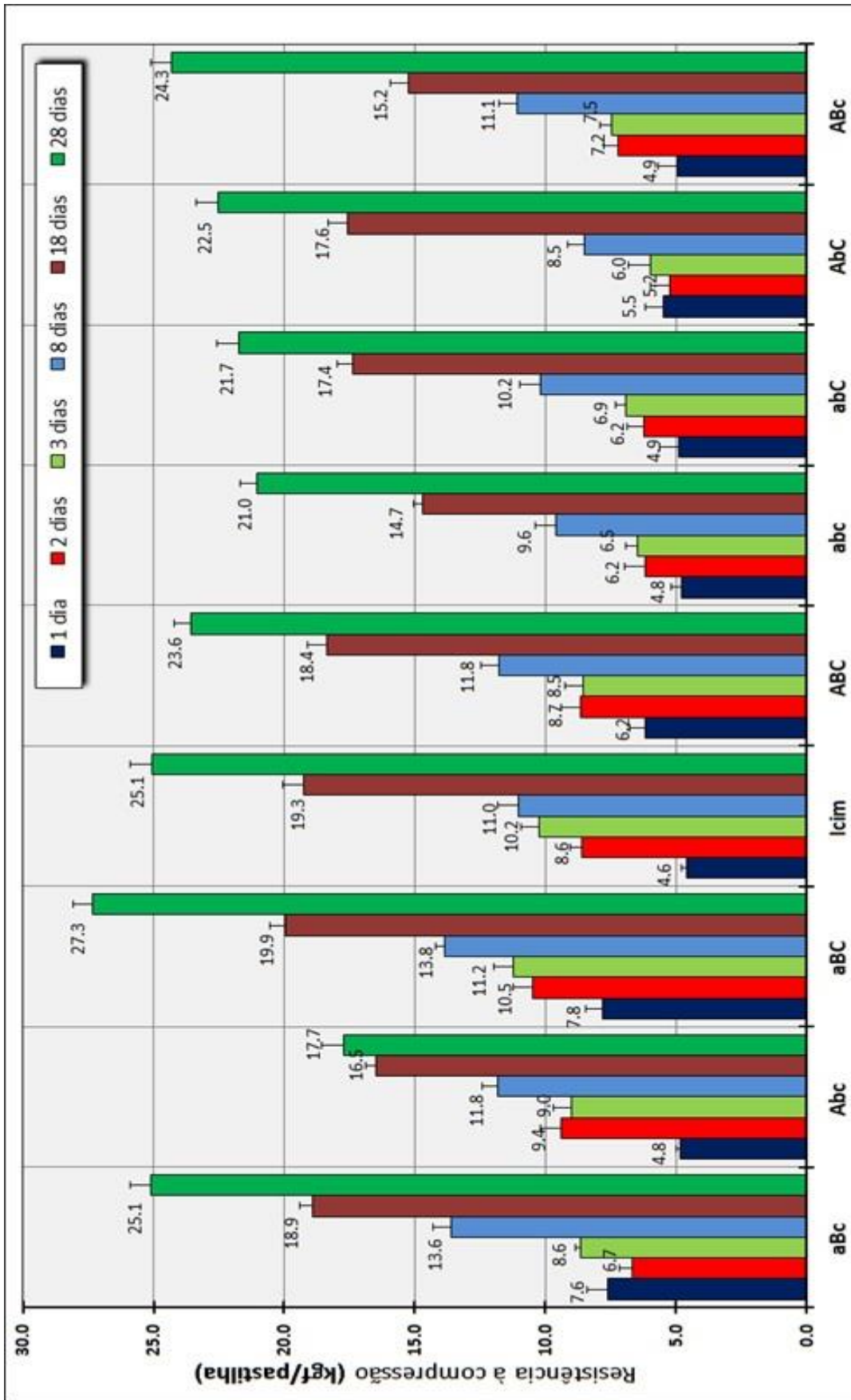
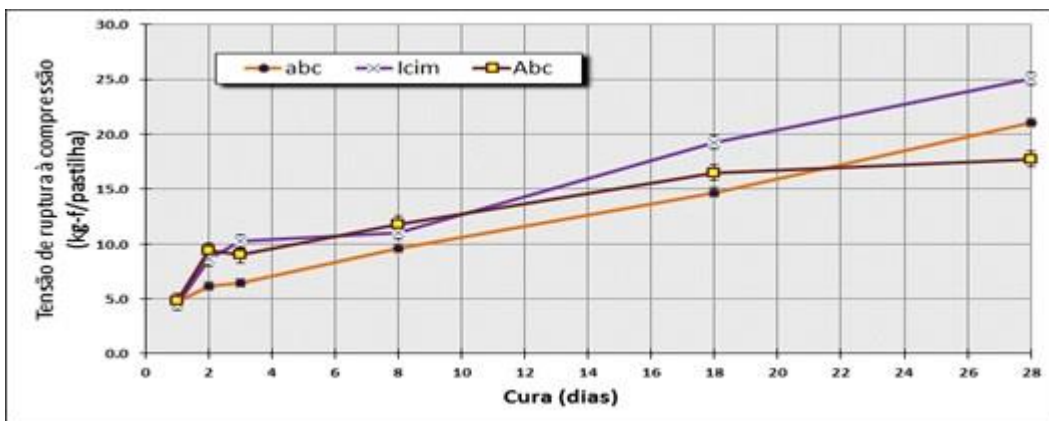


Figura 53 Resistência à compressão com o aglomerante Cimento ARI

a) Variando os Resíduos (fração fina/fração grossa)

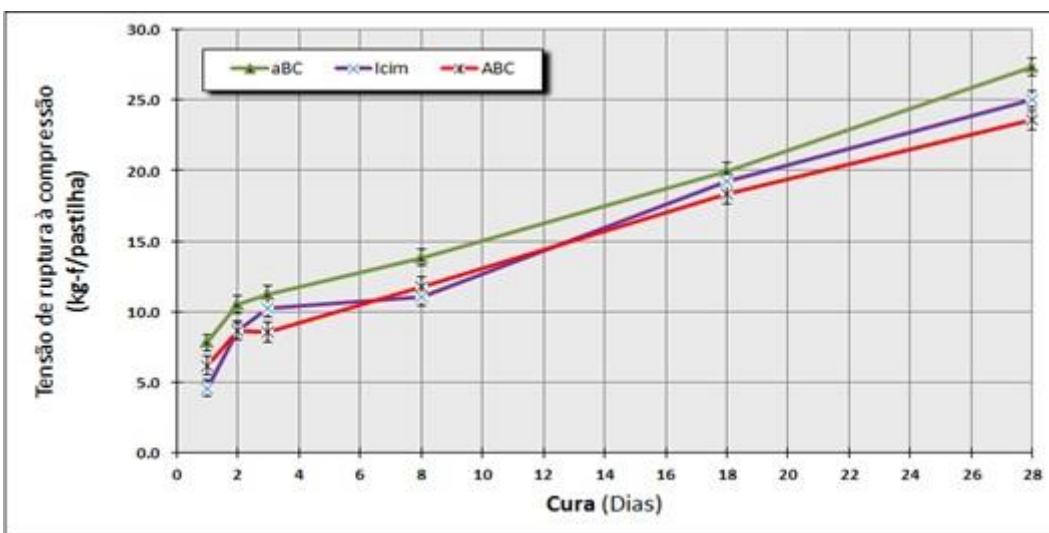
Foram analisados os resultados de resistência a compressão, mantendo-se apenas a variável resíduos no mínimo (50-50) e no máximo (70-30), quando as outras variáveis Cimento ARI e água, se mantiveram fixas no mínimo, e no máximo, conforme a Figura 54(a) e (b) respectivamente.

- Cimento ARI e água no mínimo



(a)

- Cimento ARI e água no máximo



(b)

Figura 54 Comparação das receitas variando os Resíduos

Considerando a Figura 54(a), Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos: abc – 50-50 ; 2% ; 2% e Abc – 70-30 ; 2% ; 2% e o ponto

intermediário – 60/40 ; 4% ; 4%, foram avaliadas, quando as variáveis cimento ARI e água ficaram no mínimo e se mantendo fixas

Os resultados de resistência do tratamento “abc” nos tempos de 1-2-3-8 e 18 dias de cura, para dos briquetes com uma proporção de 50-50, foram menores ($4,8 \pm 0,4$; $6,2 \pm 0,8$; $6,5 \pm 0,5$; $9,6 \pm 0,8$; $14,7 \pm 0,4$) kgf/pastilha respectivamente, quanto comparados com os resultados de resistência do tratamento Abc, $4,8 \pm 0,2$; $9,4 \pm 0,8$; $9,0 \pm 0,7$; $11,8 \pm 0,6$; $16,5 \pm 0,4$ kgf/pastilha. Mas no dia 28° de cura, a resistência dos briquetes ($21,5 \pm 0,6$ kgf/pastilha), na proporção 50-50 foi superior à resistência na proporção 70-30 ($18,6 \pm 0,8$ kgf/pastilha).

Com respeito aos resultados de resistências da pastilha com a proporção de 60-40, ponto intermediário, nos ultimo dias de cura 18° e 28°, mostrou-se superior $19,3 \pm 0,8$; $25,1 \pm 0,8$ kgf respectivamente, às resistências dos briquetes na proporção de 70-30 e 50-50.

Considerando a Figura 54(b) Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos, aBC, 50-50 ; 6% ; 6% e ABC, 70-30 ; 6% ; 6%, o ponto intermediário 60-40 ; 4% ; 4%, foram avaliados quando as variáveis, cimento ARI e água ficaram no máximo e se mantendo fixas.

Os resultados de resistência do tratamento “aBC”, quando se tem uma proporção de 50-50, mostrou que o ganho de resistência foi contínuo, quer dizer que nos dias de cura (1-2-3-8-18-28) a resistência foi se incrementando, ($7,8 \pm 0,7$; $10,5 \pm 0,7$; $11,2 \pm 0,8$; $13,8 \pm 0,4$; $19,9 \pm 0,6$; $27,3 \pm 0,8$) kgf/pastilha, e foram superiores aos outros tratamentos, ABC ($6,2 \pm 0,6$; $8,7 \pm 0,7$; $8,5 \pm 0,7$; $11,8 \pm 0,7$; $18,4 \pm 0,7$; $23,6 \pm 0,7$) kgf/pastilha e o ponto intermediário, I_{cim} , ($4,6 \pm 0,2$; $8,6 \pm 0,4$; $10,2 \pm 0,7$; $11,0 \pm 0,8$; $19,3 \pm 0,8$; $25,1 \pm 0,8$ kgf/pastilha

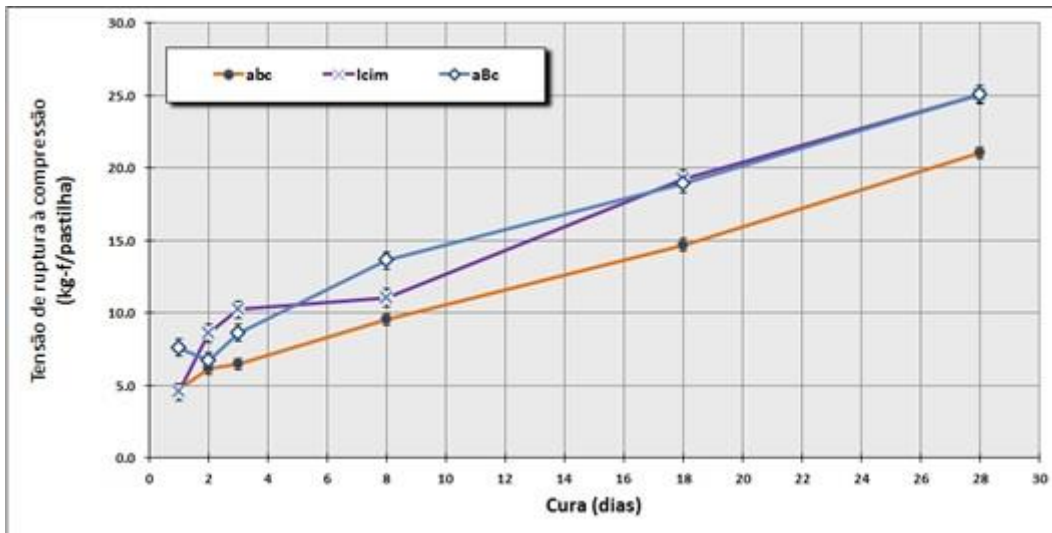
Assim o aumento do teor da fração grossa em relação à fração fina melhora de fato as condições de aglomeração, resultando de briquetes com resistência mecânica mais elevada.

b) Variando o aglomerante, Cimento ARI

Avaliaram-se os resultados de resistencia a compressão, variando-se apenas a variável Cimento ARI no mínimo (2%) e no máximo (6%), quando as outras variáveis resíduos e água, se mantiveram fixas no mínimo, e no máximo, conforme à Figura 55 (a) e (b) respectivamente.

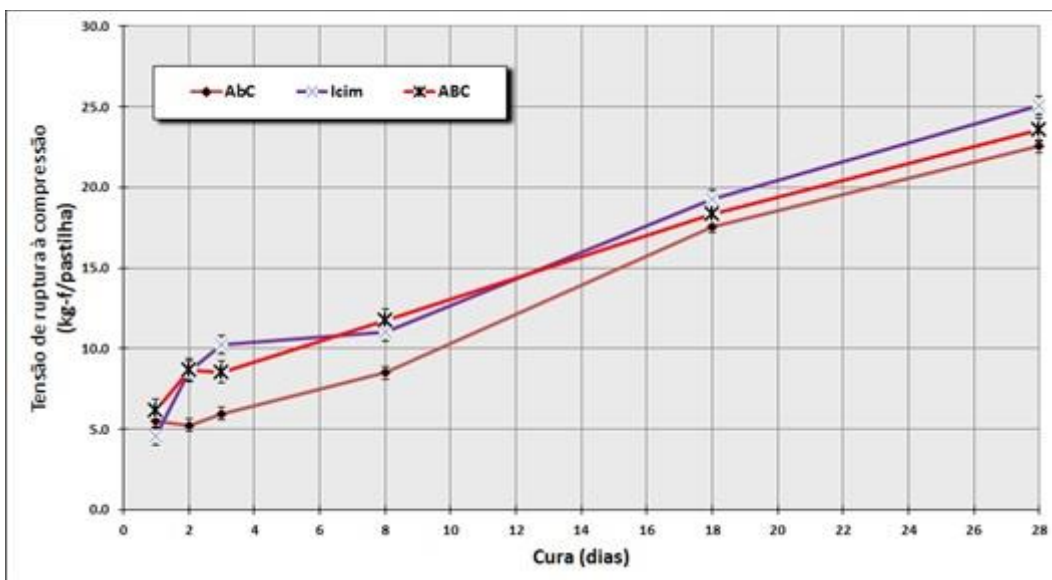
Considerando a Figura 55(a) Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos: abc – 50-50 ; 2% ; 2% e aBc – 50-50 ; 6% ; 2% e o ponto intermediário, 60-40 ; 4% ; 4%, foram avaliadas quando as variáveis resíduos (fração fina/fração grossa) e água ficaram no mínimo e se mantendo fixas.

- Resíduos e agua no mínimo



(a)

- Resíduos e agua no Máximo



(b)

Figura 55 Comparação das receitas variando o Cimento

Os resultados de resistência do tratamento abc, nos tempos de 1-2-3-8-18-28 dias de cura, mostraram que com 2% de cimento ARI as resistências foram aumentando ($4,8 \pm 0,4$; $6,2 \pm 0,8$; $6,5 \pm 0,5$; $9,6 \pm 0,8$; $14,7 \pm 0,4$; $21,0 \pm 0,6$) kgf/pastilha respectivamente, mas foram menores quando comparadas com o tratamento aBc quando usou-se 6% de cimento ARI, os resultados de resistência foram de ($7,6 \pm 0,8$; $6,7 \pm 0,5$; $8,6 \pm 0,2$; $13,6 \pm 0,7$; $18,9 \pm 0,5$; $25,1 \pm 0,8$) kgf/pastilha respectivamente. Quando se tem uma quantidade de 4% de cimento ARI, quantidade correspondente ao ponto intermediário, observou-se que as resistências foram similares aos do tratamento aBc nos últimos dias 18° e 28° de cura mas no 1° e 8° dia de cura foram menores, e no 2° e 3° dia de cura foi superior

Assim, de fato o aumento da quantidade do aglomerante cimento ARI, de 2% para 6% quando os resíduos e água estão no mínimo, traz ganhos de resistências progressivos nos tempos de cura especificados.

Considerando a Figura 55(b), neste caso os resultados de resistência dos tratamentos AbC, 70-30 ; 2% ; 6% e ABC, 70-30 ; 6% ; 6% e o ponto intermediário – 60-40 ; 4% ; 4% foram avaliadas, quando as variáveis resíduos (fração fina/fração grossa) e água ficaram no máximo e se mantendo fixas.

Os resultados mostraram que as resistências do tratamento AbC com 2 % de cimento ARI, nos dias 1-2-3-8-18-28° de cura foram de $5,5 \pm 0,7$; $5,2 \pm 0,8$; $6,0 \pm 0,8$; $8,5 \pm 0,7$; $17,6 \pm 0,7$; $22,5 \pm 0,8$ respectivamente e observou-se que as resistências nos três primeiros dias foram similares, e do 8° ate 28° dia de cura as resistências aumentaram continuamente. Estas resistências quando comparadas com o tratamento ABC, ou seja, quando o cimento ARI esta com 6%, as resistências foram de $6,2 \pm 0,6$; $8,7 \pm 0,7$; $8,5 \pm 0,7$; $11,8 \pm 0,7$; $18,4 \pm 0,7$; $23,6 \pm 0,7$ kgf/pastilha e sendo estes resultados superiores ao tratamento AbC com 2% de cimento ARI.

Também se observou que no tratamento AbC, com 2% de cimento ARI, as pastilhas precisaram de 8 dias de cura para atingir 8,5 kgf de resistência, o que não aconteceu com o tratamento ABC, pois com 6% de cimento ARI essa mesma resistência foi atingida em menor tempo de cura, ou seja, em 3 dias. Desta forma pode-se concluir que o aumento do cimento ARI de 2% para 6% quando os resíduos e água estão no máximo, trouxe ganhos de resistências para os briquetes.

O ponto intermediário I_{cim} , ou seja, quando se tem uma quantidade de 4% de cimento ARI, as resistências foram de $4,6 \pm 0,2$; $8,6 \pm 0,4$; $10,2 \pm 0,7$; $11,0 \pm 0,8$;

19,3±0,8 ; 25,1±0,8 kgf/pastilha, sendo maiores em todos os dias de cura ao tratamento AbC. Mas no caso do tratamento ABC, nos dias 3^o- 18^o e 28^o de cura o ponto intermediário (4% de cimento ARI), atingiu resistências superiores.

O principal mecanismo de endurecimento de cura a frio, é pela reação de hidratação dos componentes presentes no cimento C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF. O cimento ARI, por suas características próprias e seu alto grau de finura faz com que o tempo de pega seja mais rápido, ou seja, ele adquire maiores resistências com maior velocidade. Observou-se que o endurecimento dos briquetes com o cimento ARI ao longo dos 28 dias de cura se deu conforme: durante os primeiros dias de cura o aumento acentuado na resistência ao frio foi devido aos componentes facilmente hidratáveis do cimento, isto é, os aluminatos e C₃S. A segunda fase de aumento da resistência ao frio foi atribuída mais à hidratação do dissilicato de cálcio C₂S. Esse fato de que C₂S (Silicato dicálcico) tenha um ganho de resistência lentamente ao longo dos 28 dias, do que o ganho de resistência do C₃S (Silicato tricálcico), pela diferença entre a estrutura dos cristais, que explica as taxas de reação de hidratação mencionadas acima entre os dicálcico e tricálcicos silicatos. A estrutura cristalina dos tri-cálcios silicatos é mais aberta que as do dicálcico silicato o que facilita sua hidratação e posteriormente sua resistência, observações feitas por F. O. Sousa, 2015

c) Variando a quantidade de água

Avaliaram-se os resultados de resistência à compressão, variando-se apenas a variável Água no mínimo (2%) e no máximo (6%), quando as outras variáveis resíduos e cimento ARI, se mantiveram fixas no mínimo, e no máximo, conforme a Figura 56 a e b, respectivamente.

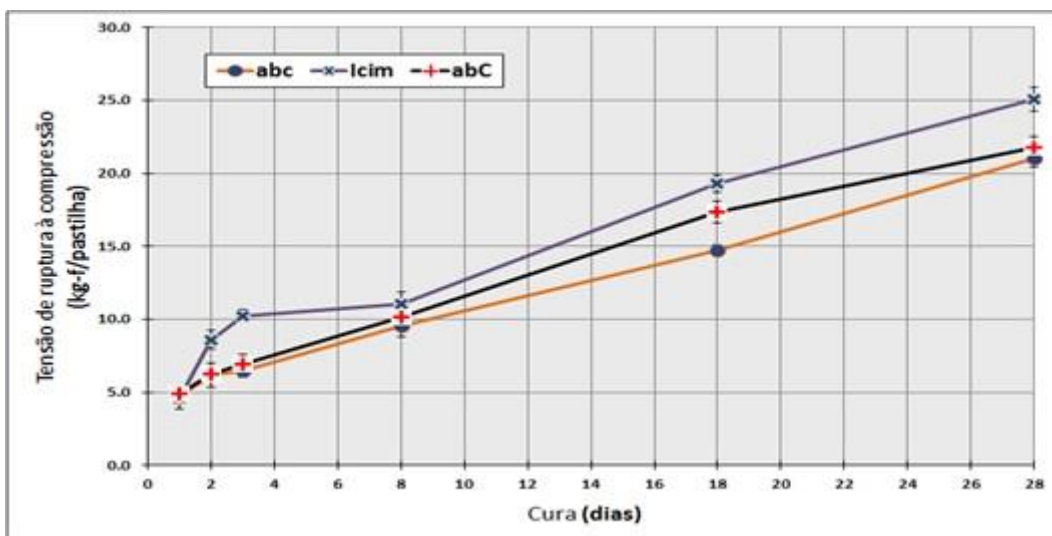
Considerando a Figura 56 (a). Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos abc – 50-50 ; 2% ; 2% e abC – 50-50 ; 2% ; 6% e o ponto intermediário I_{cim} – 60-40 ; 4% ; 4% foram avaliadas, quando as variáveis resíduos (fração fina/fração grossa) e água ficaram no mínimo e se mantendo fixas.

Os resultados mostraram que as resistências à compressão nos dias de cura especificados, para o tratamento abc foram de: 4,8±0,4; 6,2±0,8 ; 6,5±0,5 ; 9,6±0,8 ; 14,7±0,4; 21,0±0,6) kgf/pastilha respectivamente e as resistências do tratamento abC foram de: 4,9±0,8 ; 6,2±0,6 ; 6,9±0,4 ; 10,2±0,8 ; 17,4±0,6;

21,7±0,8 kgf/pastilha respectivamente, sendo que as resistências foram similares em quase todos dias de cura, a exceção no dia 18° de cura, onde a resistência do tratamento abC foi superior ao tratamento abc.

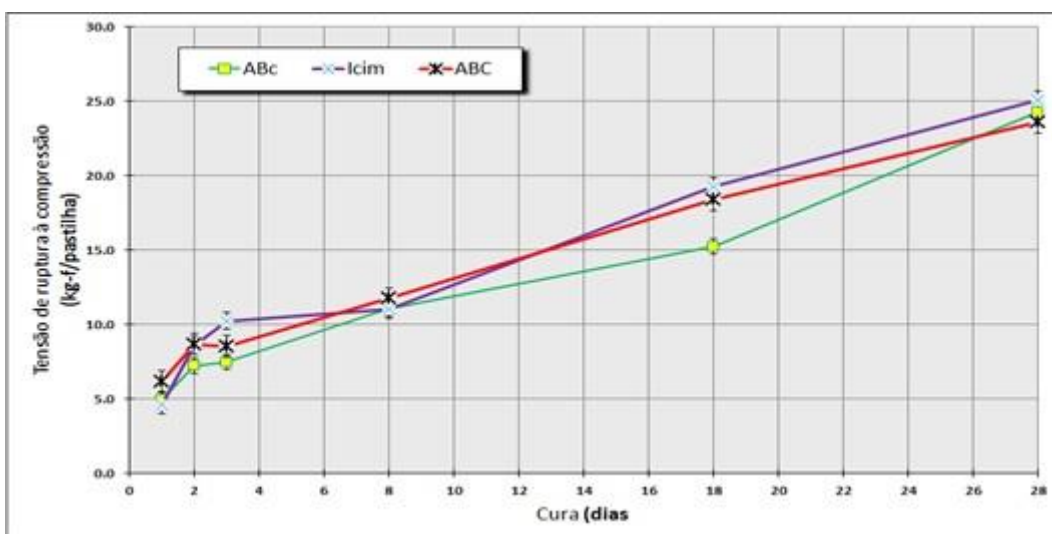
Assim as resistências obtidas quando se tem uma dosagem de 2% ou de 6% de água, quando as outras variáveis se mantem fixas no mínimo, não ocasionou diferenças significativas. As resistências do intermediário, I_{cim} com 4% de água, 4,6±0,2 ; 8,6±0,4 ; 10,2±0,7 ; 11,0±0,8 ; 19,3±0,8 ; 25,1±0,8 kgf/pastilha foram superiores aos tratamentos abc – abC.

- Resíduos e cimento ARI no mínimo



(a)

- Resíduos e cimento ARI no máximo



(b)

Figura 56 Comparação das receitas variando a Água

Considerando a Figura 56(b) Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos ABc – 70-30 ; 6% ; 2% e ABC – 70-30 ; 6% ; 6% , e o ponto intermediário – 60-40 ; 4% ; 4% foram avaliadas, quando as variáveis resíduos (fração fina/fração grossa) e água ficaram no máximo e se mantendo fixas.

Os resultados mostraram que as resistências à compressão nos dias de cura especificados, para o tratamento ABc foram de: $4,9 \pm 0,8$; $7,2 \pm 0,6$; $7,5 \pm 0,4$; $11,1 \pm 0,7$; $15,2 \pm 0,7$; $24,3 \pm 0,8$ kgf/pastilha e do tratamento ABC as resistências foram de $6,2 \pm 0,6$; $8,7 \pm 0,7$; $8,5 \pm 0,7$; $11,8 \pm 0,7$; $18,4 \pm 0,7$; $23,6 \pm 0,7$ kgf/pastilha. No caso do tratamento ABC as resistências foram maiores que no tratamento ABc, sendo exceção o ultimo dia 28°, no qual a resistencia foi menor. Assim uma quantidade de 6% de água mantendo as outras duas variáveis fixas no máximo, permitiu alcançar maiores resistências.

Comparando com o ponto intermediário 4% de cimento ARI, os melhores resultados ocorreram nos dias 18° e 28° de cura.

5.2.1.1. Briquetes autorredutores

Foram avaliadas as resistências dos briquetes fabricadas nas proporções de fração fina - fração grossa (50-50 ; 70-30) com o pó de coletor, para diferentes tempos de cura. Na Figura 57 observou-se que as resistências dos dois briquetes autorredutoras 50-50 e 70-30 com o pó de coletor tiveram resultados similares do 1° ate o 28° dia de cura. Estes resultados de resistência no caso 50-50 foram de $4,9 \pm 0,5$; $5,9 \pm 0,6$; $6,2 \pm 0,6$; $6,9 \pm 0,5$; $7,5 \pm 0,5$; $7,7 \pm 0,2$ e no caso dos briquetes 70-30 foram de $5,5 \pm 0,4$; $5,5 \pm 0,1$; $6,1 \pm 0,2$; $6,4 \pm 0,4$; $7,1 \pm 0,4$; $7,4 \pm 0,3$. Fato relevante observado foi que as resistências foram menores do que os briquetes simples (ferrosos), e que, portanto, o pó de coletor teve grande influencia nas resistências ao longo dos dias de cura.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que os briquetes autorredutores foram menores, quanto comparadas com os briquetes ferrosos, esta diminuição das resistências, pode ser atribuído às características do pó de coletor, que apresenta em sua composição uma significativa quantidade de finos de coque metalúrgico (fonte principal de carbono) que é o redutor clássico na siderurgia. Este coque metalúrgico é por natureza hidrofóbica, e o endurecimento do briquete

é através do aglomerante cimento ARI que através da hidratação das fases Alita e Belita formando o gel C-S-H, o endurecimento é formando uma matriz, ou seja, preenchendo os vazios existentes entre as partículas sólidas. Como este aglomerante precisa de água para endurecer, ao se encontrar com partículas hidrofóbicas não consegue construir uma matriz muito resistente, o que leva a diminuição da resistência dos briquetes. Experiências feitas por M. Singh & B. Bjorkman, 2003, desmotaram também a adição do coque metalurgico de 2% ate 8% em peso, tiveram efeitos de diminuição das resistencias na medida em que o coque ia aumentando.

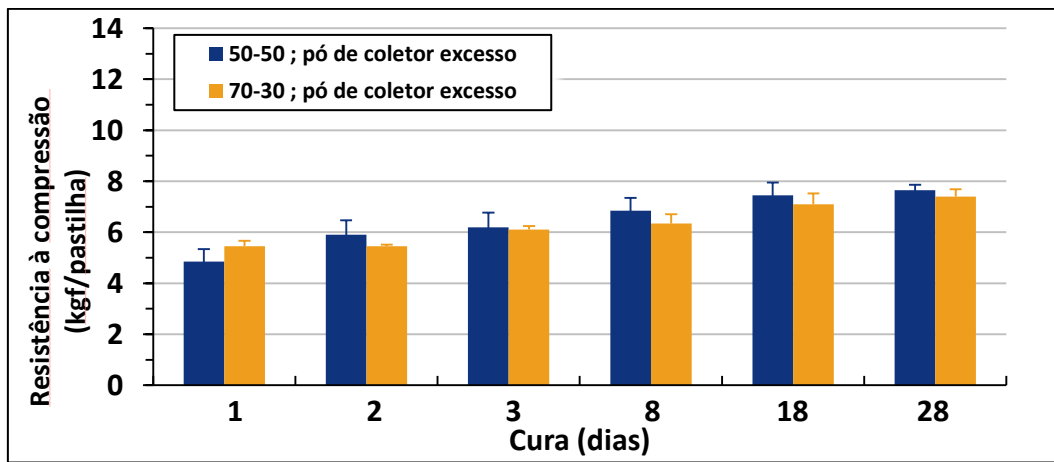


Figura 57. Comparação das resistências dos briquetes autorredutoras usando o aglomerante cimento ARI

5.2.2. Usando o Aglomerante meloço de cana de açúcar

O planejamento na obtenção dos resultados de compressão foi apresentado na secção 4.2.1.2 tabela 20. Empregou-se uma relação de agua/meloço de 0,7 e as quantidades de meloço de cana de açúcar estão indicadas na tabela 18

Os resultados apresentados na Figura 58, foram obtidos para as diferentes combinações realizadas, avaliando a resistência à compressão dos briquetes para diferentes tempos de cura (1-2-3-8-18-28) dias. Observou-se que das 9 combinações realizadas (incluindo o intermediário), 5 combinações (aBC-ABC-abC-AbC-abc) tiveram um tempo de cura ótimo de 18 dias, ou seja, o tempo de cura onde dos briquetes atingiram as maiores resistências à compressão ($29,0 \pm 0,5$; $19,9 \pm 0,2$; $14,9 \pm 0,8$; $12,5 \pm 0,5$; $10,8 \pm 0,8$;) respectivamente, mas também tivemos

tratamentos onde o tempo de cura ótimo foi de 8 dias, que foram o caso das receitas; aBc-I_{mel}-Abc, ou seja, o tempo de cura onde dos briquetes atingiram as maiores resistências à compressão ($16,1\pm 0,5$; $14,9\pm 0,8$; $11,5\pm 0,7$) respectivamente.

De todos os tratamentos realizados, observou-se na Figura 58, que a receita aBC, onde dos briquetes foram fabricadas com uma proporção de 50-50 (fração fina/fração grossa), 4% de meloço e 4% de água, quanto comparada com as outras receitas, foi quem apresentou os melhores resultados de resistência a compressão em todos os tempos de cura. Estes resultados foram de: $8,1\pm 0,2$; $10,9\pm 0,8$; $17,5\pm 0,5$; $20,4\pm 0,8$; $29,0\pm 0,5$; $26,7\pm 0,6$ kg-f/pastilha respectivamente.

No entanto, para um melhor entendimento sobre os resultados obtidos para as várias combinações nos diferentes tempos de cura, comparou-se, as três variáveis conhecidas, (Resíduos; Cimento; Água), de forma que duas ficaram constantes e a outra variável, (como no caso do cimento ARI).

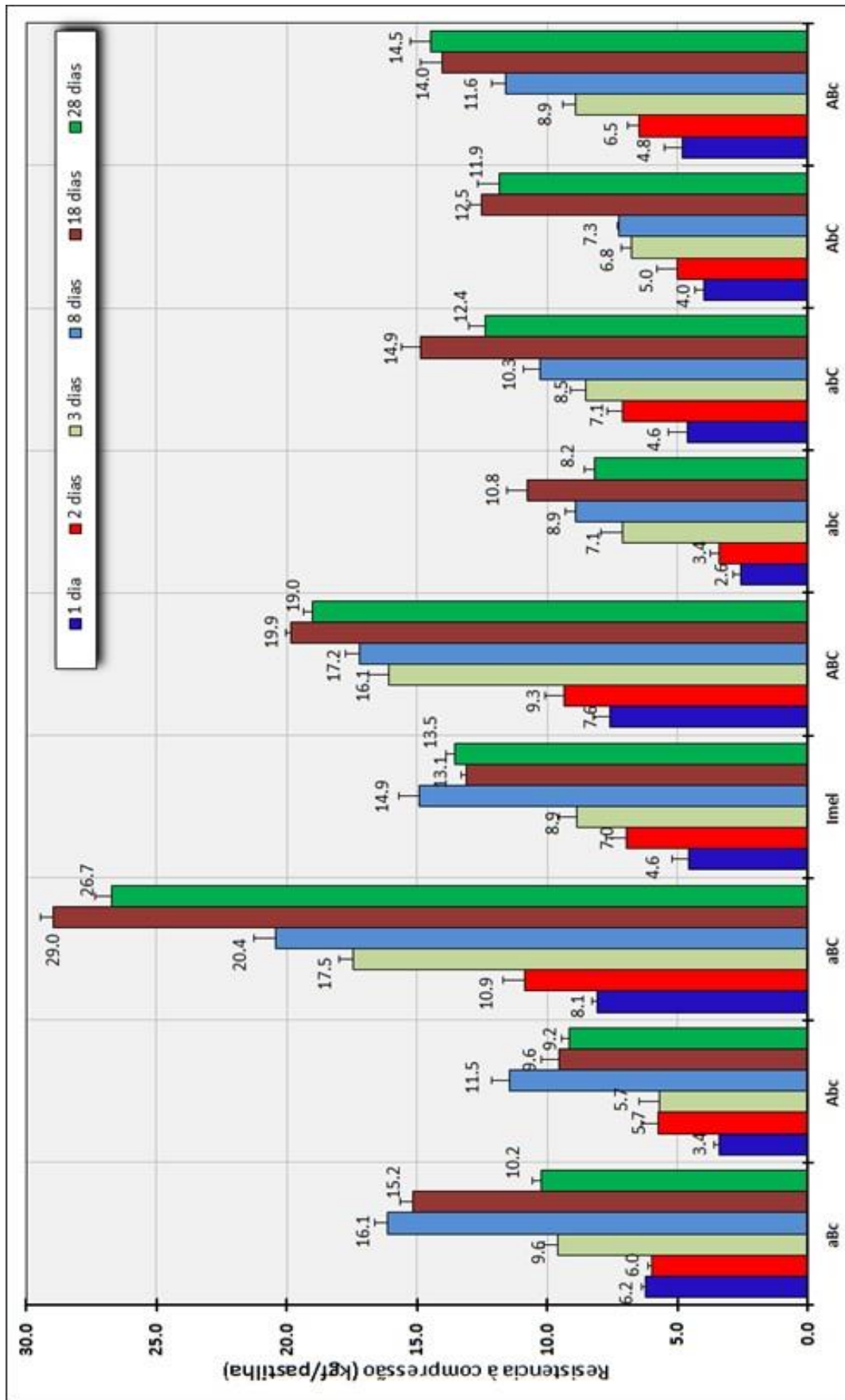


Figura 58 Resultados do ensaio de compressão com aglomerante melão

a) Variando os Resíduos (fração fina/fração grossa)

Avaliaram-se os resultados de resistência à compressão, variando-se apenas a variável resíduos (fração fina-fração grossa) no mínimo (50-50) e no máximo (70-30), quando as outras variáveis, melaço de cana de açúcar e água, se mantiveram fixas no mínimo, e no máximo.

Considerando a Figura 59 (a). Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos abc – 50-50 ; 2% ; 2% e Abc – 70-30 ; 2% ; 2% e o ponto intermediário, I_{mel} – 60-40 ; 4% ; 4% foram avaliadas, quando as outras variáveis melaço de cana de açúcar e água ficaram no mínimo e se mantendo fixas.

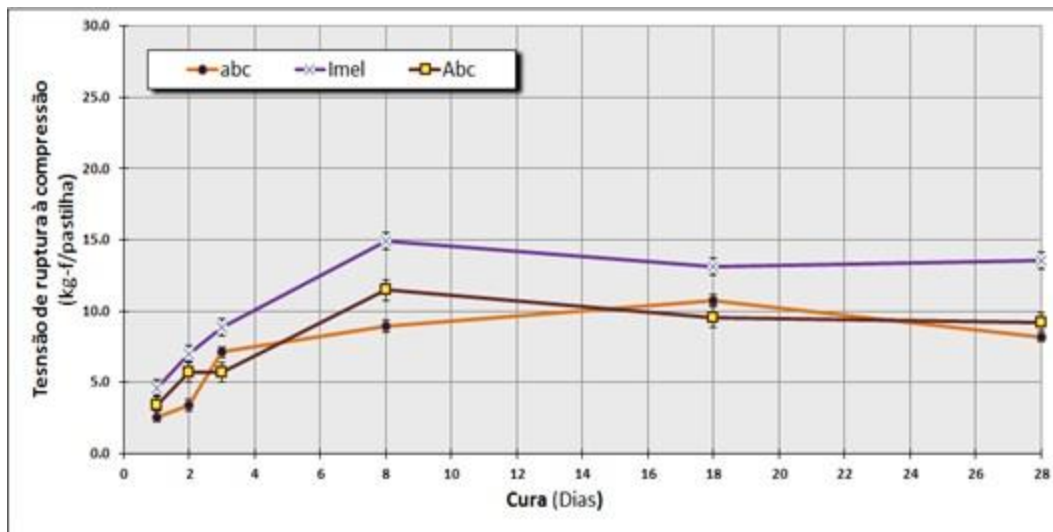
Os resultados de resistência mostraram que o tratamento “abc” nos tempos de 1-2-3-8-18-28 dias de cura foram de $2,6 \pm 0,3$; $3,4 \pm 0,3$; $7,1 \pm 0,8$; $8,9 \pm 0,6$; $10,8 \pm 0,3$; $8,2 \pm 0,4$ kgf/pastilha respectivamente. Observou-se que o ganho de resistência foi do primeiro até o 18º dia de cura, para logo depois ter uma queda no último dia. A máxima resistência atingida foi no 18º dia de cura $10,8 \pm 0,3$ kgf.

Do tratamento “Abc” as resistências foram de $3,4 \pm 0,2$; $5,7 \pm 0,6$; $5,7 \pm 0,8$; $11,5 \pm 0,7$; $9,6 \pm 0,7$; $9,2 \pm 0,3$ kgf/pastilha para cada dia de cura especificados. Observou-se que neste tratamento o ganho de resistência foi do primeiro até o 8º dia de cura, esse aumento de resistência nestes dias foi de 3,4 vezes e já nos últimos dias as resistências tendem a diminuir e se manter. A máxima resistência atingida foi no dia 8º de cura, $11,5 \pm 0,7$ kgf.

Pode-se aceitar então que nos primeiros dias de cura, até o 8º dia, ter uma proporção com maior quantidade de finos, ou seja, 70-30, trazem benefícios nas resistências.

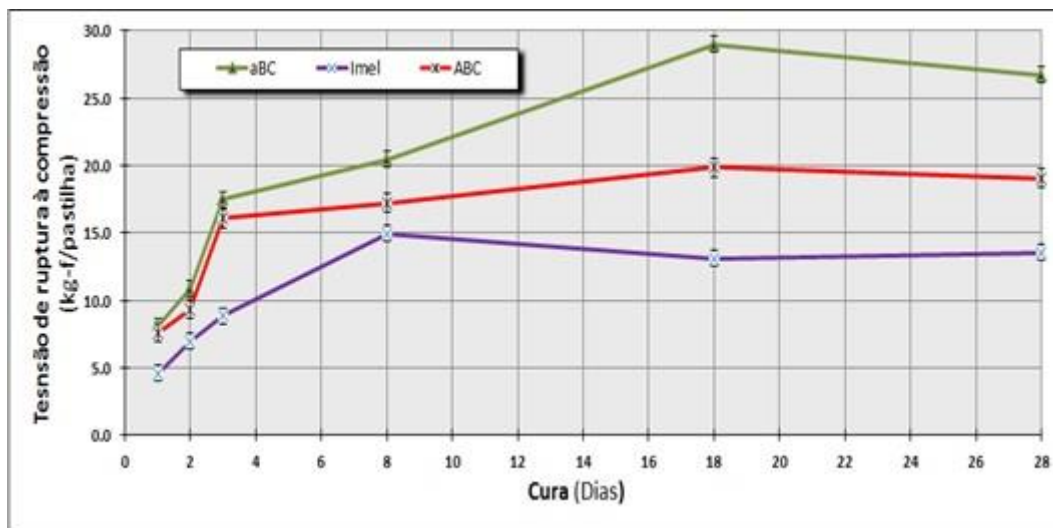
O ponto intermediário I_{mel} , 60-40 ; 3% ; 3%, foi quem apresentou resistências superiores aos tratamentos abc - Abc, tendo a resistência máxima atingida no 8º dia de cura, que foi de $14,9 \pm 0,8$ kgf/pastilha, e tende a se estabilizar a partir do dia 18º e 28º de cura. Neste caso o ganho de resistência até o 8º dia de cura foi lineal ou contínuo. Observou-se também maior quantidade de finos trazem benefícios nos primeiros dias de cura.

- melação de cana e água no mínimo



a)

- melação de cana e água no Máximo



b)

Figura 59 Comparação das receitas variando os Resíduos (fração fina/fração grossa)

Considerando a Figura 59(b). Neste caso os resultados das resistências dos tratamentos: aBC – 50-50 ; 4% ; 4% e ABC – 70-30 ; 4% ; 4%, e o ponto intermediário – 60-40 ; 3% ; 3%, foram avaliadas, quando as variáveis, melação de cana de açúcar e água ficaram no máximo e se mantendo fixas.

No tratamento aBC, observou-se que as resistências do primeiro até o 28º dia de cura foram de $8,1 \pm 0,2$; $10,9 \pm 0,8$; $17,5 \pm 0,5$; $20,4 \pm 0,8$; $29,0 \pm 0,5$; $26,7 \pm 0,6$

kgf/pastilha. Observou-se que o ganho de resistência foi do primeiro até o 18º dia de cura foi de 3,6 vezes. A máxima resistência atingida foi no dia 18º de cura, $29,0 \pm 0,5$ kgf. Também se observou que a resistência do tratamento aBC foi maior em todos os dias de cura com respeito aos outros tratamentos ABC e I_{mel} .

No tratamento ABC as resistências foram de $7,6 \pm 0,7$; $9,3 \pm 0,8$; $16,1 \pm 0,8$; $17,2 \pm 0,5$; $19,9 \pm 0,2$; $19,9 \pm 0,2$, a resistência máxima atingida foi também no dia 18º dia de cura, $19,9 \pm 0,2$ kgf/pastilha, e o ganho de resistência do 1º até o 18º dia de cura, foi 2,6 vezes, já no último dia de cura, 28º, esta resistência tende a se manter a $19,0 \pm 0,3$ kgf/pastilha.

Observou-se também que nos três primeiros dias de cura os resultados de resistência do tratamento aBC, $8,1 \pm 0,2$; $10,9 \pm 0,8$; $17,5 \pm 0,6$, e do tratamento ABC, $7,6 \pm 0,7$; $9,3 \pm 0,8$; $16,1 \pm 0,8$, ficaram similares pois seus desvios padrão de cada resistência em cada tempo de cura se interceptam. Assim, empregar uma dosagem de 50-50 ou 70-30 nos primeiros dias terá o mesmo comportamento com respeito as resistências. Já a partir do 8º dia ter uma quantidade de grossos 50-50 implica numa diferença na resistência.

No caso do tratamento I_{mel} a máxima resistência atingida foi no dia 8º de cura correspondente a $14,9 \pm 0,8$ kgf/pastilha. Claramente pode-se concluir que um aumento do grosso na confecção das pastilhas faz com que a resistência seja maior.

b) Variando o Melaço de cana de açúcar

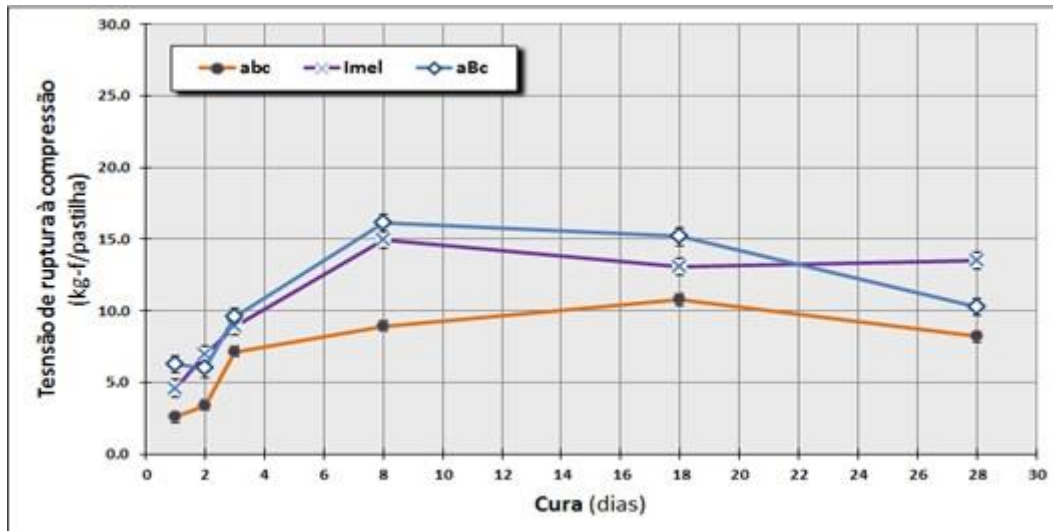
Avaliaram-se os resultados de resistência à compressão, variando-se apenas a variável melaço de cana de açúcar no mínimo (2%) e no máximo (4%), quando as outras variáveis, resíduos e água se mantiveram fixas, no mínimo, e no máximo, Figura 60 a e b respectivamente.

Considerando a Figura 60(a) Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos abc – 50-50 ; 2% ; 2% e aBc – 50-50 ; 4% ; 2% , e o ponto intermediário – 60-40 ; 3% ; 3%, foram avaliadas, quando as outras variáveis resíduos e água ficaram no mínimo e se mantendo fixas.

Os resultados de resistência a compressão do tratamento “abc”, nos tempos de 1-2-3-8-18-28 dias de cura foram de $2,6 \pm 0,3$; $3,4 \pm 0,3$; $7,1 \pm 0,8$; $8,9 \pm 0,6$; $10,8 \pm 0,3$; $8,2 \pm 0,4$ kgf/pastilha respectivamente, mostraram ganho de resistência

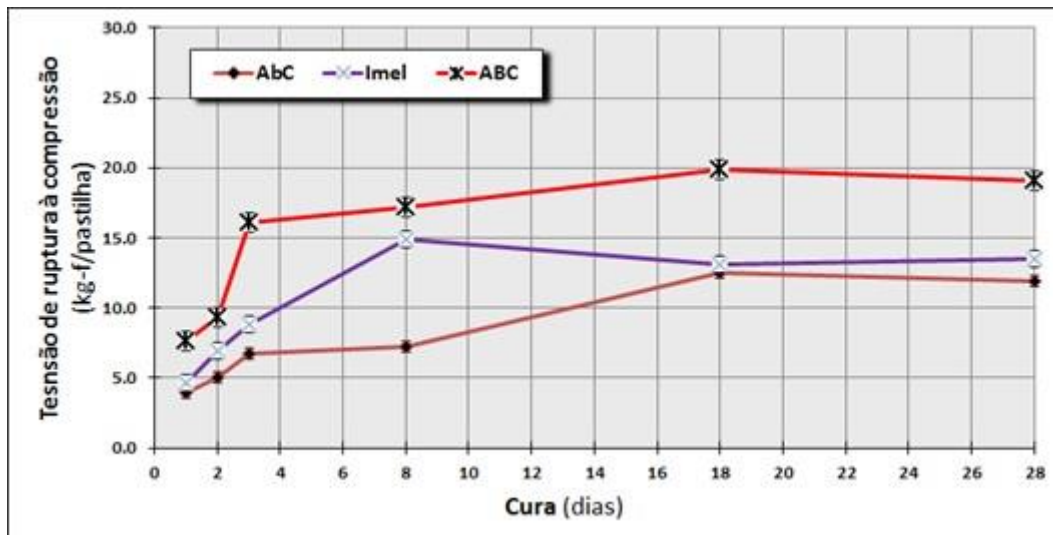
do 1º até o 18º dia de cura, $2,6 \pm 0,3$ – $10,8 \pm 0,8$ kgf/pastilha, e no ultimo dia de cura tem uma queda da resistência. A máxima resistência atingida foi no dia 18º de cura com $10,8 \pm 0,3$ kgf

- Resíduos e água no mínimo



a)

- Resíduos e água no Máximo



b)

Figura 60 Comparação das receitas variando o aglomerante, melão de cana.

No caso das resistências do tratamento aBc foram de $6,2 \pm 0,2$; $6,0 \pm 0,2$; $9,6 \pm 0,5$; $16,1 \pm 0,5$; $15,2 \pm 0,5$; $10,2 \pm 0,3$ kgf/pastilha, para os tempos de cura especificados, observou-se que nos dois primeiros dias as resistências foram

muito similares, logo depois a resistencia foi acrescentando, atingindo a máxima resistencia de 16.1 kgf/pastilha no 8° dia de cura, e nos últimos dias se tem uma diminuição da resistencia. O aumento da quantidade do aglomerante melaço de cana de açúcar de 2 para 4% trazem ganhos de resistência ate o 8° dia de cura para logo depois estas resistências diminuíam, como foi nos dos tratamentos avaliados.

O ponto intermediário com 3% de melaço de cana de açúcar mostrou resistências de $4,6 \pm 0,6$; $7,0 \pm 0,8$; $8,9 \pm 0,7$; $14,9 \pm 0,8$; $13,1 \pm 0,2$; $13,5 \pm 0,4$ kgf/pastilha, ganhos de resistência ate o 8° dia de cura para logo depois, nos últimos 18 e 28° de cura, diminuíram as resistências e se mantiveram. Com 3% de melaço de cana, as resistências nos últimos dias não tiveram uma queda significativa como foi no caso do tratamento aBc, pelo contraio estas resistência se mantiveram.

Considerando a Figura 60(b) Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos AbC – 70-30 ; 2% ; 4% e ABC – 70-30 ; 4% ; 4%, e o ponto intermediário – 60-40 ; 3% ; 3%, foram avaliadas, quando as outras variáveis resíduos e água ficaram no máximo e se mantendo fixas.

Os resultados das resistências do tratamento AbC foram de $4,0 \pm 0,4$; $5,0 \pm 0,8$; $6,8 \pm 0,4$; $7,3 \pm 0,1$; $12,5 \pm 0,5$; $11,9 \pm 0,8$ kgf/pastilha, para cada tempo de cura especificado. Observou-se que as resistências para cada dia de cura foi acrescentando do primeiro ate o 18° dia de cura, tendo neste dia a máxima resistência atingida, $12,5 \pm 0,5$ kgf, e já no ultimo dia de cura esta resistência tende a se manter. Este tratamento foi quem apresentou as menores resistências quanto comparadas com os tratamentos ABC e I_{mel} .

No tratamento ABC, observou-se que as resistências do 1° ate o 18 dia de cura foram aumentando, $7,6 \pm 0,7$; $9,3 \pm 0,8$; $16 \pm 0,8$; $19,9 \pm 0,2$ kgf/pastilha e que no dia 18° de cura atingiu a máxima resistência $19,9 \pm 0,2$ kgf/pastilha, no ultimo dia 28° de cura, esta resistência tende a se manter $19,0 \pm 0,3$ kgf/pastilha. Neste tratamento ABC os resultados de resistências foram superiores aos tratamentos AbC e I_{mel} . O ponto intermediário, 3% de melaço, mostrou que as resistências foram se incrementado do primeiro ate o 8° dia de cura para logo depois, nos últimos dias, estas resistências tendem a se manter.

Observou se também que durante o primeiro dia ate o 3° de cura, o ganho de resistência foi rápida, pois aumentou de $4,0 \pm 0,4$ até $6,8 \pm 0,4$ kgf, tendo um ganho de 2,8 kgf, esse ganho foi quando se teve uma dosagem de 2 % de melaço. No

caso quando se tem uma dosagem de 4% de melação, se tem o mesmo comportamento nas resistências nos primeiros dias, só que agora o ganho foi maior, pois do 1º até o 3º dia de cura, $7,6 \pm 0,7$ até $16,1 \pm 0,8$ respectivamente, teve um ganho de 8,5 kgf.

O aumento da quantidade de melação adicionado contribui ao aumento da resistência mecânica dos briquetes nos primeiros dias. Com base nos resultados apresentados, concluímos que a adição de melação com valor máximo, da ordem de 4%, proporciona o melhor resultado de resistência mecânica.

O mecanismo de endurecimento quando se tem o melação de cana como aglomerante e a cal contida na nossa matéria prima tem, usualmente o endurecimento é pelo sistema cal/melaço. A cal reage com a sacarose e forma um complexo cal sacarose, que posteriormente reagem com o gás carbônico da atmosfera e forma carbonato de cálcio, recristalizando a sacarose. Os açúcares agem essencialmente como catalizadores da reação e forma uma rede de ligação de carbonato de cálcio, essas premissas foram estudadas por Halt & Kawatra, 2014.

Os resultados também mostram que a resistência mecânica das pastilhas aumenta ao longo do tempo, estabilizando-se por volta dos 18 dias de cura para os tratamentos AbC e ABC, e se estabiliza a resistência mecânica do ponto intermediário I_{mel} aos 8 dia de cura. Além deste período não há alteração significativa da resistência mecânica dos briquetes, pelo contrário, em certos casos decresce.

c) Variando a quantidade de água

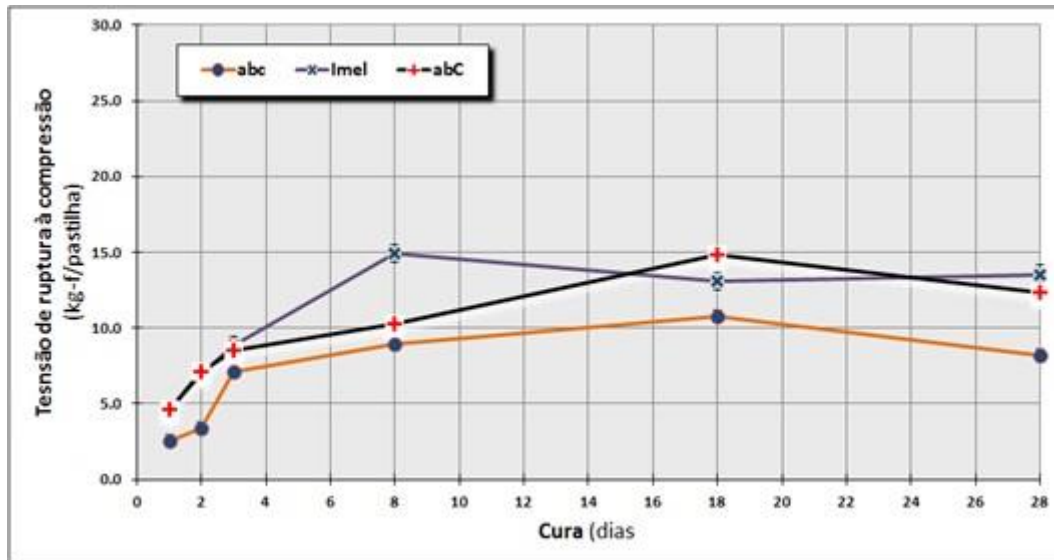
Avaliaram-se os resultados de resistência à compressão, variando-se apenas a variável água no mínimo (2%) e no máximo (4%), quando as outras variáveis, resíduos e melação de cana se mantiveram fixas, no mínimo, e no máximo, Figura 61 a e b respectivamente.

Considerando a Figura 61(a) Neste caso os resultados de resistência dos tratamentos abc – 50/50 ; 2% ; 2% e abC – 50/50 ; 2% ; 4% , e o ponto intermediário – 60/40 ; 3% ; 3%, foram avaliadas, quando as outras variáveis resíduos e melação de cana de açúcar ficaram no mínimo e se mantendo fixas.

Os resultados de resistência a compressão do tratamento “abc”, nos tempos de cura especificados foram de $2,6 \pm 0,3$; $3,4 \pm 0,3$; $7,1 \pm 0,8$; $8,9 \pm 0,6$; $10,8 \pm 0,3$;

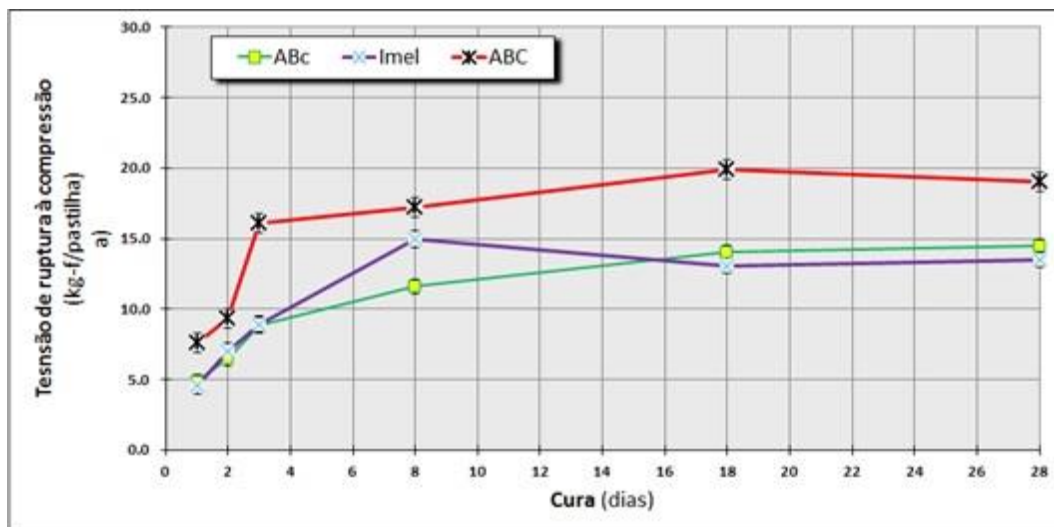
8,2±0,4 kgf/pastilha respectivamente, estas resistências foram aumentado ate o 18° dia de cura, para depois ter uma queda no 28° dia de cura. Observou-se também que nos três primeiros dias de cura o ganho de resistência foi rápido.

- Resíduos e melão no mínimo



a)

- Resíduos e melão no máximo



b)

Figura 61 Comparação das receitas variando água

Os resultados de resistência a compressão do tratamento “abC” foram de 4,6±0,7 ; 7,1±0,6 ; 8,5±0,6 ; 10,3±0,6 ; 14,9±0,8 ; 12,4±0,7 kgf/pastilha, para os diferentes dias de cura especificados. Observou-se que as resistências foram

aumentando até o 18º dia de cura e foi aqui onde se atingiu a maior resistência $14,9 \pm 0,8$ kgf/pastilha, e no último dia de cura, 28º, se teve a queda da resistência.

Os resultados das resistências no ponto intermediário ($4,6 \pm 0,6$; $7,0 \pm 0,8$; $8,9 \pm 0,7$) ficaram muitos similares nos três primeiros dias de cura ao tratamento abC ($4,6 \pm 0,7$; $7,1 \pm 0,6$; $8,5 \pm 0,6$), mas o máximo valor de resistência atingida do I_{mel} foi no dia 8º de cura ($14,9 \pm 0,8$ kgf/pastilha) para logo depois decrescer, $13,0 \pm 0,2$ e se manter. $13,5 \pm 0,4$

Considerando a Figura 61(b), No caso dos resultados de resistência dos tratamentos ABc – 70-30 ; 4% ; 2% e ABC – 70-30 ; 4% ; 4%, e o ponto intermediário – 60-40 ; 3% ; 3%, foram avaliadas, quando as outras variáveis resíduos e melação de cana de açúcar ficaram no máximo e se mantendo fixas,

Observou-se que as resistências do tratamento ABc foram de $4,8 \pm 0,7$; $6,5 \pm 0,4$; $8,9 \pm 0,5$; $11,6 \pm 0,5$; $14,0 \pm 0,5$; $14,5 \pm 0,8$ e aumentando progressivamente até o 28º dia de cura, mas foram menores quando comparadas às resistências do tratamento ABC, $7,6 \pm 0,7$; $9,3 \pm 0,8$; $16,1 \pm 0,8$; $19,9 \pm 0,2$; $19,9 \pm 0,2$ kgf/pastilha. Neste tratamento novamente o ganho rápido de resistência aconteceu nos primeiros dias de cura, para logo depois ter um ganho leve e uma queda mínima no último dia de cura.

Observou-se que este tratamento foi quem apresentou as resistências maiores quando comparadas aos tratamentos do I_{cim} e ABc. Ter uma quantidade maior de água, 6%, quando se tem os resíduos e o melação no máximo fazem que as resistências sejam maiores, ter menor quantidade de água 2% nas mesmas condições, fazem que as resistências diminuíssem, talvez pelo fato de ter pouca água para uma quantidade maior de aglomerante.

5.2.3. Comparação de resistência entre aglomerantes (cimento ARI e melação de cana)

Neste caso foram comparados os melhores resultados de resistência à compressão com cada tipo de aglomerante, cimento ARI e melação de cana. A Figura 62 mostra a comparação dos resultados de resistência à compressão dos briquetes fabricados com cada tipo de aglomerante para o tratamento aBC, 50-50 ; 6% ; 6%, para quando se usa o aglomerante cimento ARI e aBC, 50-50 ; 4% ;

4% para quando se usa o aglomerante melaço de cana. Para este tratamento fixou-se o parâmetro aglomerante (cimento e melaço) e água, e se avaliou os resíduos na proporção 50-50.

Observou-se que as resistências dos briquetes fabricados com o melaço, mostraram do 1° até o 28° resistências de $8,1 \pm 0,2$; $10,9 \pm 0,8$; $17,5 \pm 0,5$; $20,4 \pm 0,8$; $29,0 \pm 0,5$; $26,7 \pm 0,5$ kgf/pastilha, e as resistências dos briquetes com o cimento ARI foram de $7,8 \pm 0,7$; $10,5 \pm 0,7$; $11,2 \pm 0,8$; $13,8 \pm 0,4$; $19,9 \pm 0,6$; $27,3 \pm 0,5$ kgf/pastilha. As resistências dos briquetes fabricados com o aglomerante melaço do primeiro até o 18° de cura aumentava, sendo que nos dois primeiros dias, essas resistências foram ligeiramente superiores aos briquetes com o cimento ARI, mas já partir do 3° até 18° dia de cura, as resistências aumentaram e mostraram diferença significativamente, essas diferenças foram de 6,2- 6,6 e 6,9 kgf respectivamente. Já no ultimo dia de cura (28°), as resistências dos briquetes com cada tipo de aglomerante tendem a se equivaler ou ter resistências similares ($26,7 \pm 0,5$; $27,3 \pm 0,5$)

Podemos dizer que o aglomerante melaço de cana de açúcar é mais eficiente que o cimento ARI, pois desde os primeiros dias até o 18° dia de cura, adquire resistências superiores aos do cimento ARI.

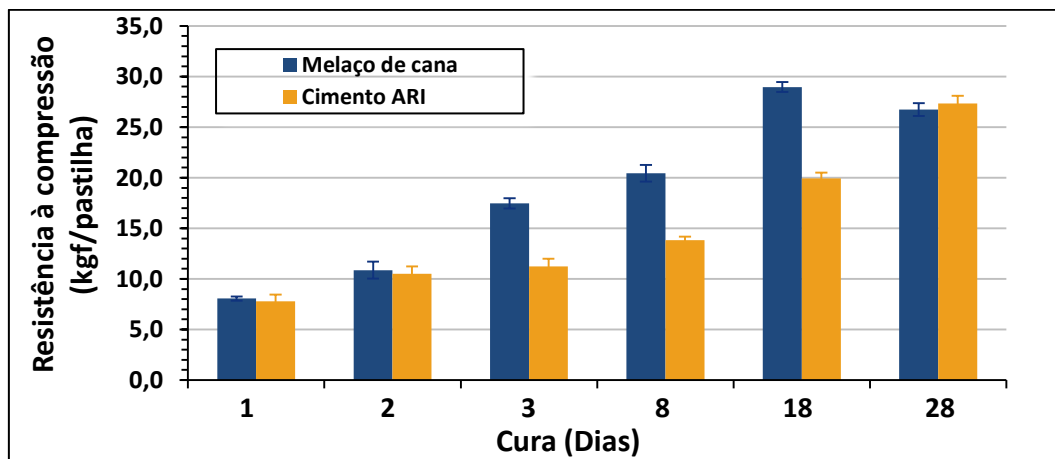


Figura 62 Comparação da receita aBC com aglomerante Cimento ARI e melaço de cana de açúcar

A Figura 63 mostra a comparação dos resultados de resistência a compressão dos briquetes fabricados com cada tipo de aglomerante para o tratamento ABC, 70-30 ; 6% ; 6%, para quando se usa o aglomerante cimento

ARI e ABC, 70-30 ; 4% ; 4% para quando se usa o aglomerante melação de cana. Para este tratamento fixou-se o parâmetro aglomerante (cimento e melação) e água e se avaliou os resíduos na proporção 70-30

Os resultados de resistência dos briquetes com o aglomerante melação de cana foram de $7,6\pm 0,7$; $9,3\pm 0,8$; $16,1\pm 0,8$; $17,2\pm 0,5$; $19,9\pm 0,2$; $19,0\pm 0,3$ kgf/pastilha e as resistências dos briquetes com o aglomerante cimento ARI foram de $6,2\pm 0,6$; $8,7\pm 0,7$; $8,5\pm 0,7$; $11,8\pm 0,7$; $18,4\pm 0,7$; $23,6\pm 0,7$ kgf/pastilha. Observou-se que os briquetes com uma proporção de 70-30 traz resistências maiores nos últimos dias de cura, dia 28°, para os briquetes com o aglomerante cimento ARI, no caso dos briquetes fabricados com o aglomerante melação, as resistências foram maiores do primeiro até o 18° dia de cura.

Deve-se ressaltar a importância de resistência inicial dos aglomerados, pois significa uma maior probabilidade de sobrevivência nas etapas posteriores de manuseio.

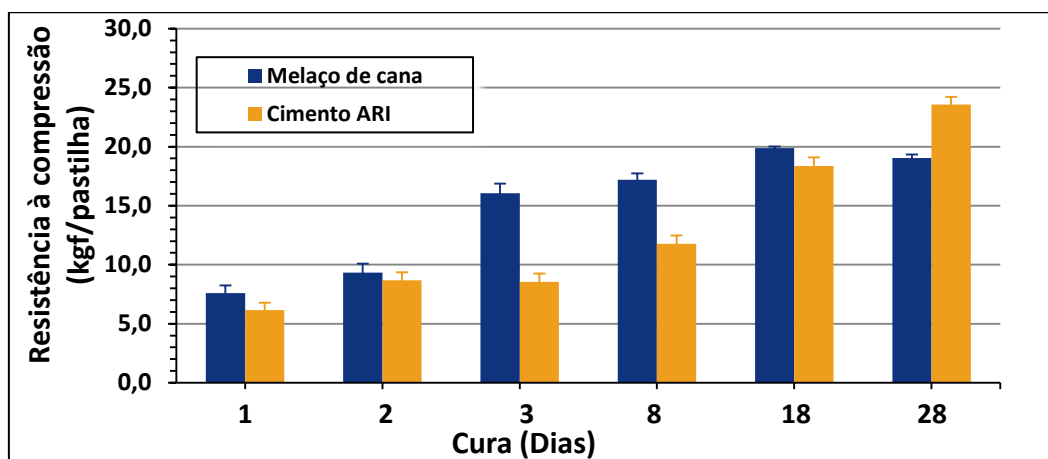


Figura 63 Comparação da receita ABC com aglomerante cimento ARI e melação de cana

5.2.4. Mistura dos aglomerantes, cimento ARI e melação de cana

Seguem se os resultados das resistências à compressão dos briquetes, neste caso usou-se a mistura dos aglomerantes (cimento ARI + melação de cana), foram analisados os resíduos nas proporções de 50-50 e 70-30 %, para tempos de 3°- 8°- 18°- 28° dias de cura. Foi escolhido avaliar as resistências a partir do 3° dia de cura, porque se observou que nos resultados individuais de resistência com os

aglomerantes (Cimento ARI e melão de cana), nos dos primeiros dias as resistências tem se comportado de forma similar.

Com respeito ao cálculo da dosagem do cimento ARI, foi a partir da quantidade de água própria do melão (17,3%) e a água para diluição (0,7). As quantidades do cimento ARI calculadas para cada percentagem de melão, são descritos no Apêndice II. Empregou-se uma relação de água/melão (a/m) igual a 0,7 e a relação de água/cimento (a/c) de 0,5.

Para uma dosagem com 1% de melão e 1,7% cimento ARI, na proporção 50-50%, os resultados mostraram que as resistências do 3° até 28° dias de cura, foram aumentado de $3,8 \pm 0,8$; $6,3 \pm 0,4$; $11,1 \pm 0,5$; $12,1 \pm 0,9$ kgf/pastilha respectivamente. No caso com a proporção 70-30, o aumento de resistência foi do 3° ate 18° dia de cura, de $3,5 \pm 0,1$; $6,1 \pm 0,1$; $13,0 \pm 0,8$ kgf/pastilha, e tendo uma queda da resistencia no dia 28° para $12,0 \pm 0,5$ kgf/pastilha.

Comparando os resultados observou-se que só no dia 18° dia de cura a resistência na proporção 70-30 foi superior ao da proporção 50-50 e já no 3° 8° e 28° dias de cura, os resultados de resistência foram similares.

Na dosagem com 2% de melão e 3,5% de cimento ARI, dos briquetes na proporção 50-50, obtiveram resistências do 3° ate 28° dia de cura de $7,0 \pm 0,9$; $8,0 \pm 0,8$; $16,3 \pm 0,7$; $15,1 \pm 0,5$ kg-f/pastilha respectivamente e as resistências dos briquetes na proporção 70-30 foram de $6,2 \pm 0,9$; $8,9 \pm 0,3$; $10,0 \pm 0,6$; $11,9 \pm 0,8$ kgf/pastilha. Observou-se que os resultados de resistencia na proporção 50-50 foi aumentando ate o 18° dia de cura, tendo ali o ponto máximo de resistencia atingida $16,3 \pm 0,7$, e que nos últimos dia de cura nesta proporção os resultados foram maiores quanto comparadas com as resistências dos briquetes na proporção 70-30. Neste caso ter uma quantidade maior de fração grossa faz com que as resistências sejam maiores nos últimos dias.

Com uma dosagem de 3% de melão e 5,2% de cimento ARI, observou-se que as resistências dos briquetes na proporção 50-50, foi acrescentando do 3° ate 28° dia de cura, $11,9 \pm 0,8$; $13,4 \pm 0,9$; $17,8 \pm 0,4$ $18,4 \pm 0,6$ kg-f/pastilha, o ganho foi continuo e superiores aos resultados de resistência na proporção 70-30, $10,0 \pm 0,5$; $10,3 \pm 0,7$; $14,4 \pm 0,6$ $14,0 \pm 0,6$ kgf/pastilha. Observou-se que nos resultados de resistencia empregar a proporção de 50-50, com maior quantidade de grosso, novamente as resistências foram maiores em $1,9 - 3,1 - 3,4 - 4,4$ kgf a mais do que a proporção 70-30. Observou se também que quando se tem uma

proporção de 70-30, nos últimos dias de cura as resistências tendem a se manter ou equilibrar, no caso quando se tem uma proporção de 50-50, ainda se tem um ganho de resistência.

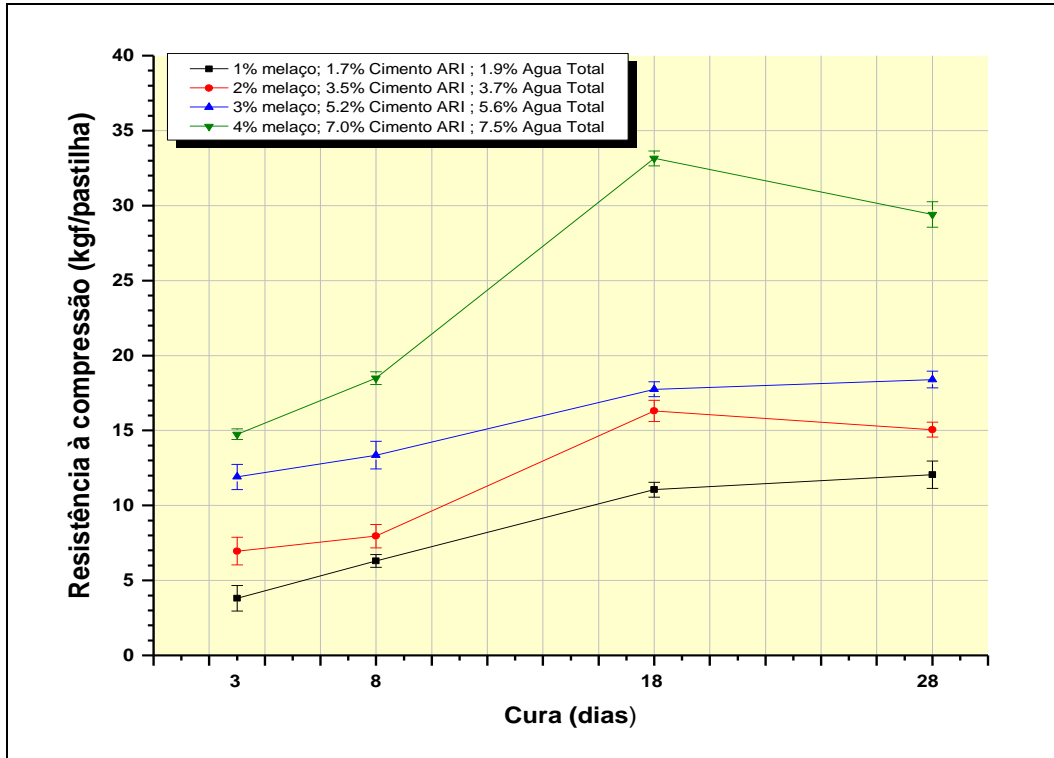


Figura 64 Resistência à compressão dos briquetes na proporção 50-50 e com mistura dos aglomerantes

Empregando uma dosagem com 4% de melão e 7% de cimento ARI observou-se que as resistências dos briquetes na proporção 50-50, do 3° até 28° dia de cura, $14,8 \pm 0,4$; $18,5 \pm 0,4$; $33,2 \pm 0,5$; $29,4 \pm 0,8$ kgf/pastilha e que as resistências das pastilhas na proporção 70-30 foram de $12,9 \pm 0,8$; $21,1 \pm 0,8$; $29,4 \pm 0,8$; $28,0 \pm 0,8$ kg-f/pastilha. Nos resultados avaliados observaram-se, que nesta dosagem dos aglomerantes, se obtiveram resistências maiores, quanto comparadas com as outras dosagens. No caso da proporção 50-50, o ganho de resistência foi até o 18° dia de cura, depois esta resistência cai no último dia de cura, na proporção 70-30 também se tem ganho de resistência até o 18° dia de cura, só que a queda de resistência no último dia foi mais leve pois diminuiu em 1,3 kgf e no caso da proporção 50-50 caiu 3,8 kgf.

A maior resistência atingida foi aos 18° dias de cura na proporção 50-50 (33,2±0,5 kgf/pastilha), tendo uma resistência a mais do que a proporção 70-30 de 3,9 kgf, quando também aos 18° dia de cura atingiu a máxima resistência (29,4±0,8 kgf/pastilha).

Nos resultados obtidos, observou-se que quanto maior seja a combinação dos aglomerantes (cimento ARI e melaço de cana de açúcar), se atingira maiores resistências, neste caso com 4% de melaço e 7% de cimento ARI, como foi para as misturas com 50-50 e 70-30.

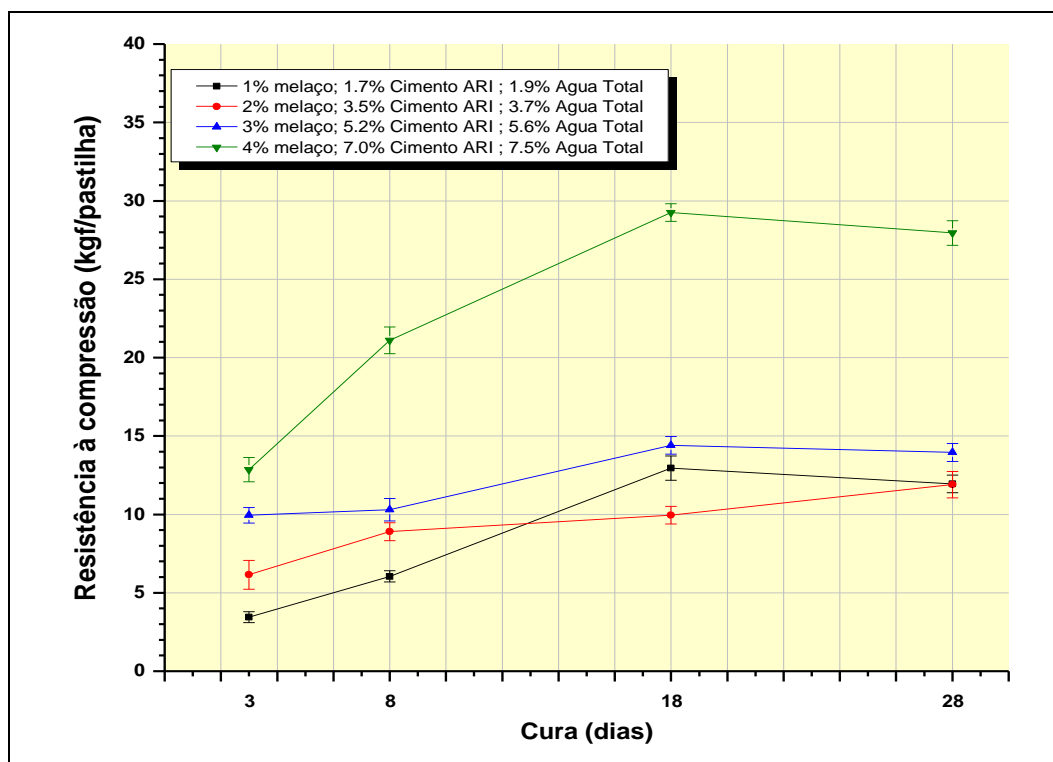


Figura 65 Resistência a compressão dos briquetes na proporção 70/30 e com mistura dos aglomerantes

5.3. Ensaio de Redução no forno Tubular

Nos ensaios de autorredução, foram encaminhados com o objetivo de avaliar a metalização dos briquetes fabricados a partir das misturas dos pós de aciaria (fino e grosso) e pó de coletor, sendo o coque metalúrgico o redutor sólido presente no pó de coletor como fonte de carbono, estes briquetes foram fabricados com o estequiométrico e 10% de excesso.

As temperaturas selecionadas foram de 1100°C e de 1150°C visando comparar qual dos briquetes fabricados apresenta maior metalização.

5.3.1. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (50-50)–pó AF), T: 1100°C

Tabela 29 Resultados experimentais para; (50-50) – pó AF estequiométrico.

Mistura 50-50					
Estequiométrico		1100°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.125	0.02671	0.13	0.149	0.1617
10	0.307	0.03660	0.37	0.276	0.3235
20	0.460	0.03079	0.62	0.476	0.6469
30	0.649	0.03493	1.05	0.621	0.9704
45	0.770	0.03269	1.47	0.767	1.4556
		$\kappa_{médio} ; \text{min}^{-1}$	0.0323		
		r^2	0.9976		

Tabela 30 Resultados experimentais para; (50-50); pó AF (10% excesso)

Mistura 50-50					
Excesso (10%)		1100°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.199	0.04444	0.22	0.200	0.2227
10	0.334	0.04067	0.41	0.359	0.4453
20	0.594	0.04502	0.90	0.590	0.8907
30	0.774	0.04960	1.49	0.737	1.3360
45	0.855	0.04293	1.93	0.865	2.0040
		$\kappa_{médio} ; \text{min}^{-1}$	0.0445		
		r^2	0.9949		

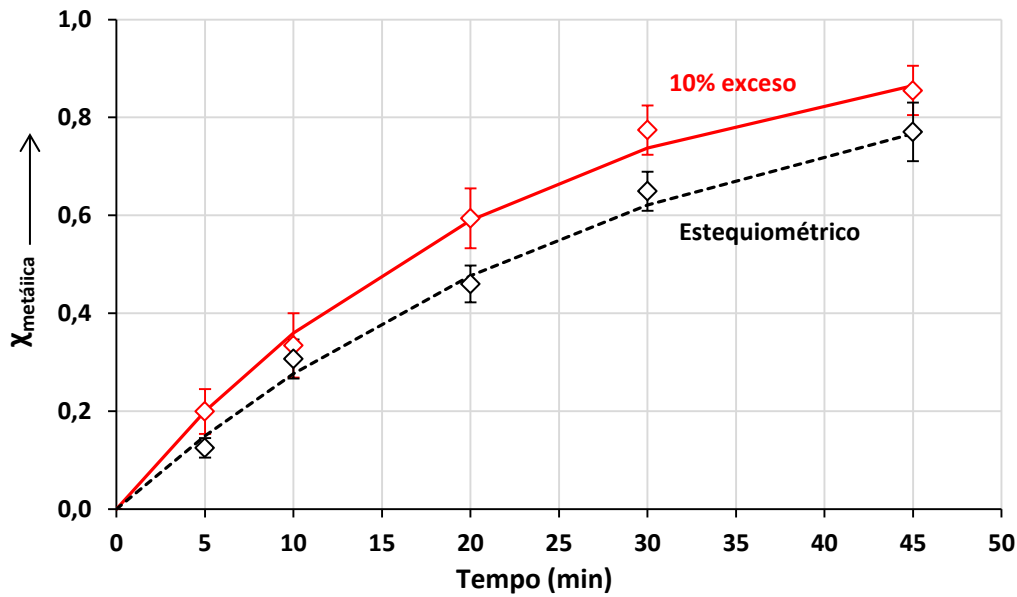


Figura 66 conversão metálica do briquete autorredutor, T 1100°C

5.3.2. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (70-30) –pó AF), T: 1100°C

Tabela 31 Resultados experimentais para 70-30; pó AF estequiométrico

Mistura 70-30					
Estequiométrico		1100°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.201	0.04488	0.22	0.203	0.2268
10	0.364	0.04522	0.45	0.365	0.4537
20	0.596	0.04532	0.91	0.596	0.9074
30	0.737	0.04457	1.34	0.744	1.3610
45	0.879	0.04685	2.11	0.870	2.0415
$\kappa_{médio}; \text{min}^{-1}$		0.0454			
r^2		0.9995			

Tabela 32 Resultados experimentais para 70-30; pó AF (10% excesso)

Mistura 70-30					
Excesso (10%)		1100°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.266	0.06194	0.31	0.264	0.3064
10	0.461	0.06178	0.62	0.458	0.6128
20	0.693	0.05908	1.18	0.706	1.2256
30	0.824	0.05782	1.73	0.841	1.8385
45	0.948	0.06579	2.96	0.937	2.7577
$\kappa_{médio}; \text{min}^{-1}$		0.0613			
r^2		0.9965			

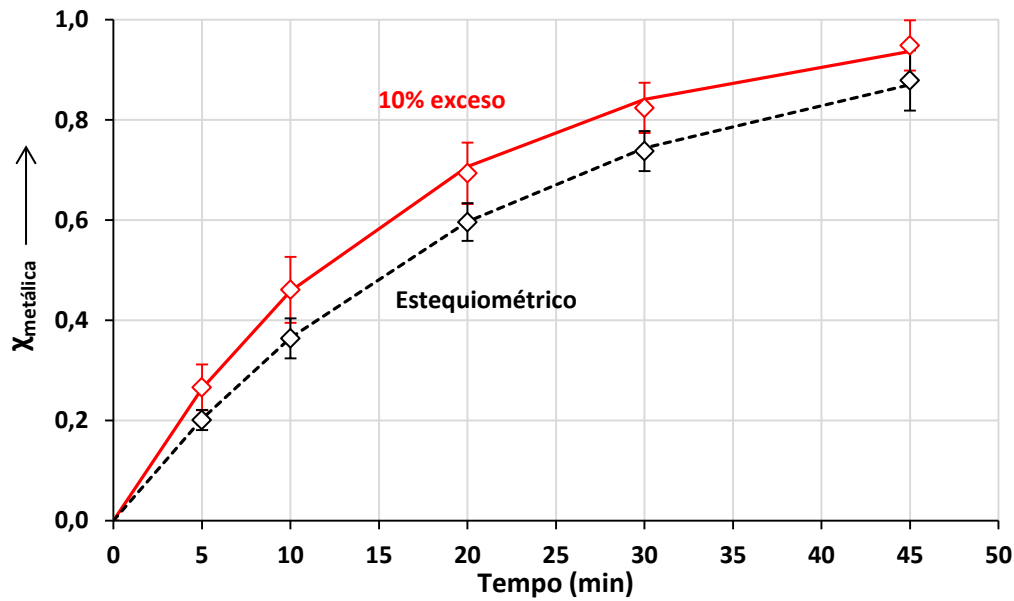


Figura 67 conversão metálica do briquete autorredutor, T: 1100°C

5.3.3. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (50-50) – pó AF), T: 1150°C

Tabela 33 Resultados experimentais para 50-50 – pó AF estequiométrico

Mistura 50-50					
Estequiométrico		1150°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.145	0.03138	0.16	0.167	0.1833
10	0.315	0.03777	0.38	0.307	0.3665
20	0.480	0.03269	0.65	0.520	0.7331
30	0.716	0.04195	1.26	0.667	1.0996
45	0.831	0.03949	1.78	0.808	1.6495
$\kappa_{\text{médio}} ; \text{min}^{-1}$		0.0367			
r^2		0.9953			

Tabela 34 Resultados experimentais para 50-50 - pó AF (10% excesso)

Mistura 50-50					
Excesso (10%)		1150°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.232	0.05291	0.26	0.242	0.2769
10	0.378	0.04744	0.47	0.425	0.5537
20	0.672	0.05581	1.12	0.670	1.1074
30	0.801	0.05384	1.62	0.810	1.6611
45	0.951	0.06685	3.01	0.917	2.4917
$\kappa_{\text{médio}} ; \text{min}^{-1}$		0.0554			
r^2		0.9909			

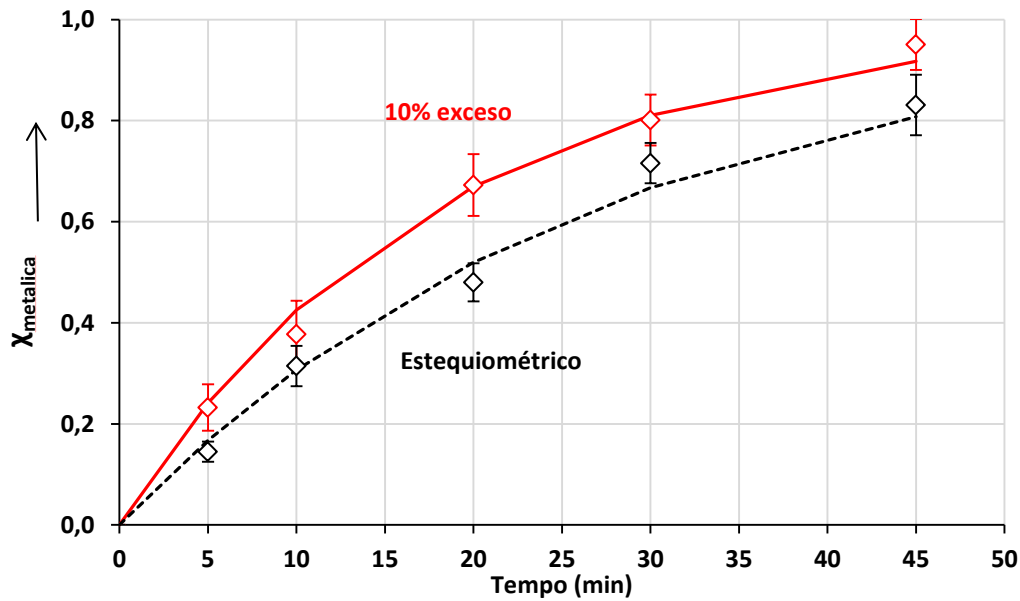


Figura 68 conversão metálica do briquete autorredutor, T: 1150°C

5.3.4. Briquete autorredutor (Fino-Grosso (70-30) – pó AF),T: 1150°C

Tabela 35 Resultados experimentais para; (70-30) – pó AF estequiométrico

Mistura 70-30					
Estequiometrico		1150°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.209	0.04682	0.23	0.226	0.2561
10	0.404	0.05167	0.52	0.401	0.5123
20	0.618	0.04814	0.96	0.641	1.0246
30	0.779	0.05035	1.51	0.785	1.5368
45	0.930	0.05917	2.66	0.900	2.3053
$\kappa_{\text{médio}} ; \text{min}^{-1}$		0.0512			
r^2		0.9937			

Tabela 36 Resultados experimentais para; (70-30) – pó AF (10% excesso)

Mistura 70-30					
Excesso (10%)		1150°C			
t (min)	Conversão Observada χ_{obs}	Constante de taxa (κ)	$-\ln(1-\chi)$ observado	Conversão calculada (χ_{cal})	$-\ln(1-\chi)$ calculado
0	0.000	0.00000	0	0	0
5	0.280	0.06556	0.33	0.304	0.3629
10	0.517	0.07287	0.73	0.516	0.7258
20	0.733	0.06598	1.32	0.766	1.4516
30	0.916	0.08255	2.48	0.887	2.1774
45	0.967	0.07594	3.42	0.962	3.2661
$\kappa_{\text{médio}} ; \text{min}^{-1}$		0.0726			
r^2		0.9957			

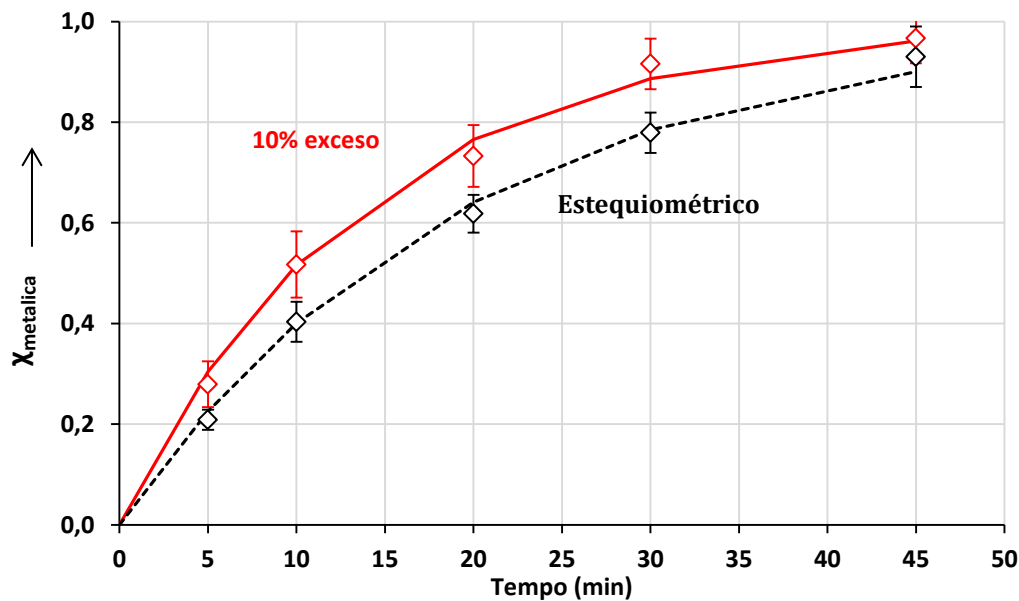


Figura 69 conversão metálica do briquete autorredutor, T 1150°C

Os resultados de autorredução mostraram que os briquetes fabricados em proporções diferentes de fração fina - fração grossa (%), 50-50 e 70-30), com o pó de coletor (estequiométrico e 10% excesso), mostraram, que com incrementos da temperatura de 1100°C a 1150°C, tiveram aumentos nos graus de conversão metálica. Este aumento nos graus de conversão comprova a influência da temperatura sobre os briquetes. Observações de outros pesquisadores (Neto, 1991 ; Rodriguez Filho, 1995 ; Bentes, 1998 ; Noldin, 2002; Martins, 2002) que trabalharam com amostras, independente da forma (pelotas, cilindros) ou dos constituintes das amostras comprovaram essa influência da temperatura. Os briquetes fabricados na proporção 70-30 foram briquetes com maior quantidade de óxidos nos finos e também na sua distribuição granulométrica os tamanhos de grão ficaram majoritariamente abaixo de 45 μm (mesh -325), no momento de reagir o gás com a partícula se tem maior área superficial de contato para reduzir o óxido, e nas condições de temperatura e menor tamanho de grão se conseguiram maiores conversões metálicas na proporção com 70 % de fino. No caso dos briquetes 50-50 se tem maior quantidade de grosso onde majoritariamente os tamanhos de grão esta em 125 μm , as conversões foram menores quanto comparadas com os briquetes onde se tem maior quantidade de finos.

O efeito da quantidade de pó de coletor, que será a nossa fonte de carbono para reduzir os óxidos metálicos, neste caso fizeram-se ensaios de redução a partir

do estequiométrico e com 10 % em excesso, avaliando também as misturas com os pós de aciaria, (fração fina - fração grossa) nas proporções de 70-30 e 50-50 respectivamente. Comprovamos que o aumento na quantidade da fonte de carbono que provém do pó de coletor do estequiométrico para 10 % em excesso, trouxeram conversões metálicas maiores. Isto pode ser explicado pelo fato de que se tem maior presença de carbono disponível, o que garante uma maior saturação de gás CO na atmosfera o que possibilita uma maior redução dos óxidos de ferro.

5.3.5. Modelos cinéticos da autorredução

Utilizou-se o modelo cinético no sentido de se buscar um tratamento dos dados experimentais e obtenção dos parâmetros cinéticos, Noldin J. & D'Abreu J.C , 2002. Neste modelo cinético que supõe um controle por reação química. O modelo (reação continua) cuja relação conversão metálica x tempo é:

$$-\ln(1 - \chi) = \kappa t \quad (42)$$

Modelo de reação continua, supondo controle químico, admite que o gás reagente entra e reage convertendo continuamente o reagente sólido a través de todo o seu volume em qualquer instante da reação. Este modelo tem sido amplamente empregado na redução de óxidos de ferro pelo carbono. O desenvolvimento da expressão pode ser acompanhado no apêndice III.

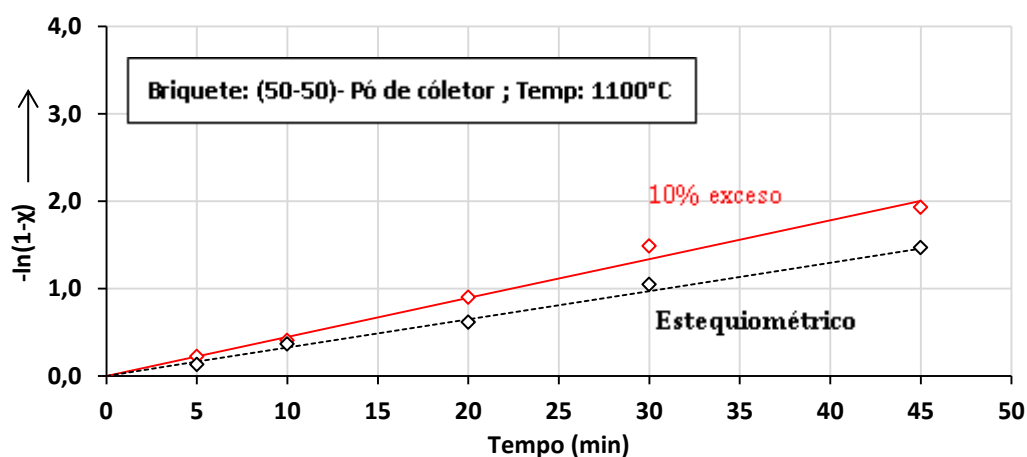


Figura 70 Comparação dos valores de $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando $k_{\text{médio}}$ e os resultados experimentais.

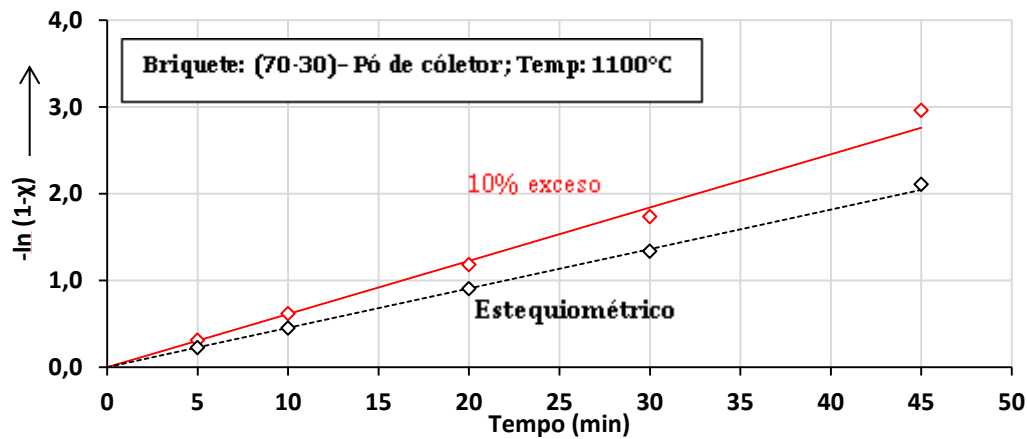


Figura 71 Comparação do modelo $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais

Nota-se que o ajuste do modelo de reação contínua é baseado na suposição de um controle químico, onde a reação de Boudouard é a etapa controladora durante todo o processo, que a mesma apresente comportamento de primeira ordem, e que as reações ocorrem à temperatura constante.

Como Boudouard é fortemente dependente da temperatura, para baixas temperaturas esta reação é preponderantemente a etapa controladora, atendendo a suposição adotada para a utilização do modelo.

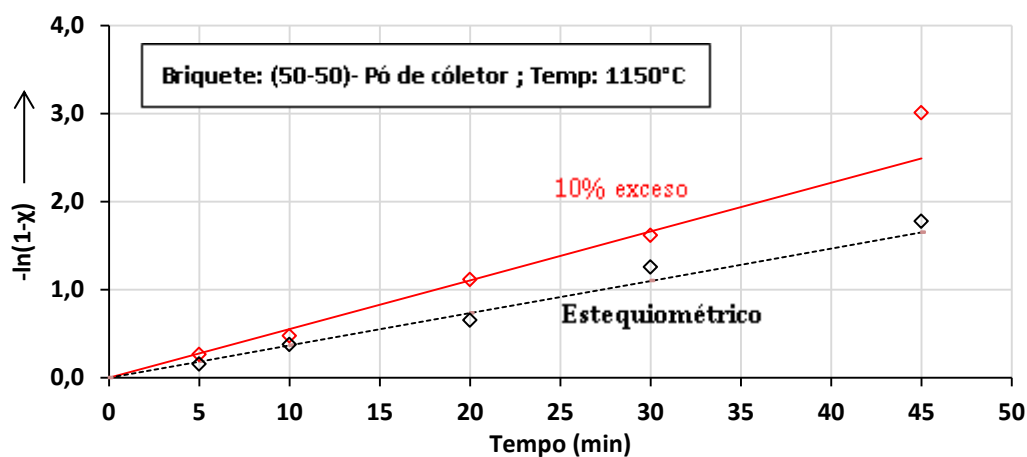


Figura 72 Comparação do modelo $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais

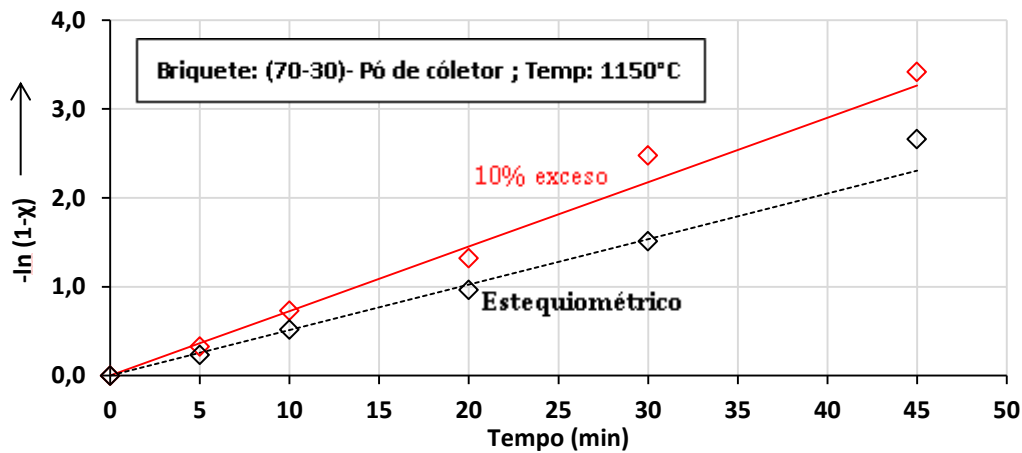


Figura 73 Comparação do modelo $-\ln(1-x)$ com o tempo, utilizando k_{medio} e os resultados experimentais

5.4. Ensaio de Reatividade no forno tubular

O ensaio de reatividade do material carbonoso indica o consumo de carbono em presença de dióxido de carbono, CO_2 . Na Figura 74, observa-se o briquete antes e após do ensaio de reatividade, tendo mudado a cor dela e a sua forma apresentou bordas não definidas. Como a fonte principal de carbono é o coque metalúrgico, e este forma parte, em sua maioria no pó de coletor, foi importante fazer o ensaio de reatividade, pois nos ensaios de autorredução é ele que vai formar o gás redutor para reduzir os óxidos presentes nos briquetes.



Figura 74 Briquete antes e depois do ensaio de reatividade, coque metalúrgico

O resultado de reatividade do coque metalúrgico é apresentado na Figura 75, este apresentou uma reatividade de 77,1%. Pelas características do coque ele não apresenta uma alta quantidade de material volátil, pois já é um produto da desvolatilização dos carvões minerais, tendo essa quantidade de matéria volátil faz

com que a sua reatividade não seja alta. É importante lembrar que o coque metalúrgico não deve apresentar uma reatividade alta, pois aparte de dar carbono para formar o gás redutor, também deve de suportar a carga metálica no alto forno, se tivesse uma reatividade alta, ele se consumiria rapidamente e se teria problemas de estabilização na carga.

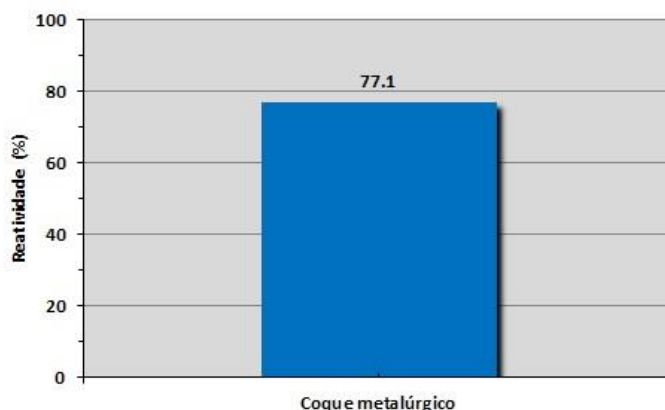


Figura 75 – Reatividade do coque metalúrgico, T:1100°C, t: 2h, atmosfera CO₂.

5.5. Análises Térmicas - TGA

5.5.1. Resíduos

Foram realizados os ensaios de TGA dos pós de aciaria hidratados secos, fração grossa e fração fina, a fim de avaliar a perda de massa e as temperaturas onde acontecem estas perdas.

Tabela 37 Parâmetros de trabalho no ensaio TGA

Parâmetros de Trabalho	
Temperatura	1100°C
Taxa de Aquecimento	50°C/mim
Atmosfera	Nitrogênio
Hold Time	2 mim

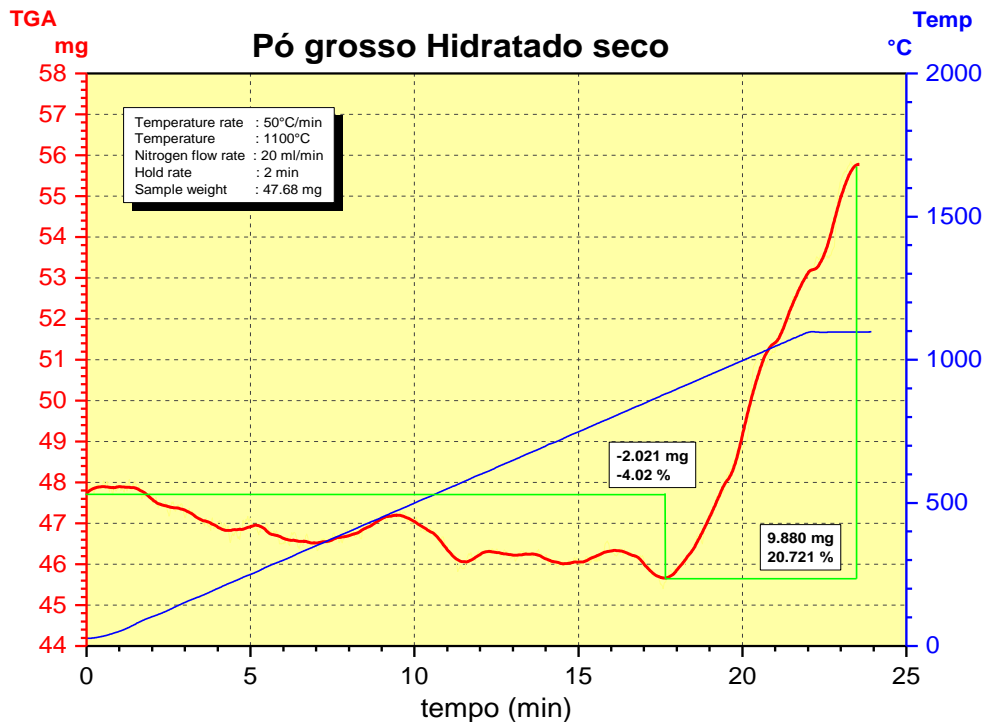


Figura 76 Análise TGA do pó de aciaria – fração Grossa

Podemos observar na Figura 76, perdas de massa que acontecem nas faixas de temperaturas de: 21°C até 882°C, essa perda foi de 2,019 mg no pó de aciaria, fração grossa, equivalente a 4,02% da massa da amostra.

A partir de 882°C há uma reversão na alteração de massa da amostra, ocorrendo então um ganho de massa de 9,880 mg correspondente a 20,721%, que pode ser atribuído a reações de oxidação do ferro metálico contido no pó de aciaria.

Podemos observar na Figura 77 a perda de massa que acontecem nas temperaturas de 21°C até 861°C e já no ultima etapa se tem um ganho de massa que acontece na faixa de temperatura de 861°C até 1100°C. Essa perda de massa é de 5,925 mg no pó de aciaria, fração fina, equivalente a 6,338 % da massa da amostra, desde a temperatura ambiente até uma temperatura próxima a 861 °C.

O ensaio complementar da análise térmica TGA, realizados aos pós de aciaria, tem como objetivo conferir a água que tinha hidratado o pó fino e o pó grosso após os quatro dias de hidratação, podemos observar segundo as Figuras 76 e 77 que os ganhos de massa para cada tipo de pó foi a agua que tinha hidratado, confirmando que a passivação da cal livre nesse dias de hidratação, aconteceu satisfatoriamente.



Figura 77 Análise TGA do pó de aciaria – fração fina

5.5.2. Reatividade ao CO₂

Os ensaios de reatividade do coque metalúrgico, permitiu avaliar a perda de massa em atmosfera de CO₂. Os parâmetros de trabalho se mostram na tabela 38. Atmosfera: N₂: 80 ml/min e CO₂: 100 ml/min

Tabela 38 Parâmetros do ensaio de reatividade

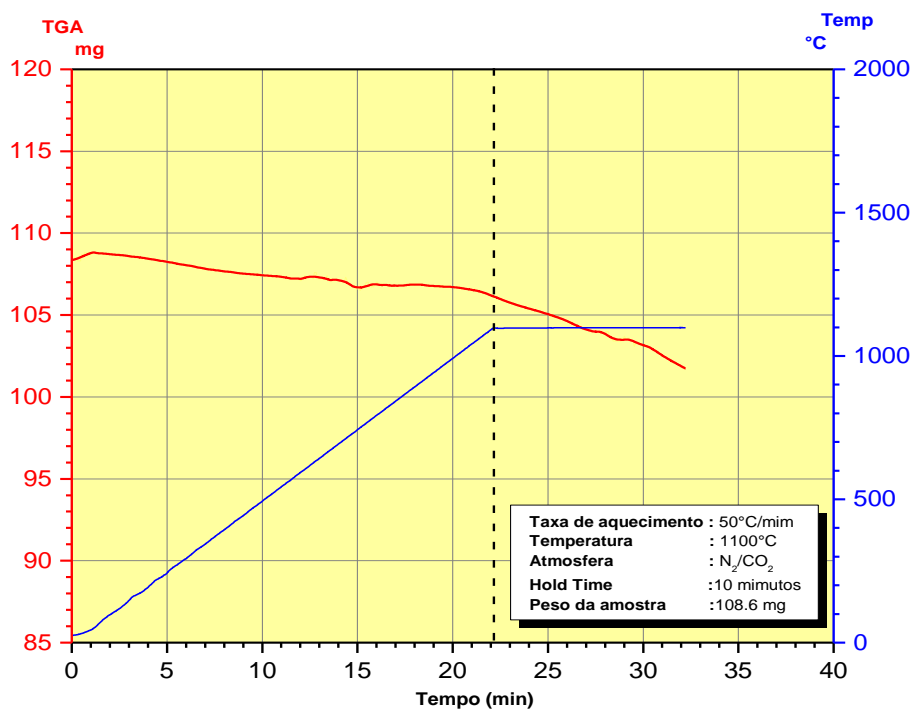
Parâmetros de trabalho	
Temperatura	1100°C
Taxa de aquecimento	50°C/mim
Atmosfera	N ₂ /CO ₂
Hold time	10 mim

As análises termogravimétricas, avaliando a perda de massa em atmosfera de CO₂ foi a partir da linha descontinua, quando atingiu os 1100°C, tendo inicio o ensaio de reatividade. Os resultados de perda de massa são apresentados na Tabela

Tabela 39 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Materiais Tipos	Peso da amostra mg	Perda de massa ao CO ₂	
		mg	%
Coque Metalúrgico	108,36	4,378	4,126

O termograma do o coque metalúrgico é apresentado a seguir:

**Figura 78** - Termograma do Coque Metalúrgico, Atmosfera de N₂/CO₂,

Antes de atingir a temperatura de 1100°C, os materiais apresentaram perdas de massa matéria volátil e umidade na medida em que a temperatura foi aumentando em atmosfera de N₂,

O coque metalúrgico Figura 78, apresentou perda de massa de aproximadamente 1%, na forma de umidade e como matéria volátil. O coque metalúrgico já é um produto da mistura dos carvões minerais que foram desvolatilizados na medida em que vai aumentando a temperatura. Quando atingiu a temperatura de 1100°C a perda de massa em atmosfera de CO₂ foi de 4,125%.

5.6. Microscopia ótica

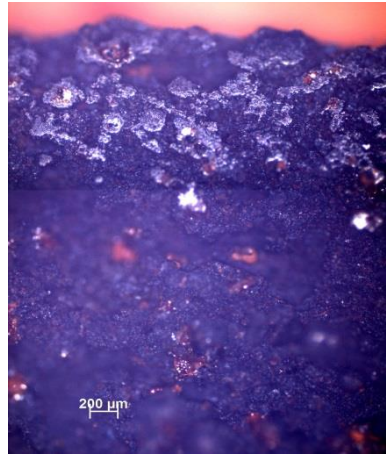


Figura 79 Micrografia do briquete 70-30 reduzido, com 10% em excesso de pó de coletor, aumento 50x vezes

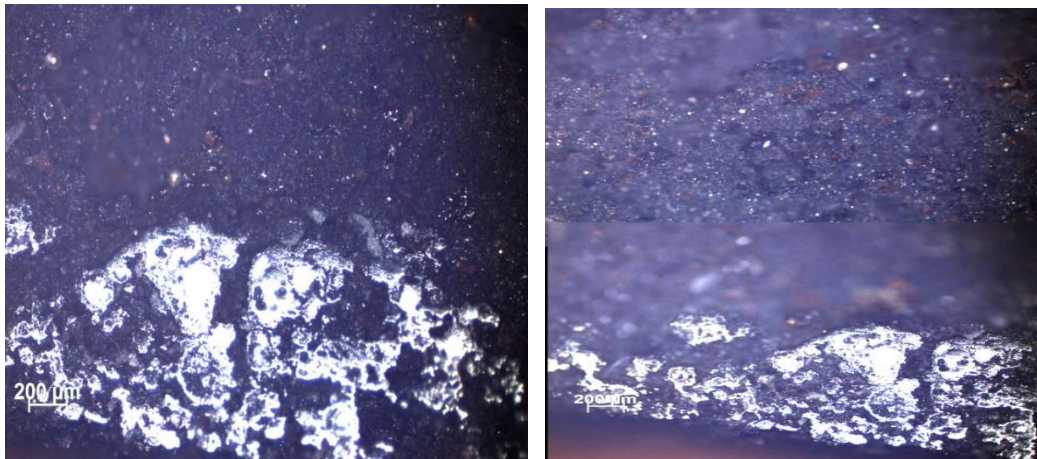


Figura 80 Micrografia do briquete 70-30 reduzido, com 10% em excesso de pó de coletor, aumento 50x vezes

O objetivo principal da microscopia ótica com respeito ao briquete reduzido, foi comprovar a fenomenologia de metalização de tipo “shell layer”, quer dizer, que a metalização aconteceu da periferia ao centro do briquete, e este centro vai tendo a aparência de apresentar um vazio rodeado de metal reduzido.

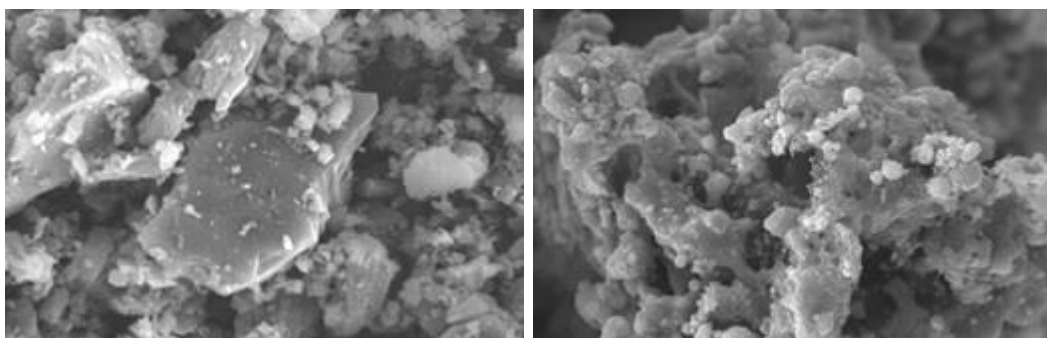
Como os nossos briquetes foram reduzidos com temperaturas de 1100°C e 1150°C ainda o centro não apresentou esse vazio característico, mas pelo fato de apresentar metalização nas bordas ou periferias, tudo encaminha a apresentar esse fenômeno. Segundo K. Martins & D’Abreu, 2002 avaliou esse fenômeno em

briquetes autorredutores e reportaram que o fenômeno “shall layer” tinha iniciado a partir de temperaturas de 1200°C.

5.7.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

a. Coque Metalúrgico



a)

b)

Figura 81 - Coque Metalúrgico a) antes, b) depois do ensaio; Aumentos de 1800x vezes

No caso do coque metalúrgico, as amostras antes (virgem) e depois do ensaio, Figura 81 a) e b) respectivamente, observou-se uma distribuição das partículas finas em sua maioria, com bordas definidas e superfície lisa e não muito porosa, já na figura 81(b) a superfície destas partículas é de forma irregular e que as partículas tem a impressão de ter se fusionado, ficando mais porosa e tendo a formação de pequenas esferas aglomeradas aderidas à superfície da partícula.

5.8.Previsão do poder refrigerante dos Briquetes. Balanço de energia

5.8.1.Considerações termodinâmicas

Foi importante conhecer a sequência no desenvolvimento das reações dos componentes presentes no briquete ferroso, fabricados a partir dos pós de aciaria (fração fina e fração grossa), e dos briquetes autorredutores (pós de aciaria e o pó de coletor), no momento de serem adicionados no banho metálico do convertedor LD.

Plotou se as curvas de equilíbrio dos óxidos de ferro, segundo a expressão de variação de energia de Gibbs padrão (ΔG°) em função da temperatura, ditas

reações podem ser observados na Tabela 40, também se calculou os potenciais de oxigênio da escória com relação à $\text{FeO}_{(l)}$ na escória, segundo a expressão $2\text{Fe}(l) + \text{O}_2 = 2\text{FeO}(l)$. O potencial de oxigênio do banho metálico em relação à oxidação do carbono dissolvido do banho metálico, a partir da reação $2[\text{C}] + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ nas temperaturas de 1500°C e 1600°C . O desenvolvimento do cálculo do potencial de oxigênio da escória e do banho metálico, serão descritos no apêndice VIII e da formação dos óxidos de ferro como também da oxidação do carbono dissolvido são apresentados no apêndice IX

Tabela 40 Reações de formação dos óxidos de ferro e da oxidação do Carbono dissolvido

Reações	ΔG° (kJ/mol)	Temperatura, $^\circ\text{C}$
$4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-475,8 + 0,272T$	$\Theta < 1371^\circ\text{C}$
$6\text{FeO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$-622,2 + 0,230T$	$\Theta < 1424^\circ\text{C}$
$2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeO}(\text{s})$	$-527,4 + 0,129T$	$\Theta < 1371^\circ\text{C}$
$2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeO}(\text{l})$	$-443,4 + 0,098T$	$1371 < \Theta < 1535^\circ\text{C}$
$2\text{Fe}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeO}(\text{l})$	$-451,0 + 0,082T$	$\Theta > 1535^\circ\text{C}$
$2[\text{C}] + \text{O}_2 = 2\text{CO}(\text{g})$	$-271,4 + 0,086T$	$1500 < \Theta < 1600^\circ\text{C}$

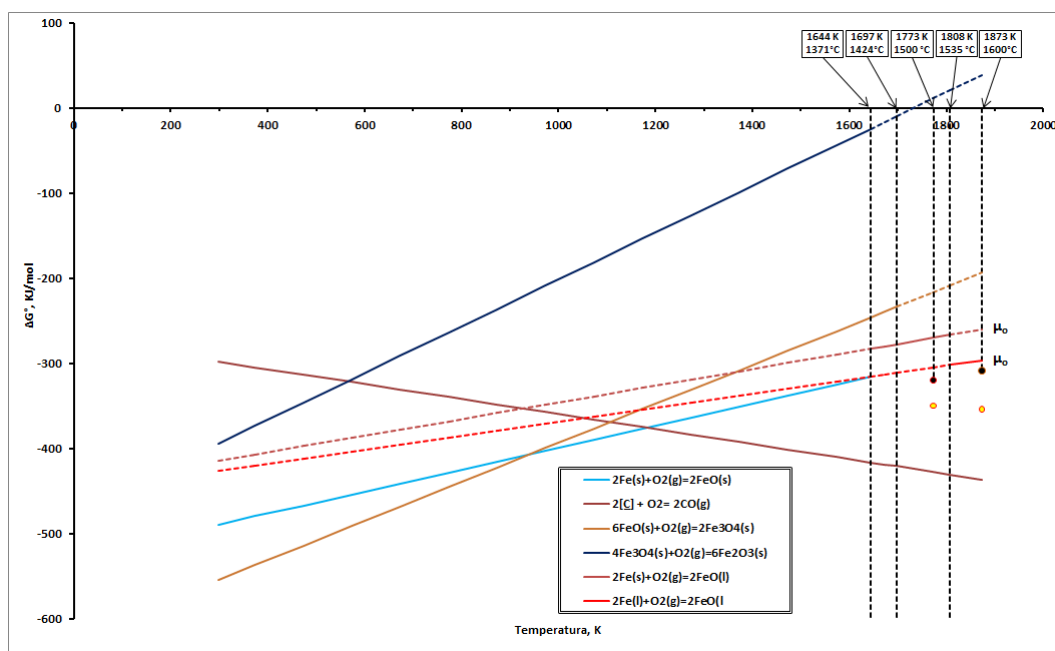


Figura 82 Formação dos óxidos de ferro, ΔG° em função da temperatura

No Figura 82 podemos observar as curvas de equilíbrio de formação dos óxidos ferrosos e os campos de existência real (linha contínua) e da não existência (linha descontínua) nas faixas de temperatura especificadas para cada reação.

Verificou-se que o potencial de oxigênio da escoria para 1500°C e 1600°C foram de -321,2 e -308,0 kJ/mol respectivamente e o potencial de oxigênio do banho metálico foram de -349,4 e -353,8 kJ/mol respectivamente. Observando os nossos resultados, os potenciais de oxigênio da reação do carbono dissolvido foram mais negativos do que os potenciais da escória. Estes pontos, podem ser observados na na Figura 82 e 83, estes estão representados como um ponto preto e amarelo, ou seja, para o potencial da escoria e no banho metálico respectivamente.

Em termos práticos quando se tem os briquetes, e estes são carregados dentro do convertedor e quando estes entram em contato com o banho em temperaturas de 1600 °C, estes são reduzidos quando as curvas de equilíbrio dos óxidos e a curva do carbono dissolvido se interceptam em temperaturas diferentes, que podem ser observadas na Tabela 41.

Tabela 41 Redução dos óxidos ferrosos

Redução	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	T= 570K (297°C)
Redução	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_{(s)}$	T=1110K (837°C)
Redução	$\text{FeO}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	T=1180K (907°C)
Redução	$\text{FeO}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	T= 1697K (1424°C)
Redução	$\text{FeO}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}_{(l)}$	T=1808K (1535°C)

No caso da reação do $\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{FeO}_{(l)}$ como não tem o cruzamento com a linha do carbono dissolvido, esta reação tem que ser reduzida através do potencial de oxigênio da escoria. Como o potencial da escoria e do banho metálico fica mais embaixo (ΔG° mais negativo) do que a curva de equilíbrio do óxido, esta reação tende a ser reduzida pelo fato de que ao ter uma variação de energia livre padrão (ΔG°), mais negativo, vai viabilizar a redução dos óxidos até obter ferro metálico.

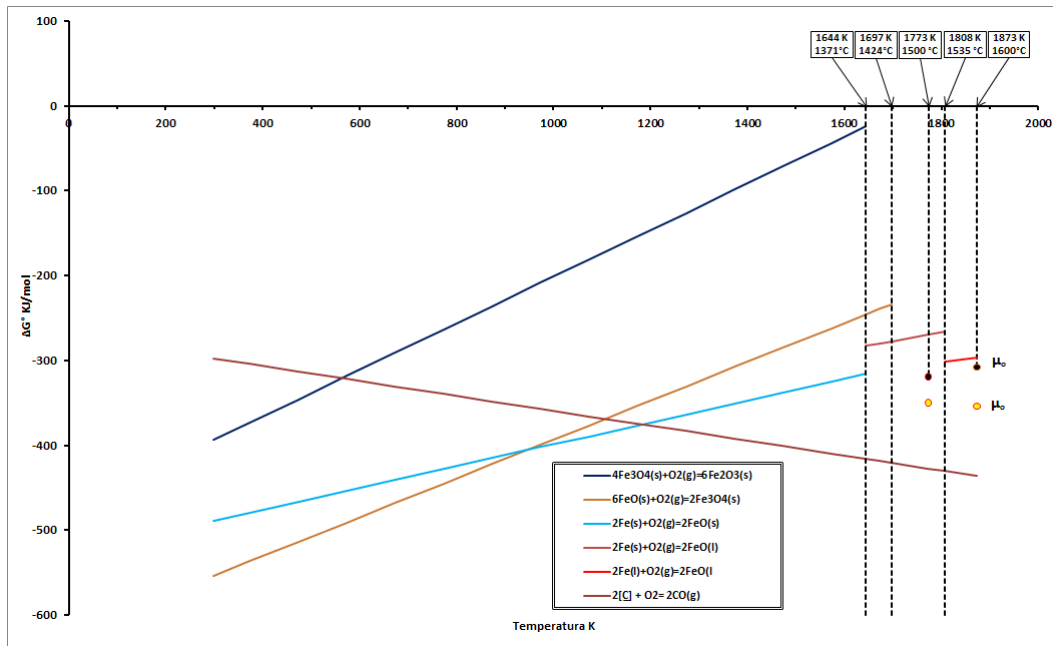


Figura 83 campos de existência real na formação dos óxidos ferrosos

- Briquete Ferroso (Pó de aciaria fino e grosso)

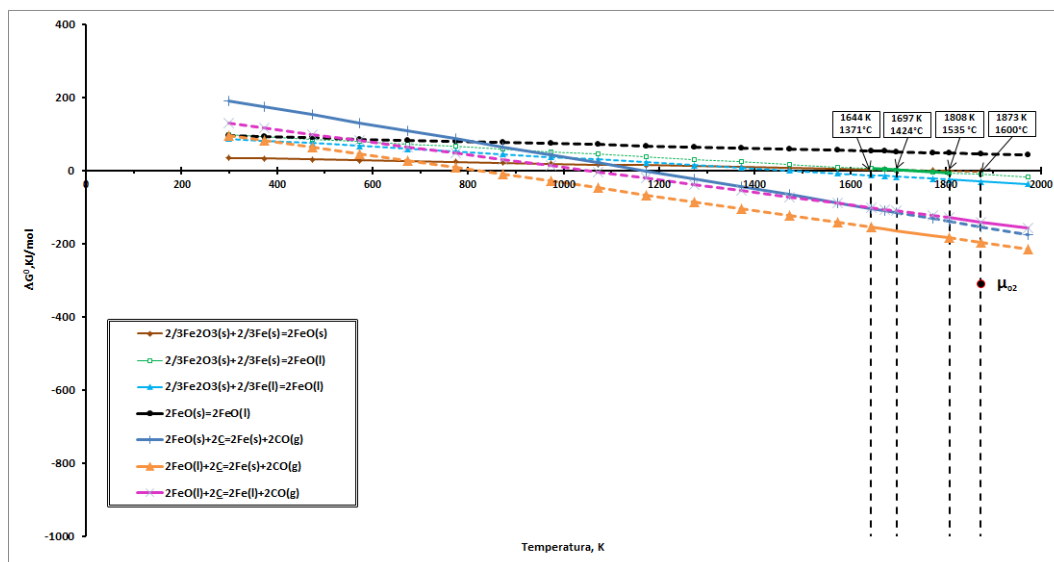
Foi importante criar uma sequência de reações termodinâmicas, quando o briquete ferroso, composto por óxidos de ferro e ferro metálico, entram em contato com o banho metálico composto por ferro líquido e carbono dissolvido, com o objetivo de compreender o que realmente acontece e qual seria a sequência lógica dessas reações e serem usadas no balanço térmico e poder assim calcular o efeito refrigerante do briquete ferroso.

Neste caso se avaliou todas as possíveis reações que poderiam acontecer no briquete ferroso. A Tabela 42 mostra as reações a serem consideradas e as faixas de temperatura:

Tabela 42 Reações de redução dos óxidos ferrosos no briquete

Reações	ΔG° , kJ/mol	Temperatura, °C
$2/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2/3\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{FeO}(\text{s})$	$23,0 - 0,058T$	$\Theta < 1371$
$2/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2/3\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{FeO}(\text{l})$	$119,2 - 0,069T$	$1371 < \Theta < 1535$
$2/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2/3\text{Fe}(\text{l}) = 2\text{FeO}(\text{l})$	$109,9 - 0,074T$	$\Theta > 1535$
$2\text{FeO}(\text{s}) = 2\text{FeO}(\text{l})$	$104,0 - 0,031T$	$1371 < \Theta < 1424$
$2\text{FeO}(\text{s}) + 2[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}$	$255,9 - 0,218T$	$\Theta < 1371$
$2\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{l})$	$13,8 + 0,007T$	$\Theta = 1535^\circ\text{C}$
$2\text{FeO}(\text{l}) + 2[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}$	$151,9 - 0,185T$	$1371 < \Theta < 1535$
$2\text{FeO}(\text{l}) + 2[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{l}) + 2\text{CO}$	$179,5 - 0,170T$	$\Theta > 1535$

As reações têm início quando a hematita (Fe_2O_3) e o ferro metálico, presentes no briquete ferroso, reagem, entretanto, essa reação é lenta pelas condições dos reagentes que estão em estado sólido. Quando o briquete entra em contato com o banho metálico, se tem um aporte calorífico do banho ao briquete, tornando essa reação acontecer. Quando o briquete entra em contato com carbono dissolvido banho acontecem as reduções dos óxidos ferroso ate obter o ferro liquido

**Figura 84** Linhas de existência e não existência das reações do briquete ferroso

Foram representadas todas as reações que acontecem no briquete ferroso apresentados na tabela 42 e foram plotadas na Figura 84, as linhas descontinuas indicam que a reação não tem existência real e a linha continua, quando a reação acontece na faixa de temperatura indicada.

Na Figura 85 só foram plotadas as linhas de existência real nas faixas de temperatura apresentadas na Tabela 43, observou-se que num inicio vai se supor que a redução da Fe_2O_3 só poderá acontecer quando no momento de ser adicionados ao banho metálico, este aportara fonte calorifica ao briquete, o que fará que as reações possam acontecer, logo a wustita formada reagiram com o carbono dissolvido do banho ate se obter o Fe líquido. O potencial de oxigênio vão viabilizar as reduções dos óxidos ferrosos, pelo fato, que tem a variação de energia de Gibbs padrão, mais negativa ($-\Delta G^\circ$)

Assim, se tornou possível propor a sequencia com que as reações aconteceriam no briquete e poder ser usadas no balance térmico.

Tabela 43 Ordem de sequência das reações no briquete ferroso

Sequência	Reações	ΔG° , kJ/mol	Temperatura, °C
1	$2/3Fe_2O_{3(s)} + 2/3Fe_{(s)} = 2FeO_{(s)}$	$23,0 - 0,058T$	$\Theta < 1371$
2	$2FeO_{(s)} + 2[C] = 2Fe_{(s)} + 2CO$	$255,9 - 0,218T$	$\Theta < 1371$
3	$2FeO_{(s)} = 2FeO_{(l)}$	$104,0 - 0,031T$	$1371 < \Theta < 1424$
4	$2FeO_{(l)} + 2[C] = 2Fe_{(s)} + 2CO$	$255,9 - 0,218T$	$\Theta < 1371$
	$2Fe_{(s)} = 2Fe_{(l)}$	$13,8 + 0,007T$	$\Theta = 1535^\circ C$
5	$2FeO_{(l)} + 2[C] = 2Fe_{(l)} + 2CO$	$255,9 - 0,218T$	$\Theta < 1371$

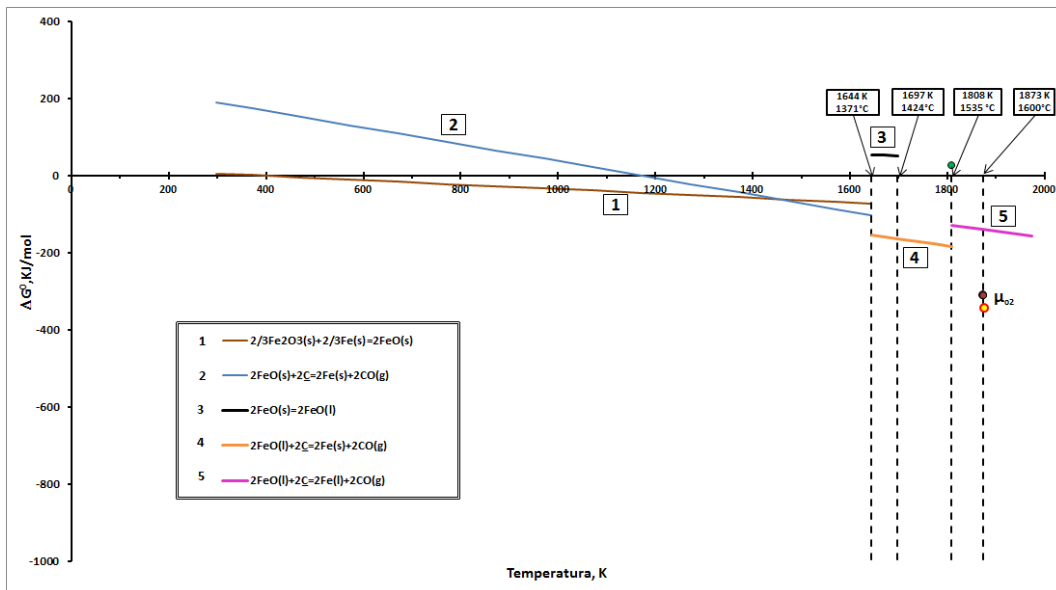


Figura 85 Sequência das reações na redução dos óxidos no briquete ferroso

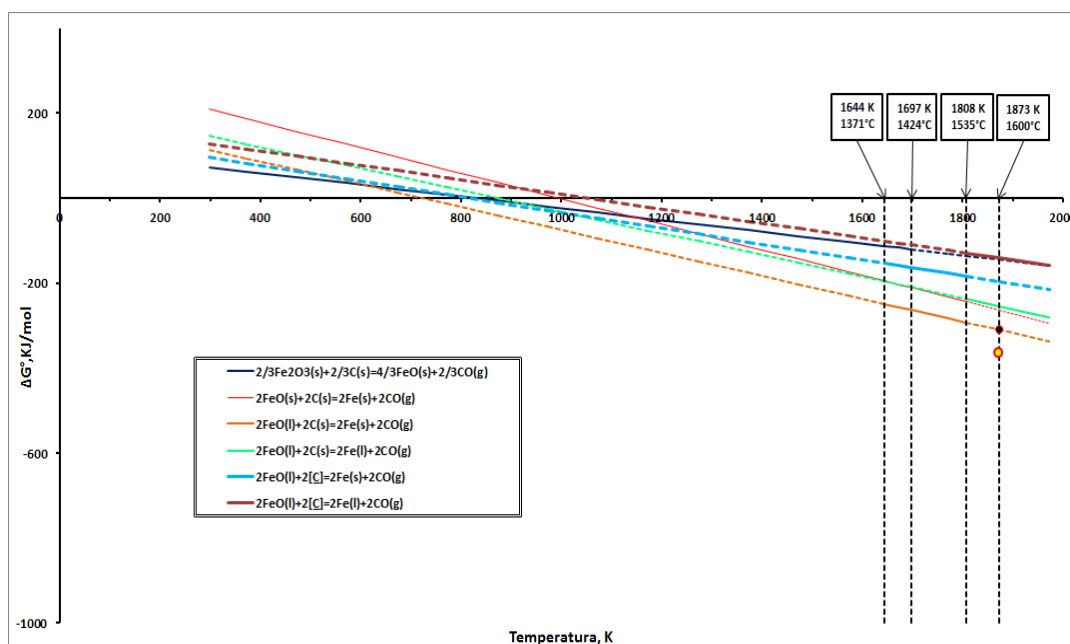
• Briquete Autorredutor

Foi importante criar uma sequência de reações termodinâmicas, quando o briquete autorredutor, composto por óxidos de ferro e carbono, entram em contato com o banho metálico, composto por ferro líquido e carbono dissolvido, com o objetivo de compreender o que realmente acontece nessas reações e qual seria a sequência lógica dessas reações, para depois serem usadas no balanço térmico e poder assim calcular o efeito refrigerante do briquete ferroso.

Neste caso se avaliou todas as possíveis reações que poderiam acontecer no briquete autorredutor. A Tabela 44 mostra as reações a serem consideradas nas faixas de temperatura, e sua variação de energia de Gibbs padrão:

Tabela 44 Reações de redução dos óxidos ferrosos no briquete autorredutor

Reações	ΔG° , KJ/mol	Temperatura, °C
$2/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+2/3\text{C}(\text{s})=4/3\text{FeO}(\text{s})+2/3\text{CO}(\text{g})$	$114,8 - 0,138T$	$\Theta < 1371$
$2\text{FeO}(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$	$298,6 - 0,300T$	$\Theta < 1371$
$2\text{FeO}(\text{l})+2\text{C}(\text{s})=2\text{Fe}(\text{s})+2\text{CO}(\text{g})$	$194,6 - 0,269T$	$1371 < \Theta < 1535$
$2\text{FeO}(\text{l})+2\text{C}(\text{s})=2\text{Fe}(\text{l})+2\text{CO}(\text{g})$	$222,2 - 0,254T$	$\Theta > 1535$
$2\text{FeO}(\text{l}) + 2[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}$	$151,9 - 0,185T$	$1371 < \Theta < 1535$
$2\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{l})$	$13,8 + 0,007T$	$\Theta = 1535^\circ\text{C}$
$2\text{FeO}(\text{l}) + 2[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{l}) + 2\text{CO}$	$179,5 - 0,170T$	$\Theta > 1535$

**Figura 86** Linhas de existência e não existência das reações do briquete autorredutor

Foram plotadas na Figura 86 as reações da Tabela 44, as linhas descontinuas, indicam que a reação não tem existência real e a linha continua, quando a reação acontece na faixa de temperatura indicada. Neste caso dos briquetes autorredutores tem início com as reações da hematita e o carbono, componentes dos briquetes, quando ao ser adicionados ao banho metálico formam o produto CO_2 (reação exotérmica e indireta), além da reação do carbono com algum oxigênio do ar aprisionado nos poros do briquete, logo depois a redução

dos óxidos de ferro via intermediários gasosos, e por tanto a reação de Boudouard seguidas das perdas térmicas devido à fusão do material.

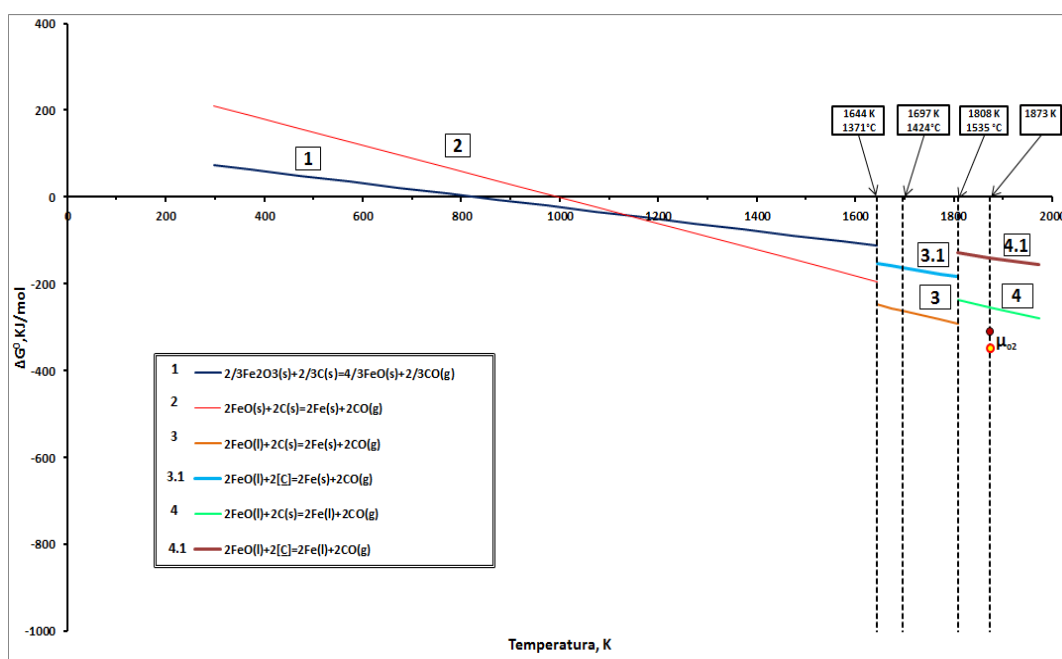


Figura 87 Sequencia das reações na redução dos óxidos do briquete autorredutor

O potencial de oxigênio também vão viabilizar as reduções dos óxidos ferrosos, pelo fato, que tem a variação de energia de Gibbs padrão, mais negativa ($-\Delta G^\circ$). Assim, se tornou possível propor a sequencia com que as reações aconteceriam no briquete e poder ser usadas no balance térmico, podem se observar a sequencia de reações na Tabela 45.

Tabela 45 Ordem de seqüência das reações no briquete autorredutor

Seqüência	Reações	ΔG° , KJ/mol	Temperatura, °C
1	$2/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2/3\text{C}(\text{s}) = 4/3\text{FeO}(\text{s}) + 2/3\text{CO}(\text{g})$	$114,8 - 0,138T$	$\Theta < 1371$
2	$2\text{FeO}(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$	$298,6 - 0,300T$	$\Theta < 1371$
3	$2\text{FeO}(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$	$194,6 - 0,269T$	$1371 < \Theta < 1535$
3.1	$2\text{FeO}(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$	$222,2 - 0,254T$	$\Theta > 1535$
	$2\text{Fe}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{l})$	$151,9 - 0,185T$	$1371 < \Theta < 1535$
4	$2\text{FeO}(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{l}) + 2\text{CO}$	$13,8 + 0,007T$	$\Theta = 1535^\circ\text{C}$
4.1	$2\text{FeO}(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{l}) + 2\text{CO}$	$179,5 - 0,170T$	$\Theta > 1535$

5.8.2. Balanço de energia

No balanço de energia dos briquetes ferrosos e autorredutores, foram consideradas as variações de entalpia de aquecimento dos elementos contidos nos briquetes ferrosos e nos briquetes autorredutores, consideraram-se as sequencias de reações para cada tipo de briquete, transformações de fase e as variações de entalpia de reação observadas quando a adição dos briquetes ao banho metálico na temperatura de 1600°C, sendo esta a temperatura de referencia.

O cálculo dos valores das variações de entalpias dos componentes dos briquetes na temperatura ambiente 25°C até 1600°C (temperatura do banho metálico) serão apresentados no apêndice VII. Só mostraremos os resultados de variação de entalpia de aquecimento (ΔH_{aquec}), variação de entalpia de reação a 1873K (ΔH_{1873}), e variação de entalpia de transformação de fase ($\Delta H_{\text{transf.}}$).

A seguir são apresentados os balanços térmicos correspondentes a cada tipo de briquete, quando carregados num banho liquido de aço a 1600 C.

- **BRIQUETE FERROSO**

- ✓ **Ferro metálico (Fe_{met})**

Tabela 46 Resultados de ΔH_{total} do ferro metálico

Temperatura (K)		$\Delta H_{\text{aquecimento}} (\Delta H_{\text{aquec}})$	
		$\Delta H, \text{ J/mol}$	$\Delta H, \text{ kcal/kg}$
298	800	15591	66,73
800	1042	11504	49,24
1042	1185	6503	27,83
1185	1667	17365	74,32
1667	1811	5876	25,15
1811	1873	2852	12,21
Temperatura(K)		ΔH transformação de fase	
$\Delta H]_{\text{TF=}}$	1185	1013	4,34
$\Delta H]_{\text{TF=}}$	1667	853	3,65
$\Delta H \text{ TF=}$	1811	13806	59,09
		$\Delta H_{\text{total aquec}}$	322,56

✓ Hematita (Fe₂O₃)Tabela 47 Resultados de ΔH da Hematita, Fe₂O₃

Temperatura (K)		ΔHaquecimento ΔH _{aquec})	
		ΔH, J/mol	ΔH, kcal/kg
298	700	51944	77,75
700	950	40085	60,00
950	1050	14992	22,44
1050	1812	109054	163,23
1812	1873	10065	15,06
		ΔH_{total aquec.}	338,47

Vamos supor que 50% da FeO_(l) reage com o [C] para formar Fe_(s) e os outros 50% para formar Fe_(l)

Fe₂O_{3(s)}+Fe_(s)=3FeO_(s)	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH, J/mol	ΔH,kcal/kg
1873 K	74755	111,88
FeO(s)=FeO(l)	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH, J/mol	ΔH, kcal/kg
1873 K	72180	108,027
FeO(l)+[C]=Fe(s)+CO	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH, J/mol	ΔH,kcal/kg
1873 K	168293	251,872
Fe(s)=Fe(l)	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH, J/mol	ΔH,kcal/kg
1873 K	20790	31,115
FeO(l)+[C]=Fe(l)+CO	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH, J/mol	ΔH,kcal/kg
1873 K	168117	251,609
		ΔH_{total reação}
		754,503
ΔH_{total}		1092,98

✓ Wustita (FeO)

Tabela 48 Resultados de ΔH da Wustita FeO

Temperatura (K)		$\Delta H_{\text{aquecimento}} (\Delta H_{\text{aquec}})$	
		$\Delta H, \text{J/mol}$	$\Delta H, \text{kcal/kg}$
298	600	15871	52,80
600	900	17009	56,59
900	1300	24084	80,12
1300	1650	22126	73,61
1650	1873	15208	50,59
Temperatura(K)		ΔH fusão da wustita	
1650 K		24058	80,04
		$\Delta H_{\text{total aquec}}$	393,75

$\text{FeO(l)} + [\text{C}] = \text{Fe(s)} + \text{CO}$		ΔH de reação	
Temp. K		$\Delta H, \text{J/mol}$	$\Delta H, \text{kcal/kg}$
1873 K		56098	186,63
$\text{FeO(l)} + [\text{C}] = \text{Fe(l)} + \text{CO}$		ΔH de reação	
Temp. K		$\Delta H, \text{J/mol}$	$\Delta H, \text{kcal/kg}$
1873 K		56039	186,43
		$\Delta H_{\text{total reação}}$	373,06
		ΔH_{total}	766,81

✓ Cal

Tabela 49 Resultados de ΔH da Cal

Temperatura (K)		ΔH aquecimento (ΔH_{aquec})	
		$\Delta H, \text{J/mol}$	$\Delta H, \text{kcal/kg}$
298	1400	55345	235,87
1400	1873	25403	108,26
		$\Delta H_{\text{total aquec}}$	344,14

✓ **Ganga (Silicato dicálcico)****Tabela 50** Resultados de ΔH da Ganga (Silicato dicálcico)

Temperatura (K)		$\Delta H_{\text{aquecimento}} (\Delta H_{\text{aquec}})$	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	1121	137416	190,68
1121	1712	118123	163,91
1712	1873	33008	45,80
		$\Delta H_{\text{total aquec}}$	400,39
Temperatura(K)		ΔH transformação de fase	
ΔH]TF=	1121	13987	19,41
ΔH]TF=	1712	14188	19,69
		$\Delta H_{\text{total transf}}$	39,10
		ΔH_{total}	439,48

Tabela 51 Resumo dos valores de entalpias totais para cada componente do briquete ferroso na proporção 50-50

50-50			
Composição Briquete	%	Entalpias, kcal	Kcal/kg
Fe metálico	23,9	322,56	77,09
FeO	9,4	766,81	72,08
Fe ₂ O ₃	27,0	1092,98	29,10
CaO	16,6	344,14	57,13
Ganga (Silicato Dicálcico)	18,3	439,48	80,43
LOI	4,8	-	-
			581,83 Kcal/kg

Tabela 52 Resumo dos valores de entalpias para cada componente do briquete ferroso na proporção 70-30

70-30			
Composição Briquete	%	Entalpias, kcal	Kcal/kg
Fe metálico	19,5	322,56	62,90
FeO	10,8	766,81	82,82
Fe ₂ O ₃	33,2	1092,98	362,87
CaO	13,4	344,14	46,11
Ganga (Silicato Dicálcico)	18,8	439,48	82,62
LOI	4,3	-	-
			637,32 Kcal/kg

• **BRIQUETE AUTORREDUTOR**

No caso do briquete autorredutor, foram calculadas as variações de entalpia de aquecimento, de transformação de fase e entalpia de reação do carbono e da hematita. Os cálculos são apresentados a seguir.

✓ **Hematita**

Tabela 53 Resultados de ΔH da Hematita (Fe_2O_3)

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	700	51944	77,75
700	950	40085	60,00
950	1050	14992	22,44
1050	1812	109054	163,23
1812	1873	10065	15,06
		ΔH total aquec.	338,47

$1/2\text{C}+1/2\text{O}_2(\text{s})=1/2\text{CO}_2(\text{g})$	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
1873 K	-396463	-296,70
$\text{C}+\text{CO}_2(\text{s})=2\text{CO}(\text{g})$	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
1873 K	160550,3	3197,63
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+\text{CO}(\text{s})=2\text{FeO}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
1873 K	47739,3	142,91
$\text{FeO}(\text{s})+\text{CO}(\text{s})=\text{Fe}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
1873 K	-54030	-80,87
$\text{Fe}(\text{s})=\text{Fe}(\text{l})$	ΔH de reação	
Temp. K	ΔH , J/mol	ΔH , cal/kg
1873 K	27720	41,49

ΔH total reação	-193,17
---	----------------

ΔH total	145,30
------------------------------------	---------------

✓ **Carbono****Tabela 54** Resultados de ΔH do Carbono

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	600	3943,48	78,54
600	1300	14596,22	290,71
1300	1873	13816,71	275,18
		$\Delta H_{\text{total aquec}}$	644,43

Tabela 55 Resumo dos valores de entalpias para cada componente do briquete autorredutor na proporção 50-50 com 10% excesso

50-50			
Composição Briquete	%	Entalpias, kcal	Kcal/kg
Fe metálico	16,3	322,56	52,58
FeO	11,5	858,75	98,76
Fe ₂ O ₃	31,4	145,30	45,62
CaO	13,5	344,14	46,46
Ganga (Silicato Dicalcico)	11,6	439,48	50,98
Carbono	11,7	3842,06	404,28
LOI	4,0		
			698,68 Kcal/kg

Tabela 56 Resumo dos valores de entalpias para cada componente do briquete autorredutor na proporção 70-30 com 10% excesso

70-30			
Composição Briquete	%	Entalpias, kcal	Kcal/kg
Fe metálico	11,8	322,56	38,06
FeO	14,7	858,75	126,24
Fe ₂ O ₃	34,4	145,30	49,98
CaO	11,1	344,14	38,20
Ganga (Silicato Dicalcico)	10,1	439,48	44,39
Carbono	13,0	3842,06	499,47
LOI	4,9		
			796,33 Kcal/kg

Considerando as proporções empregadas nos briquetes ferrosos 50-50 e 70-30, encontrou-se as variações totais de entalpia para o briquete ferroso, sendo estes valores de 581,83 kcal/kg e de 637,32 kcal/kg briquetes respectivamente, Tabela 51 e 52.

Considerando as proporções 50-50 e 70-30 com 10% de excesso estequiométrico, os briquetes autorredutores, apresentaram entalpias totais de 698,68 kcal/kg e de 796,33 kcal/kg respectivamente. Tabela 55 e 56

Comparando-se com a bibliografia do poder refrigerante das sucatas metálicas (340 kcal/kg), pode-se calcular a relação do efeito refrigerante briquete / sucata para quando se tem um briquete ferroso de 50-50, sendo este valor de 1,7 vezes superior à sucata, e para um briquete ferroso na proporção 70-30, e o índice de refrigeração é de 1,9 vezes superior à sucata.

No caso quando dos briquetes autorredutores, a relação do efeito refrigerante briquete / sucata na proporção de 50-50 com 10% em excesso, foi de 2,1 vezes superior à sucata, e para a proporções de 70-30 com 10% em excesso se tem um efeito refrigerante de 2,4 vezes superior à sucata

Então reaproveitar os pôs de aciaria para o efeito de refrigeração no convertedor é viável já que seus efeitos refrigerantes são superiores à sucata.

Com respeito ao uso de briquetes autorredutores como refrigerante no aço líquido, Oliveira, 1998, sugeriu que o emprego de briquetes autoredutores seja como parte de compor a carga metálica (minerio ou sucata) em torno de 3% em relação da carga total, pelo fato de que se tem uma grande geração de gás, devido à ação do carbono na remoção de oxigênio dos óxidos de ferro, provocando assim uma fase espumante, essa fase não deve ser tal que não favoreça o transbordamento do metal líquido.

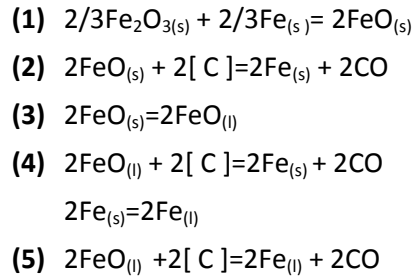
6. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pôde-se concluir:

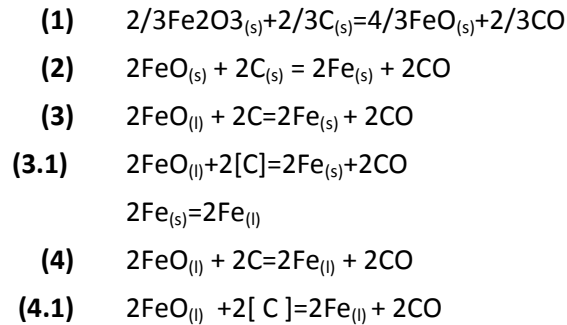
- 1) O tratamento prévio de estabilização volumétrica do pó de aciaria foi imprescindível, via sua hidratação, pois a cal virgem contida no pó de aciaria promove problemas sérios de expansão volumétrica e de trincamentos e fissuras nos briquetes;
- 2) Foi constatado que as maiores resistências dos briquetes ferrosos foram atingidas em 28 dias de cura, com o aglomerante cimento ARI, e o melhor resultado no ensaio de compressão foi de 27,3 kgf, obtido com o tratamento aBC, 50-50 (fração fina e fração grossa), 6% em peso de cimento ARI e 6% em peso de água;
- 3) Foi constatado, que o sistema melaço / cal, adquire as maiores resistências mecânicas continuamente ao longo de 18 dias de cura. O melhor resultado no ensaio de compressão dos briquetes ferrosos foi de 29,0 kgf, obtido com o tratamento aBC, de 50-50 (fração fina e fração grossa), 4% em peso de melaço e 4% em peso de água;
- 4) No caso dos briquetes formados pela mistura cimento ARI e melaço, as resistências dos briquetes ferrosos foram melhores do que as resistências avaliadas para os briquetes produzidos com esses aglomerantes separadamente, pois atingiram em 18 dias de cura resistência máxima de 33,2 kgf, obtida com 50-50 (fração fina e fração grossa), 7% em peso de cimento ARI, 4% em peso de melaço e 7,5 % de água;
- 5) No caso dos briquetes autorredutores as maiores resistências foram atingidas em 28 dias de cura com o aglomerante cimento ARI e o melhor resultado no

ensaio de compressão foi de 7,4kgf, obtido com a proporção 50-50 (fração fina e fração grossa), 6% em peso de cimento ARI e 6% em peso de água;

- 6) O ensaio TGA dos resíduos de aciaria em atmosfera de Nitrogênio (N_2) evidenciou a temperatura onde aconteceram perdas de massa, sendo que o pó fino perdeu 6,3% na temperatura de 861°C, e o pó grosso foi de 4,2%, na temperatura de 882°C, sendo compatíveis com o ganho de massa observado durante o processo de hidratação. Em atmosfera de CO_2 o coque metalúrgico, único constituinte carbonoso presente no pó de coletor do alto forno, apresentou no teste TGA, a 1100°C, uma perda de massa de 4,1%; e no forno tubular a reatividade foi de 77,1
- 7) Nos testes de metalização em atmosfera de N_2 , a maior conversão, da ordem de 95%, foi obtida com o briquete autorredutor composto com a mistura 70-30 (fino-grosso) e 10% de excesso de pó coletor, na temperatura de 1150°C. Portanto, o uso deste tipo de briquete como carga nas tecnologias emergentes de produção de ferro primário demonstrou ser plenamente viável;
- 8) O mecanismo cinético sugerido para a autorredução dos briquetes produzidos foi o de reação contínua, $-\ln(1-x)=kt$, o qual apresentou excelente ajuste (correlação acima de 99%) quando calibrado com os dados experimentais gerados neste trabalho;
- 9) Para a realização do balanço térmico relativo a adição dos briquetes no banho líquido de aço, foi necessário se estabelecer previamente o sequenciamento termodinâmico para a redução dos óxidos de ferro. Foi possível verificar que com os potenciais de oxigênio calculados pela escoria e pelo carbono dissolvido viabilizam as reações de redução:
 - a) No caso dos briquetes ferrosos, a análise termodinâmica da redução dos seus óxidos de ferro sugeriram a seguinte sequência



b) Para os briquetes autorredutores a sequencia termodinâmica sugerida foi;



A realização dos balanços de energia, referentes à adição dos briquetes ferrosos e autorredutores no banho de aço líquido, considerou como temperatura de referencia 1600 °C, temperatura de carregamento dos briquetes, 25 °C, e temperatura dos produtos, 1600 °C.

c) Os índices de “poder refrigerante”, foram:.

i) **Sucata**

Referencia: 340 kcal/kg

ii) **Briquete Ferroso**

- Proporção 50-50: 581,83 kcal/kg (1,7 vezes à sucata)
- Proporção 70-30: 637,32 kcal/kg (1,9 vezes à sucata)

iii) **Briquete Autorredutor (com excesso estequiométrico)**

- Proporção 50-50: 698,68 kcal /kg (2,1 vezes à sucata)
- Proporção 70-30: 798,33 kcal /kg (2,4 vezes à sucata)

Os presentes resultados demonstraram de forma inequívoca (menores quantidades) as vantagens econômicas comparativas, do uso dos briquetes de resíduos siderúrgicos, nas combinações concebidas neste trabalho, como substâncias alternativas para o controle da temperatura dos banhos de aço líquido nos conversores LD, com destaque à capacidade de refrigeração dos briquetes autorredutores.

Finalmente, as seguintes sugestões são colocadas visando trabalhos futuros:

- 1) Estudo do aceleramento do processo de cura dos briquetes à base do ligante melaço de cana de açúcar, pela passagem de fluxos de dióxido de carbono;
- 2) Realização de testes de adição dos aglomerados de resíduos em banhos de aço líquido, em escalas maiores (piloto), visando comprovar o poder refrigerante calculado para os dois tipos de briquetes, ferrosos e autorredutores.
- 3) Estudo do aceleramento do processo de cura dos briquetes à base do Cimento ARI, pela passagem de fluxos de vapor de água.

7. Referências bibliográficas

- ABM. Introdução a Siderurgia, p. 59-64, 2011.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**. Miami, Usa: Elsevier Inc., 2010. 35-96 p.
- HARMSSEN, P. F. H. et al. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. **Bio Synergy**, 2010.
- KOPPEJAN, S. V. L. A. J. **The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. London: Earthscan, 2008.
- S.PUSZ, M. K. L. S. J. M. B. P. B. K. Changes in coke structure due to reaction with carbon dioxide. **Coal Geology**, p. 287-292, 2010.
- SANDRA RODRIGUES, I. S.-R. M. M. I. C. D. F. Microstructural evolution of high temperature treated anthracites of different rank. **Coal Geology**, p. 204-211, 2011.
- L.DOUGLAS SMOOT, S. R. E. A. B. M. Form coke reaction processes in carbon dioxide. **Fuel**, p. 2645-2649, 2007.
- M.ZAMALLOA, T. A. U. Characterization of Industrial Coke Structures. **ISIJ Intenational**, v. 35, n. 5, p. 449-457, 1995.
- T. LINDSTAD, M. S. . R. J. I. H. B. A. P. O. G. The Influence of alkalis on the Boudouard Reaction. **SINTEF Materials Technology**, p. 261-271, 2004.
- L.LU, V. S. C. K. D. H. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. **Carbon**, p. 1821-1833, 2001.
- A. S. MACHADO, J. G. P. C. F. V. E. O. Comparacao da Estrutura e Reatividade de Chars obtidos em fornos DTF e simulador da zona de combustao do Alto Forno. **PPGEM-UFRGS**, 2006.
- W. ZHU, W. S. W. L. Effect of the Coal Particle Size on Pyrolysis and Char Reactivity for Two Types of Coal and Demineralized Coal. **Energy & Fuels**, p. 2482-2487, 2008.

SUN, L. A. S. B. X. Microcrystallite structural changes of petroleum coke during the course of carbonization analyzed by X-ray diffraction. **Petroleum Processing Section**, p. 53-56, 2004.

K. L. SMITH, L. D. S. A. T. H. F. The Structure and Reaction Processes of Coal. New York: Advanced Combustion Engineering Research Center, 1994. p. 471.

COELHO, S. T. Carvão Vegetal: Aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Econômicos. **CENTRO NACIONAL DE REFERENCIA EM BIOMASSA**, Dezembro 2008.

ELLIOT, D. C. . B. D. . B. A. V. . D. J. P. . G. S. B. . A. S. Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass. **Energy Fuels**, p. 339 - 410, 1990.

M. F. IRFAN, M. R. U. K. K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**, p. 12-40, 2011.

S. J. YOON, Y. C. C. S. L. & J. G. L. Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification. **Energy Research**, p. 512-517, 2007.

M. L. GOMES, E. O. A. C. V. Thermal Analysis Evaluation of the Reactivity of Coal Mixtures for Injection in the Blast Furnace. **Materials Research**, p. 91-95, 2006.

K. G. NUNES, R. L. R. N. R. M. Avaliação preliminar do comportamento de char do carvão do leão em Termobalança para determinação da reatividade ao co₂. **PPGEQ**, 4-7 outubro 2011.

R. J. TOSTAM, E. M. I. structural evaluation of coke of petroleum and coal tar pitch for the elaboration of anodes in the industry of the aliminum. **Light Metals**, p. 887-892, 2008.

A. BABICH, D. S. A. H. W. G. Effect of coke reactivity and nut coke on blast. **Iron making and Steelmaking**, p. 222-229, 2009.

T. LI, C. D.-X. Z. X. D. W. Y. Q. N. Y. H. Z. Z. B. Gasification reactivity of petroleum coke at high temperature. **Fuel Chemistry and Technology**, 2005.

B. FENG, K. S. B. . J. C. B. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity. **Carbon**, p. 481–496, 2002.

PERALBA, M. **Reatividade de um carvão redutor, mina buti- recreio (rs) efeito de aditivos e granulometria**. Rio Grande do Sul: Tese, 1979.

- POHLMANN, J. G. **Avaliação da reatividade ao co2 de chars obtidos em atmosferas convencional (O2/N2) e de oxi-combustão (O2/CO2) com vistas à aplicação no alto-forno.** Porto Alegre- Brasil: Tese, 2010.
- A. D. BABICH, S. H. W. G. **IronMaking textbook.** Aachen: University Aachen, 2008.
- P. C. PINHEIRO, F. J. F. O. S. Influencia da temperatura e da Taxa de Aquecimento da Carbonizacao nas propriedades do Carvao Vegetal de Eucalytus. **Biomassa & Energia**, p. 159-168, 2005.
- J.C. CRELLING, N. M. S. . H. M. Reactivity of Coal Macerals and Lithotypes. **Fuel**, p. 781- 785, 1987.
- M.J. ALONSO, A. G. B. D. A. R. M. A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics. **Fuel Processing Technology**, p. 257-272, 2001.
- J. MACHADO, E. O. A. C. V. **Avaliação da Reatividade do Carvão Vegetal, Carvão Mineral Nacional e Mistura Visando a Injeção em Altos-Fornos.** Rio grande do Sud. 2010.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto.** Sao Paulo: Pini, 2° ed, 1997.
- WEIFENG, L.; SUHUA, M.; SHENGBIAO, Z. Physical and chemical studies on cement containing sugarcane molasses. **Springer**, p. 83-91, 2014.
- M. C. JUENGER, H. M. J. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, p. 393-399, 2002.
- 35 BOGDANDY, L. V.; ENGELL, H. J. **The reduccion of iron Ores.** New York: Springer , 1971.
- NASCIMENTO, R. C.; MOURAO, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Microstructures of Self-reducing Pellets Bearing Iron Ore and Carbon. **ISIJ International**, p. 1050-1056, 1997.
- EUROPEAN UNION. **European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau.** JRC REFERENCE REPORT. Luxemburger: Publications Office of the European Union. 2013. p. 627.
- M. C. BAGATINI, V. Z. E. O. A. C. F. V. Carbon Gasification in Self-reducing Mixtures. **ISIJ International**, p. 2687-2969, 2014.

HALT, J. A.; KAWATRA, S. K. Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration. **Minerals & Metallurgical Processing**, p. 73-94, 2014.

T. EISELE. A review of binders in iron ore pelletization. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 2003.

SAH, R.; DUTTA., S. K. Effects of Binder on the Properties of Iron Ore-Coal Composite Pellets. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 2010.

D'ABREU, J. C. **Distribution of carbon and morphological aspects of the iron metallic phase generated during reduction of cold bonded self-reducing briquettes.** 5th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries. São Paulo: ABM. 2004. p. 145-155.

D'ABREU, J. C. et al. Physical and Chemical behavior of Self-reduction Agglomerates. **Proceedings of Science and Tecnology of Innovative Ironmaking for Aiming at Energy Half Consumption.**, p. 109-117, 2003.

D'ABREU, J. C. . Q. J. E. A. **Carboreactividad de Materiales Carbonosos en la Siderurgia.** Primer Symposium Peru-Brasil de Siderurgia Y Processamiento de Minerale, Polvos Y Residuos. Lima: [s.n.]. 2014.

D'ABREU, J. C.; QUINTANILLA, J. E. A.; KOHLER, H. M. **Minerals and Biomass Carbonaceous Materials Reactivities.** 68th ABM Intenational Annual Congre. Belo Horizonte: ABM. 2013. p. 2577-2584.

SHAMSUDDIN, M. **PHYSICAL CHEMISTRY OF METALLURGICALPROCESSES.** New Jersey.: The Minerals, Metals & Materials Society., 2016.

ABM. **Siderurgia para não Siderurgistas.** Vitória-ES: ABM, 2003.

MACHADO, M. L. P. **Siderurgia da materia prima ao aço liquido.** [S.I.]: Vitoria ES, 2006.

LEONI, M. B. **O processo Tecnoed frente ao alto-forno e às novas tecnologias de produção de ferro primário.** Lorena – SP: [s.n.], 2012.

SARKANEN, G. G. E. S. **Lignin: Properties and Materials.** Toronto, Canada: American Chemical Society, 1989.

R. SAH, S. K. D. Effects of Binder on the Properties of Iron Ore-Coal Composite Pellets. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, p. 73-85, 2010.

NOLDIN J, C. M. D. J. Tecnoled Process - High Potential in Using Different Kinds of Solid Fuels. **Materials Research**, p. 447-451, 2005.

ASTM D-3173. **Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke**. [S.l.]: [s.n.], 2004.

Unsupported source type (Misc) for source AST04.

ASTM D-3174. **Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal**. [S.l.]: [s.n.], 2004.

ASTM D-3175. **Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**. [S.l.]: [s.n.], 2004.

D'ABREU J.C, O. J. C. B. M. A. G. **Auto-redução de briquetes de resíduos siderúrgicos**. XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro. Belo Horizonte: [s.n.]. 2008.

NOLDIN J., M. C. D. J. C. Tecnoled Process - High Potential in Using Different Kinds of Solid Fuels. **Materials Research**, p. 447-451, 2005.

M. SINGH & B. BJORKMAN. Use of cement-bonded agglomerates as burden material for blast furnaces. **The Minerals, Metals & Materials Society**, 2003.

NOLDIN J. & D'ABREU J.C. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2002.

F. O. SOUSA, G. M. A. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA HIDRATAÇÃO COMPLEMENTAR NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PELOTAS AUTORREDUTORAS. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, p. 134-139, 2015.

FRUEHAN. R. J. **The Making, Shaping and Treating of Steel**. Pittsburgh, PA.: The AISE Steel, 1998.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, I., 1999. Disponível em: <<https://www.britannica.com/technology/basic-oxygen-furnace>>. Acesso em: 01 abr. 2017.

MADIAS J. Reciclado de barros y polvos de aceria al oxigeno. **Acero Latinoamericano**, p. 38-49, 2012.

NOLDIN J. & M. CONTRUCCI. TECNORED IRONMAKING PROCESS The Present and The Future, 2005. 1-9.

- T. ROSENQVIST. **Principles of Extractive Metallurgy**. [S.l.]: Tapir Academic Press, 2004.
- NOLDIN, J. H.; D'ABREU, J. C.; NOGUEIRA, P. F. **Curso ABM de Novas Tecnologias de Ferro Primário**. São Paulo: ABM, 2009.
- RIZZO, E. M. **INTRODUÇÃO AOS PROCESSOS DE REFINO PRIMÁRIO DOS AÇOS NOS CONVERTEDORES A OXIGÊNIO**. São Paulo: ABM, 2006.
- SEETHARAMAN. S. **Treatise on Process Metallurgy Vol. 3**. United State: Elsevier, 2014.
- RIZZO E. M. **Processo de Producao Ferro Gusa em Alto Forno**. Sao Paulo: ABM, 2009.
- KUMAR D. S., P. G. . G. P. K. & R. M. . Coolant strategies for BOF steelmaking. **Ironmaking & Steelmaking**, p. 539-544, 2008.
- LANZERSTORFER C., B. B.-S. & P. K. . Recycling of Blast Furnace Dust in the Iron Ore Sintering Process: Investigation of Coke Breeze Substitution and the Influence on Off gas Emissions. **ISIJ INTERNATIONAL**, p. 758-764, 2015.
- CHEN Y.C., K. Y. C. . C. M. R. Reducing polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) emissions from a real-scale iron ore sinter plant by adjusting its sinter raw mix. **Journal of Cleaner Production**, p. 1184-1189, 2015.
- TOMAS J. **Mechanical Process Engineering**. Particle Technology Agglomeration. [S.l.]: Universitat Magdeburg. 2014. p. 31.
- QIU G., T. J. Z. H. D. Z. X. F. Characterization of Preparing Cold Bonded Pellets for Direct Reduction Using an Organic Binder. **ISIJ International**, p. 20–25, 2003.
- CEVIK E., H. A. Y. S. Characterization and reduction behavior of cold-bonded composite pellets for direct reduction using an organic binder. **Springer**, p. 468-477, 2013.
- OLBRICH. H. **The Molasses**. Berlim: Biotechnologie-Kempe GmbH, 2006.
- ÖZBAYOĞLU G., T. K. R. BRIQUETTING OF IRAN-ANGOURAN SMITHSONITE FINES. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, p. 115-122, 2003.

MAGDZIARZ. A, K. M. . B. M. . G. P. BRIQUETTING OF EAF DUST FOR ITS UTILISATION IN METALLURGICAL PROCESSES. **Chemical and Process Engineering**, p. 263-271, 2015.

EL-HUSSINY N. A., A. E.-A. M. M. A. S. T. A.-R. . M. E.-M. H. S. Kinetics of Direct Reduction El-Baharia (Egypt) iron ore pellets in static bed via Hydrogen. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, 2015.

MOHAMED F. M., N. A. E.-H. M. E. H. S. Granulation of Coke Breeze Fine for Using in the Sintering. **Science of Sintering**, p. 193-202, 2010.

TAYLOR H. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1996.

HEWLETT P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S.I.]: Elsevier, 2006.

PETRUCCI E.G.R. **Concreto de cimento Protland**. Porto alegre - Rio de Janeiro: Globo, 1983.

ABCP. **GUIA BASICO DE UTILIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND**. SÃO PAULO. 2002.

SCRIVENER K., S. R. . L. B. . **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [S.I.]: Taylor & Francis Group, 2016.

MEHTA P.K, M. P. J. M. **Concrete Microstructure, Properties and Materials**. United States: The McGraw-Hill, 2006.

KURDOWSKI W. **Cement and Concrete Chemistry**. London: Springer, 2014.

TAKANO C., M. M. B. Self-reducing pellets for iron making: mechanical behavior. **Mineral Processing & Extractive Metall**, p. 233-252, 2003.

KIKUCHI S., S. I. . I. K. O. T. K. T. ITmk3 Process. **KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW**, p. 77-84, 2010.

MANTOVANI M. C; TAKANO C. The Strength and the High Temperature Behaviors of Self-reducing Pellets Containing EAF Dust. **ISIJ International**, p. 224–230, 2000.

BISWAS A. K. **Principles of Blast Furnace Ironmaking Theory and Practice**. Calcuta: SBA Publications, 1981.

ARAÚJO C. **Manual de Siderurgia 1º Volumen**. Sao Paulo: Discubra, 1997.

VIGNES A. **Extractive Metallurgy 2**. London: British Library. Wiley, 2011.

- KOWITWARANGKUL P, B. A. . S. D. Reduction Kinetics of Self-Reducing Pellets of iron ore. **AISTech Proceedings**, p. 611-622, 2014.
- M.A. DIEZ, R. A. J. L. G. C. Briquetting of carbon-containing wastes from steelmaking for metallurgical coke production. **FUEL**, p. 216-223, 2013.
- R.N.RODRIGUES FILHO & D'ABREU J.C. **Efeito da atmosfera na fenomenologia de redução de pelotas autorredutoras de minério de ferro e carbono**. Rio de Janeiro: Tese de Mestrado, 1995.
- MARTINS K. & D'ABREU J.C. **Morfologia do Ferro Metálico em Briquetes Autorredutores**. Rio de Janeiro: Tese de Mestrado, 2002.
- NETTO P. & D'ABREU. **Cinética da redução de pelotas autorredutoras de minério de ferro e carbono**. Rio de Janeiro: Tese de Mestrado, 1991.
- OLIVEIRA L.& D'ABREU J.C. **Estudo da utilização de briquetes autorredutores em aço líquido como componentes da carga metálica em convertedores LD**. Rio de Janeiro: PUC Rio Mestrado, 1998.
- BENTES M. A. DA G & D'ABREU J.C. **Produção e caracterização de briquetes autorredutores a partir de resíduos industriais visando a aplicação em reatores metalúrgicos**. Rio de Janeiro: Tese Mestrado, 1998.
- MOON J. & SAHAJWALLA V. Investigation into the Role of the Boudouard Reaction in Self-Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS**, p. 215-221, 2006.
- 106 BAGATINI C. M, Z. V. O. E. . V. A. C. F. Carbon Gasification in Self-reducing Mixtures. **ISIJ International**, p. 2687–2696, 2014.
- EL-HUSSINY N.A. & SHALABI M.E.H, E. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. **Powder Technology**, p. 217-223, 2011.
- MONTGOMERY.D.C., M. **Design and Analysis of experiments**. United States: Wiley & Sons INC, 2004.
- D'ABREU J.C & R.N. RODRIGUES FILHO. Contribuição ao estudo da aglomeração de fino utilizando Cimento ARI, Cimento AL-61 e Cal hidratada. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, p. 5-9, 2004.

- A. JUMADURDIYEVA, M. H. O. A. R. S. N. P. The utilization of beet molasses as a retarding and water reducing admixture for concrete. **Cement and Concrete**, p. 874-882, 2005.
- H. YILDIRIM & B. ALTUN. Usage of molasses in concrete as a water reducing and retarding admixture. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, p. 421-426, 2012.
- XIAOLING Z., C. S. Influences of carbon structure on the reactivities of lignite char reacting with, CO₂ AND NO. **Fuel Processing Technology**, p. 837-842, 2010.
- YASUSHI S., K. I. . E. K. . M. M. . A. A. Reactivity and structural change of coal char during steam gasification. **Fuel**, p. 122-126, 2006.
- Y. WU, S. W. J. G. J. G. Differences in physical properties and CO₂ gasification reactivity between coal char and petroleum coke. **The Institution of Chemical Engineers**, p. 323–330, 2009.

Apêndice I Análise química

Determinação do Ferro total

- Reagentes

- a) Ácido Clorídrico p.a (HCl)
- b) Cloreto estanoso a 10% – pesar 2,5g e dissolver em 30ml de ácido clorídrico. Após dissolução adicionar mais de 20ml de água deionizada;
- c) Cloreto de mercúrio a 5% (HgCl₂) – pesar 5g e dissolver em 100ml de água deionizada;
- d) Solução sulfo-fosfórica – 300ml de água deionizada, 300ml de H₂SO₄ e 300ml de H₃PO₄. Adicionar o H₂SO₄ lentamente na água, esperar esfriar e adicionar o H₃PO₄;
- e) Solução indicadora – pesar 0,1g de difenilamino sulfonato de sódio em 100ml de água;
- f) Solução de K₂Cr₂O₇ 0,1N – secar o bicromato de potássio a 140-150C por 1 hora. Pesar exatamente 4,904g e dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro.

- Procedimento de análise

- a) Pesar 0,25g de amostra e transferir para Erlenmeyer de 500ml contendo um pouco de água (5-10ml);
- b) Adicionar 20ml de HCl e 3 gotas de solução de cloreto estanoso 10%;
- c) Aquecer em chapa branda (80-90C) até a decomposição total da amostra;
- d) Retirar da chapa e adicionar, sob agitação, gota a gota, solução de cloreto estanoso até o desaparecimento da coloração amarelada. Adicionar uma gota em excesso;
- e) Lavar as paredes do Erlenmeyer com água fria até ± 50ml;
- f) Resfriar em água corrente até temperatura ambiente e então adicionar 10ml de solução de cloreto mercúrico 5%, agitar brandamente e deixar em repouso por 5 minutos;

- g) Diluir com água fria até ± 200 ml;
- h) Adicionar 15ml de solução sulfo-fosfórica;
- i) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
- j) Titular com solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,1N até viragem do indicador de verde para violeta. peso da amostra Volume K Cr O

$$\%Fe_{Total} = \left(\frac{\text{Volume } K_2Cr_2O_7 * 0.1 * 0.055845 * 100}{\text{Peso da amostra}} \right)$$

Determinação do Ferro metálico

- Reagentes

- a) solução de sulfato de Cu a 4%
- b) ácido sulfúrico p.a (H_2SO_4)
- c) zinco metálico p.a (em pó)

- Procedimento de análise

- a) Pesar 0,5g de amostra e transferir para o copo de Becker de 300ml;
- b) Adicionar 50ml de solução de sulfato de cobre a 4%;
- c) Aquecer e manter em ebulição branda por 60 min. Manter o volume com adições de água quente durante aquecimento;
- d) Diluir com 30 ml de água fria e filtrar para separar o resíduo, recebendo o filtrado em copo de Becker de 600ml (usar papel de filtro de média porosidade);
- e) Lavar o resíduo várias vezes com água, até um volume de ± 500 ml;
- f) Eliminar resíduo;
- g) Ao filtrado, adicionar 10ml de H_2SO_4 e zinco metálico e cobrir o Becker com vidro de relógio;
- h) Deixar em repouso por no mínimo 5 horas até que a reação cesse e desapareça todo e qualquer vestígio de coloração azulada (cor azul indica

presença de cobre não reduzido. Caso persista a cor azulada, adicionar mais zinco e aguardar novamente);

- i) Filtrar em papel de baixa porosidade e lavar o resíduo com água quente (\pm 600-700ml);
- j) Esfriar;
- k) Adicionar 20 ml de solução sulfo-fosfórica;
- l) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
- m) Titular com $K_2Cr_2O_7$ até virar a cor de verde para violeta.

- Cálculo da percentagem de ferro metálico

$$\%Fe_{metálico} = \left(\frac{\text{Volume } K_2Cr_2O_7 * 0,1 * 0,055845 * 100}{\text{Peso da amostra}} \right)$$

onde :

V - volume gasto de solução de $K_2Cr_2O_7$ (0,1N)

m - massa de amostra tomada para análise

Apêndice II

Cálculo de água no melão de cana para conformado da pastilha no ensaio de compressão

Dados

Melão = 1%

Relação a/m=0.7

Relação a/c=0.5

Água própria no melão =17,3%

Pastilha = 12,5 g

$$\text{Água Total do melão} = \text{diluição} + \text{Água própria}$$

$$\text{Água Total do melão} = 0,7 * \text{Melão} + 17,3\% * \text{Melão}$$

$$\text{Água Total do melão} = (0,7 * 0,01 * 12,5g) + 0,173 * 0,01 * 12,5g$$

$$\text{Água Total do melão} = 0,0875 g + 0,02163g$$

$$\text{Água Total do melão} = 0,1091 g$$

$$\text{Água para o Cimento ARI} = 0,5 \text{ Cimento}$$

$$0,1091 g = 0,5 * \text{Cimento}$$

$$\text{Cimento ARI} = 0,1091 / 0,5$$

$$\text{Cimento ARI} = 0,2182 g$$

$$\text{Cimento ARI} = 1,7\%$$

O mesmo procedimento foi aplicado para uma dosagem de melão de cana de açúcar de 2% - 3% - 4% e calcular a quantidade do cimento ARI

Apêndice III: Modelo utilizado

A equação proposta por Turkdogan e Vinters:

$$\frac{dW_c}{dt} = -kW_c$$

Esta equação supõe um controle químico da reação global de redução, aliado a reação de Boudouard como sendo a etapa controladora da reação global. Além disto a reação de Boudouard, deve seguir um comportamento de primeira ordem em relação ao carbono, o que foi observado experimentalmente por Turkdogan.

A mesma equação pode ser escrita como:

$$-\frac{dW_c}{dt} = kW_c$$

$$-\int_{W_{c,0}}^{W_c} \frac{dW_c}{dt} = kW_c \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln\left(\frac{W_{c,0}}{W_c}\right) = kt$$

Sabendo

$$\chi = 1 - \frac{W_c}{W_{c,0}}$$

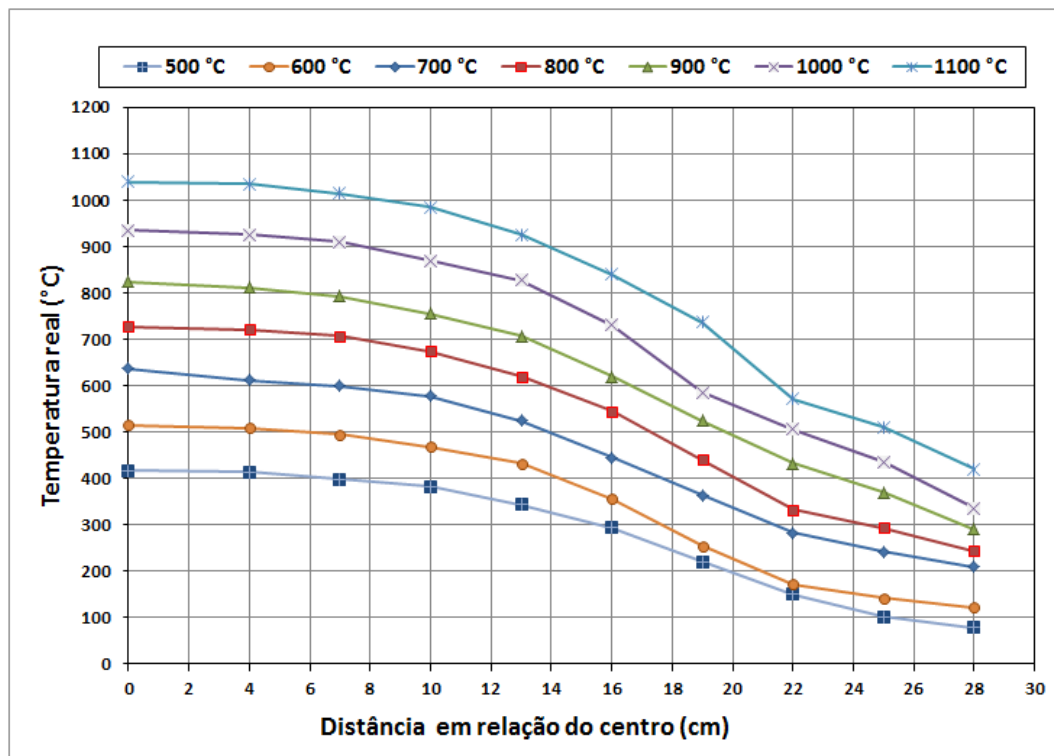
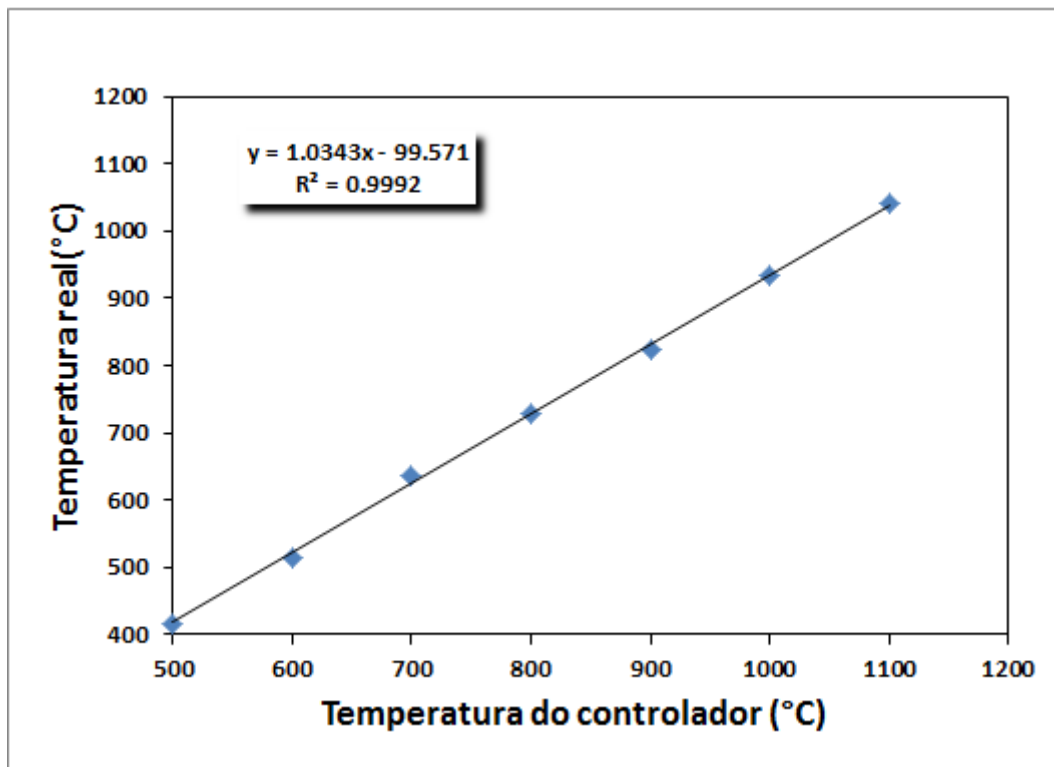
Temos

$$\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right) = kt$$

Ou

$$-\ln(1-\chi) = kt$$

Calibração do Forno de Redução combustol



Apêndice IV

Cálculo das entalpias de aquecimento dos componentes do briquete

- FERRO METÁLICO

$$T_{\text{inicial}} = 298 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 800 \text{ K}$$

$$\Delta H Fe]_{298}^{800} = \int_{298}^{800} Cp dT \quad Cp = 31,87 + -2,23E - 02 T + -3,52E + 05 T^{-2} + 4,01E - 05 T^2$$

$$\Delta H] = 31,87 T + -1,12E - 02 T^2 + 3,52E + 05 T^{-1} + 1,34E - 05 T^3$$

$$\Delta H] = 16000 + -6152 + -741 + 6486$$

$$\Delta H] = 15591 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 800 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1042 \text{ K}$$

$$\Delta H Fe]_{800}^{1042} = \int_{800}^{1042} Cp dT \quad Cp = 930,6 + -1,4E + 00 T + -1,08E + 08 T^{-2} + 6,77E - 04 T^2$$

$$\Delta H] = 930,62T + -7,23E - 01 T^2 + 1,08E + 08 T^{-1} + 2,26E - 04 T^3$$

$$\Delta H] = 225211 + -322137 + -31283 + 139713$$

$$\Delta H] = 11504 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1042 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1185 \text{ K}$$

$$\Delta H Fe]_{1042}^{1185} = \int_{1042}^{1185} Cp dT \quad Cp = -13469,7 + 1,59E + 01 T + 2,92E + 09 T^{-2} + -5,24E - 03 T^2$$

$$\Delta H] = 13469,67 T + 7,93E + 00 T^2 + -2,92E + 09 T^{-1} + -1,75E - 03 T^3$$

$$\Delta H] = -1926163 + 2524983 + 338277 + -930593$$

$$\Delta H] = 6503 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1185 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1667 \text{ K}$$

$$\Delta H Fe]_{1185}^{1667} = \int_{1185}^{1667} Cp dT \quad Cp = 24,7 + 7,46E - 03 T + -1,70E + 05 T^{-2} + 3,68E - 07 T^2$$

$$\Delta H] = 24,72 T + 3,73E - 03 T^2 + 1,70E + 05 T^{-1} + 1,23E - 07 T^3$$

$$\Delta H] = 11913 + 5130 + -41 + 364$$

$$\Delta H] = 17365 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1667 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1811 \text{ K}$$

$$\Delta H Fe]_{1667}^{1811} = \int_{1667}^{1811} Cp dT \quad Cp = -10,6 + 3,09E - 02 T + 2,75E + 07 T^{-2} + -3,79E - 06 T^2$$

$$\Delta H] = -10,63 T + 1,55E - 02 T^2 + -2,75E + 07 T^{-1} + -1,26E - 06 T^3$$

$$\Delta H] = -1531 + 7747 + 1313 + -1652$$

$$\Delta H] = 5876 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1811 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1873 \text{ K}$$

$$\Delta H Fe]_{1811}^{1873} = \int_{1811}^{1873} Cp dT \quad Cp = 46 + 0,00E + 00 T + 0,00E + 00 T^{-2} + 0,00E + 00 T^2$$

$$\Delta H] = 46 T + 0,00E + 00 T^2 + 0,00E + 00 T^{-1} + 0,00E - 00 T^3$$

$$\Delta H] = 2852$$

$$\Delta H] = 2852 \text{ J/mol}$$

Temperatura (K)		ΔH de aquecimento	
		ΔH, J/mol	ΔH, kcal/kg
298	800	15591	66.73
800	1042	11504	49.24
1042	1185	6503	27.83
1185	1667	17365	74.32
1667	1811	5876	25.15
1811	1873	2852	12.21
Temperatura(K)		ΔH transformação de fase	
ΔH]TF=	1185	1013	4.34
ΔH]TF=	1667	853	3.65
ΔH TF=	1811	13806	59.09
		ΔH total aquec	322.56

• HEMATITA

$T_{\text{inicial}} = 298 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 700 \text{ K}$

$$\Delta H_{Fe_2Fe_3}]_{298}^{700} = \int_{298}^{700} C_p dT \quad C_p = 143,57 + -3,63E - 02 T + -3,14E + 06 T^{-2} + 7,18E - 05 T^2$$

$$\Delta H] = 143,57T + -1,82E - 02 T^2 + 3,14E + 06 T^{-1} + 2,39E - 05 T^3$$

$$\Delta H] = 57713 + -7286 + -6058 + 7575$$

$$\Delta H] = 51944 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 700 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 950 \text{ K}$

$$\Delta H_{Fe_2Fe_3}]_{700}^{950} = \int_{700}^{950} C_p dT \quad C_p = 637,8 + -9,64E - 01 T + -4,47E + 07 T^{-2} + 5,61E - 04 T^2$$

$$\Delta H] = 637,81 T + -4,82E - 01 T^2 + 4,47E + 07 T^{-1} + 1,87E - 04 T^3$$

$$\Delta H] = 159452 + -198728 + -16819 + 96180$$

$$\Delta H] = 40085 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 950 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1050 \text{ K}$

$$\Delta H_{Fe_2Fe_3}]_{950}^{1050} = \int_{950}^{1050} C_p dT \quad C_p = -2,21E + 05 + 2,90E + 02 T + 3,79E + 10 T^{-2} + -1,07E - 04 T^2$$

$$\Delta H] = 637,81 T + -4,82E - 01 T^2 + 4,47E + 07 T^{-1} + 1,87E - 04 T^3$$

$$\Delta H] = 159452 + -198728 + -16819 + 96180$$

$$\Delta H] = 40085 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 1050 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1812 \text{ K}$

$$\Delta H_{Fe_2Fe_3}]_{1050}^{1812} = \int_{1050}^{1812} C_p dT \quad C_p = 80,2 + 5,60E - 02 T + 1,67E + 7 T^{-2} + -1,24E - 05 T^2$$

$$\Delta H] = 80,22 T + 2,80E - 02 T^2 + -1,67E + 07 T^{-1} + -4,13E - 06 T^3$$

$$\Delta H] = 61125 + 61035 + 6704 + -19810$$

$$\Delta H] = 109054 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 1812 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1873 \text{ K}$

$$\Delta H_{Fe_2Fe_3}]_{1812}^{1873} = \int_{1812}^{1873} C_p dT \quad C_p = 165,0 + 0,00E + 00 T + 0,00E + 00 T^{-2} + 0,00E - 00 T^2$$

$$\Delta H] = 165,0 T$$

$$\Delta H] = 10065$$

$$\Delta H] = 10065 \text{ J/mol}$$

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	700	51944	77.75
700	950	40085	60.00
950	1050	14992	22.44
1050	1812	109054	163.23
1812	1873	10065	15.06
		$\Delta H_{\text{total aquec.}} =$	338.47

Entalpia de Reação

a	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) = 3\text{FeO}(\text{s})$	ΔH_{1873} , KJ
	$1/4 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) = 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	348.995
	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 1/4\text{Fe}(\text{s}) = 3/4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	87.249
	$3/4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) = 4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-16.659
	$3/4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3/4\text{Fe}(\text{s}) = 3\text{FeO}(\text{s})$	-12.494
	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) = 3\text{FeO}(\text{s})$	74.755 KJ/mol Fe_2O_3
		111.880 Kcal/kg Fe_2O_3

b	$\text{FeO}(\text{s}) = \text{FeO}(\text{l})$	ΔH_{1873} , KJ
	$3 \cdot \text{FeO}(\text{s}) = \text{FeO}(\text{l})$	24.06
	$3\text{FeO}(\text{s}) = 3\text{FeO}(\text{l})$	72.18 KJ/mol Fe_2O_3
		108.027 Kcal/kg Fe_2O_3

Supondo que da $\text{FeO}(\text{l})$ formada, 50% reage para formar [C] para formar $\text{Fe}(\text{s})$ e o outro 50% para formar $\text{Fe}(\text{l})$

c	$\text{FeO}(\text{l}) + [\text{C}] = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}$	ΔH_{1873} , KJ
	$3/2 \cdot \text{FeO}(\text{l}) + [\text{C}] = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}$	112.195
	$3/2\text{FeO}(\text{l}) + 3/2[\text{C}] = 3/2\text{Fe}(\text{s}) + 3/2\text{CO}$	168.293 KJ/mol Fe_2O_3
		251.872 Kcal/kg Fe_2O_3

d	$\text{Fe}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{l})$	ΔH_{1873} , KJ
	$3/2 \cdot \text{Fe}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{l})$	13.86
	$3/2\text{Fe}(\text{s}) = 3/2\text{Fe}(\text{l})$	20.790 KJ/mol Fe_2O_3
		31.115 Kcal/kg Fe_2O_3

e	$\text{FeO}(\text{l}) + [\text{C}] = \text{Fe}(\text{l}) + \text{CO}$	ΔH_{1873} , KJ
	$3/2 \cdot \text{FeO}(\text{l}) + [\text{C}] = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}$	112.078
	$3/2\text{FeO}(\text{l}) + 3/2[\text{C}] = 3/2\text{Fe}(\text{s}) + 3/2\text{CO}$	168.117 KJ/mol Fe_2O_3
		251.609 Kcal/kg Fe_2O_3

Total 754.503 Kcal/kg Fe_2O_3

• WUSTITA

$T_{\text{inicial}} = 298 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 600 \text{ K}$

$$\Delta H_{\text{FeO}}_{298}^{600} = \int_{298}^{600} C_p dT \quad C_p = 50,28 + 3,65E - 03 T + -1,94E + 05 T^{-2} + 8,23E - 06 T^2$$

$$\Delta H] = 50,28T + 1,83E - 03 T^2 + 1,94E + 05 T^{-1} + 2,74E - 06 T^3$$

$$\Delta H] = 15184 + 495 + -328 + 520$$

$$\Delta H] = 15871 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 600 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 900 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{FeO}}]_{600}^{900} = \int_{600}^{900} C_p dT \quad C_p = 30,8 + 4,62E - 02 T + 1,17E + 06 T^{-2} + -1,93E - 05 T^2$$

$$\Delta H] = 30,85T + 2,31E - 02 T^2 + -1,17E + 06 T^{-1} + -1,93E - 05 T^3$$

$$\Delta H] = 9255 + 10401 + 650 + 3296$$

$$\Delta H] = 17009 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 900 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1300 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{FeO}}]_{900}^{1300} = \int_{900}^{1300} C_p dT \quad C_p = 90,4E + 01 + -3,80E - 02 T + -8,38E + 06 T^{-2} + 1,54E - 05 T^2$$

$$\Delta H] = 90,41T + -1,90E - 02 T^2 + 8,38E + 06 T^{-1} + 5,12E - 06 T^3$$

$$\Delta H] = 36163 + -16729 + -2865 + 7515$$

$$\Delta H] = 24084 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1300 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1650 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{FeO}}]_{1300}^{1650} = \int_{1300}^{1650} C_p dT \quad C_p = 153,7 + -8,21E - 02 T + -3,75E + 07 T^{-2} + 2,20E - 05 T^2$$

$$\Delta H] = 153,70T + -4,10E - 02 T^2 + 3,75E + 07 T^{-1} + 7,33E - 06 T^3$$

$$\Delta H] = 53794 + -42364 + -6116 + 16812$$

$$\Delta H] = 22126 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1650 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1873 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{FeO}}]_{1650}^{1873} = \int_{1650}^{1873} C_p dT \quad C_p = 68,2 + 0,00E + 00 T + 0,00E + 00 T^{-2} + 0,00E + 00 T^2$$

$$\Delta H] = 68,20T$$

$$\Delta H] = 15208$$

$$\Delta H] = 15208 \text{ J/mol}$$

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	600	15871	52.80
600	900	17009	56.59
900	1300	24084	80.12
1300	1650	22126	73.61
1650	1873	15208	50.59
Temperatura(K)		ΔH fusão da wustita	
1650		24058	80.04
		ΔH total aquec	393.75

Entalpias de reação

Entalpias de reação		
$\text{FeO(l)} + [\text{C}] = \text{Fe(s)} + \text{CO}$		ΔH_{1873} , KJ
$1/2$	$1/2 \text{FeO(l)} + 1/2 [\text{C}] = 1/2 \text{Fe(s)} + 1/2 \text{CO}$	112.195
	$1/2 \text{FeO(l)} + 1/2 [\text{C}] = 1/2 \text{Fe(s)} + 1/2 \text{CO}$	56.098 KJ/mol Fe_2O_3
		186.612 Kcal/kg Fe_2O_3
$\text{FeO(l)} + [\text{C}] = \text{Fe(l)} + \text{CO}$		ΔH_{1873} , KJ
$1/2$	$1/2 \text{FeO(l)} + 1/2 [\text{C}] = 1/2 \text{Fe(l)} + 1/2 \text{CO}$	112.078
	$1/2 \text{FeO(l)} + 1/2 [\text{C}] = 1/2 \text{Fe(l)} + 1/2 \text{CO}$	56.039 KJ/mol Fe_2O_3
		186.417 Kcal/kg Fe_2O_3
Total		373.029

- CAL

$T_{\text{inicial}} = 298 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1400 \text{ K}$

$$\Delta H_{CaO}]_{298}^{1400} = \int_{298}^{1400} C_p dT \quad C_p = 57,75 + -1,08E - 02 T + -1,15E + 06 T^{-2} + 5,33E - 06 T^2$$

$$\Delta H] = 57,75T + -5,39E - 03 T^2 + 1,15E + 06 T^{-1} + 1,78E - 06 T^3$$

$$\Delta H] = 63643 + -10085 + -3040 + 4826$$

$$\Delta H] = 55345 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 1400 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1873 \text{ K}$

$$\Delta H_{CaO}]_{1400}^{1873} = \int_{1400}^{1873} C_p dT \quad C_p = 20,4 + 2,23E - 02 T + 1,38E + 07 T^{-2} + -3,11E - 06 T^2$$

$$\Delta H] = 20,39 T + 1,11E - 02 T^2 + -1,38E + 07 T^{-1} + 1,04E - 06 T^3$$

$$\Delta H] 25403 \text{ J/mol}$$

Resumo

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	1400	55345	235.87
1400	1873	25403	108.26
		ΔH total aquec	344.14

- SILICATO DI CALCICO

$T_{\text{inicial}} = 298 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1121 \text{ K}$

$$\Delta H_{Aq 2CaOSiO2}]_{298}^{1121} = \int_{298}^{1121} C_p dT \quad C_p = 145,90 + 4,08E - 02 T + -2,62E + 06 T^{-2} + 0,00E + 00 T^2$$

$$\Delta H] = 145,9 T + 2,04E - 02 T^2 + 2,62E + 06 T^{-1} + 0,0E + 00 T^3$$

$$\Delta H] = 120072 + 23796 + -6453$$

$$\Delta H] = 137416 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 1121 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1712 \text{ K}$

$$\Delta H_{Aq 2CaOSiO2}]_{1121}^{1712} = \int_{1121}^{1712} C_p dT \quad C_p = 134,6 + 4,61E - 02 T + 0,00E + 00 T^{-2} + 0,00E + 00 T^2$$

$$\Delta H] = 134,56 T + 2,31E - 02 T^2 + 0,00E + 00 T^{-1} + 0,0E + 00 T^3$$

$$\Delta H] = 79523 + 38599$$

$$\Delta H] = 118123 \text{ J/mol}$$

$T_{\text{inicial}} = 1712 \text{ K}$; $T_{\text{final}} = 1873 \text{ K}$

$$\Delta H_{Aq 2CaOSiO2}]_{1712}^{1873} = \int_{1712}^{1873} C_p dT \quad C_p = 205,0 + 0,00E - 02 T + 0,00E + 00 T^{-2} + 0,00E + 00 T^2$$

$$\Delta H] = 205,02 T + 0,00E + 00 T^2 + 0,00E + 00 T^{-1} + 0,0E + 00 T^3$$

$$\Delta H] = 33008$$

$$\Delta H] = 33008 \text{ J/mol}$$

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH , J/mol	ΔH , kcal/kg
298	1121	137416	190.68
1121	1712	118123	163.91
1712	1873	33008	45.80
		ΔH total aquec	400.39

ENTALPIA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE

Temperatura(K)		ΔH transformação de fase	
ΔH]TF=	1121	13987	19.41
ΔH]TF=	1712	14188	19.69
		ΔH_{total aquec}	39.10

No caso do briquete auto-redutor as entalpias de aquecimento dos componentes, ferro metálico, silicato dicálcico e cal terão os mesmos valores de entalpia do que os briquetes ferrosos. Serão calculados as variações de entalpia de aquecimento do carbono, hematita

• CARBONO

$$T_{\text{inicial}} = 298 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 600 \text{ K}$$

$$\Delta H_{Aq} C]_{298}^{600} = \int_{298}^{600} C_p dT \quad C_p = -7,09 + 5,91E - 02T + 0,08E + 06T^{-2} - 3,27E - 06 T^2$$

$$\Delta H_{Aq} = -7,09T + 2,951E - 02T^2 + -0,08E + 06T^{-1} - 1,09E - 06 T^3$$

$$\Delta H_{Aq} = 3943,48 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 600 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1300 \text{ K}$$

$$\Delta H_{Aq} C]_{600}^{1300} = \int_{600}^{1300} C_p dT \quad C_p = 15,91 + 1,02E - 02T - 1,48E + 06T^{-2} - 0,302E - 06 T^2$$

$$\Delta H_{Aq} = 15,91T + 0,51E - 02T^2 + 1,48E + 6T^{-1} - 0,1E - 06 T^3$$

$$\Delta H_{Aq} = -7,09T + 2,951E - 02T^2 + -0,08E + 6T^{-1} - 1,09E - 06 T^3$$

$$\Delta H_{Aq} = 14596,224 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{inicial}} = 1300 \text{ K} ; T_{\text{final}} = 1873 \text{ K}$$

$$\Delta H_{Aq} C]_{1300}^{1873} = \int_{1300}^{1873} C_p dT \quad C_p = 23,63 + 0,12E - 02T - 3,27E + 06T^{-2} - 0,0023E - 06 T^2$$

$$\Delta H_{Aq} C]_{298}^{600} = 23,63T + 0,06E - 02T^2 + 3,27E + 06T^{-1} - 0,007E - 06 T^2$$

$$\Delta H_{Aq} = 13816,71 \text{ J/mol}$$

Temperatura (K)		ΔH aquecimento	
		ΔH, J/mol	ΔH, kcal/kg
298	600	3943.48245	78.54
600	1300	14596.2235	290.71
1300	1873	13816.7136	275.18
		ΔH_{total aquec}	644.43

- HEMATITA

Entalpias de reação

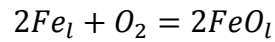
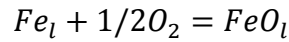
a	$1/2C+1/2O_2=1/2CO_2$	$\Delta H_{1873}, KJ$
		-396.463
		-297.971 Kcal/kg
b	$C+CO_2=2CO$	$\Delta H_{1873}, KJ$
		160.550
		160.550 KJ/mol C
		3197.626 Kcal/kg C
c	$Fe_2O_3(s)+CO=2FeO(s)+CO_2$	$\Delta H_{1873}, KJ$
	$1/3 \cdot 3Fe_2O_3(s)+CO=2Fe_3O_4(s)+CO_2$	230.566
	$Fe_2O_3+1/3CO(g)=2/3Fe_3O_4+1/3CO_2(g)$	76.855
	$2/3 \cdot Fe_3O_4(s)+CO=3FeO(s)+CO_2$	-43.674
	$2/3Fe_3O_4(s)+2/3CO=2FeO(s)+2/3CO_2$	-29.116
	$Fe_2O_3(s)+CO=2FeO(s)+CO_2$	47.739 KJ/mol Fe_2O_3
		142.896 Kcal/kg Fe_2O_3
d	$FeO(s)+CO=Fe(s)+CO_2$	$\Delta H_{1873}, KJ$
	$2FeO(s)+2CO=2Fe(s)+2CO_2$	-27.0
		-54.03 KJ/mol Fe_2O_3
		-80.86 Kcal/kg Fe_2O_3
e	$2Fe(s)=2Fe(l)$	$\Delta H_{1873}, KJ$
	$2/1 \cdot Fe(s)=Fe(l)$	13.86
	$2Fe(s)=2Fe(l)$	27.720 KJ/mol Fe_2O_3
		41.487 Kcal/kg Fe_2O_3
	Total	-194.451 Kcal/kg Fe_2O_3

- Wustita

$FeO(s)+C=Fe(s)+CO$	ΔH de reação	
Temp. K	$\Delta H, J/mol$	$\Delta H, kcal/kg$
1873 K	133535	444.25
$Fe(s)=Fe(l)$	ΔH de reação	
Temp. K	$\Delta H, J/mol$	$\Delta H, kcal/kg$
1873 K	13860	20.74
	$\Delta H_{total\ reação}$	464.99 kcal/kg
	ΔH_{total}	858.75 kcal/kg

Apêndice V

A) Cálculo do potencial de oxigênio



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{\text{Produtos}}{\text{Reagentes}}$$

$$K = \frac{a_{FeO(l)}^2}{a_{Fe(l)}^2 * P_{O_2(g)}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{FeO(l)}^2}{a_{Fe(l)}^2 * P_{O_2(g)}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a_{FeO(l)})^2 + RT \ln(a_{Fe(l)})^2 + RT \ln P_{O_2(g)}$$

Poderíamos assumir que a atividade do Fe (l) = 1

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a_{FeO(l)})^2 + RT \ln P_{O_2(g)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a_{FeO(l)})^2 + \mu_{O_2(g)}$$

A atividade da wustita na escoria pode ser calculada empregando o diagrama de isoatividade, a partir de uma análise química típica de escoria do convertedor LD.

Análise química típica de escoria (%)

CaO	MgO	MnO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅
40,6	7,8	3,2	24,3	12,9	1,3

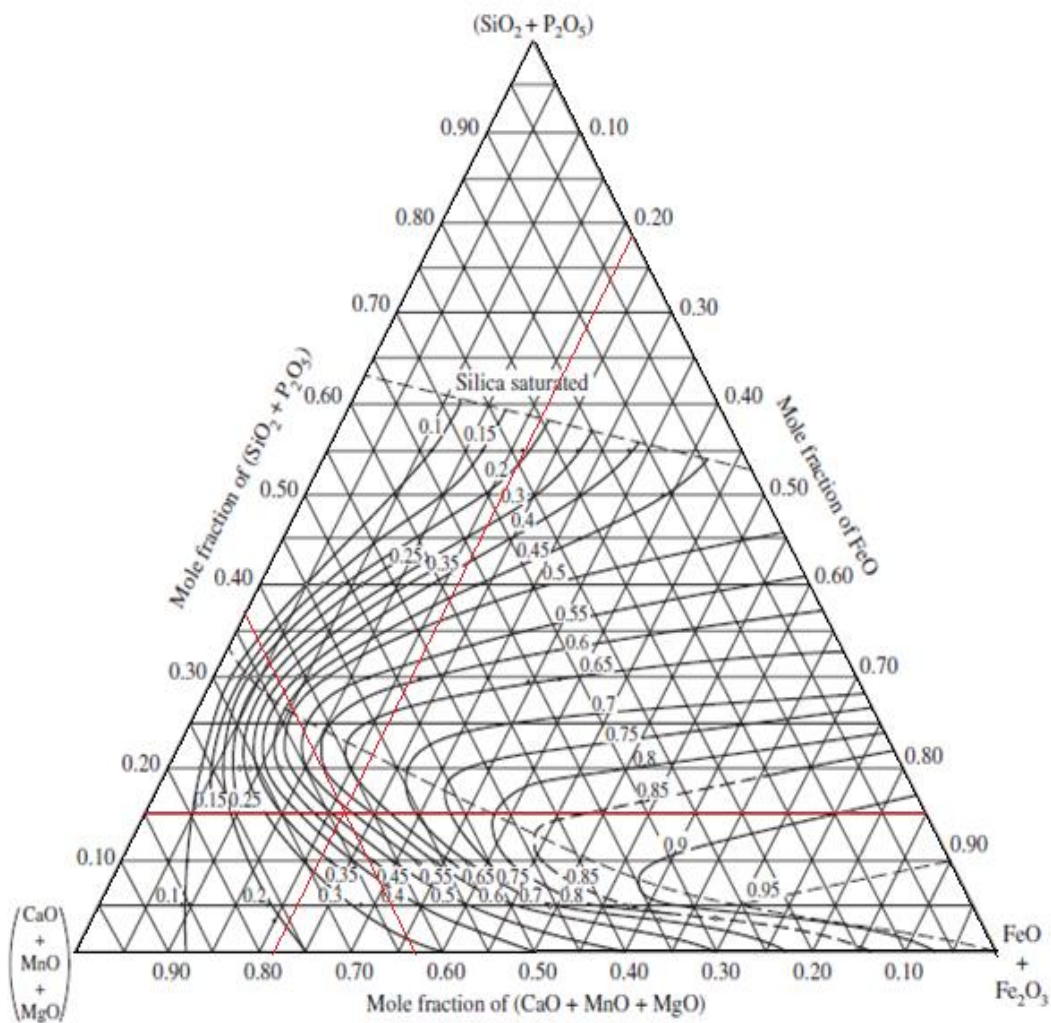
Empregando a expressão

$$N_i = \frac{\frac{\%i}{\text{Peso molec.}}}{\sum \frac{\%j}{\text{Peso molec.}}}$$

$$N_{CaO+MgO+MnO} = 0,63$$

$$N_{FeO+Fe_2O_3} = 0,22$$

$$N_{SiO_2+P_2O_5} = 0,15$$



Fonte: M. Shamsuddin, 2016.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a_{FeO(l)})^2 + \mu_{O_2(g)}$$

$$\Delta G^\circ \text{ da reação}_{1600^\circ C} = 259395 \text{ J}$$

$$\mu_{O_2(g)} = \Delta G^\circ - RT \ln(a_{FeO(l)})^2$$

$$R = 8,3114 \text{ J/mol.K}$$

$$T = 1873 \text{ K}$$

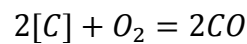
$$a_{FeO(l)} = 0,55$$

$$\mu_{O_2(g)} = -308014,18 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\mu_{O_2(g)} = -308,01418 \text{ kJ/mol para } 1600^\circ \text{C}$$

$$\mu_{O_2(g)} = -319,434181 \text{ kJ/mol para } 1500^\circ \text{C}$$

B) Cálculo do potencial de oxigênio



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{\text{Produtos}}{\text{Reagentes}}$$

$$K = \frac{P_{CO}^2}{h_{[C]} * P_{O_2(g)}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{CO}^2}{(f_c * [\%C])^2 * P_{O_2}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(P_{CO(g)})^2 + RT \ln(h_{[C]})^2 + RT \ln P_{O_2(g)}$$

$$\Delta G^\circ_{1600^\circ C} = -271,5 - 0,04396 * T$$

$$\Delta G^\circ_{1600^\circ C} = -353,83708$$

Pela bibliografia, segundo T. Rosenqvist, 2004

f_c : 0,22 (1600°C)

f_c : 0,216 (1500°C)

%C: 4,3

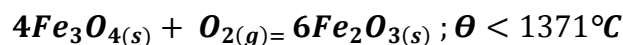
R : 8,134 J/mol. K

T: 1873 K

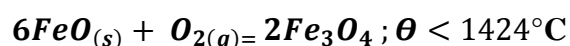
$\mu_{O_2(g)} = -352,108179$ kJ/mol para 1600 °C

$\mu_{O_2(g)} = -347,263526$ kJ/mol para 1500 °C

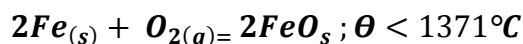
Apêndice VI



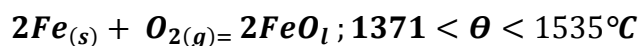
Reações	$\Delta G^\circ, \text{KJmol}^{-1}$
$2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-814,1 + 0,251T$
$3\text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	$-1102,2 + 0,307T$
(X3/2) $2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-1221,15 + 0,376T$
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})} = 3\text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})}$	$1102,2 - 0,307T$
(X4) $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})} + 1/4\text{O}_{2(\text{g})} = 3/2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-118,9 + 0,068T$
$4\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 6\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-475,8 + 0,272T$



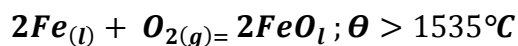
Reações	$\Delta G^\circ, \text{KJmol}^{-1}$
$3\text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	$-1102,2 + 0,307T$
x3 $\text{Fe}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO}_{(\text{s})}$	$-263,7 + 0,064T$
x2 $3\text{FeO}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	$-311,1 + 0,115T$
$6\text{FeO}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	$-622,2 + 0,230T$



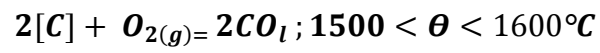
Reações	$\Delta G^\circ, \text{KJmol}^{-1}$
x2 $\text{Fe}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO}_{(\text{s})}$	$-263,7 + 0,064T$
$2\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{FeO}_{(\text{s})}$	$-527,4 + 0,129T$



Reações	$\Delta G^\circ, \text{KJmol}^{-1}$
$\text{Fe}_{(\text{l})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO}_{(\text{l})}$	$-225,5 + 0,041T$
$\text{Fe}_{(\text{s})} = \text{Fe}_{(\text{l})}$	$13,8 + 0,008T$
x2 $\text{Fe}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO}_{(\text{l})}$	$-211,7 + 0,049T$
$2\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{FeO}_{(\text{l})}$	$-443,4 + 0,098T$



Reações	$\Delta G^\circ, \text{KJmol}^{-1}$
$\text{Fe}_{(\text{s})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO}_{(\text{l})}$	$-211,7 + 0,049T$
$\text{Fe}_{(\text{l})} = \text{Fe}_{(\text{s})}$	$-13,8 - 0,008T$
x2 $\text{Fe}_{(\text{l})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{FeO}_{(\text{l})}$	$-225,5 + 0,041T$
$2\text{Fe}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{FeO}_{(\text{l})}$	$-451,0 + 0,082T$



	Reações	$\Delta G^\circ, \text{KJmol}^{-1}$
	$\text{C}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(s)} = 2\text{CO}_{(g)}$	$-114,0 - 0,085T$
	$[\text{C}] = \text{C}_{(s)}$	$-21,34 + 0,042T$
x2	$[\text{C}] + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)}$	$-135,74 - 0,043T$
	$2[\text{C}] + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$	$-271,48 - 0,086T$