



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

LEANDRO MIRANDA NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO
AGENTE AGLOMERANTE NA FABRICAÇÃO DE BRIQUETES DE PÓ DE
DESPOEIRAMENTO SECUNDÁRIO DO CONVERTEDOR LD

FORTALEZA

2022

LEANDRO MIRANDA NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO
AGENTE AGLOMERANTE NA FABRICAÇÃO DE BRIQUETES DE PÓ DE
DESPOEIRAMENTO SECUNDÁRIO DO CONVERTEDOR LD

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

Coorientadora: Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado

Fortaleza

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N196a Nascimento, Leandro.

Avaliação da Aplicação de Resíduo Agroindustrial como Agente Aglomerante na
Fabricação de Briquetes de Pó de Despoeiramento Secundário do Convertedor LD /
Leandro Nascimento. – 2023.
121 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

Coorientação: Profa. Dra. Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado.

1. Aglomeração. 2. Siderurgia. 3. Aglomerantes orgânicos. 4. Briquetagem. I. Título.

CDD 620.11



ATA DA SESSÃO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

Como parte das exigências para concessão do grau de doutor, às 08:00 horas do dia 25 de Novembro de 2022, realizou-se a sessão pública da defesa de tese de doutorado do aluno LEANDRO MIRANDA NASCIMENTO. O trabalho tinha como título: "Avaliação da aplicação de resíduo agroindustrial como agente aglomerante na fabricação de briquetes de pó de despoejamento secundário do convertedor LD".

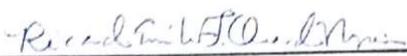
Compunham a banca examinadora os professores(as) doutores(as) DIEGO LOMONACO VASCONCELOS DE OLIVEIRA, orientador, JOSE MARCOS SASAKI, RICARDO EMILIO FERREIRA QUEVEDO NOGUEIRA, BRENO TOTTI MAIA e FLÁVIO DE CASTRO DUTRA. O candidato expôs oralmente a tese, em seguida os membros da banca procederam à arguição, e a sessão foi finalizada com a APROVAÇÃO, por parte da banca examinadora, do trabalho com ressalvas*.

Foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da referida banca:


DIEGO LOMONACO VASCONCELOS DE
OLIVEIRA
UFC - Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE MARCOS SASAKI
Data: 28/11/2022 08:08:10-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

JOSE MARCOS SASAKI
UFC - Examinador Interno


RICARDO EMILIO FERREIRA QUEVEDO
NOGUEIRA
UFC - Examinador Interno


BRENO TOTTI MAIA
LM - Examinador Externo à Instituição


FLÁVIO DE CASTRO DUTRA
VALE - Examinador Externo à Instituição

Fortaleza, 25 de Novembro de 2022

*Ressalva: Realizar as correções eventualmente indicadas pela Banca Examinadora.

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa gostaria de agradecer a minha mãe por estar ao meu lado fazendo de tudo por mim desde antes que eu me entenda como gente. Cada passo que eu dei até chegar aqui eu não teria dado sem você.

Eu não comecei a estudar os processos de aglomeração ao acaso. Por isso é fundamental agradecer a quem começou a desbravar esses caminhos comigo, antes mesmo de entrar no doutorado. Obrigado Breno Totti (Brenão) e Haysler Apolinário. Vocês são duas fontes de inspiração.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Diego Lomonaco, pela constante troca de ideias, ensinamentos de química orgânica e prontidão de resolver problemas e providenciar os recursos necessários para que esse doutorado fosse possível.

Agradeço a Prof. Janaína Machado que coorientou o desenvolvimento desse trabalho, contribuindo para a construção das ideias que cercam essa tese e, junto com o Prof. Ricardo Emílio, que também gostaria de agradecer, providenciaram os recursos necessários para fabricação de amostras e parte dos testes desse doutorado.

Agradeço a todos os colegas de departamento e universidade e seus diversos laboratórios que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho. Primeiramente, ao Samuel, técnico do DEMET, sempre prestativo e que auxiliou em diversos ensaios. Agradeço aos membros do LPT, todos sempre muito solícitos, em especial a Rita, a equipe do Prof. Sasaki do laboratório de Raio-X, à Karine, professor Willys e equipe do LPTS, ao Rodrigo e equipe do LACAM, ao Prof. André do LEA, ao Bonfim da oficina de usinagem, ao Adriano e equipe da EMBRAPA e a Priscila que me auxiliou nas normas de formação desse documento no padrão UFC. Alexandra Elbakyan pela fundamental contribuição na seleção de artigos.

Agradeço a extensa lista dos demais colegas, docentes e servidores que contribuíram de alguma forma com o meu caminho dentro da UFC.

Agradeço Amêndoas do Brasil, na pessoa do Felipe, pela doação do Líquido da Castanha da Casca de Caju doada.

As pessoas do Carlos Carneiro e Antônio Piau que auxiliaram na aquisição dessas amostras junto a CSP.

As empresas que se interessaram pelo desenvolvimento desse trabalho, contribuindo com testes paralelos que auxiliaram no entendimento do comportamento do material estudado.

Agradeço a CAPES pela bolsa e recursos.

Agradeço a Lia e ao Elmano que nos momentos mais turbulentos me deram um suporte que foi fundamental para a conclusão desse trabalho.

Agradeço também ao meu pai e aos meus demais familiares pelo apoio. Aos meus amigos e pessoas que fizeram parte da minha vida ao longo desse tempo de doutorado. Dos mais presentes aos que estão mais distantes, pelos momentos de alegria ou de apoio nas dificuldades. Lembrem-se: nome é uma referência social do ego, o importante é que eu tenho grande carinho por todos vocês.

Resumo

Os processos de aglomeração na siderurgia demandam cada vez mais aperfeiçoamento que os permita aglomerar concentrados de minérios, ou rejeitos do próprio processo ricos em ferro, ambos cada vez mais finos, com maior demanda por alta resistência mecânica, de maneira mais econômica e com maior produtividade. Nesse sentido, os processos de aglomeração: pelotização, sinterização e briquetagem exigem o desenvolvimento de novos materiais aglomerantes. Os pós de despoeiramento de convertedor LD ou convertedor BOF se encaixam nesses resíduos com alto teor de ferro e diversas possibilidades de serem reaproveitados no processo desde que submetidos a processos de aglomeração. Hoje, seu aproveitamento é realizado via sinterização, porém outras possibilidades são possíveis, como a rota via briquetagem e aplicação do briquete no próprio convertedor. Há nessa rota grande vantagem de possibilitar a extração de elementos nobres do pó, enriquecido por recirculação e maior potencial de ganho econômico. Para seu reaproveitamento eficiente o briquete precisa ser resistente a operações de transporte, estocagem, manuseio e alimentação, sendo que seu desgaste excessivo gera maior recirculação de pó, desgaste dos dutos de limpeza e menor rendimento do ferro. A resistência aos esforços citados é uma atual limitação da rota. Por outro lado, um potencial aglomerante para briquetes seria a base de líquido da casca da castanha de caju (LCC), que é um resíduo agroindustrial do processamento da castanha de caju. Nesse trabalho, briquetes de pó secundário de Convertedor BOF foram confeccionados com a adição desse ligante proposto e comparado com um briquete produzido com melão de cana de açúcar e cimento, como ligante de referência. Na fase exploratória testes de queda foram utilizados como parâmetro para comparar a resistência mecânica dos briquetes com ligantes proposto e de referência. Briquetes com 2% do ligante proposto apresentaram um resultado de resistência similar a briquetes com 6% do ligante de referência mais 2% de fase inorgânica, ou seja, com 1/3 da sua dosagem. Nessa fase, percebeu-se que a resistência dos briquetes varia com o tipo de pó utilizado, o teor do ligante, tempo de cura e temperatura de pós-tratamento, além ser influenciado por adições inorgânicas. Observando essas variáveis foi

possível estabelecer várias condições em que o ligante de referência foi superado pelo ligante proposto. Na fase seguinte, ensaios de compressão, tamboreamento, resistência a umidade e resistência a quente foram utilizados como forma de validar as condições otimizadas de produção dos briquetes estabelecidas na fase anterior. Em todos esses ensaios foi possível estabelecer uma relação entre o uso do aglomerante proposto e a melhora das grandezas medidas com relação ao aglomerante de referência.

Palavras-Chaves: Aglomerante – Ligante – Pó de despoeiramento – Convertedor BOF - ESP

Abstract

Agglomerations process in the iron and steelmaking need each time more improvement for allowed that the finest particles of ore or coproducts could be processed by a cheaper and more productive way. Because of that, these agglomerations process, sintering, pelletizing and briquetting have a common target a development of new binders. One of the sturdiest coproducts is the BOF/LD dust, which is usually recycled by sintering route or, less commonly by briquetting and recharged at BOF process or even charged into Blast Furnace. Applying the ESP dust from LD to the briquetting/BOF route is possible recovering other elements once the ESP dust become richer of that element over the time. However, the briquettes need to be strength enough to be transported, stacked, handled, fed and reacted at LD and do not crack and generating fines particles, once it is decreasing the yield and increasing the particles amount of ESP. One of the reasons of that is the lack of a better binder. On another hand, a possible binder is from a coproduct of the cashew nut agribusiness, and it is the cashew nutshell liquid (CNSL). The CNSL has a history of appliance as binder into another process. Therefore, it will briquette and comparing ESP dust from LD using both CNSL as proposed binder and a reference ligand as binder. As reference ligand it will be used the mixture between cement and sugar molasses. Firstly, an exploited phase was conducted where the briquettes was submitted at drop test. It was observed that briquettes using 2% of the proposed binder was as resistance as the briquettes using 6% of molasses and 2% of cement as reference binder. At that phase, it was realized that the briquette resistance is influenced by the kind of dust, binder content, healing time, pos treatment temperature and content of other inorganic binder as lime. In the next phase, it was conducted tests of compression, tumbler index and water resistance to validate the optimized conditions obtained before. All kind of test showed that is possible establish conditions which the proposed ligand outperforms the reference ligand.

Keywords: LD Dust – Binder – Ligand – BOF - ESP

Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração dos mecanismos de aglomeração a) subgrupos: 1.a), 1.b), 1.e) e 1.f)-I; b) subgrupos: 1.c), 1.d) 2.a) 2.b); c) subgrupos: 3.a), 1.d), 1.e), 1.f)-I e 1.f)-II; d) subgrupos:: 4.a), 4.b) 4.c); e) grupos: 5; e f) subgrupos: 1.c), 1.d), 2.a) e 3.b) ^[25]	10
Figura 2: Visão esquemática de uma máquina de sinterização.	16
Figura 3: Equipamentos mais usados na aplicação industrial de processos de briquetagem. a) Briquetagem por prensa de rolos; b) Briquetagem por extrusão.	19
Figura 4: Desenho esquemático de uma prensa hidráulica manual com capacidade para 10.....	20
Figura 5: Fluxograma do processo de refino primário em convertedores BOF/LD.	22
Figura 6: Layout de um sistema de exaustão e limpeza de gás acoplado com uma rota de recuperação de zinco no pó de aciaria.....	24
Figura 7: O pseudofruto do cajueiro, ou caju, a castanha de caju e o líquido da casca da castanha de caju (LCC).	29
Figura 8: Reação do Ácido Anacárdico transformando em Cardanol. ^[19]	30
Figura 9: Processo de fabricação de briquete: a) Homogeneização, b) Prensagem, c) Retirada das amostras do molde e d) Armazenamento das amostras.....	37
Figura 10: Análise granulométrica comparativa dos pós de despoeiramento de primário e secundário do LD.	45
Figura 11: DRX do pó de despoeiramento primário.	48
Figura 12: DRX do pó de despoeiramento secundário.....	49
Figura 13: Ensaio de termogravimetria dos pós de despoeiramento primário e secundário realizados com ar sintético.	50

Figura 14: Imagem de MEV do pó de despoejamento primário; a) com magnificação de 1.000x. b) com magnificação de 100.000x.....	51
Figura 15: Imagem do MEV do pó de despoejamento secundário; a) com magnificação de 1.000x e b) com magnificação de 25.000x.	52
Figura 16: Mapa EDS de uma amostra de pó de despoejamento secundário.	53
Figura 17: Análise granulométrica comparativa de diferentes amostras do pó de despoejamento secundário do LD.....	55
Figura 18: Difratoograma de DRX da segunda amostra do pó de despoejamento secundário.....	57
Figura 19: Difratoograma de DRX da terceira amostra do pó de despoejamento secundário.....	57
Figura 20: Ensaio de termogravimetria das três amostras do pó de despoejamento secundário realizados com ar sintético.....	59
Figura 21: Imagem do MEV da segunda amostra do pó de despoejamento secundário; a) com magnificação de 3.000x e b) com magnificação de 8.000x.	60
Figura 22: Imagem do MEV da terceira amostra do pó de despoejamento secundário; a) com magnificação de 3.000x e b) com magnificação de 8.000x.	61
Figura 23: Análise EDS colorida digitalmente mostrando a distribuição de elementos nas amostras a) 2 e b) 3, com aumento de 2.400x.....	62
Figura 24: Cromatograma do LCC técnico utilizado.....	63
Figura 25: Análise termogravimétrica do LCC; a) curva TG e b) curva DTG. .	65
Figura 26: Análise de calorimetria exploratória diferencial do LCC(DSC).	65
Figura 27: Relação entre percentual de LCC como ligante nas amostras e sua densidade aparente.	69
Figura 28: Fluxograma de um balanço de massa global simplificado de uma indústria siderúrgica	71

Figura 29: Teste de queda para comparação da mistura manual com uma mistura por diluição e destilação via acetato.	77
Figura 30: Teste de queda de briquetes de pó de despoeiramento secundário com diferentes tipos de ligantes em diferentes tempos para a amostra 1.	78
Figura 31: Teste de queda de briquetes de pó de despoeiramento secundário com diferentes tipos de ligantes em diferentes tempos para a amostra 2.	82
Figura 32: Fator de empacotamento dos modelos teóricos de Alfred e Andreassen comparados as diversas amostras analisadas.....	83
Figura 33: Gráfico salientando o efeito do percentual de LCC usado como ligante em sua resistência a queda.	85
Figura 34: Gráfico de resistência a queda após a realização de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas com variando o tipo e/ou o teor dos ligantes.	86
Figura 35: Resistência a compressão simples de ensaios com diferentes teores de LCC com os ensaios de referência e sem o uso de ligante.	93
Figura 36: Comparação da compressão Simples entre uma amostra de referência e amostras aglomeradas com LCC com diferentes temperaturas de Tratamento.....	95
Figura 37: Resistência a tração medida indiretamente por compressão diametral de ensaios com diferentes teores de LCC com os ensaios de referência e sem o uso de ligante.	97
Figura 38: Resultado do ensaio de tamboreamento de amostras aglomeradas com diferentes ligantes.	101
Figura 39: Resultado dos ensaios de teste de resistência a exposição à umidade de amostras aglomeradas com diferentes ligantes.	103
Figura 40: Resultado dos ensaios de teste de resistência ao choque térmico a 550°C em função do tempo em amostras aglomeradas com diferentes ligantes.	104

Figura 41: Comparação da resistência a queda após exposição a 550°C entre as amostras com 2% de LCC e com aglomerante de referência em diferentes tempos.	105
Figura 42: Resultado dos ensaios de teste de resistência ao choque térmico em função da temperatura em amostras aglomeradas com diferentes ligantes.	106
Figura 43: Comparação da resistência a queda entre as amostras com 2% de LCC e com aglomerante de referência em diferentes temperaturas por 1 minuto.	107

Lista de Tabelas

Tabela 1: Mecanismos de aglomeração e seus subgrupos ^[25]	9
Tabela 2: Faixa de Composição química do LCC natural e LCC técnico estimada por diferentes técnicas analíticas ^[19]	32
Tabela 3: Sumário de amostras recebidas.....	34
Tabela 4: Variáveis exploradas através dos testes de queda.....	40
Tabela 5: Resultados da Fluorescência de Raio-X.	47
Tabela 6: Análise de Fluorescência de raio-X das diferentes amostras de pó de despoejamento secundário coletadas.....	56
Tabela 7: Resumo das fases encontradas nas diversas amostras de pó primário e secundário.....	58
Tabela 8: Propriedades Físicas e Químicas do LCC.....	63
Tabela 9: Constituintes principais do LCC técnico e seus teores.....	64
Tabela 10: Dados das características físicas de briquetes produzidos com diferentes ligantes.	67
Tabela 11: Impacto da substituição de 10 kg de pó de despoejamento com 70% de ferro, em função de diferentes teores de ferro nas matérias primas e rendimentos.....	73
Tabela 12: Valor Z de distribuição quando comparado os resultados dos testes de queda de amostras com diferentes ligantes após 40 dias de cura.....	79
Tabela 13: Valor Z de distribuição quando comparado os resultados dos testes de queda de amostras com diferentes ligantes após 1 dia de cura.....	80
Tabela 14: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 175°C Com diferentes ligantes.....	87
Tabela 15 Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 225°C Com diferentes ligantes.....	88
Tabela 16: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 275°C Com diferentes ligantes.....	89

Tabela 17: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 275°C Com diferentes ligantes.....	89
Tabela 18: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 275°C em relação a amostras tratadas a 325°C.	90
Tabela 19: Comparação entre os resultados de compressão simples de diferentes métodos de cura na amostra de referência.	92
Tabela 20: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de resistência a compressão com amostras de diferentes teores de LCC.....	94
Tabela 21:Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de resistência a compressão com amostras tratadas em diferentes temperaturas com 8% de LCC e a amostra de referência.	95
Tabela 22: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de resistência a tração medida por compressão diametral com amostras de diferentes teores de LCC e a amostra de referência.	98
Tabela 23: : Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de percentual não degradado no ensaio de tamboreamento.	101
Tabela 24: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de número de quedas resistidas após exposição a umidade.	103
Tabela 25: Resumo qualitativo dos resultados do ensaio de resistência a queda	108
Tabela 26: Resultados dos ensaios de resistência a compressão simples (MPa).	109

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	7
2.1.	Objetivo Geral	7
2.2.	Objetivos Específicos	7
3.	Revisão Bibliográfica.....	8
3.1.	Processos de Aglomeração Mineral.....	8
3.1.1.	Mecanismos de Aglomeração	9
3.1.2.	Sinterização	16
3.1.3.	Briquetagem.....	17
3.2.	Processo de Refino Primário via Convertedor BOF	21
3.2.1.	Sistema de Limpeza dos Gases.....	23
3.2.2.	Caracterização de Poeira de Aciaria a Oxigênio.....	24
3.3.	Avaliação da Qualidade dos Briquetes.....	26
3.3.1.	Teste de Queda	26
3.3.2.	Testes de Compressão	27
3.3.3.	Teste de Tamboreamento	27
3.3.4.	Teste de resistência à água	28
3.4.	Líquido da Casca da Castanha de Caju.....	28
4.	Materiais e Métodos.....	33
4.1.	Materiais.....	33
4.1.1.	Carga Metálica	33
4.1.2.	Aglomerante.....	34
4.2.	Caracterização da Carga Metálica	34
4.2.1.	Análise Granulométrica	34
4.2.2.	Fluorescência de Raio-X.....	34

4.2.3.	Difração de Raio-X.....	35
4.2.4.	Análise Termogravimétrica.....	35
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.2.6.	Microscopia ótica	36
4.3.	Fabricação de Briquetes	36
4.3.1.	Rota de fabricação	36
4.3.2.	Validação do método de mistura.....	38
4.4.	Ensaio de Caracterização dos Briquetes.....	38
4.4.1.	Teste de queda	38
4.4.2.	Ensaio de compressão.....	40
4.4.3.	Ensaio de Tamboreamento.....	41
4.4.4.	Ensaio de Resistência à água.....	41
4.4.5.	Ensaio de resistência ao choque térmico.....	42
4.5.	Pós-tratamento Térmico	43
4.6.	Tratamento dos dados	43
5.	Resultados e Discussão.....	45
5.1.	Caracterização	45
5.1.1.	Caracterização preliminar das amostras dos pós de despoejamento BOF	45
5.1.2.	Caracterização das amostras de pó de despoejamento secundário.....	54
5.1.3.	Caracterização do físico-química do LCC.....	62
5.1.4.	Caracterização Física dos Briquetes.....	66
5.2.	Viabilidade econômica da briquetagem em BOF	70
5.2.1.	Aspectos qualitativos da briquetagem em BOF	74
5.3.	Ensaio Mecânicos à Frio	75
5.3.1.	Teste de queda	76

5.3.2.	Ensaio de compressão.....	91
5.3.3.	Ensaio de Tamboreamento.....	100
5.3.4.	Ensaio de resistência à água.....	101
5.3.5.	Ensaio de choque térmico.....	103
5.3.6.	Considerações Finais da Caracterização Mecânica.....	107
6.	Conclusão.....	111
7.	Referências Bibliográficas.....	115

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas a siderurgia vivenciou um fenômeno conhecido como efeito China. A produção mundial de aço saltou de 850 milhões de toneladas no ano de 2000 para 1951 milhões em 2021, puxado principalmente pela expansão do parque siderúrgico do maior país asiático, que contribuía com cerca 15% da produção mundial em 2000 e passou a contribuir com cerca de 56% em 2021, principalmente por rota integrada, que domina atualmente 90,8% da produção Chinesa. [1]

O aumento da produção mundial gera impacto direto tanto no consumo de matérias-primas quanto na geração de resíduos e coprodutos do processo siderúrgico. Pelo lado da matéria-prima, o consumo das principais reservas levou a necessidade de beneficiamento cada vez maior tendo impacto na redução do tamanho médio de partícula final disponível para aplicação em processo, aumentando a fração de *pellet feed* e reduzindo a qualidade do *sínter feed* disponíveis no mercado. [2]

Por outro lado, a geração de resíduos sólidos siderúrgicos acompanha o crescimento de produção sendo proporcionalmente maior. Além do que, há também um aumento de geração vinculado ao desenvolvimento tecnológico. Para atender as maiores exigências de regulação de emissão de material particulado os sistemas de limpeza de gases ficaram mais eficientes, gerando maior quantidade de resíduos por tonelada de aço produzido [3]. Uma solução para destinação desses materiais é a reintrodução no processo, uma vez que frequentemente o ferro é o principal constituinte desses resíduos.[4-7]

A granulometria mais fina do que normalmente 0,15 mm é um problema relacionado aos materiais em ambos os casos. O material pulverizado não pode ser aplicado diretamente no processo precisando passar por etapas prévias de aglomeração. Os principais processos de aglomeração visando a aplicação de material pulverizado na siderurgia são a pelotização, a sinterização e a briquetagem. Os dois últimos normalmente utilizados para aproveitamento de resíduos do próprio processo. O principal intuito é garantir que o aglomerado tenha resistência mecânica de tal modo que possa passar pelas etapas de manuseio, empilhamento, queda,

transporte por correias mantendo a sua resistência, mesmo após serem submetidos a calor e reações químicas [2; 7-8].

A pelletização é um empreendimento de alto custo de implantação e operação, sendo concentrada nos produtores de minério. Utiliza como principal matéria-prima o *pellet feed*, que é definido como minério de ferro com faixa granulométrica inferior a 0,15mm. Tem como princípio a alimentação do material granulado em um disco misturado com aditivos como aglomerantes, combustíveis e fundentes. Esse disco provoca a nucleação e crescimento das pelotas, que são coletadas quando no tamanho correto e direcionadas para processos de secagem e tratamento térmico. O produto é um material esférico e rígido chamado pelota.[2]

A sinterização é um processo de menor custo de implantação e operação em relação a pelletização. Tem como principal fonte de matéria-prima o *sinter feed*, que é o minério na faixa granulométrica entre 6,3 e 0,15mm. Consiste na alimentação de uma grelha móvel de uma mistura de matérias-primas onde ocorre uma ignição na parte superior da grelha e sucção dos gases na parte inferior. Ao final do processo o material obtido é britado e forma-se o sinter: um sólido poroso, irregular e rígido. A mistura alimentada, além do *sinter feed* conta com finos de carvão, cales, pós de diversas etapas do processo siderúrgico, aglomerantes e outros aditivos. A sinterização é hoje a principal rota de reaproveitamento desses pós que são ricos em ferro. Eles vêm de etapas como o refino primário, o refino secundário, o alto-forno e da própria sinterização. Além disso, a sinterização usualmente admite uma fração de até 30% de *pellet feed* em sua carga metálica, que é a parte das matérias-primas que contém o metal de interesse, no caso ferro. Contudo, essa reciclagem é limitada principalmente por dois fatores: a concentração química desses elementos indesejáveis e a fração excessivamente alta de materiais finos. [2-3; 9]

Uma alternativa na parte de reaproveitamento de resíduos é a briquetagem. Esse processo tem alta flexibilidade com relação a matéria-prima, podendo ser aplicado desde carepas, lama de aciaria, pós de despoeiramentos, finos de ligas ferro-ligas até o próprio *sinter feed* e *pellet feed*. A briquetagem aplicada a materiais ferrosos tem como desafio a alta abrasividade das partículas de óxido de ferro, uma vez que o processo consiste em submeter o material pulverizado a uma pressão, com presença ou não de aquecimento, para ocorra a compactação do material produzindo um sólido

rígido na forma do molde utilizado. A presença de um aglomerante é mandatória em processos de briquetagem de sólidos muito abrasivos, como minério de ferro. As aplicações dos briquetes produzidos podem ocorrer em diversas etapas do processo siderúrgico, porém com diferentes níveis de exigência de resistência mecânica a frio e a quente. Briquetes podem ser aplicados na redução direta, altos-fornos, fornos elétricos, convertedores BOF e na própria panela, dependendo da finalidade desejada. Sua aplicação está ligada frequentemente a processos de inovação de rotas siderúrgicas e corre em menor escala em relação aos processos de Pelotização e Sinterização. [6-7; 10-12]

O aglomerante tem como principais funções aprimorar as propriedades mecânicas do produto e viabilizar o uso de uma maior fração de material com granulometria mais fina no aglomerado. Por meio de diversos mecanismos, o aglomerante proporciona melhor aglutinação das partículas formando sólidos com maior resistência a queda, abrasão e compressão, tanto a frio como após exposição a altas temperaturas e reações químicas. Há aglomerantes inorgânicos e orgânicos em uso na siderurgia. Como exemplos de aglomerantes inorgânicos temos a bentonita, a cal, cinzas de casca de arroz, silicato de Sódio e o cimento. Como exemplo de aglomerantes orgânicos temos o melaço de cana, lignina, o alcatrão e o carboximetilcelulose (CMC). [2; 7; 13-16]

Inovações relacionados aos aglomerantes visam melhorar os processos existentes ou viabilizar o desenvolvimento de novas rotas e processos. O desafio está focado em conseguir um sólido aglomerado com melhores propriedades mecânicas como resistência aos esforços de compressão, abrasão e queda, estabilidade térmica nas temperaturas de processo e manutenção dessas características quando submetido a reações, a partir de materiais mais finos ou utilizando processos com custo reduzido. Tal cenário gera uma possibilidade diversa de aplicação de novos aglomerantes na siderurgia. Para isso o aglomerante precisa atender tanto aos critérios técnicos como econômicos, sendo um produto com boa disponibilidade e custo reduzido.[2; 7]

No caso de aglomeração de resíduos siderúrgicos, exemplos de materiais com potencial de aplicação via briquetagem são os pós de despoeiramento do refino primário via convertedor BOF. Nesse processo, a carga metálica composta por ferro-

gusa e sucata é oxidada pela injeção de oxigênio a velocidade supersônica. As reações de oxidação fornecem calor para o processo. Entre elas, destaca-se a oxidação do carbono formando CO e CO₂. Os gases que entram no processo mais os gases gerados precisam ser succionados e tratados, a fim de garantir as condições ambientais e de segurança para sua operação. A mistura de gás gerada é não só rica em gases como CO, CO₂, N₂, O₂, NO_x e SO_x, como também de elementos metálicos gaseificados durante o processo como Zn_(g), Pb_(g), Cd_(g) e material particulado que por estar na forma de finas partículas são capturadas durante o processo. [16]

Após a extração, o resfriamento dos gases do BOF ocorre simultaneamente ao processo de limpeza que visa a remoção do material particulado presente. Tal material é formado pelas partículas sólidas extraídas do processo como também pela solidificação dos elementos vaporizados à medida que o gás é resfriado. O sistema de limpeza dos gases é uma particularidade de cada usina siderúrgica. Pós de despoejamento de uma usina siderúrgica foram obtidos de um sistema que executa a limpeza do gás em dois passos. Na etapa primária de limpeza, que ocorre a temperaturas ainda elevadas, um equipamento Evaporador-Resfriador, EC (*Evaporation Cooler*), realiza a extração de partículas sólidas pela aspersão de gotículas de água finamente dispersas que encontram as partículas mais grossas decantando-as à medida que o gás segue em contrafluxo. O material obtido é rico em ferro, na forma de Fe₂O₃ e Ca₂Fe₂O₅, apresentando baixo nível de outros elementos como contaminantes. Na segunda etapa, o fluxo de gás passa através de um Precipitador Eletrostático, ESP (*Electrostatic Precipitator*), no qual aletas carregadas promovem a deposição de partículas presentes no gás, previamente carregadas, com cargas opostas, ao se chocarem. O material obtido também é composto em sua maioria por óxido de ferro na forma de Fe₂O₃ e compostos de Ca, porém contém vários elementos em diferentes fases como por exemplo K, CL, Pb, Zn e Cd. [7; 16-18]

A reciclagem dos pós na sinterização pode ser motivo de perda de produtividade, uma vez que a granulometria das partículas é inferior ao tamanho do *sinter feed*, contendo inclusive uma fração de superfinos (material inferior à 45µm). Já do ponto de vista químico o pó do EC é um produto de interessante utilização, uma vez que tem alto teor de ferro e baixos níveis de contaminante. O mesmo não pode ser dito do pó extraído do ESP. Os metais presentes nesse pó como Cádmiio, chumbo e Zinco podem ser vaporizados no processo representando um risco a saúde,

segurança e meio ambiente da sinterização. Por sua vez, outros elementos como Cl e K, e mais uma vez, Zn, incorporam no sinter, o que representa diferentes fatores de desgaste operacional tanto para a sinterização como para a etapa subsequente, o Alto-forno. [2; 16; 18]

Uma possibilidade para reinserção desse material no processo de modo mais eficiente e seguro é transformação do material pulverizado em briquetes e sua aplicação como carga metálica sólida no próprio BOF. Trabalhos nesses sentidos tem sido desenvolvido nos últimos anos. [4; 6; 14; 17]

Um obstáculo é a degradação prematura desses briquetes. A quebra desses gera material particulado fino que tende a novamente ser capturado pelo despoejamento do LD sem que o ferro seja devidamente reincorporado ao aço produzido. Como consequência, desgastes nos sistemas de exaustão e linha de escória podem ser observados, assim como a maior geração de pó nos sistemas de coleta primário e secundário e redução do rendimento metálico. Estudos dos aglomerantes mais adequados para o processo vem sendo realizados. Um dos ligantes mais usais para tal finalidade hoje em dia é a mistura de melação de cana com cal ou cimento. [6]

Como alternativa de potencial aglomerante, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) ou *cashew nut shell liquid* é um subproduto da produção de castanhas de caju, equivalendo em massa a 25% da matéria-prima processada. O líquido em questão é um produto rico em lipídios fenólicos não-isoprenoides de origem natural. Seus principais constituintes são o ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol. O processamento manual da extração da castanha dificulta a captação do líquido, porém em processos semi industriais ou industriais o líquido é capturado. Uma vez que no próprio processamento industrial temperaturas superiores a 180°C são alcançadas o ácido anacárdico sofre um processo de descarboxilação e é convertido em cardanol, dando origem ao chamado LCC técnico. [19]

Por ser uma fonte renovável, gerador de créditos de carbono, e um material rico em estruturas fenólicas de origem natural o LCC possui amplas linhas de estudo para aplicação, entre elas como ligante para aglomerados como é citado na patente PI9603850-0 A2, como produto base para fabricação de móveis, pisos, painéis divisórios entre outros. [20]

Diante de tal cenário, onde por um lado uma demanda por melhores aglomerantes foi apresentada pelo setor siderúrgico, e por outro, havendo possibilidade técnica do LCC atuar como agente aglomerante, esse trabalho visa investigar a utilização do LCC como agente aglomerante aplicado a resíduos siderúrgicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o uso de um ligante proposto a base de LCC como agente aglomerante na fabricação de briquetes com pós de convertedor BOF para recirculação no próprio LD.

2.2. Objetivos Específicos

Caracterizar as matérias-primas envolvidas na fabricação de briquetes a base de pós de convertedor BOF com adição do ligante proposto a fim de estabelecer relação entre as matérias-primas e o comportamento termomecânico dos briquetes obtidos.

Analisar a influência do teor do ligante proposto na resistência dos briquetes por meio de teste de queda, ensaio de compressão, ensaio de tamboreamento e resistência a umidade.

Analisar a influência de variáveis de processo de aglomeração via briquetagem como composição do pó utilizado, tempo de cura, temperatura de pós-tratamento e presença de cal na resistência de briquetes produzidos a base do ligante proposto através de teste de queda, ensaio de compressão, ensaio de tamboreamento e resistência a umidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processos de Aglomeração Mineral

A aglomeração é necessária para adequar do ponto de vista granulométrico as matérias primas de uma série de processos. Tanto nos processos metalúrgicos que ocorrem por reação gás-sólido, como na presença de sistemas de exaustão, que visam o correto tratamento e destinação dos gases, a granulometria das partículas é um problema, pelo qual a solução são os processos de aglomeração. Nos processos de reação gás-sólido, o tamanho de partícula abaixo do desejado atua ocupando os interstícios dos leitos porosos, assim impedindo a passagem de gases e reduzindo a produtividade dos reatores [2]. Já na presença dos exaustores, estes succionam as partículas que o peso não é superior a força de arraste, gerando assim a perda de material no sistema de exaustão e reduzindo a eficiência do processo, uma vez que tais partículas deixam de reagir e incorporar ao banho metálico. [3]

Para adequar tanto os materiais de baixa granulometria produzidos pela mineração as demandas dos processos siderúrgicos, como para reaproveitar os materiais particulados gerados no próprio processo siderúrgico, há necessidade de promover aglomeração das partículas. Os principais processos de aglomeração são a pelletização, a sinterização e briquetagem. [7]

Quanto ao volume, em 2021 o Brasil exportou 1.150 bilhões de toneladas de minério de ferro com um preço médio que variou entre US\$160 e US\$119 por tonelada. Isso representou um faturamento de R\$339 bilhões, principalmente centrado nos estados do Pará e Minas Gerais. Dados de 2017 mostram que 93% do minério produzido no Brasil são finos que vão demandar algum tipo de processo de aglomeração. Por outro lado, o mundo produziu, em 2021, 1.951 milhões de toneladas de aço enquanto a produção nacional foi de 31,0 milhões de toneladas de aço. Estima-se que para cada tonelada produzida é gerado 594 kg de resíduo, o que leva a uma geração de resíduos superior a 1 bilhão de toneladas no mundo por ano, dos quais entre 13% a 20% na forma de finos, pós ou lamas, boa parte com quantidade de ferro suficiente para serem utilizados em processos de aglomeração, como briquetagem ou sinterização, e serem reintroduzidas no processo. [1; 21-22]

3.1.1. Mecanismos de Aglomeração

O fenômeno da aglomeração é a aglutinação de partículas finas que por meio de forças físicas ou químicas que surgem pelas condições do processo de aglomeração, como temperatura, pressão, umidade, ou pela presença de um aglomerante. [23]

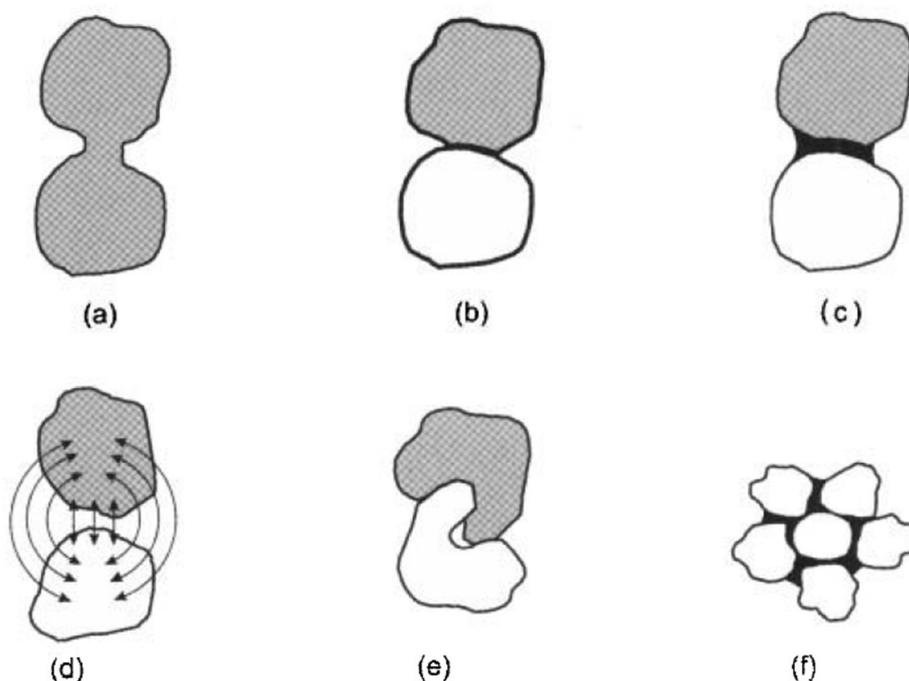
Os mecanismos de aglomeração para compreender a natureza das forças estabelecidas foram originalmente classificados por H. Rumpf em cinco grupos principais, com várias subdivisões. Os cinco principais grupos são ligações entre sólidos, forças de adesão e coesão, tensão de superfície e pressão de capilaridade, forças de atração entre sólidos e intertravamento. A tabela 1 resume os possíveis grupos e subgrupos dos mecanismos de aglomeração elencados por Rumpf e citado por Pietsch. [23]

Tabela 1: Mecanismos de aglomeração e seus subgrupos^[25]:

Grupos de Mecanismos de Aglomeração	Subgrupos
1) Ligações entre sólidos	a) Sinterização, b) coalescimento, c) reação química, d) endurecimento do ligante, e) recristalização e f) endurecimento durante a secagem I) por recristalização e II) por deposição
2) Adesão e Coesão	a) Ligantes de alta viscosidade e b) camadas de absorção
3) Tensão Superficial e Pressão de Capilaridade	a) Ligações no estado líquido e b) pressão por capilaridade
4) Forças de atração entre sólidos	a) Molecular: I) Van-der-Walls, II) ligações dipolo-dipolo III) Pontes de hidrogênio, b) Forças elétricas e c) Forças magnéticas
5) Intertravamento	

A figura 1 ilustra a atuação dos diferentes grupos e subgrupos dos mecanismos de aglomeração. Vale ressaltar que, em processos reais de aglomeração é comum a presença de mais de um mecanismo de aglomeração simultaneamente. Por definição, aglomeração a frio é o processo de aglomeração de finos de minério onde não há sinterização das partículas através de temperaturas elevadas e formação da fase líquida. Então, em processos de aglomeração a frio espera-se que nem todos os mecanismos do grupo 1 estejam presentes. Ressalta-se que, esses processos utilizam de temperatura moderadas de cura e secagem dos aglomerantes, não sendo aglomeração a frio sinônimo de ausência de tratamentos termicamente ativados. [2; 23]

Figura 1: Ilustração dos mecanismos de aglomeração a) subgrupos: 1.a), 1.b), 1.e) e 1.f)-I; b) subgrupos: 1.c), 1.d) 2.a) 2.b); c) subgrupos: 3.a), 1.d), 1.e), 1.f)-I e 1.f)-II; d) subgrupos: 4.a), 4.b) 4.c); e) grupos: 5; e f) subgrupos: 1.c), 1.d), 2.a) e 3.b) [25]



Fonte: Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment.

No caso de partículas extremamente finas, como da ordem de micrometros ou nanômetros, a aglomeração acontece naturalmente sendo inevitável, até mesmo nos casos em que a aglomeração não é desejada. Pode-se entender tal fenômeno como uma consequência do aumento da área específica de cada partícula à medida que seu raio médio é reduzido, aumentando os pontos de contato onde as forças de adesão podem atuar promovendo a aglomeração e diminuindo ao mesmo tempo a massa, que é principal força que desafia os mecanismos de adesão. [23]

A presença de forças externas como a aplicação de pressão contribui para a ativação de muitos desses mecanismos, podendo ocorrer deformação plástica facilitando a aglomeração. Alguns componentes das partículas podem sofrer uma redução micro localizada gerando pontos de amolecimento e fusão devido a conversão da energia mecânica inserida em calor. Sobre essa influência, picos de rugosidade podem formar pontes de ligação sólida entre partículas. Em alguns metais e minerais o alto ponto de fusão pode justificar a briquetagem a quente para facilitar a aglomeração. A utilização de ligantes é recomendada onde as ligações com força suficiente para suportar o aglomerado não podem ser atingidas em condições normais.[23]

Pietch também descreveu três possíveis modelos para prever a resistência teórica dos aglomerados. O primeiro é o efeito matriz onde uma substância preenche totalmente os poros dos aglomerados. Nesse mecanismo, considera-se três resistências mecânicas: resistência da partícula aglomerada, resistência interna do aglomerante e resistência entre a partícula aglomerada e ligante, sendo que a resistência de menor valor é que determina a resistência mecânica do aglomerado. [23]

O segundo modelo considera que o ligante é líquido e preenche totalmente os poros dos aglomerados. Forma-se um menisco com concavidade suficientemente alta para provocar uma pressão capilar negativa no interior de cada poro. Considerando que a força provocada por tal pressão é muito mais alta que as forças de superfície envolvida, a força capilar determina sua resistência. Uma aproximação da força de resistência interna é feita considerando o grau de saturação da amostra, e determinada pelo produto entre força capilar e saturação. [23]

O terceiro modelo considera que a resistência dos aglomerados é determinada por ligações sólidas em pontos de coordenação entre as partículas presentes nos aglomerados. Logo, se a fratura do material somente ocorre quando essas ligações sólidas são quebradas, as forças dessa ligação e número de pontos de coordenação determinam a força de ruptura do aglomerado.[23]

Ainda que, do ponto de vista prático o próprio texto do Pietsch reconhece a dificuldade de estabelecer algumas das condições e valores de variáveis necessárias para a determinação da resistência teórica dos aglomerados, a compreensão dos mecanismos descritos é relevante para a discussão qualitativa dos mecanismos atuantes em qualquer aglomerado.[23]

Aglomerantes

Os aglomerantes, ou ligantes, são compostos aditivos adicionados a mistura de pós sólida a ser aglomerada com a função de promover o aumento da resistência mecânica anteriormente ou durante o processo de aglomeração. Eles precisam ser compatíveis com o material a ser aglomerado e processo de aglomeração tanto do ponto de vista físico, promovendo as forças de coesão necessárias para aglomeração das partículas, como do ponto de vista químico evitando contaminantes indesejados em processos futuros nos quais os aglomerados serão aplicados.[23]

Por essa razão, cada caso de distinta aplicação dos aglomerantes precisa ser individualmente avaliado. Na literatura, encontra-se uma série de trabalhos onde o tipo de carga metálica, processo de aglomeração, pós-tratamento, entre outras variáveis são alteradas e relacionadas com diferentes tipos de aglomerantes. O ponto de fragilidade de um aglomerado será o de menor resistência entre o interior das partículas a serem aglomeradas, o interior do aglomerante ou a interface entre eles. Logo, tanto a resistência do aglomerante como resistência de interface entre aglomerante e partículas aglomeradas são pontos chaves para seleção do aglomerante mais adequado. [6; 23-34]

A principal classificação dos aglomerantes é quanto a sua natureza química, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Exemplos de aglomerantes inorgânicos aplicados a processos metalúrgicos são a bentonita, silicato de sódio, cal virgem, cal hidratada, cimento, casca de arroz e casca de palmistre entre outros.

Esses tipos de aglomerante tem emprego mais consolidado em processos como pelotização, sinterização e briquetagem. No geral, tem como vantagem a boa resistência a quente e baixo custo, contudo tem baixa disponibilidade e alto níveis de contaminantes como silicatos e álcalis.

Por outro lado, os aglomerantes orgânicos têm sido amplamente estudados como ligantes alternativos. Substâncias como betume, lignina, amidos, carboximetil celulose (CMC), melaço de cana de açúcar são alguns exemplos ligantes orgânicos. Magdziard^[24] elegeu a mistura de melaço e cal hidratada como mistura de melhor resistência no seu estudo, que briquetou pós de aciaria elétrica. Ele ainda determinou a influência da umidade entre 3% e 5% como sendo a umidade ideal para tal resultado. Abd El-Gawad^[25] comparou melaço de cana com piche na briquetagem de um minério de ilmenita, verificando que para teores usados dos dois ligantes em torno de 2% os resultados foram semelhantes, sendo o melaço melhor em teores maiores e o piche um aglomerante que promove mais resistências em teores menores que 2%. A combinação com diferentes teores da mistura de melaço e amido foi estudada por Jha^[28] na briquetagem de pós de despoejamento secundário. Ele mostrou que teores de 5% de melaço foram encontradas as melhores características mecânicas dos briquetes. O trabalho de Özyuguran^[31] estudou o comportamento do melaço, licor negro e amido na briquetagem de lignina em diferentes teores de ligante. Os valores de resistência a compressão, resistência a queda e resistência à água dos briquetes de melaço apresentaram resultados superiores numa ampla faixa de teores do que quase todos os outros ligantes. A exceção foi apenas no teste de queda dos briquetes de casca de arroz briquetados com alta pressão, que mostram melhor resultado que o melaço. A conclusão do autor é que a casca de arroz apresentou comportamento mecânico aceitável para ser usada como ligante, pecando, porém, devido à baixa resistência a água. A casca de palmiste foi também avaliada por Zulkania^[32] como um possível ligante aplicadas a briquetagem de minérios de goethita, porém sem boa descrição do seu comportamento mecânico. Mousa^[29] estudou vários aglomerantes orgânicos como melaço, betume, CMC, e alcatrão para a substituição do cimento para briquetes aplicados em altos-fornos. A carga metálica desses briquetes foi uma mistura de coprodutos siderúrgicos de natureza variada. Segundo seus critérios, a melhor mistura foi com a substituição parcial de betume e cimento pelo cimento puro. Mousa^[32] ainda em um trabalho específico para a indústria de fundição apontou a

mistura de melaço de cana com cimento a mais resistente quando comparados com o licor negro ou lignina misturados com cimento. Li^[33] estudou o efeito de um amido como ligante variando a carga metálica do seu briquete, utilizando dois tipos de minérios com baixo teor de ferro. Blea^[34] estudou o efeito do tempo e temperatura de cura no melaço de cana utilizado como ligante em briquetes de carvão com baixa capacidade de coqueificação e biomassas oriundas de oliveiras. [6; 23-34]

Sobre os pontos comuns aos trabalhos analisados pode-se citar o reconhecimento do uso do melaço sem aditivos, com cal ou com cimento como um aglomerante orgânico de bom desempenho mecânico, e uso de métodos de determinação de comportamento mecânico similares, como ensaio de compressão, ensaio de queda e resistência à água, ainda que com metodologia bastante variada. O item 3.3 irá discutir melhor a questão da metodologia da caracterização mecânica dos briquetes. [24-34]

Os ligantes orgânicos, no geral, possuem boa resistência a frio, boa disponibilidade e ausência de cinzas em sua composição como principais vantagens. As desvantagens são o alto custo e a baixa resistência a quente. [6; 23-34]

Os principais requerimentos de um ligante é ter baixo custo, alta disponibilidade e a ausência de cinzas. Todas essas características estão presentes no melaço de cana segundo Borowski^[36]. Isso motivou o ligante estar presente em vários artigos que buscaram estudar sua influência baseada nos tipos de pós dos briquetes, quantidade de ligante e ciclo de pós-tratamento térmico. No entanto, a resistência insuficiente tanto a frio como a quente é motivação para o desenvolvimento de vários ligantes alternativos ao melaço de cana como o mel de beterraba, o betume, o *black licor*, casca de arroz, diversos tipos de amidos e ligninas. Ainda assim, não há um consenso de ligante universal, independentemente da quantidade ou seu contexto de fabricação e aplicação. Misturas de melaço de cana e ligantes inorgânicos, como cal, cal hidratada e cimento estão entre as mais citadas na aplicação de briquetes de resíduos siderúrgicos. [6; 24-34]

Granulometria

As principais variáveis para determinação das propriedades dos aglomerados são tamanho de partícula, sua distribuição, área superficial e forma;

tamanho do aglomerado, distribuição e forma; densidade aparente, porosidade e resistência específica do aglomerado.[23]

Com relação a granulometria e distribuição das partículas, o fator de empacotamento é um aspecto relevante a ser considerado, uma vez que quanto maior o fator de empacotamento menor a fração inicial de vazios o que leva a um sólido menos poroso e, portanto, mais resistente.[23;37]

O fator de empacotamento foi amplamente estudado e aplicados em setores como a produção de cerâmicas e concretos, cuja dependência entre densidade dos corpos e resistência também é conhecida.[37-39]

Modelos de distribuição de partículas foram criados a partir da observação que partículas menores poderiam se encaixar nos interstícios das partículas maiores, gerando assim interstícios menores e reduzindo os espaços vazios. Partículas ainda menores poderiam se encaixar nos novos interstícios e assim sucessivamente até se atingir uma densidade de carga próxima a densidade teórica máxima.[37]

Furnas desenvolveu um modelo de distribuição discreta de tamanho de partículas a partir dessa análise. Enquanto Andreassen (equação 1) desenvolveu um modelo de distribuição contínua, posteriormente melhorada pelo modelo de Alfred (equação 2), que considerou um tamanho mínimo de partícula.[37-39]

$$CPFT(\%) = 100x \left(\frac{D}{D_L} \right)^q \quad (1)$$

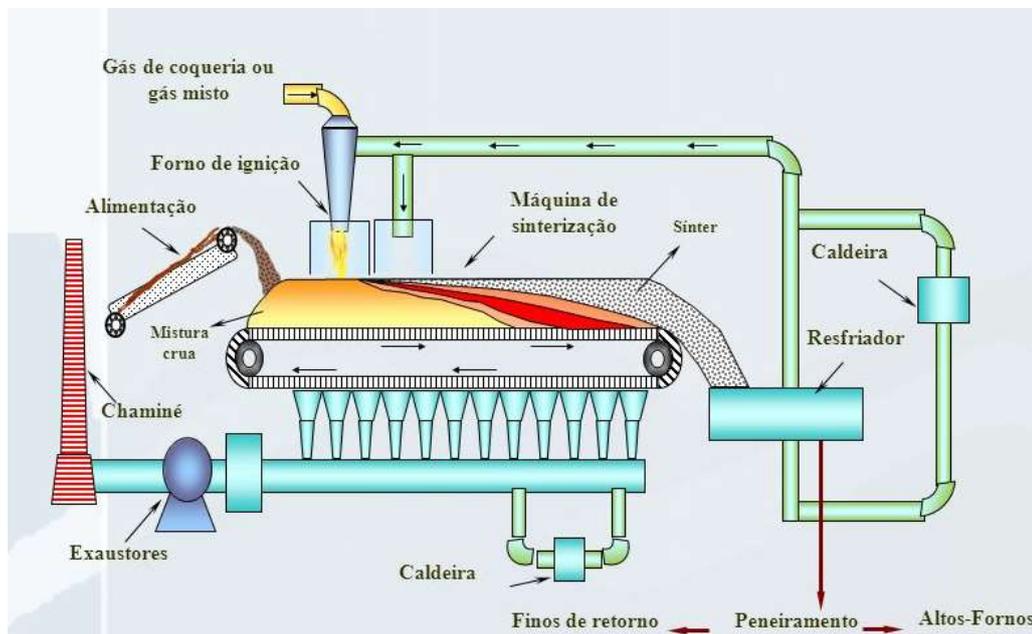
$$CPFT(\%) = 100x \left(\frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \quad (2)$$

Em que CPFT(%) é o percentual de partículas abaixo do tamanho D. D é o tamanho de partícula, enquanto D_L é o tamanho da maior partícula do sistema e D_s o tamanho mínimo de partícula e q é o módulo de distribuição, que por meio de simulações matemáticas foi verificado que seu valor que maximiza o fator de empacotamento é 0,37.[37-39]

3.1.2. Sinterização

A sinterização é o processo destinado a transformação de concentrados de minério, principalmente o *sinter feed*, em sínter. A preparação do processo começa com a adição do *sinter feed* aos finos de retorno, fluxantes, aditivos, combustíveis sólidos e outros materiais ricos em ferro, como pós de despoejamento de aciaria e altos-fornos e *pellet feed*. A mistura é homogeneizada e umedecida e passa por uma etapa de aglomeração a frio. Posteriormente o material é alimentado em uma grelha onde ocorre a ignição da mistura em sua superfície ao mesmo tempo que os gases de processo sofrem sucção no lado oposto a ignição, direcionado a frente de chama para a completa queima do material, conforme mostrado na figura 2. Ao final da grelha o material é fragmentado em tamanhos entre 5-25mm. O produto desse processo é o sínter, um material poroso, rico em ferro e com resistência mecânica suficiente para aguentar os esforços existentes no processo de alto-forno. [2; 12; 40]

Figura 2: Visão esquemática de uma máquina de sinterização.



Fonte: Aglomeração de Minérios: Sinterização e Pelotização.^[40]

Apesar de cerca de 80% dos resíduos ricos em ferro serem reciclados via sinterização, a baixa granulometria desses resíduos é um fator que impacta

negativamente na produtividade das sinterizações, uma vez que, esse tipo de material reduz a permeabilidade de carga durante o processo, como explicou Mourão *apud* Rebellato [12].

De maneira oposta a pelota, o sinter não suporta grandes deslocamentos e seu custo é razoavelmente menor, como consequência dos baixos custos tanto de instalação como de operação da sinterização em relação a pelotização. É então mais estratégico que as plantas de sinterização se localizam dentro das usinas siderúrgicas nas proximidades dos altos-fornos [2].

As fontes minerais vem exigindo cada vez mais cominuição no seu processamento. Isso impacta na oferta de *sinter feed* com elevado teor de ferro, que é reduzida elevando o seu preço. Por outro lado, torna atrativo um *sinter feed* de com maior teor de ganga e menor teor de ferro, impactando de modo global na qualidade do *sinter feed* comercializado. Como alternativa para manter a qualidade química e custo do sinter produzido há uma demanda pelo aumento da fração de *pellet feed* no sinter. Porém, aumentando a fração de material fino na mistura, a produtividade da máquina de sinterização e do alto-forno diminuem. Outros materiais também de granulometria fina como os pós de despoeiramento aumentam mais ainda os desafios da sinterização [41].

Esforços para permitir a maior fração de *pellet feed* na sinterização tem sido estudado, como as micropelotas aglomeradas com silicato do sódio, ou comercialização de *pellet screening* (pelotas abaixo de 6,3mm oriundas da etapa de peneiramento), assim como a avaliação de novos ligantes. Em todos os casos busca-se o viabilizar a aplicação de uma fração maior de material fino, com manutenção ou melhora dos indicadores de produtividade na sinterização [2; 41].

3.1.3. Briquetagem

A briquetagem é uma técnica que surgiu no século XIX como forma de compactar com aplicação de pressão resíduos sólidos pulverulentos em partículas maiores, reduzindo seu volume, e conseqüentemente facilitando o seu manuseio, estocagem e reutilização. A primeira patente foi concebida por Willian Easby em 1848, porém no final daquele século que seu emprego ganhou força devido à crise econômica da época. Finos de carvão que até então que estavam abaixo de 6 mm, e

por tanto segregados e não utilizados, passaram a serem briquetados para o seu reaproveitamento.[42]

No início do século XX, concentrados de minério eram briquetados e passavam por um processo de queima, no qual adquiriam resistência suficiente para aplicação em alto-forno. O processo trabalhava com alta pressão de compactação para conseguir atingir tal resistência, gerando briquetes com baixa permeabilidade o que prejudicava sua redutibilidade. A briquetagem foi então rapidamente substituídas pelos processos de sinterização, quando eles surgiram.[75]

Entre os de 1930 e 1980, houve várias tentativas de utilização da briquetagem para reaproveitamento de finos e resíduos do processo para o reaproveitamento na siderurgia. Problemas como a baixa resistência dos aglomerados, baixa produtividade dos processos, presença de contaminantes nos ligantes propostos, falta de estabilidade térmica dos ligantes e custos dos processos foram as principais causas que dificultavam essas práticas.[75]

Nas duas últimas décadas do século passado, o fator ambiental motivou o desenvolvimento da briquetagem como forma de minimizar emissões. O aumento dos custos ligados a disposição dos resíduos em aterro fez com que o uso dos processos de briquetagem para aproveitamento de resíduos como lamas e pós de sistemas de despoejamento de convertedores LD/BOF e altos-fornos fosse justificado.[75]

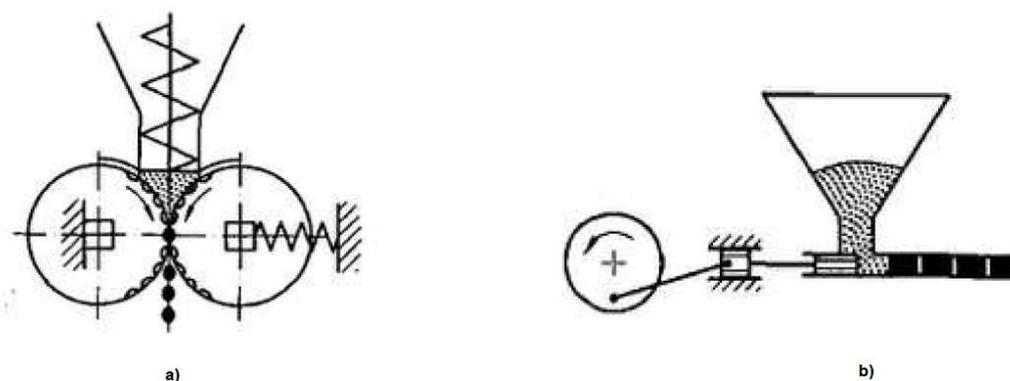
Nos últimos 20 anos, o mercado de briquetes com foco em reaproveitamento de resíduos se desenvolveu alcançou participações na carga de altos-fornos entre 3% e 6% na América do Norte e em outras países do mundo.[75]

Segundo Carvalho et al.^[41], o processo de briquetagem surgiu no Brasil data do início da década de 60 na companhia Belgo Mineira em João Monlevade / MG com a utilização de uma prensa Humboldt. Parte das instalações de briquetagens conhecidas hoje no Brasil continuam focadas no ramo metalúrgico, contudo estudos recentes da Embrapa apontaram para a compactação de biomassa gerada de resíduos da madeira, arroz, milho, café, cana de açúcar e outros como forma de substituição a lenha. Essa nova matéria-prima vem sendo destinada a setores como olarias, pizzarias, padarias, indústrias químicas, têxteis e de cimento. De modo geral, estão instaladas no Brasil cerca de 80 empresas que produzem e vendem briquetes, com uma capacidade instalada de cerca de 960mil toneladas por ano. [42]

A briquetagem é uma técnica de aglomeração que utiliza da pressão como método de densificação. Consiste na aplicação de uma força em um material confinado em um molde ou matriz, que define as características do briquete gerado, como forma e tamanho. Pode ser realizada com ou sem a adição de aglomerantes, na temperatura ambiente ou com fornecimento de calor em temperaturas elevadas (briquetagem a quente). Carvalho et al.^[41] citam que a redução de volume do material, além dos benefícios tecnológicos, permite que materiais finos possam ser transportados e armazenados de forma mais econômica.[7;42]

Os principais tipos de equipamento para fabricação de briquetes são as prensas de rolos e a briquetagem de extrusão, representadas na figura 3.a) e 3.b) respectivamente. As prensas em rolos têm uma alimentação contínua central aos rolos que giram em sentidos opostos, sendo as mais utilizadas no setor siderúrgico. Na superfície dos rolos tem-se as cavidades na forma de moldes, por onde o material se aloja e posteriormente é pressionado pelo movimento dos rolos. As prensas por extrusão também trabalham continuamente, porém o eixo de formação dos briquetes é ortogonal ao eixo de alimentação das prensas.[7;42-43]

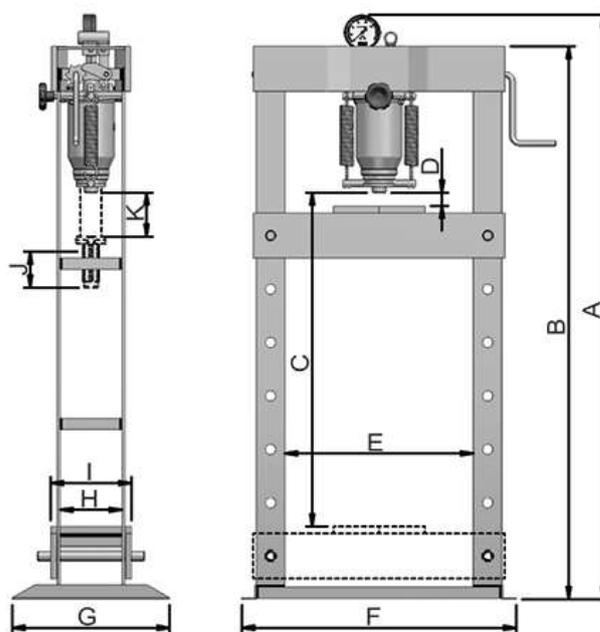
Figura 3: Equipamentos mais usados na aplicação industrial de processos de briquetagem. a) Briquetagem por prensa de rolos; b) Briquetagem por extrusão.



Fonte: OLIVEIRA, L. C. P.; Reaproveitamento do Pó de Aciaria LD Gerado no Sistema de Despoeiramento Primário à Seco.^[7]

Há ainda as prensas hidráulicas, como apresentada na figura 4, que são equipamentos intermitentes onde os moldes são montados e colocados no pistão para que ocorra a prensagem, podendo ser manuais ou automáticas, e sendo regularmente utilizados na da metalurgia do pó na etapa de compactação do pó, formando os corpos verdes. A deformação plástica ou fratura das partículas que são responsáveis pelo rearranjo do material reduzindo a porosidade não ocorre imediatamente, necessitando assim, um determinado tempo de prensagem para que isso ocorra.[7]

Figura 4: Desenho esquemático de uma prensa hidráulica manual com capacidade para 10.



Fonte: Site: <https://www.bovenau.com.br/prensa-hidraulica/> acessado: 20/09/2022.

Segundo Carvalho et al.^[42], a dificuldade de se produzir briquetes de tamanho reduzido com características interessantes faz com que o custo de um briquete aumente com sua redução de tamanho. Por essa razão, considera-se que o tamanho mínimo do ponto de vista econômico para um briquete é de 6mm de espessura por 12mm de comprimento.[42]

A briquetagem pode ser dividida em distintas etapas: preparação, mistura, compressão e tratamento térmico. Na preparação a caracterização química e física das matérias primas, assim como ensaios de briquetagem teste, são levados em conta para a determinação da fração de ligantes, umidade, granulometria e prévio aquecimento das matérias-primas (quando necessário). A preparação é realizada com objetivo determinar os valores dessas variáveis que produzirão briquetes de melhor qualidade. A mistura é realizada com o objetivo fundamental de garantir a homogeneidade da carga, principalmente no que se refere a distribuição do ligante ao longo da superfície do material a ser briquetado.[42]

Na compactação, forças que atuam na briquetagem são inicialmente responsáveis pela movimentação das partículas de modo que elas ocupem os espaços vazios por rearranjo, sem deformação plástica. Com o aumento da força, as partículas se quebram ou deformam e passam a ocupar um espaço anteriormente restrito causando uma densificação mais efetiva. Logo, a porosidade do briquete é reduzida a valores da ordem de 15%. As principais variáveis que afetam a qualidade do briquete na compactação são o tipo de processo, formato do briquete, pressão de compactação, umidade, dispersão granulométrica, forma de partícula, teor de ligante temperatura de compactação e tempo de compactação, além do tipo de pós-tratamento térmico ou cura a frio que é dado aos briquetes.[12;42-43]

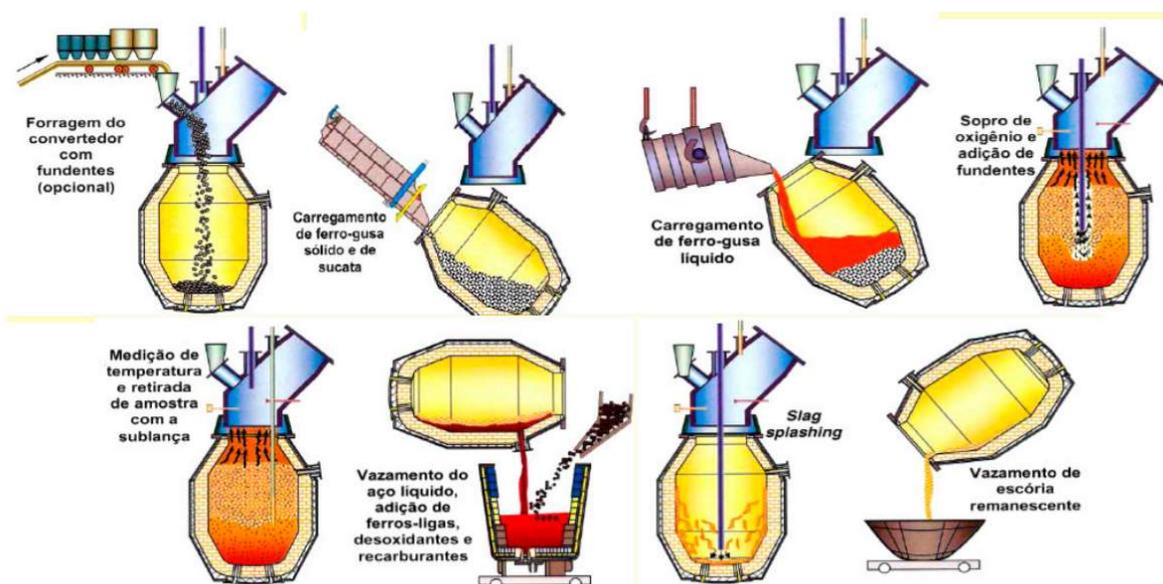
3.2. Processo de Refino Primário via Convertedor BOF

Convertedores BOF são reatores que utilizam de energia química para a produção do aço líquido. O BOF tem forma de barril e constituído de uma carcaça metálica recoberto com uma camada de refratário, onde a primeira etapa do processo é o carregamento das matérias-primas com a adição da sucata sólida, normalmente a temperatura ambiente, o gusa-líquido, em temperaturas que variam de 1100°C a 1300°C, e matérias fluxantes como cales ou refrigerantes, como briquetes e minérios. Após o carregamento inicia-se a etapa de sopro, em que a lança supersônica injeta um jato de oxigênio que penetra no banho metálico promovendo reações de oxidação com elementos como o carbono, silício, manganês, o próprio ferro entre outros. Essas reações exotérmicas fornecem energia para o processo e são responsáveis pelo

aquecimento do banho e fusão da sucata. À medida que essas reações vão ocorrendo uma fase rica em óxidos sobrenadante ao banho metálico é formada e denominada escória. Parte desses óxidos formados são agressivos ao refratário do convertedor, sendo as cales adicionadas com o objetivo de neutralizá-los [7].

As reações se processam até que a composição química, principalmente com relação ao carbono contido no banho metálico, e temperatura de vazamento sejam atingidos. Valores típicos carbono e temperatura variam conforme aço produzido e usina, mas estão na faixa de menor do que 0,10% de carbono e entre 1620°C a 1680°C, respectivamente. Nesse momento, o convertedor é inclinado para o vazamento do aço e posterior segregação da escória. A figura 5 mostra um fluxograma geral do processo:

Figura 5: Fluxograma do processo de refino primário em convertedores BOF/LD.



Fonte: JESUS apud RIZZO 2006.[44]

Por sua vez, uma fase gasosa também é formada pelas reações do oxigênio, majoritariamente com o carbono, pela entrada de ar falso no reator e pela vaporização de elementos que estavam previamente sólidos na sucata como o Zn e Pb, por exemplo. Para correta destinação e tratamento desses gases um sistema de exaustão é responsável por succionar o gás do reator, resfriá-lo, remover o material

particulado presente e encaminhar o gás para sua correta destinação, que pode ser a oxidação e liberação do gás na atmosfera ou o seu reaproveitamento em outra parte da usina. [16; 17; 44]

3.2.1. Sistema de Limpeza dos Gases

Por ser um gás rico em CO, há duas possibilidades para destinação do gás de LD: o reaproveitamento em outras etapas da usina como fonte de energia através de sua queima ou sua oxidação para liberação na forma de CO₂. Atualmente, a maior parte das usinas do mundo optam por sua reutilização. Contudo, para qualquer um dos casos é necessário aplicar processos de limpeza afim de remover o material particulado. No Brasil, a resolução do CONAMA 436/2011 estabelece o limite de 40 mg/Nm³ de material particulado nas emissões gasosas. [7; 16]

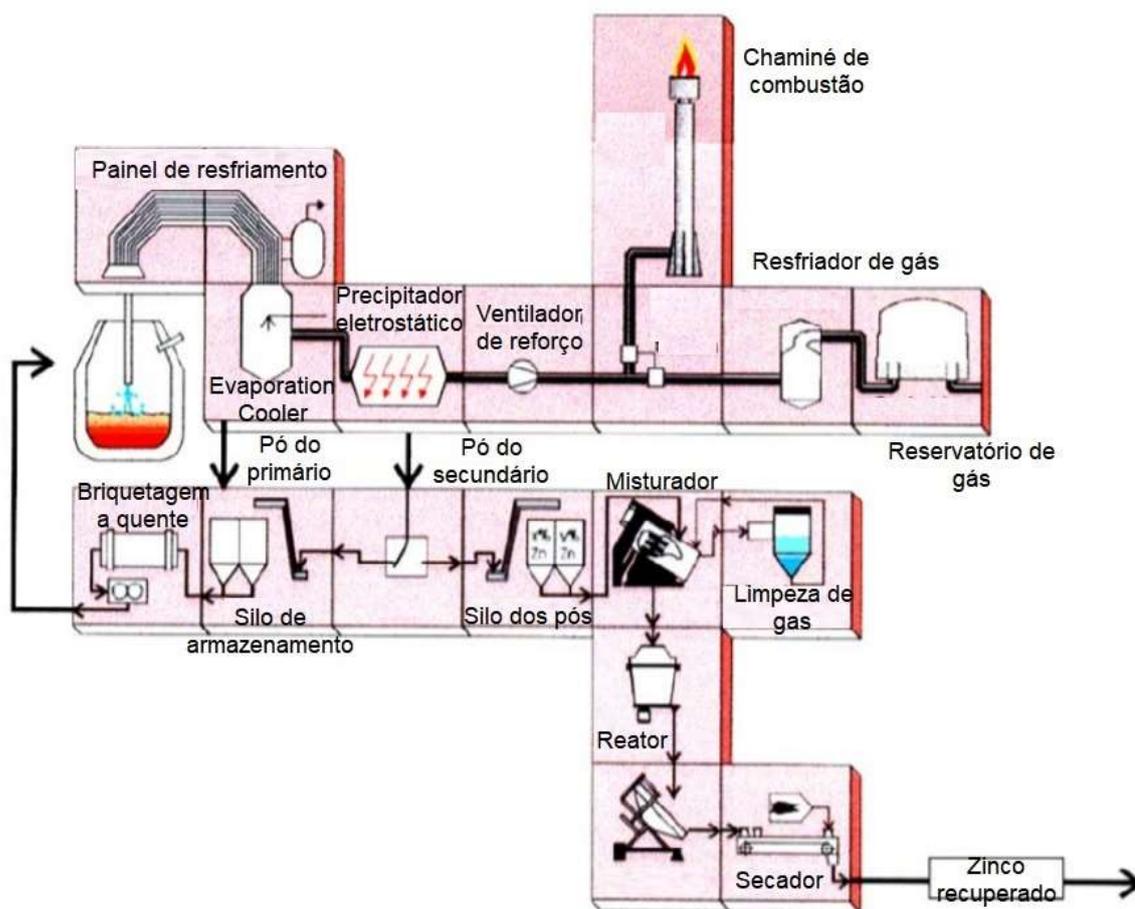
A principal rota de limpeza de gases utilizada é a via úmida, sendo tradicionalmente composta por um lavador Venturi, seguido de um classificador por espiral, um espessador e um filtro prensa obtendo um produto na forma de lama com cerca de 70% de material sólido. Os gases são liberados tipicamente com material particulado menor do que 50mg/Nm³, contudo se pode atingir de até 10mg/Nm³ [16].

Por outro lado, a rota de limpeza de gás via a seco é menos utilizada. Uma possibilidade para a rota a seco consiste na passagem primeiro do gás por um Evaporador Resfriador EC (*Evaporation Cooler*) que por meio de aspensão de água pressurizada finamente dispersa sedimenta as partículas sólidas mais grosseiras. Na sequência o gás passa por um precipitador eletrostático ESP (*Electrostatic Precipitator*) onde suas partículas são eletricamente carregadas ao passar por um campo elétrico e precipitadas ao tocar nas hastes do Precipitador sendo depositadas no fundo do equipamento. Esse processo garante ao gás um teor de particulado menor do que 10mg/Nm³. A grande vantagem dessa rota e a possibilidade de recuperação de elementos que não eram capturados na via úmida, como é o caso do zinco. [7; 16]

Como esses elementos não necessariamente estão com teores adequados para sua recuperação, uma possibilidade é uma recirculação do pó no convertedor LD por meio de briquetagem. A figura 6 apresenta o sistema de despoeiramento com limpeza a seco do gás acoplado com um sistema de recuperação de zinco enriquecido por recirculação. O sistema é descrito por Remus *apud* Heinen .[16]

Apesar de ser recomendada no manual europeu de melhores práticas para siderurgia, por ser um potencial diferencial tanto na recuperação metálica quanto na produção de coprodutos enriquecidos, a rota da figura 6 é aplicada num número ainda limitados de usinas.[16]

Figura 6: Layout de um sistema de exaustão e limpeza de gás acoplado com uma rota de recuperação de zinco no pó de aciaria.



Source: [57, Heinen 1997]

Fonte: Heinen *apud* Remus.[16]

3.2.2. Caracterização de Poeira de Aciaria a Oxigênio

O processo de caracterização envolve entender os aspectos químicos, físicos, morfológicos e metalúrgicos das amostras. Ensaios de análise granulométrica, fluorescência de raio-X (FRX), difração de raio-X (DRX), espectroscopia de absorção

atômica (SAA), espectroscopia Mössbauer , análise termogravimétrica e sua derivada (TG e DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) visam caracterizar as amostras de pó de despoejamento nesses aspectos.[17; 45-47]

Ma^[17] realizou a caracterização elementar com ensaios de FRX e a SAA. A primeira atua medindo a energia liberada por elétrons dos átomos que transitam entre camadas elétricas após sofrerem uma excitação por radiação de raio-X. A técnica permite uma avaliação global da composição química da amostra avaliando sua composição elementar global, porém com baixa precisão. Ma ressaltou que há necessidade de moagem abaixo de 180 µm para boa acurácia da FRX. A segunda é uma técnica de grande precisão quantitativa, também utilizada para análises elementares, contudo tem medição individualizada por elemento. Lenz^[45] utilizou somente de SAA para análise em suas amostras. A literatura também narra a possibilidade de a caracterização ser realizada por ICP-AES, técnicas utilizadas por Machado^[46] e Peng^[47], Ma^[17] utilizou o ICP-AES somente para caracterização de alguns elementos traços, já que assim como a SAA a técnica analisa somente os elementos definidos para serem analisados. [17; 45-47]

A análise de DRX é amplamente utilizada por diversos autores^[44-46] na etapa de caracterização. Ela mapeia as redes cristalinas presente nas amostras por meio do ângulo na qual ocorre difração da radiação projetada. Esse ângulo é associado aos parâmetros das redes cristalinas, específicas de cada composto, atrelando picos de difração a fases cristalinas específicas. Machado^[43] mostrou que a semelhança de picos entre os seus óxidos e outras ferritas é causa de frequente dúvidas com relação a caracterização por DRX. Para tal, a utilização de ensaios de espectroscopia Mössbauer pode nos esclarecer a respeito de quais são realmente as fases ricas em ferro presentes nas amostras, sendo uma análise complementar ao DRX.[17;44-47]

Wang^[48] avaliou o comportamento térmico das amostras de pó de despoejamento BOF com as técnicas de termogravimetria (TG/DTG). Nessa técnica é utilizada principalmente para avaliação da umidade, compostos voláteis presente nos pós de despoejamento que podem afetar o comportamento das amostras nos casos de tratamento térmico e ensaios a quente. Os ensaios consistem no aquecimento de cerca de 100mg de uma amostra em um cadinho de alumínio da

temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de 10°C/minuto. A análise termogravimétrica monitora a variação da massa em função da temperatura.[48]

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi outra técnica utilizada por diversos autores^[17;44-47] na etapa de caracterização. O ensaio em MEV é realizado tanto para avaliar a morfologia e dispersão de tamanho das partículas e mostrar a dispersão de elementos nas amostras, quando usada junto com espectroscopia por dispersão de energia (EDS). O EDS é uma análise de composição química elementar associada com a imagem fornecida pelo MEV, podendo ser útil para indicar possíveis compostos presentes nas amostras por meio de análise localizada ou por mapas de elementos.[17; 44-47]

3.3. Avaliação da Qualidade dos Briquetes

Devido à alta variabilidade de processos e formas de briquetes produzidos, não há uma padronização clara em relação aos testes que avaliam as propriedades físicas e mecânicas desejadas dos briquetes apesar de trabalhos nesse sentido já terem sido realizados.[7; 10-11; 49]

No entanto, na literatura os principais testes realizados são de forma consensual os testes de queda, de compressão e de tamboreamento. O teste de queda mensura a capacidade dos briquetes resistirem a fratura mediante a impacto. O ensaio de compressão por sua vez avalia a capacidade dos briquetes a resistirem a cargas em esforços compressivos constantes. Já o ensaio de tamboreamento avalia a resistência a abrasão dos briquetes. Fratura, compressão e abrasão são esforços comuns nos briquetes industriais nos processos de manuseio, transporte, estocagem e alimentação nos reatores.[7; 10-11;15; 24-34;49-54]

3.3.1. Teste de Queda

O teste consiste em submeter o briquete à queda em uma altura definida, por sucessivas vezes, causando uma fragmentação gradual da amostra à medida que o teste se processa. Magdziard^[24] utilizou de teste de quedas para briquetes 2,0 cm, com 10 quedas sucessivas em uma placa de aço. O resultado foi peneirado em uma peneira que tinha a abertura da malha igual a 2/3 do tamanho médio do briquete,

sendo a resistência a queda determinada pelo percentual retido na peneira. Diversos autores utilizaram uma metodologia similar, variando altura da queda, número de quedas, tipo de material do anteparo e tamanho da malha da peneira para determinação do percentual retido. Tanaka^[11], por exemplo, variou a altura entre 30 cm e 1,50 m e o número de quedas entre 3 e 10 dependendo do tipo de briquete. Borowski^[27] e Özyuguran^[31] utilizaram uma metodologia bastante similar a Magdziard, variando somente o número de quedas que foi igual 3 e 1, respectivamente. Mousa^[15;29-30] utilizou uma metodologia que consistiu em quedas livre sucessivas de 1 metro, em uma placa de aço, até a perda de 50% de massa ou superior do pedaço maior do briquete ou ao atingir 50 quedas sucessivas.[11; 15; 24-34]

3.3.2. Testes de Compressão

O teste de compressão avalia a capacidade do briquete resistir a fratura mediante a um carregamento uniaxial progressivo a temperatura ambiente. Um fator importante para a condução dos testes de compressão são as dimensões dos corpos de prova. No caso de corpos de prova com formato cilíndrico ou prismático com um dos eixos alongados o teste pode ser realizado de forma longitudinal (compressão simples) ou de forma transversal (compressão diametral). As normas ABNT NBR 5738^[55] e 7222^[56] recomendam que a geometria dos corpos de prova cilíndricos obedeçam a uma relação de um 1:2 entre o comprimento e o diâmetro dos corpos de provas. Essa relação garante um estado de deformação adequada para os ensaios. Devido aos diferentes formatos de briquete utilizado, a comparação de trabalhos de diferentes autores é prejudicada, uma vez que os briquetes são de formatos, processo de prensagem e composição diferentes. Mousa^[15;30] utilizou de briquetes prismáticos nos seus trabalhos. Diversos autores como Magdziard^[24] e Borowski^[27] utilizam de formatos irregulares, como na forma de sela ou travesseiro. Alguns ainda utilizam de briquetes na forma de discos, como Tanaka^[11]. [7; 10-11; 15; 26-36; 53-54]

3.3.3. Teste de Tamboreamento

O teste de tamboreamento é realizado por meio da alimentação de uma quantidade definida de material em um tambor rotativo que revoluciona a uma velocidade angular constante por um determinado tempo. Para o tamboreamento existem algumas normas para cargas de alto forno, como a norma Sueca SS-ISO 3271:2007 para carga metálica, citada por Mousa^[11] ou como a norma JIS K2151

citada por Silva^[57]. Silva em seu trabalho mostrou que existe uma dificuldade em realizar o tamboreamento em escala laboratorial seguindo tais normas devido à alta quantidade de material necessário para realização do ensaio. Silva mostrou que mesmo trabalhando com tambores menores e menores quantidades de amostra é possível estabelecer parâmetros que correlacionam dados laboratoriais com dados industriais.[11;57]

O teste visa dimensionar o comportamento do briquete relativo à abrasão, que é um esforço comum na manipulação do briquete em etapas como transporte, descarga e carregamento dos briquetes.[49]

3.3.4. Teste de resistência à água

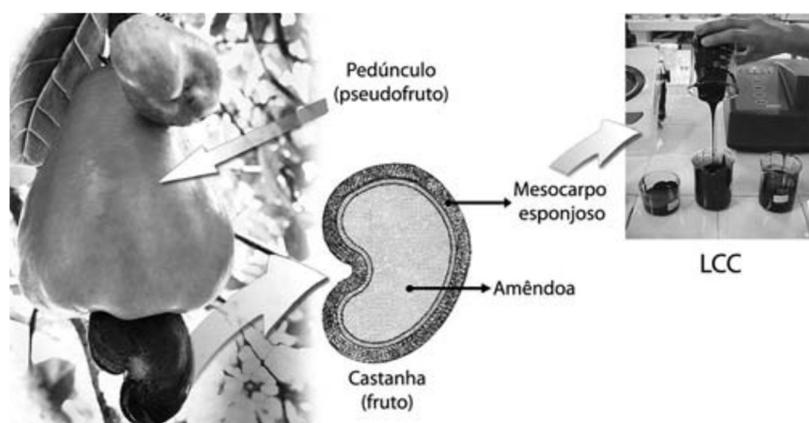
Carvalho^[42] menciona que a resistência à água é um importante critério a ser avaliado pois caracteriza a capacidade de resistir a intemperes dos briquetes quando esses forem aplicados ao um processo industrial. Contudo, diversos autores que realizaram ensaio de resistência à água apresentaram metodologia bastante diversa. Blesa^[34] mergulhou os briquetes em água realizando avaliação qualitativa por manuseio quanto a sua integridade a cada 10 minutos por até 30 minutos. Obi^[58] mergulhou os briquetes por 30 segundos e mediu a quantidade de água absorvida nesse tempo. Özyuguran^[31], imergiu os briquetes com diferentes pressões de conformação e correlacionou essa variável com o tempo para desintegrar cada briquete, encontrando uma relação crescente no tempo, porém seus briquetes resistiram por no máximo 20 segundos.

3.4. Líquido da Casca da Castanha de Caju

O cajueiro, ou *Anacardium occidentale* é uma árvore cuja origem é brasileira, de acordo com provas circunstanciais convincentes. Adapta-se melhor em áreas litorâneas, sendo muito bem adaptado ao nordeste brasileiro, onde faz parte da vegetação de praias e dunas além das formações de restinga, que indicam sua origem na região limítrofe da mata amazônica ou cerrado com ecossistemas do nordeste brasileiro. Atualmente a planta está disseminada em diversos países do mundo como Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia, Vietnã, Indonésia e Tailândia.[19]

A árvore apresenta troncos tortuosos, folhas glabras, flores masculinas e hermafroditas e fruto reniforme. O pseudofruto do cajueiro é o caju, muitas vezes confundido com seu fruto. O caju é muito suculento e denominado cientificamente como pedúnculo floral, com coloração variante entre amarelo e vermelho. O fruto propriamente dito do cajueiro é conhecido popularmente como castanha do caju. Trata-se de um aquênio de comprimento e largura variável, envolto de uma casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado, que contém um líquido escuro, cáustico e inflamável, chamado líquido da casca da castanha de caju (LCC) ou *cashew nut shell liquid* (CNSL). Na parte interna do fruto está localizada a amêndoa, que é a parte comestível e de grande valor comercial. O fruto, pseudofruto e o LCC são apresentados na figura 7. [19]

Figura 7: O pseudofruto do cajueiro, ou caju, a castanha de caju e o líquido da casca da castanha de caju (LCC).



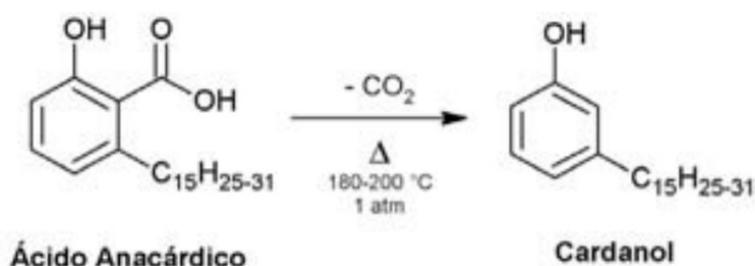
Fonte: Óleo da Castanha de Caju: Oportunidades e Desafios no Contexto do Desenvolvimento e Sustentabilidade Industrial.^[19]

O cajueiro é descrito a séculos como fonte de uma grande variedade de produtos. Há aplicações medicinais, no setor alimentício, na produção de tintas e na própria madeira da árvore, muito resistente a água do mar sendo ideal para fabricação de barcos. O LCC tem aplicação na produção de resinas e medicinal, como antisséptico e vermífugo. [19]

No Brasil, a indústria de beneficiamento da castanha está localizada principalmente no estado do Ceará seguido de Rio Grande do Norte e Piauí. A produção brasileira em 2020 foi de aproximadamente 139 mil toneladas da castanha de caju, segundo dados da FAO^[59]. O volume mundial de castanha de caju produzido em 2020 foi estimado em mais de 4,18 milhões de toneladas. A África domina 58% da produção mundial de castanha de caju, sendo a Costa do Marfim maior produtor mundial com 848 ml toneladas. Estima-se que o LCC corresponde a 25% do peso da castanha de caju. Logo, o potencial da produção mundial estimada de LCC em 2020 foi de mais de 1 milhão de toneladas.[19; 59-61]

O LCC pode ser obtido por dois métodos distintos. O LCC natural pode ser retirado casca da castanha com a utilização de uma técnica por extração por solvente. Essa técnica obtém o LCC sem grandes alterações sem relação a sua composição original (LCC natural). Por outro lado, outra opção é obtenção como um coproduto da industrialização da amêndoa da castanha de caju. Nesse processo, o LCC é liberado e utilizado no próprio processo para aquecer a castanha a uma temperatura 190°C, temperatura a qual ocorre a liberação de dióxido de carbono pelo ácido anacárdico formando o cardanol como mostrado na figura 8. Essa alteração química caracteriza a transformação do LCC natural em LCC técnico.

Figura 8: Reação do Ácido Anacárdico transformando em Cardanol.^[19]



Fonte: Óleo da Castanha de Caju: Oportunidades e Desafios no Contexto do Desenvolvimento e Sustentabilidade Industrial.^[19]

O LCC técnico é predominantemente formado por Cardanol enquanto o principal constituinte do LCC natural é o ácido anacárdico, ainda que ambos os

Líquidos são na verdade uma mistura de vários compostos. A tabela 2 esclarece as diferenças de composição entre os dois tipos de LCC. As análises químicas também mostram que a presença de polímeros e oligômeros é encontrada no LCC técnico.

O cardanol confere ao LCC técnico baixa toxicidade, além de alta biodegradabilidade, sendo um produto de fonte renovável, tornando a sua aplicação atraente do ponto de vista ambiental.

Tyman *apud* Lomonaco^[60] relata que o grau de polimerização é crescente com o tempo, sendo encontrados valores de 7,4% de polimerização no LCC técnico fresco, podendo alcançar valores tão altos como 21,6% no LCC envelhecido por 5 anos.

Nesse sentido, com o objetivo de avaliar o potencial do LCC como material polimerizável Rodrigues e colaboradores^[61] relataram que há aumento do grau de polimerização do cardanol extraído do LCC e tratado a temperaturas superiores a 140°C, contudo nessa faixa de temperatura esse aumento é relativamente lento, alcançando um crescimento do peso molecular de 46% após 40 horas de tratamento térmico.[19;59-61]

Gedam^[62] descreve o cardanol com diferentes configurações baseadas no número de duplas ligações na cadeia lateral da molécula, que pode ser nenhuma, uma ou duas. Em consequência a parte lateral varia entre C₁₅H₃₁, C₁₅H₂₉, C₁₅H₂₇ e C₁₅H₂₅. Essas variações do cardanol aparecem quando realizadas análises químicas por cromatografia.[59]

Tabela 2: Faixa de Composição química do LCC natural e LCC técnico estimada por diferentes técnicas analíticas ^[19].

Componentes Fenólicos	LCC NATURAL (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material polimérico	-	0,34 – 21,63

A continua exploração de matérias-primas renováveis e biodegradáveis aliada a grande quantidade de LCC técnico produzidos tem levado a diversos estudos sobre diferentes aplicações do cardanol. Uma vez separado com o devido teor de pureza, o cardanol pode ser aplicado na produção de aditivos, surfactantes, fármacos, pesticidas, dentre outros. Por outro lado, o cardol, segundo principal componente do LCC técnico, também pode ser aplicável como na produção de vermífugos. Contudo, ainda existe uma limitação de aplicação industrial dos métodos de separação dessas substâncias em escala industrial.[19;60-62]

Outra vantagem do LCC está ligada ao seu poder aglomerante motivo da criação da patente n° PI9603850-0 A2^[20], que reivindicava a propriedade intelectual do seu uso como aglomerante na fabricação de móveis e produtos para indústria civil. Um pedido de patente sob o número de processo BR10 2020 025120 1^[61] foi apresentado reivindicando sob as diversas aplicações do uso do LCC como aglomerante aplicado aos processos metalúrgicos.[19-20;63]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Carga Metálica

A determinação da carga metálica a ser usada para a confecção dos briquetes nesse trabalho foi sua primeira etapa. Como exposto na revisão bibliográfica, os pós de despoeiramento de BOF são materiais muito rico em ferro e com ampla gama de estudos sobre a sua reutilização no próprio convertedor na forma de briquetes. Logo, amostras dos pós de despoeiramento primário e secundário foram obtidas para caracterização e análise. A caracterização deve esclarecer pontos importantes como o teor de ferro, o teor de outros elementos e as fases presentes nas amostras.

Previamente a todos os ensaios de caracterização cada uma das amostras foi colocada em pilha, homogeneizada e quarteada. Um dos quartos foi escolhido e homogeneizado e quarteado novamente. O quarto final foi então ensaiado por completo no caso da análise granulométrica. Os demais ensaios demandam amostras ainda menores, passando por um novo processo de homogeneização e quarteamento, sendo extraídas dessa pilha final.

Após caracterização optou-se por trabalhar com os pós de despoeiramento secundário de LD, contudo ao longo dos anos de doutorado várias amostras foram coletadas apresentando grande variabilidade entre si. Importante mencionar que, a caracterização foi realizada amostra por amostra, uma vez que a briquetabilidade foi um fator fortemente afetado pelas alterações de amostras. A tabela 3 mostra uma listagem das principais amostras recebidas para o desenvolvimento desse trabalho, organizadas pela ordem de utilização e não de recebimento:

Tabela 3: Sumário de amostras recebidas

N° de controle	Origem	Data de recebimento
Amostra 0	Despoeiramento Primário	Julho / 2019
1° Amostra	Despoeiramento Secundário	Julho / 2019
2° Amostra	Despoeiramento Secundário	Maior / 2021
3° Amostra 3	Despoeiramento Secundário	Novembro / 2020

4.1.2. Aglomerante

Serão utilizados como material aglomerante de referência baseado na literatura e práticas atuais utilizadas no mercado de briquetagem de resíduo siderúrgico a mistura de melaço de cana com cimento na proporção de 6% de melaço e 2% de cimento. [26-36]

A aplicação do LCC técnico como aglomerante será então analisada comparando os seus resultados com o ligante estabelecido como referência. Ao longo do trabalho também foram utilizados ácido acético como solvente orgânico, e adicionais inorgânicos para avaliação do comportamento do ligante a ser estudado em diferentes condições.

4.2. Caracterização da Carga Metálica

4.2.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras foi realizada no quarto final obtido na segunda etapa de quarteamento da amostra original. O peneiramento foi realizado com a seguinte sequência de malhas: 425, 250, 149, 75 e 45 μm .

4.2.2. Fluorescência de Raio-X

A análise de fluorescência de raio-x foi realizada para uma avaliação semiquantitativa da composição elementar dos pós, com intuito de ajudar na determinação das possíveis fases presentes do difratograma do ensaio de difração,

como também para identificar potenciais elementos danosos dos pontos de vista de saúde e segurança, ambiental e operacional. Os ensaios foram realizados no laboratório de Raio-X do departamento de física da Universidade Federal do Ceará.

O espectrômetro de raios-X de dispersão de comprimento de ondas (WDX), ZSX Mini – Rigaku, operando com 40KV e 1,2 m, com tubo de Pd, para quantificação dos elementos do Fluor ao Urânio foi utilizado, ressaltando que elementos mais leves que o flúor não são detectados.

4.2.3. Difração de Raio-X

A análise de difração de raio-x foi utilizada para investigação das fases presentes nas amostras. Essa análise foi realizada em um equipamento difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical, e analisada posteriormente no software X'Pert HighScore. A fonte utilizada era de Co nas primeiras duas amostras e de Cu nas amostras seguintes, operando com 40KV e 45mA para obter o padrão de difração variando a angulação de 2θ com relação a fonte entre 10° e 100° , a um passo de $0,013^\circ$ e a uma velocidade de x°/s . Os ensaios foram realizados no laboratório de Raio-X do departamento de física da Universidade Federal do Ceará.

As fases esperadas baseado na literatura são divididas em fases ricas em ferro, como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO e ferritas de ferro, e fases não ferrosas como outros óxidos metálicos e sais inorgânicos.

A fração dos componentes foi calculada baseada num método desenvolvido por Chung^[70] conhecido como *Matrix flushing model* que compara as intensidades dos picos mais relevantes das fases encontradas com intensidade desses picos medidos em amostras de referência (RIR) dessas mesmas fases, normalizando para que o somatório das fases encontradas seja 100%. Logo, existem erros relacionados com fases indeterminadas ou amorfas, entre outros erros relacionados a não acurácia dos padrões. Porém o método é bastante representativo com relação as fases encontradas.

4.2.4. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851e, sob atmosfera de ar (fluxo de 50

mL/min), em uma faixa de temperatura de 30 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi utilizado um cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra. Os ensaios ocorreram no Laboratório de Produtos e Tecnologia de Processos (LPT) do departamento de química da Universidade Federal do Ceará.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio que foi utilizado é o Quanta 450 FEG com resolução de 1nm e análise química EDS em campo simples ou amplo.

Os ensaios focaram na caracterização dos pós de aciaria, entendendo sua estrutura, morfologia e dispersão química dentro das amostras por meio da utilização de análise EDS por campo simples e amplo. Os ensaios foram realizados na Central Analítica do departamento de física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.6. Microscopia ótica

Briquetes íntegros e fraturados após os ensaios de compressão foram analisados por microscopia ótica, uma vez que, devido ao briquete desprender um pó fino que poderia comprometer o sistema de vácuo do MEV. Os ensaios de microscopia foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

4.3. Fabricação de Briquetes

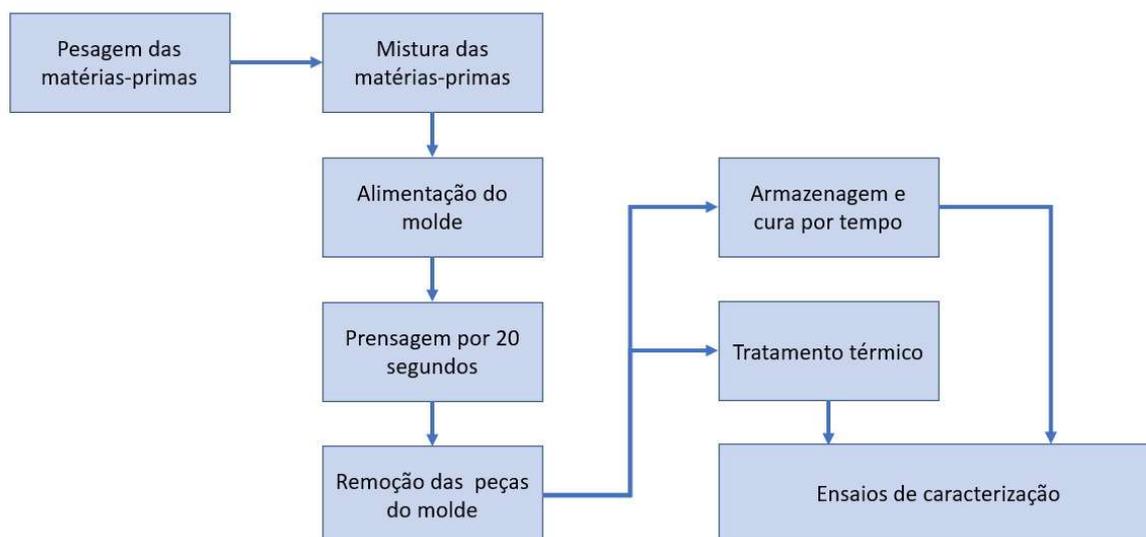
4.3.1. Rota de fabricação

O trabalho foi realizado em escala de bancada e se dará por comparação entre amostras padrões, tendo como aglomerante de referência o melaço de cana com cimento, com as amostras produzidas com o material proposto como aglomerante, a solução de LCC técnico. As amostras de referência foram produzidas com a fração de 2% de cimento, 6% de melaço e 92% de pó de despoeiramento. [26-36]

Para a fabricação dos briquetes foram utilizados uma prensa hidráulica, um molde metálico com duas partes que se encaixam, uma balança de precisão e vidraria para manipulação das matérias-primas.

O processo de fabricação dos briquetes foi feito de maneira manual considerando as etapas de dosagem das matérias-primas, homogeneização, alimentação do molde, prensagem, retirada da amostra e cura, de acordo com a figura 9.

Figura 9: Processo de fabricação de briquete: a) Homogeneização, b) Prensagem, c) Retirada das amostras do molde e d) Armazenamento das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Testes de pressão de briquetagem em função do tempo foram previamente realizados para definir os parâmetros de prensagem. A pressão de 3t durante 30s foi adotada como condição ótima baseado na resistência dos briquetes obtidos.

Os briquetes produzidos para os testes variaram em dois formatos distintos. Para a maior parte dos ensaios que foram realizados posteriormente foram produzidos briquetes de 6g, sendo objetivado as dimensões finais de $\varnothing(19\pm 0,5) \times (7\pm 0,5)$ mm. Contudo, no caso específico de briquetes destinados ao ensaio de compressão, foram produzidos briquetes com dimensões proporcionais a norma NBR 5738^[52] que estabelece as dimensões de corpos de prova de concreto para ensaios de compressão simples. A recomendação da referida norma é manter a relação de 2:1 da altura em relação ao diâmetro. Para isso, a massa alimentada num molde de

mesmo diâmetro foi ajustada. Objetivando briquetes entre 40 e 45g para que se tenha as dimensões dentro das faixas adequadas.

A fabricação de briquetes foi realizada nos Laboratórios de Cerâmica e Siderurgia do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

4.3.2. Validação do método de mistura

Como forma de garantir que as amostras produzidas são suficientemente homogêneas foi realizado uma etapa de validação da mistura manual comparando com uma amostra obtida por homogeneização via solução de acetato. Na homogeneização com acetato, o volume de 100mL de acetato foi utilizada para diluir o aglomerante previamente em um balão volumétrico. O pó de despoejamento é adicionado ao balão de modo a ficar submerso a solução. A mistura foi agitada satisfatoriamente para sua homogeneização. Posteriormente, acetato foi extraído por destilação fracionada, restando no balão volumétrico o pó e o aglomerante homogeneizados. A dissolução no acetato foi realizada no Laboratório de Produtos e Tecnologia de Processos (LPT) do departamento de química da Universidade Federal do Ceará.

Para validação da etapa de mistura, amostras foram produzidas com o mesmo teor de LCC e tempo de cura pela via da mistura manual como pela mistura por homogeneização via acetado. As amostras obtidas foram submetidas ao teste de queda como forma de avaliação do método da mistura no desempenho mecânico das amostras, devendo a etapa de mistura manual ter desempenho similar a mistura via acetato, garantindo que não há influência do nível de homogeneidade das amostras no seu comportamento mecânico.

4.4. Ensaios de Caracterização dos Briquetes

4.4.1. Teste de queda

Ensaios preliminares revelaram uma grande variabilidade de comportamentos mecânicos dos briquetes a depender do tipo de ligante e tipo de pó

utilizado. Devido essa característica optou-se por uma metodologia que permitisse a comparação entre os diversos casos de forma ampla, desde os briquetes que fraturassem mais prematuramente aos que apresentassem grande resistência.

A metodologia escolhida foi realizar testes com sucessivas quedas de 1m de altura em piso de concreto de um briquete por ensaio e tendo como critério de parada a perda superior a 20% da massa inicial do briquete. Essa metodologia é similar a utilizada por *Mousa*^[15] porém seu critério de parada era 50% da perda mássica. As diferenças e adaptações nos valores são justificadas uma vez que as dimensões dos briquetes, os equipamentos e parâmetros de briquetagem, os pós, os ligantes e suas concentrações são diferentes levando a um comportamento mecânico bem diferente.

Logo, o procedimento consiste em pesar o briquete e calcular o peso de parada. Alinhar o briquete com a marca de 1m, garantindo que sua face esteja sempre voltada ao solo, e o abandonar para que ocorra o impacto. Esse processo é realizado repetidas vezes, parando para pesagem sempre que uma fração visível do briquete for comprometida por uma queda, ou de 20 em 20 quedas para acompanhar sua perda de massa gradual quando não houver grandes variações. Caso uma medição revele que o briquete está próximo do peso mínimo correspondente a 80% de sua massa, essa pesagem é feita após toda queda.

A resistência a queda do briquete é a média do número de quedas que os briquetes suportam antes de perder 20% de suas massas, sendo quanto maior esse indicador melhor. Foram utilizados 5 briquetes para cada condição de ensaio distinta. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

O teste de queda apesar de sua simples execução produz uma resposta boa sobre uma característica extremamente desejada dos briquetes: a resistência a queda. Por esse motivo esse teste foi realizado tanto na fase inicial de exploração como na fase final posterior as etapas de tratamento térmico. Na fase de exploração, foi realizado tanto em amostras sem ligantes como em amostras com diferentes teores de ligantes. As condições testadas podem ser encontradas na tabela 4, apresentada logo abaixo:

Tabela 4: Variáveis exploradas através dos testes de queda

Tipo de variável estudada no teste de queda
Teor de LCC
Tipo de pó usado como carga metálica
Efeito da adição de cal e cimento ao LCC
Influência do tipo de mistura (manual x diluída no ácido acético)
Influência na temperatura de cura das amostras
Teste de umidade
Teste de resistência a quente

4.4.2. Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão simples foram realizados em um equipamento EMIC com corpos de prova alinhados longitudinalmente ao eixo de aplicação da força e velocidade de compressão constante e igual 1mm/min. O parâmetro avaliado será tensão no momento da ruptura do corpo de prova, que é calculado como a força máxima obtida no ensaio dividido pela área da seção transversal inicial da amostra. Foram ensaiados 5 briquetes por condição de ensaio. [24]

Já nos ensaios por compressão diametral os briquetes são posicionados de modo transversal em relação ao eixo da EMIC e a compressão realizada com os mesmos parâmetros. De acordo com a Norma 7222^[65], a tensão de tração de ruptura (σ_r) é dada a partir da força máxima obtida no ensaio (F), o comprimento (H) e diâmetro do briquete (D) de acordo com a equação 3 :

$$\sigma_r = \frac{2F}{\pi \cdot D \cdot H} \quad (3)$$

Os testes de compressão foram realizados nas amostras após a fase de tratamento térmico. Foi utilizado o Laboratório de Ensaio Mecânicos da EMBRAPA para a realização dos ensaios de compressão.

4.4.3. Ensaio de Tamboreamento

O tamboreamento consiste na submissão de 30 amostras, pesadas previamente, em ensaio em um tambor de 45cm de comprimento por 41cm de diâmetro, que rotaciona 20,5 RPM por 10 minutos, totalizando 205 revoluções. O tambor apresenta duas haletas opostas entre si fixadas na sua parede lateral e paralelas ao eixo central do tambor. As haletas tem a função de elevar as amostras e forçar a sua queda durante o movimento de rotação.

Após os ensaios as amostras foram retiradas e peneiradas em duas peneiras com malha passante de 4,75 mm e 1,018 mm. Na literatura encontra-se tanto a possibilidade de avaliar o percentual passante como retido na peneira de 4,75mm, sendo que nesse trabalho se optou por avaliar o retido. [24-34] Logo, a massa final (m_f) é a massa retida na peneira em cada, que dividida pela massa inicial (m_i) e multiplicada por 100, de acordo com a equação 4, resulta no percentual da amostra não degradado $R_x(205)$, onde x é o tamanho da malha e 200 o número de revoluções aproximadamente. Foi adotado como critério abrasivo o material retido na peneira de 1,018mm, similar a um indicador $R1(205)$ de acordo com a norma DIN 51717^[64].

$$R1(205) = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad (4)$$

As amostras selecionadas para esses ensaios são as amostras com o aglomerante de referência assim como duas das amostras com a utilização de ligante estudado que demonstraram comportamento mecânico satisfatório nos ensaios anteriores (teste de queda). Após a realização dos testes de queda e dos ensaios de compressão, percebeu-se que era interessante utilizar amostras com 2% e 8% de LCC como ligante, tratadas a 325°C. Cada uma das condições ensaiadas foi realizada em triplicata.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

4.4.4. Ensaio de Resistência à água

Assim como no tamboreamento, as amostras selecionadas para o teste de umidade foram a que se apresentaram melhor durante o desenvolvimento da fase exploratória (teste de queda). Foram testados uma amostra com o ligante de

referência e duas amostras com LCC uma de 2% outra de 8% de LCC tratada a 325°C de acordo com o ciclo de pós-tratamento térmico.

O ensaio consiste em mergulhar 5 amostras de 6 gramas em um recipiente com 600mL de água por 10 minutos, de modo a todas as amostras fiquem submersas. Após esse procedimento as amostras são retiradas e colocadas sob papel absorvente por 3 horas. O teste de queda é executado nas amostras para avaliar como a exposição a água afeta a resistência das amostras. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

4.4.5. Ensaio de resistência ao choque térmico

O ensaio de choque térmico consistiu em expor as amostras, originalmente a temperatura ambiente, a temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C, e posteriormente realizar o teste de queda dessas amostras a fim de avaliar como o aquecimento repentino impacta na resistência a queda das amostras.

As amostras selecionadas para os ensaios foram as mesmas dos ensaios de tamboreamento: amostra com ligante de referência, com 2% de LCC e com 8% de LCC. As amostras com LCC foram previamente tratadas à 325°C.

O forno utilizado foi um forno de resistência com 300 litros do tipo Elektro Threm Linn com capacidade para operar em até 1100°C.

O tempo de exposição foi uma variável estudada a 500°C, quando se utilizou os tempos de 1, 2 e 3 minutos de exposição. Nas demais temperaturas o tempo de exposição foi de 1 minuto. Os ensaios foram realizados nos Laboratórios de Cerâmica, Siderurgia e de Fundição do departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará.

4.5. Pós-tratamento Térmico

A avaliação da temperatura de pós-tratamento térmico foi realizada para compreender seu efeito na cura dos briquetes e comparar com relação a acura por tempo na temperatura ambiente. Nessa etapa, após o processo de fabricação os briquetes foram direcionados ao forno para posterior tratamento.

O ciclo térmico e as temperaturas de referência foram escolhidas baseado no comportamento já conhecido das amostras e dos ligantes. Devido a umidade esperada das amostras, que tende a variar entre 2% e 3%, foi interessante a aplicação de um patamar de secagem a 160°C por duas horas nas amostras, seguida de um patamar de tratamento. Esse patamar de tratamento foi aplicado por 30 minutos e as temperaturas testadas foram escolhidas baseada nas características físico-químicas do LCC. O seu ponto de fulgor e ponto de incineração que são respectivamente 230 e 250°C, e ainda sabendo que a sua polimerização ocorre ligeiramente acima de 300°C. Logo, foi escolhida quatro temperaturas de tratamento que retrate essas diferentes condições, sendo essas temperaturas: 175, 225, 275 e 325°C.

4.6. Tratamento dos dados

Uma vez que, o objetivo desse trabalho é comparar a aplicação de LCC como ligante em relação a uma amostra de referência é importante haver uma metodologia para realizar essa comparação. A ferramenta usada para essa comparação é o teste de hipóteses, e é apresentada na equação 3 abaixo. Onde H_0 é a hipótese a ser rejeitada caso os valores das médias de duas diferentes amostras não sejam iguais e H_1 é a hipótese alternativa, μ_1 e μ_2 são os valores da grandeza avaliada da amostra 1 e 2, respectivamente. [65]

$$\begin{aligned} H_0: \mu_1 - \mu_2 &= 0 \\ H_1: \mu_1 - \mu_2 &\neq 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Considerando que, para cada condição de ensaio a ser avaliada será utilizada 5 amostras, ao realizar o ensaio é esperado que as amostras tenham

diferentes variâncias entre si. Nesse caso, o teste de hipóteses é realizado a partir do Z obtido na equação 4 [65]:

$$Z = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (4)$$

Onde \bar{X}_1 e \bar{X}_2 são as médias das grandezas avaliadas, σ_1 e σ_2 são os desvios padrões e n_1 e n_2 são os números das amostras 1 e 2 respectivamente. Considerando um índice de confiança de 95%, sempre que Z for superior a 1,66 pode-se rejeitar H_0 validando a hipótese alternativa.

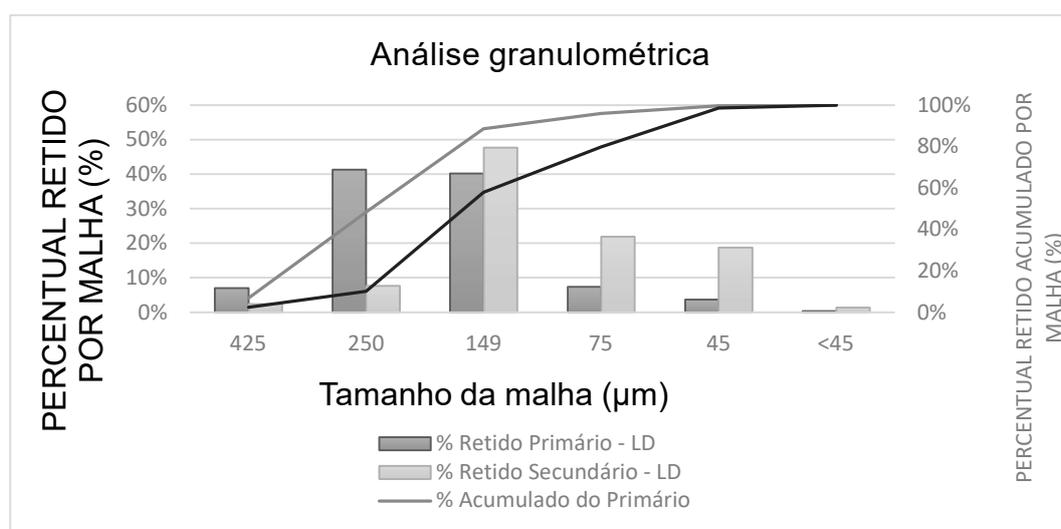
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização

5.1.1. Caracterização preliminar das amostras dos pós de despoejamento BOF *Análise Granulométrica*

As análises granulométricas das primeiras amostras obtidas apresentaram o seguinte resultado expresso na figura 10: Percebe-se que, o pó de despoejamento primário apresenta 89% da sua fração mássica acumulada em peneiras maiores que 149 μm , enquanto o pó de despoejamento secundário esse valor é de 58% para o pó secundário, evidenciando o quanto essa segunda matéria prima é mais fina. Segundo MOURÃO *apud* REBELATTO^[12] a baixa granulometria nos resíduos siderúrgicos reaproveitados na sinterização é um fator que impacta negativamente a produtividade da sinterização. Portanto, uma vez que ambos os materiais sejam reaproveitados na sinterização, o segundo tende a impactar mais negativamente na produtividade da sinterização.

Figura 10: Análise granulométrica comparativa dos pós de despoejamento de primário e secundário do LD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análises de Raio-X

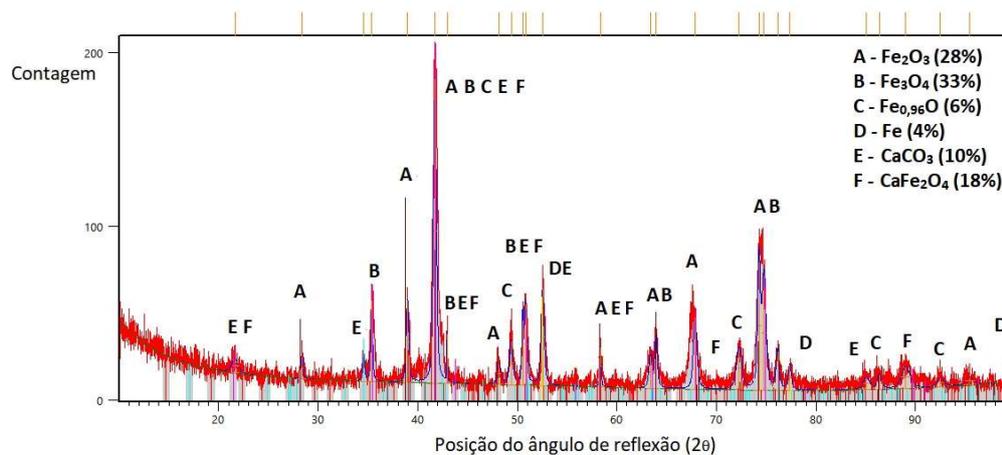
Os ensaios de fluorescência de raio-X (FRX) foram realizados nos mesmos pós e estão apresentados na tabela 5 na forma elemental. O resíduo do despoeiramento primário apresentou um teor elevado de ferro. Com relação a outros elementos, destaca-se também o teor de cálcio e baixa concentração de elementos danosos ao processo como um todo, como por exemplo zinco e álcalis que agrediriam o refratário do alto-forno. Esse fenômeno é relatado na literatura por Ma^[17] que encontrou uma caracterização rica em Fe (66-68%) e Ca (4-9%) no pó retirado do sistema de limpeza primário de diferentes BOFs. Ausência desses elementos residuais assim como a observação da granulometria relativamente maior do pó primário foi a base de sua conclusão sobre o destino dessa matéria prima, que poderia uma vez segregada do pó do ESP ser reciclada via sinterização sem maiores prejuízos.

Por outro lado, a FRX do pó do despoeiramento secundário, também presente na tabela 5, apresentou um material de maior diversidade química. Alguns pontos dessa análise são mais preocupantes do ponto de vista da rota tradicional de reaproveitamento desse resíduo (sinterização / alto-forno). Pode-se citar os índices de cloro, potássio, chumbo e enxofre como principais fatores de preocupação com relação as consequências futuras que esses elementos trazem ao processo. Especificadamente, o cloreto pode incorporar ao sinter sendo posteriormente liberado na forma de gás no alto-forno, onde será responsável pela acidificação da água de lavagens utilizada no sistema de limpeza de pós. O potássio é convertido na forma de álcalis sendo responsável pelo ataque aos refratários do alto-forno, impactando na sua vida útil. O chumbo e o enxofre são ambientalmente prejudiciais. Esses elementos podem ser liberados na forma de gases aumentando a emissão de gases. Remus^[16] relata que o chumbo reage no processo de sinterização tendo a se estabilizar em compostos na forma de PbO - $PbCl_2$, $PbCl_2$ e provavelmente também $PbCl_4$, que são compostos relativamente voláteis na temperatura do processo. O enxofre se oxidado na forma de SO_2 impacta aumentando a emissão de SO_x , um indicador de controle ambiental das usinas siderúrgicas. Além de poder também ser incorporado ao sinter e posteriormente ao ferro-gusa, aumentando tempo de processo e custos relacionados a etapa de dessulfuração que ocorrerá posteriormente na aciaria.

Tabela 5: Resultados da Fluorescência de Raio-X.

Elemento	Primário (%)	Secundário (%)
Al	0,3	0,8
Si	0,7	1,7
P	0,1	0,0
S	0,1	2,7
Cl	0,1	10,6
K	0,6	16,2
Ca	7,8	7,3
Mn	1,3	0,4
Fe	88,6	56,3
Cu	0,0	0,4
Zn	0,3	0,3
Br	0,0	0,5
Rb	0,0	0,4
Co	0,0	0,1
Pb	0,0	2,4

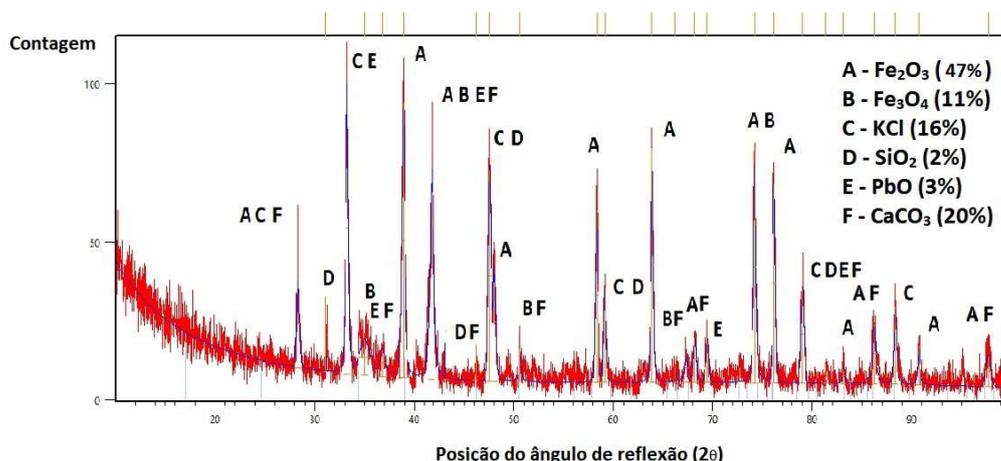
O difratograma da DRX do pó primário está apresentado na figura 11 e, diferente da análise elementar, percebe-se que há uma grande variabilidade de fases distintas, como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$, Fe , CaFe_2O_4 e CaCO_3 . Sabendo que, o material alimentado no convertedor BOF está majoritariamente na forma de ferro metálico e óxido de cálcio, essa análise indica que o pó do secundário é um material parcialmente oxidado durante o processo. Sob a ótica técnica dos processos de redução esse material é de aplicação favorável considerando que ele apresenta fases mais reduzidas que a hematita (Fe_2O_3), fase principal do minério de ferro. Ressalta-se ainda, que há incerteza quanto à fase CaF_2O_4 estar presente na amostra do primário, uma vez que seus principais picos estão sobre postos aos principais picos da magnetita. Esse comportamento ocorre, pois, tanto a ferrita de cálcio quanto a magnetita se apresentam na estrutura do espinélio, fato discutido por Machado^[45]. Logo, outros métodos analíticos deveriam ser utilizados caso sua identificação fosse de grande relevância ao trabalho.

Figura 11: DRX do pó de despoejamento primário. **Raiz quadrada**

Fonte: Elaborado pelo autor.

A difração do pó secundário está apresentada na figura 12. Há também uma grande variabilidade de fases. As fases Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CaCO_3 presentes no pó de despoejamento primário também foram encontradas no despoejamento secundário. Contudo, outras fases como KCl , PbO e SiO_2 foram também encontradas. Essas fases são deletérias aos processos de redução. O KCl e PbO são fontes de cloreto, potássio e chumbo e seus efeitos adversos já foram apontados na literatura^[17;47;66-69]. O SiO_2 tende a ser incorporado no sínter, produzindo um sínter de menor teor de ferro, que posteriormente aumentará a geração de escória de alto-forno, também não sendo uma fase desejada nas etapas de redução.

Figura 12: DRX do pó de despoeiramento secundário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

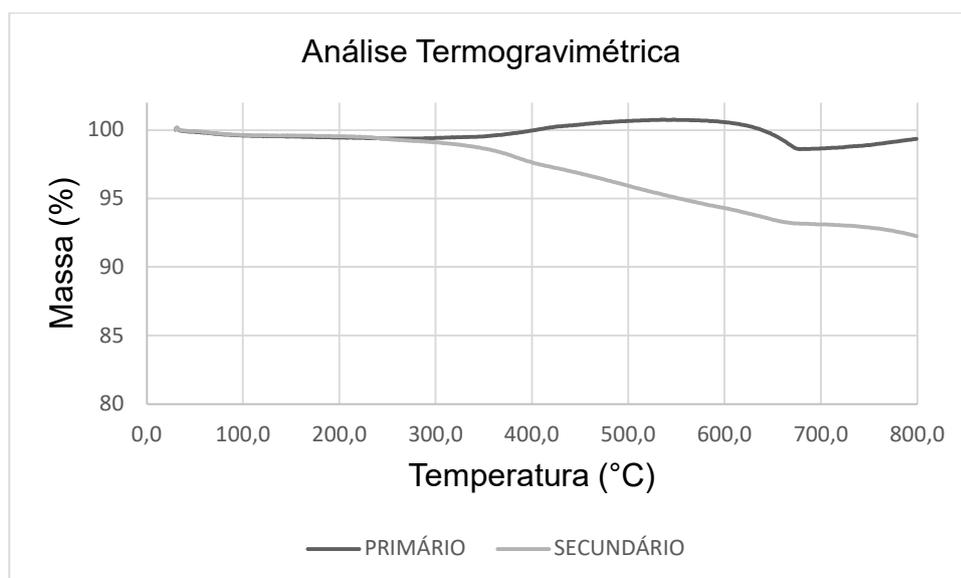
Na literatura, não é encontrado valores tão altos de cloreto de potássio na análise de resíduos de ESP do processo de refino primário. No entanto, diversos artigos^[47;66-69] mostram que pós extraídos de despoeiramento por precipitação eletrostática de outros processos, como sinter^[47;66-69] e alto-forno^[69] apresentaram quantidades consideráveis de cloreto de potássio. Peng^[47] encontrou valores de cloreto de potássio tão altos quanto 40% no seu trabalho analisando diferentes pós de sinterização. Zhan^[66-68] relatou em seus trabalhos teores entre 10% e 20% de cloreto de potássio em pós oriundos da sinterização, enquanto Zhang^[69] relatou teores próximos a 40% em pós de balão de Alto-Forno. A possibilidade de extração desse potássio, contido no pó, por um processo de lixiviação aquosa, obtendo um precipitado rico em cloreto de potássio, foi primeiramente narrada por Peng^[46]. Uma análise mais detalhada das fases obtidas por esse método de extração apresentada por Zhan^[66-68] em três artigos, que o primeiro narrou o composto obtido como uma mistura de cloretos de sódio e potássio e sulfatos de cálcio e potássio, o segundo discutiu a influência dos parâmetros de processo de lixiviação na obtenção desse precipitado e o terceiro discutiu a possibilidade de se obter ao mesmo tempo o cloreto de potássio puro, como a obtenção de CaCO₃ esférico na forma de nanopartículas. Zhan ressalta a importância desse processo de extração do cloreto de potássio que é utilizado na agricultura para correção de solo. Devido as características geológicas e o potencial agrícola Brasil e China são os maiores consumidores desse fertilizante no mundo.

Zhang^[69] validou a possibilidade de aplicar o processo ao pó de balão de alto-forno rico em cloreto de potássio, obtendo um precipitado com 96% de pureza.

Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas mostraram baixa perda de massa até 200°C, sendo 0,5% em ambos os pós. Nessa faixa de temperatura a variação mássica está associada a perda de umidade, e, portanto, a umidade das mostras se mostrou menor que 1%. No resíduo do secundário ouve uma pequena perda de massa entre 300°C e 800°C relativo a 7% da amostra, enquanto no resíduo do primário houve uma perda mais abrupta entre 630°C e 670°C de cerca de 3% da amostra. Avaliando as fases presentes nas amostras, o CaCO_3 é citado por Valois et Al.^[71] como uma substância que perde 36% de sua massa na faixa de temperatura entre 640°C e 835°C em uma reação onde o CaCO_3 se decompõe em $\text{CaO}_{(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$. A amostra do pó primário apresentou uma perda de massa 3% na TG e uma fração de 10% de CaCO_3 no DRX, enquanto a amostra do pó secundário apresentou uma perda de massa 7% na TG e uma fração mássica de 20% no DRX, mostrando a coerência entre as análises. A figura 13 apresenta a curva termogravimétrica:

Figura 13: Ensaio de termogravimetria dos pós de despoejamento primário e secundário realizados com ar sintético.



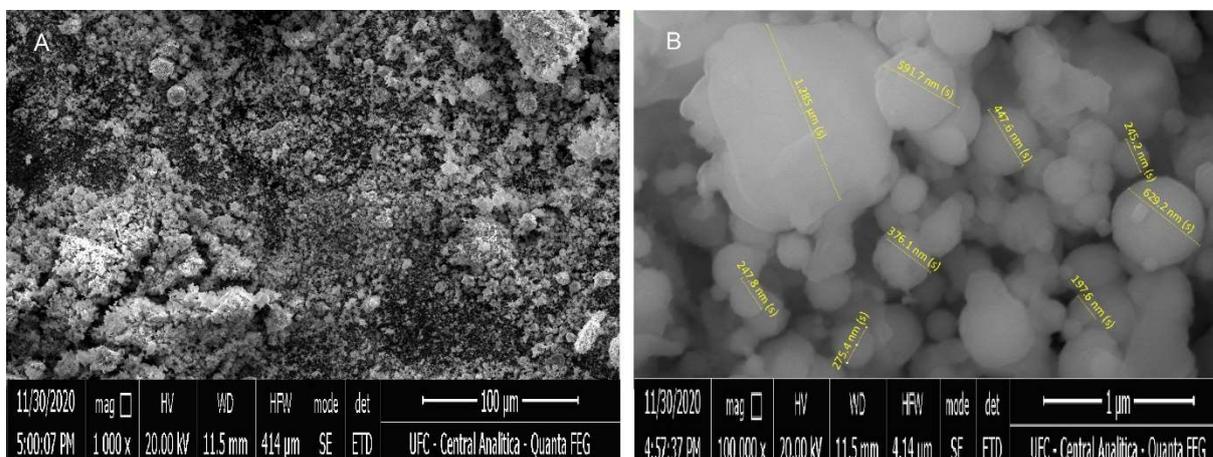
Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise de Microscopia

O ensaio de microscopia por varredura eletrônica (MEV) validou algumas das fases encontradas via DRX, apresentou indícios sobre a sua dispersão ao longo das amostras e avaliou a morfologia das partículas.

A figura 14a mostra o pó do despoejamento primário com uma magnificação de 1.000x, mostrando uma variabilidade grande de tamanhos de partículas, algumas superando 100µm e outras muito finas. A figura 14b mostra o mesmo pó com uma magnificação 100.000x e explicitou que essas pequenas partículas estão muitas na forma de esferas com tamanho inferior a 1µm. É possível perceber as partículas maiores como sendo aglomerados dessas partículas consideravelmente menores. A morfologia das partículas também apresentou grande variabilidade. Algumas partículas de vários tamanhos estão na forma perfeitamente esférica, enquanto outras apresentam formatos irregulares variados.

Figura 14: Imagem de MEV do pó de despoejamento primário; a) com magnificação de 1.000x. b) com magnificação de 100.000x.

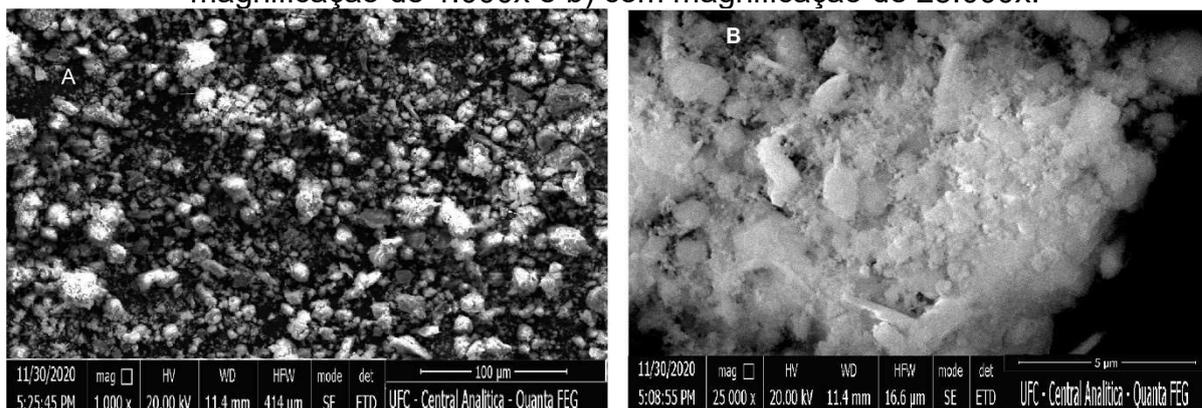


Fonte: Central Analítica da UFC.

O fato de as partículas menores aparentar formar as partículas maiores pode ser explicada por Pietsch^[23], que cita que nas partículas de baixa granulometria uma característica de auto aglomeração, independente desse fenômeno ser desejado ou não.

O pó de despoejamento secundário, por sua vez, seguiu esse mesmo padrão onde as partículas maiores aparentam ser formadas por partículas menores, porém com maior variabilidade de forma, o que pode ser evidenciado pelas figuras 15 a, com magnificação de 1.000x e figura 15 b, com magnificação de 25.000x.

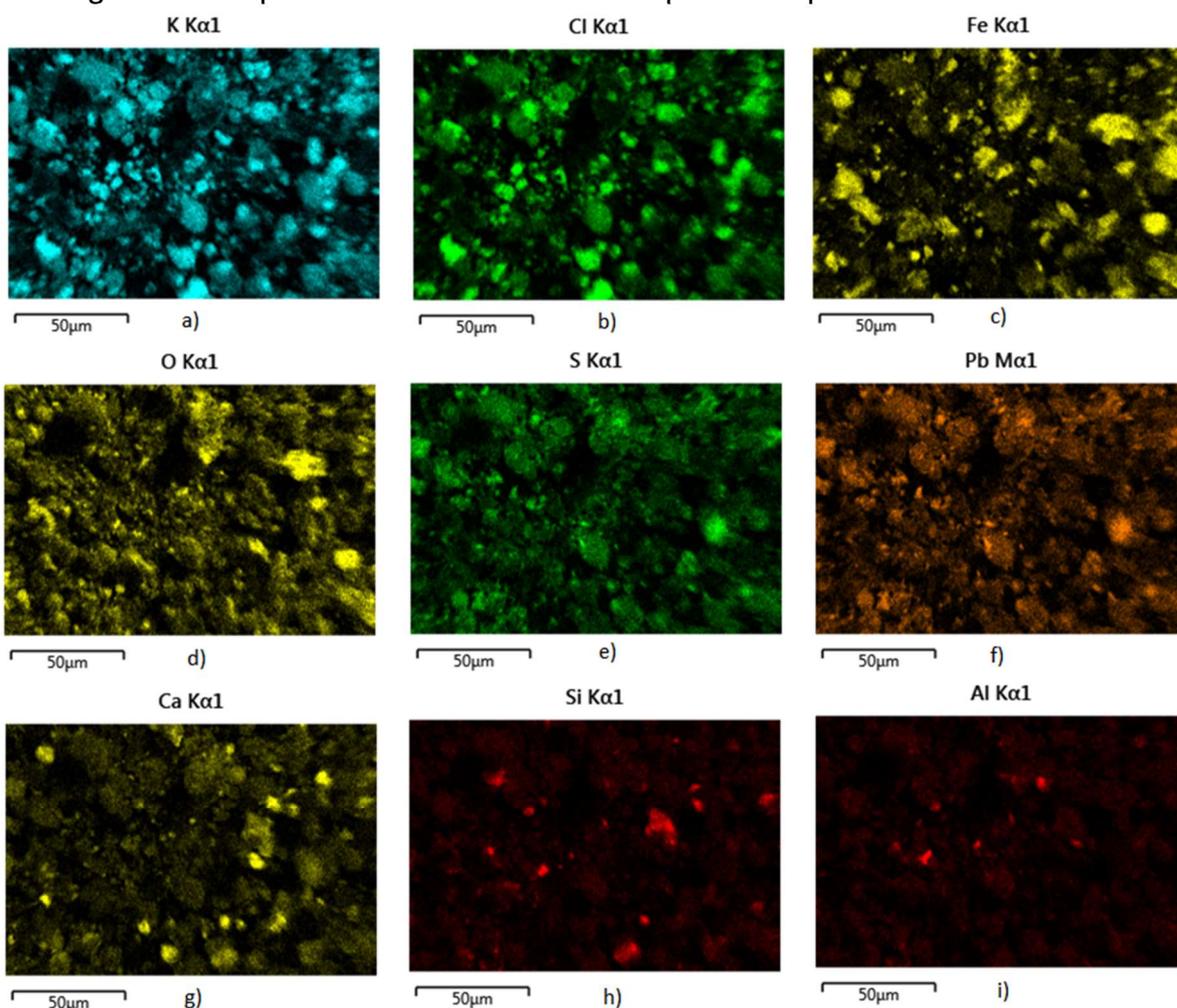
Figura 15: Imagem do MEV do pó de despoejamento secundário; a) com magnificação de 1.000x e b) com magnificação de 25.000x.



Fonte: Central Analítica da UFC.

Por outro lado, a diversidade química do pó do secundário foi um fator esperado de diferenciação entre o pó de despoejamento primário. Por construção de um mapa de elementos por análise EDS, percebeu-se um espectro bem homogêneo com partículas ricas em cálcio, ferro ou ambos os elementos no pó primário. Já no pó secundário, foi possível perceber indícios de fases diversas, como uma tendência dos átomos de Cl estar sobrepostos no mapa a presença dos átomos de K e o campo dos átomos de Fe apresentar maior aderência ao campo do oxigênio, corroborando a análise feita por DRX, que apresentava hematita e cloreto de potássio como fases presentes. A figura 16 resume essa análise.

Figura 16: Mapa EDS de uma amostra de pó de despoejamento secundário.



Fonte: Central Analítica da UFC.

Considerações sobre a caracterização preliminar

De modo geral, a caracterização preliminar mostrou que o pó de despoejamento secundário é um material, tanto do ponto de vista granulométrico como químico, de maior potencial danoso aos processos de redução, tanto a sinterização como alto-forno. Logo, os aspectos qualitativos da proposta de alteração da rota de reciclagem do resíduo atual, via sinterização, por uma rota via briquetagem e inserção dos briquetes no BOF é de maior relevância para aplicação do pó secundário em relação ao pó primário.

Lembrando que, o objetivo principal desse trabalho é avaliar a influência do LCC como aglomerante no comportamento mecânico dos briquetes produzidos. A escolha de um dos pós para a confecção dos briquetes é então interessante para diminuir as variáveis a serem estudadas. Portanto, o pó de despoejamento secundário foi escolhido pelos critérios qualitativos mencionados no parágrafo anterior. Contudo é bom ressaltar que, do ponto de vista econômico nada impede a aplicação de ambos os resíduos na rota proposta, uma vez que os parâmetros das equações 7 e 9, que serão apresentadas no item 5.2, apontem que tal substituição seja favorável. Nesse item uma discussão mais aprofundada sobre os critérios que tornam atraente a escolha da rota via briquetagem em relação a rota de reaproveitamento dos resíduos via sinterização serão apresentados.

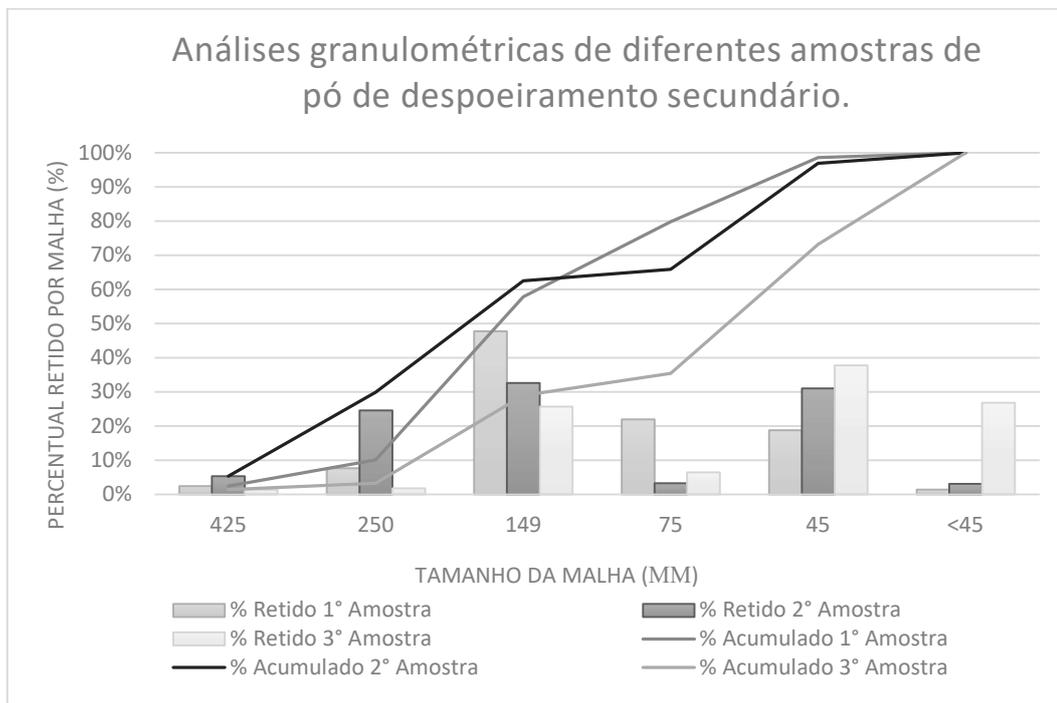
5.1.2. Caracterização das amostras de pó de despoejamento secundário

A caracterização preliminar foi usada como tomada de decisão na escolha do pó de resíduo secundário como resíduo a ser estudado para alteração de rota de reciclagem. Baseada nessa escolha o trabalho foi iniciado, porém a alta variabilidade físico-química desse resíduo foi um desafio ao longo do projeto. Logo, a caracterização preliminar do pó de resíduo secundário não é representativa de toda a matéria prima utilizada ao longo do trabalho, sendo necessário um estudo comparativo da caracterização das amostras recebidas ao longo do tempo apresentadas na tabela 3.

Análise Granulométrica

A análise granulométrica comparativo entre as três amostras está na figura 17, e mostrou um padrão mais aproximado entre a 1° e 2° amostra. Ambas as amostras apresentaram percentuais acumulados nas peneiras superiores a 150 μ m de 59% e 63%, enquanto a fração de ultrafinos, material abaixo de 45 μ m, ficou em 1% e 3% respectivamente. Por outro lado, a 3° amostra apresentou apenas 29% do seu material superior a 150 μ m e 27% de ultrafinos.

Figura 17: Análise granulométrica comparativa de diferentes amostras do pó de despoeiramento secundário do LD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análises de Fluorescência e difração de Raio-X

Em termos elementar, a tabela 6 mostra um comparativo do resultado da FRX das diferentes amostras. A variabilidade química do pó secundário fica bastante evidente ao longo do tempo. As fases ricas em cloreto se extinguíram nas 2ª e 3ª amostra, enquanto o teor de ferro variou bastante. Nas amostras 1 e 3 o teor de ferro mais baixo são explicadas pelo aparecimento de outras fases, como fases ricas cloreto, potássio, zinco e cálcio. Especificamente na amostra 3, o alto teor de cálcio pode ser explicado pela qualidade das cales utilizados no processo no momento da geração de pós. A granulometria abaixo do ideal assim como a presença de calcário não calcinado nas cales faz com que essas fases não sejam incorporadas na escória, sendo então arrastadas via despoeiramento, e coletadas junto aos pós nas etapas de precipitação primária e secundária.

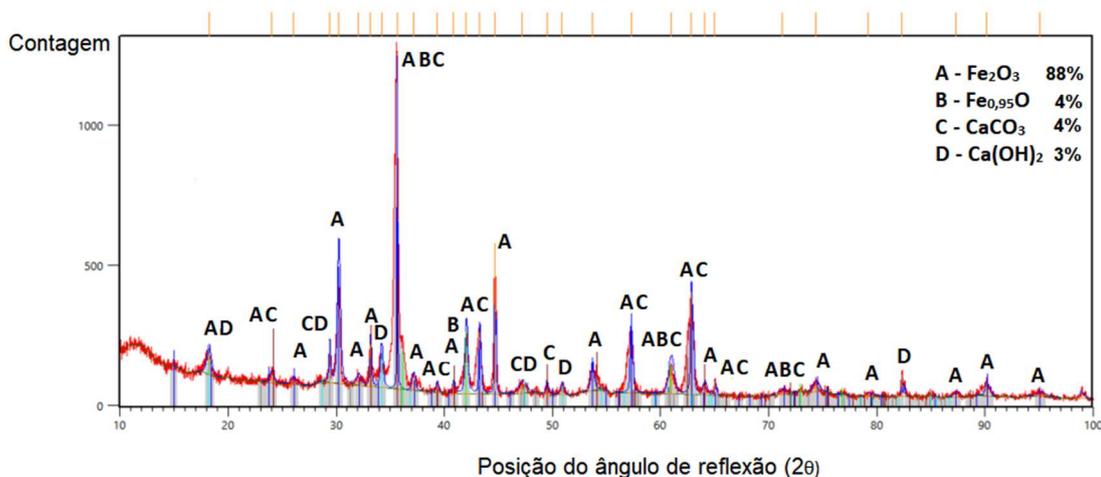
Tabela 6: Análise de Fluorescência de raio-X das diferentes amostras de pó de despoeiramento secundário coletadas.

Elemento	1° Amostra	2° Amostra	3° Amostra
Na	0,00	0,00	3,48
Al	0,80	0,18	0,63
Si	1,71	0,64	2,16
P	0,00	0,00	0,16
S	2,66	0,09	0,52
Cl	10,58	0,15	0,71
K	16,20	0,56	0,74
Ca	7,34	7,72	34,09
Mn	0,42	1,43	2,89
Fe	56,29	86,55	42,29
Cu	0,36	0,00	0,11
Zn	0,33	2,53	11,64
Br	0,46	0,00	0,09
Rb	0,35	0,00	0,00
Co	0,09	0,15	0,00
Pb	2,41	0,00	0,51

As fases presentes foram caracterizadas por DRX que novamente evidenciou a ausência de cloreto de potássio tanto na 2° amostra, representada na figura 18, como na terceira amostra, representada na figura 19 Além disso, a variabilidade de fases foi bastante significativa nas amostras assim como a variabilidade de elementos químicos. As fases ricas em ferro são as principais fases nas três amostras, porém o tipo de fase e quantidade relativa evidencia um diferente grau de oxidação entre as amostras. A presença de cálcio nas fases de CaCO_3 foi também marcante nas três amostras, contudo novamente com quantidades relativas dessas fases bem distintas. Uma segunda fases rica em cálcio, Ca(OH)_2 , também foi encontrada na segunda e terceira amostra. Como já mencionado, o excesso de CaCO_3 nas amostras pode estar relacionado a fração da cal que não tenha sido devidamente calcinada, enquanto o Ca(OH)_2 pode ser fruto de umidade excessiva nas cales, fruto de armazenagem inadequada. Por último, a presença de zinco na forma de óxido, sulfeto e ferritas de zinco foi fator que diferenciou a terceira amostra das demais amostras. O zinco é encontrado nos produtos galvanizados dispersos da sucata. Conforme os critérios de separação de sucata dos fornecedores é natural que as sucatas apresentem diferentes teores de zinco. Como o processo BOF atinge temperaturas superiores a temperatura de vaporização do Zn e outros metais, como

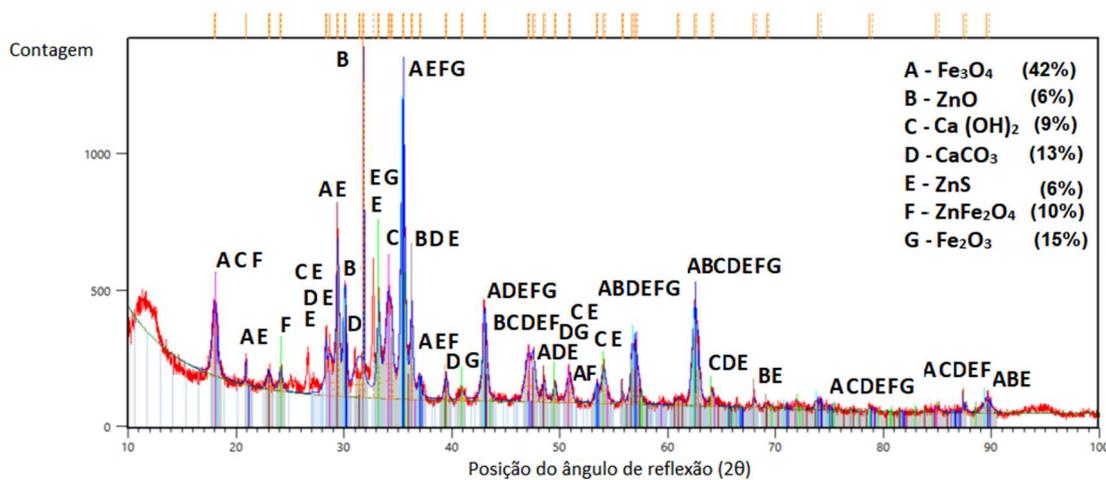
Pb e Cd, esses elementos se concentram na fase gasosa e durante a etapa de limpeza que envolve resfriamento do gás e precipitação eletrostática são concentrados na forma de pó, principalmente secundário, como ressaltou Ma^[17].

Figura 18: Difratoograma de DRX da segunda amostra do pó de despoejamento secundário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19: Difratoograma de DRX da terceira amostra do pó de despoejamento secundário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um resumo das fases encontradas nas três amostras e no pó primário está na tabela 7.

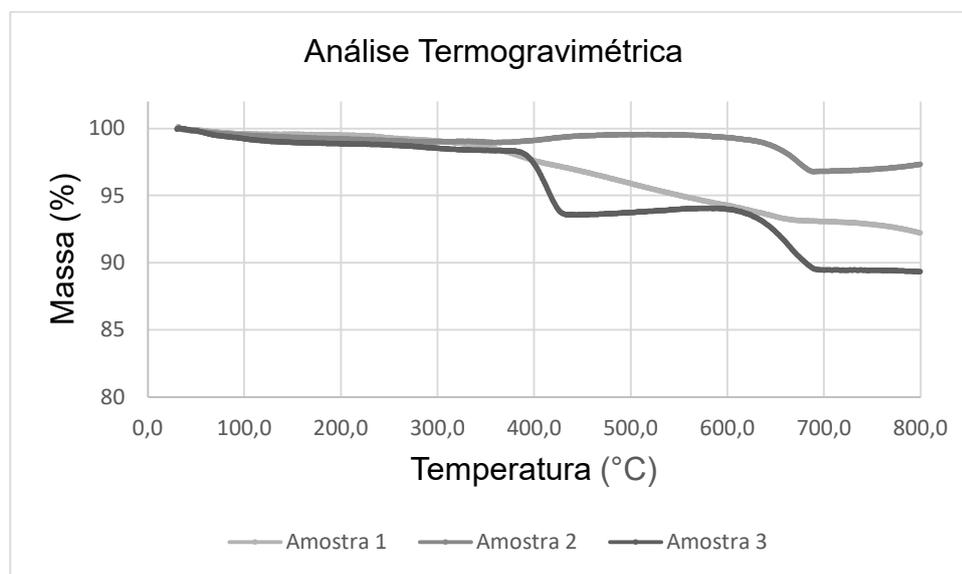
Tabela 7: Resumo das fases encontradas nas diversas amostras de pó primário e secundário.

Fases	Pó primário	Pó secundário 1° Amostra	Pó secundário 2° Amostra	Pó secundário 3° Amostra
Fe ₂ O ₃	28%	47%	88%	15%
CaCO ₃	10%	20%	4%	13%
Fe ₃ O ₄	33%	11%	4%	42%
Fe _{0,96} ^o	6%			
Fe	4%			
CaFe ₂ O ₄	18%			
Ca(OH) ₂			3%	9%
KCl		16%		
SiO ₂		2%		
PbO		3%		
ZnO				6%
ZnS				6%
ZnFe ₂ O ₄				10%

Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas das segunda e terceira amostra são apresentadas na figura 20, junto com o gráfico da primeira amostra já discutido na seção 5.1.1, e mostraram que até 200°C a perda de massa foi cerca de 1% em ambos os pós. Apesar do valor ser maior que o apresentado na primeira amostra ainda sim o teor de umidade dos pós é baixo.

Figura 20: Ensaio de termogravimetria das três amostras do pó de despeiramento secundário realizados com ar sintético.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra 2 apresenta uma pequena oscilação de ganho de massa 400°C e 600°C indicando uma possível oxidação de alguma fase, provavelmente $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Entre 640 e 680°C uma perda de massa de cerca de 2% é observada. Esse valor é compatível com os 4% de CaCO_3 encontrados no DRX dentro de uma certa margem de erro, sabendo-se que em temperaturas entre 640°C e 835°C o CaCO_3 se decompõe em $\text{CaO}_{(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, perdendo 36% de sua massa.

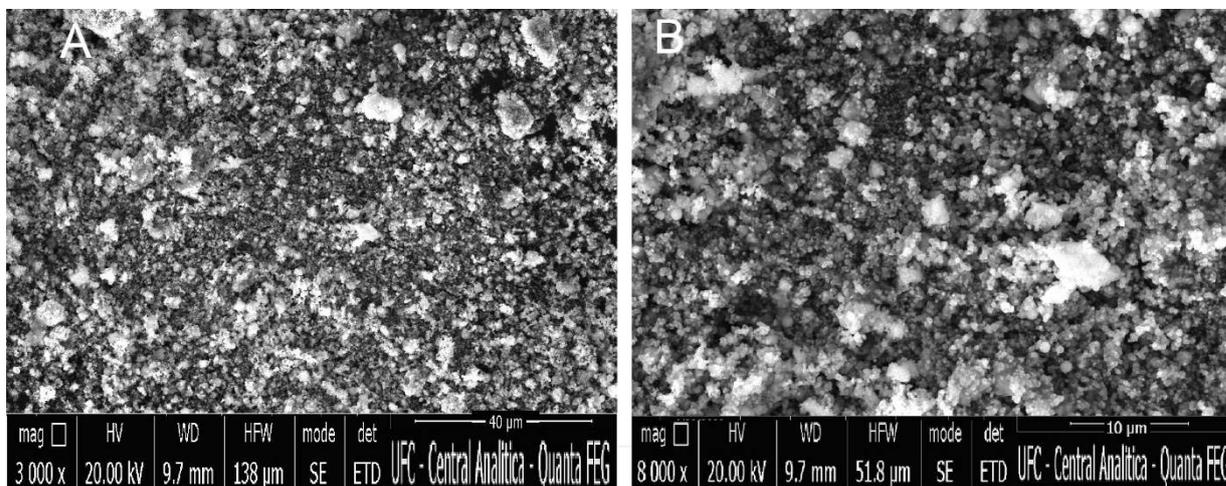
Já a amostra 3 apresenta dois degraus bem definidos. O primeiro ocorre na faixa de temperatura entre 400°C e 430°C com uma perda de 4% da amostra. Correlacionando novamente a literatura existente as fases presentes, verificou-se que Khachani et al.^[69] apontaram para a degradação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se transformando em CaO e H_2O separadamente com posterior difusão e evaporação da H_2O . Essa transformação significaria uma perda de 25% mássica do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contido na amostra, ou 2% da massa total da amostra. A diferença de valores entre o medido e o esperado pela fração mássica apontada pelo DRX é justificada à medida que a análise de DRX é uma análise semiquantitativa. Logo, há possibilidade da fração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ser maior que a indicada no difratograma. O segundo degrau é numa faixa coincidente com as demais amostras analisadas, entre 630°C e 670°C, com uma

perda percentual de 4,5%. Considerando novamente a reação de decomposição do CaCO_3 e que a fração da fase encontrada no DRX foi de 13% os valores coincidem e validam a afirmativa que esse segundo de grau é representa a degradação do calcário presente na amostra.

Análises de Microscopia

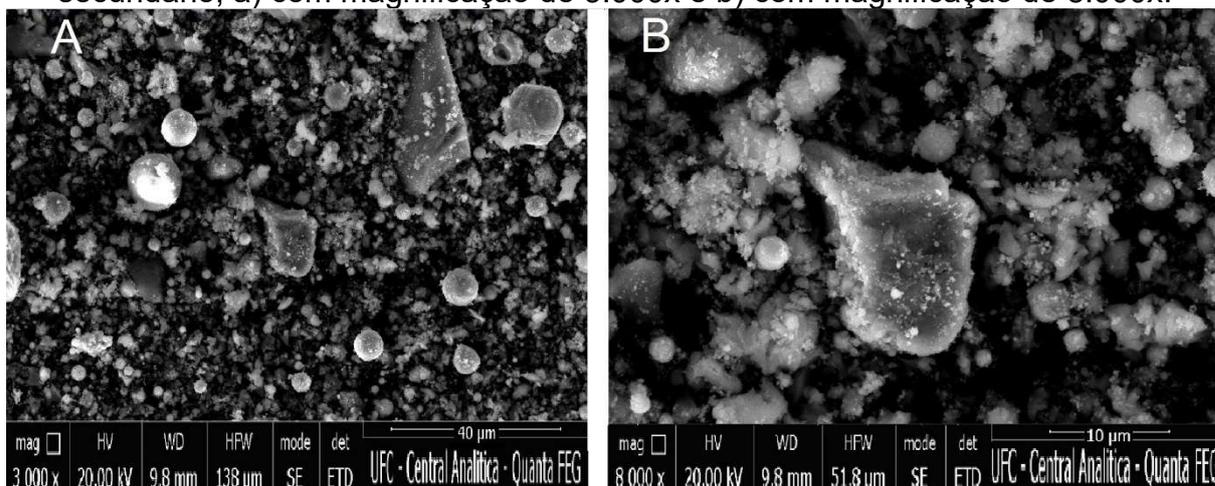
As análises de MEV das amostras 2 e 3 nas figuras 21 e 22 mostram que a variabilidade de formas e tamanhos seguiu o mesmo padrão da amostra 1. As partículas da amostra 2 se apresentam com maior irregularidade. Formas esféricas podem ser observadas na imagem da figura 21. B), de maior magnificação, com tamanho consideravelmente inferior a escala. Por outro lado, a amostra 3 apresenta formas mais bem definidas, com partículas esféricas podendo ser visualizada com um aumento de 3.000 vezes.

Figura 21: Imagem do MEV da segunda amostra do pó de despoeiramento secundário; a) com magnificação de 3.000x e b) com magnificação de 8.000x.



Fonte: Central Analítica da UFC.

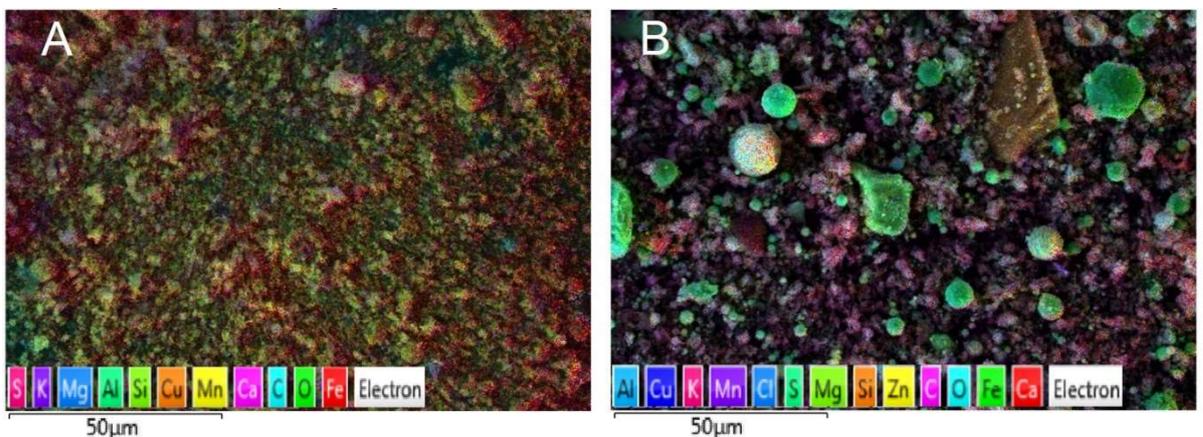
Figura 22: Imagem do MEV da terceira amostra do pó de despoeiramento secundário; a) com magnificação de 3.000x e b) com magnificação de 8.000x.



Fonte: Central Analítica da UFC.

Interessante ressaltar que, as amostras 2 e 3 possuem uma divergência com relação a distribuição dos elementos químicos nas partículas. A figura 23.a) mostra uma imagem de um campo EDS colorida digitalmente de acordo com a distribuição química dos elementos na amostra 2 e a figura 23.b) mostra a mesma técnica para amostra 3, ambas com magnificação de 2.400 vezes. É possível perceber que, na amostra 2 os elementos são distribuídos de maneira muito mais homogênea ao longo da amostra, enquanto na amostra 3 as partículas maiores apresentam coloração bem definidas, o que induz que essas partículas são majoritariamente de uma fase só. As partículas perfeitamente esféricas tem maior incidência de ferro e algumas com a presença em conjunto com zinco. Por outro lado, as outras partículas maiores apresentam grande quantidade de cálcio ou silício, dependendo da partícula.

Figura 23: Análise EDS colorida digitalmente mostrando a distribuição de elementos nas amostras a) 2 e b) 3, com aumento de 2.400x.



Fonte: Central Analítica da UFC.

Considerações

As amostras de pó do estágio secundário de limpeza do despoejamento do convertedor BOF apresentaram uma alta variabilidade do ponto de vista físico-químico. Esse comportamento refletiu no aspecto da briquetabilidade a ser discutido na apresentação dos resultados dos ensaios mecânicos (item 5.2). Essa alta variabilidade é de certa forma esperada dentro do processo, uma vez que alterações na qualidade das matérias primas impactam diretamente na geração de pós no processo.

A alta variabilidade limitou a comparação entre ensaios feitos com diferentes lotes de amostras. Desse modo o lote da amostra foi uma variável importante a ser observada ao longo do trabalho. Contudo, o objetivo desse trabalho, a comparação de como o LCC e o aglomerante de referência se comportam, não ficou prejudicado, sendo o lote da amostra tratado como mais uma variável.

5.1.3. Caracterização do físico-química do LCC

As principais propriedades físico-químicas são de domínio público e podem ser encontradas, por exemplo, na FISPq do produto emitido por empresas fornecedoras, listando algumas de suas características e instruções de manuseio e segurança. A Tabela 8 apresenta algumas dessas propriedades:

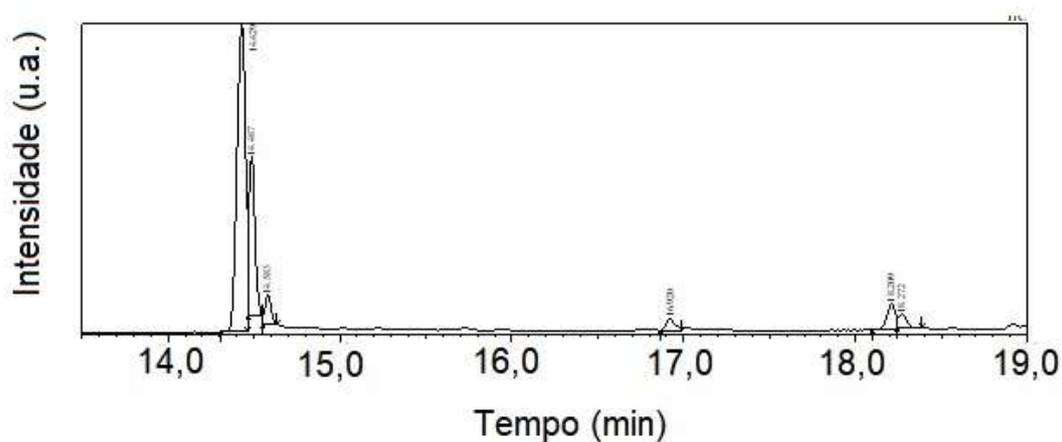
Tabela 8: Propriedades Físicas e Químicas do LCC.

Aspecto	Líquido marrom escuro
Densidade	0,93-0,99 g/mL
Viscosidade Dinâmica cPoise	< 400 cps
PH	> 6
Ponto de fulgor	230 ° C
Solubilidade	Não solúvel em água

O LCC técnico utilizado (gentilmente cedido pela Amêndoas do Brasil LTDA.) foi, inicialmente, analisado por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/EM), com o objetivo de determinar a composição química aproximada de seus componentes.

Analisando o cromatograma de CG/EM, na Figura 24, observou-se que os picos de maior intensidade, com tempos de retenção correspondentes a 14.42, 14.38 e 14,58 minutos, representavam quase 90% do total, enquanto picos de menor intensidade com tempo de retenção em 16.59, 18.20 e 18.27 minutos, representavam 10% do total.

Figura 24: Cromatograma do LCC técnico utilizado.



Fonte: Laboratório de Produtos e Tecnologia de Processos (LPT).

Com a análise dos espectros de massa pôde-se identificar os componentes que representavam cada área observada. Assim, as áreas com tempos de retenção correspondentes a 14,42, 14,38 e 14,58 minutos, correspondiam ao cardanol monoinsaturado, (m/z 302), saturado(m/z 304) e tri-insaturado (m/z 300) respectivamente.

As áreas com tempos de retenção iguais a 18.20 a 18.27 minutos, representavam o cardol triinsaturado (m/z 314) e diinsaturado (m/z 316), respectivamente.

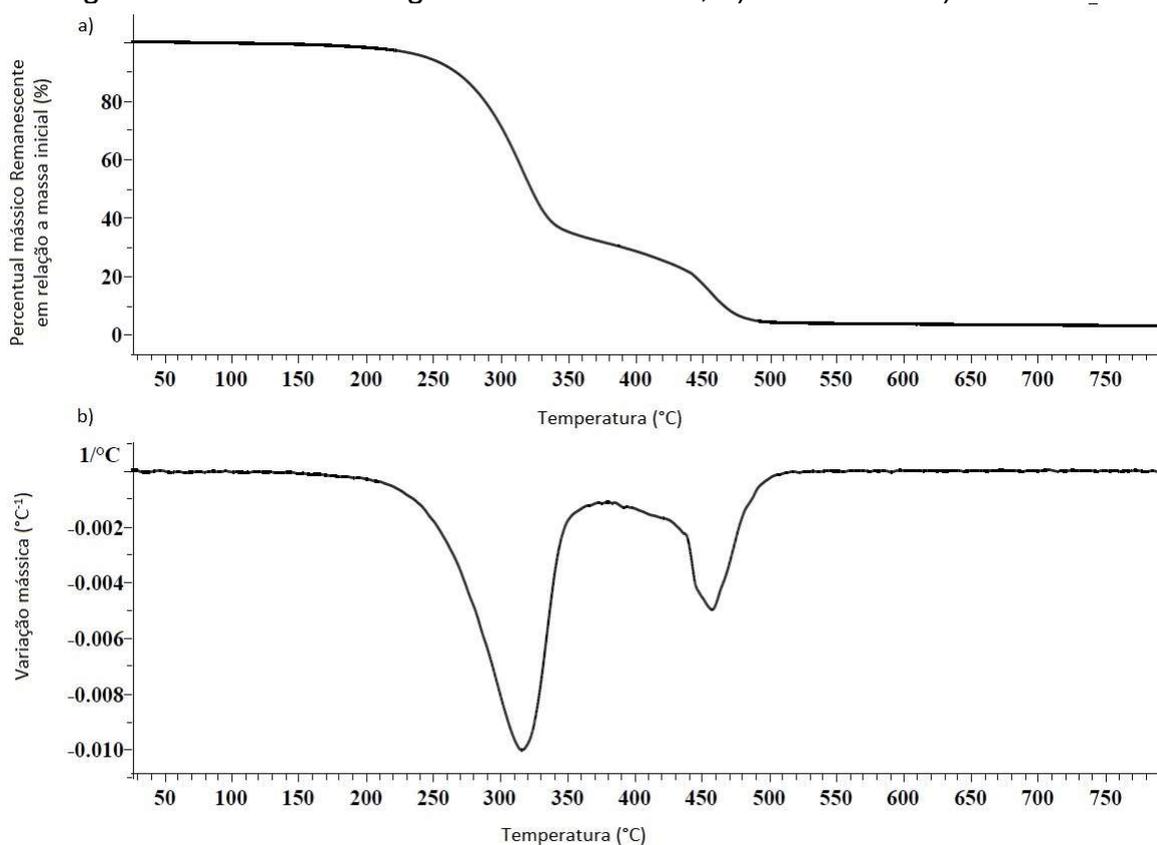
A tabela 9 mostra os principais constituintes do LCC técnico com os seus respectivos teores e tempos de retenção.

Tabela 9: Constituintes principais do LCC técnico e seus teores.

Constituintes	Teor
Cardanol monoinsaturado	63,47%
Cardanol saturado	21,77%
Cardanol triinsaturado	4,26%
2-Metilcardol	2,50%
Cardol triinsaturado	5,40%
Cardol diinsaturado	2,64%

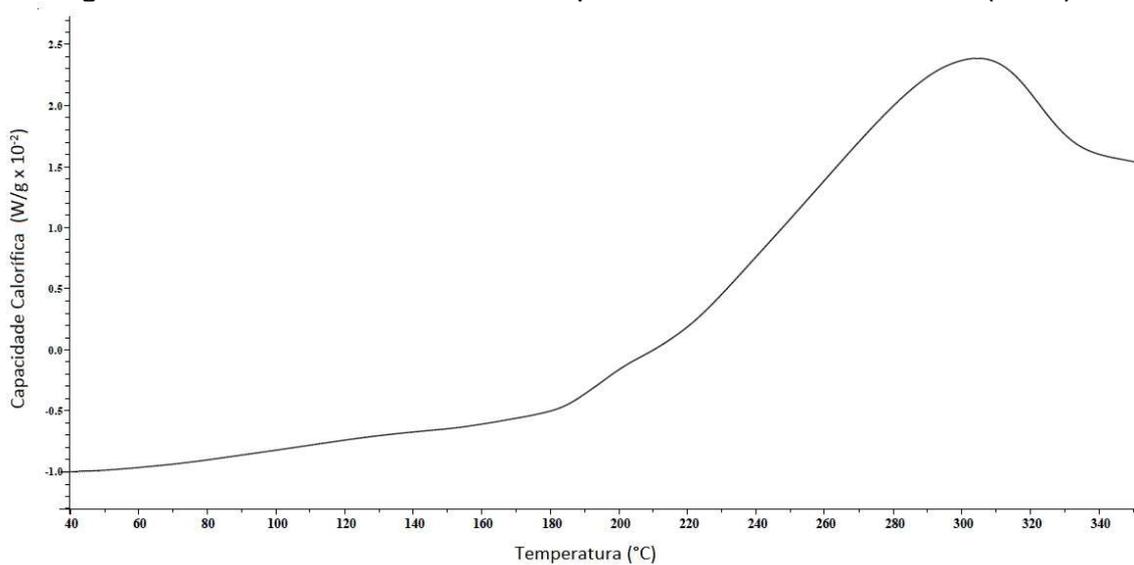
A análise das propriedades químicas do LCC é especialmente importante na escolha das temperaturas de pós-tratamento dos briquetes, pois o comportamento físico-químico do ligante influi nos mecanismos de aglomeração estabelecidos entre ligante e carga metálica na temperatura de cura. Logo, a análise da curva termogravimétrica (TG) do LCC, e sua derivada (DTG), e a análise da calorimetria exploratória diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) são elementos importantes. A figura 25 apresenta as curvas de TG (a) e DTG (b) do LCC e a figura 26 apresenta o gráfico do seu ensaio de DSC.

Figura 25: Análise termogravimétrica do LCC; a) curva TG e b) curva DTG.



Fonte: Fonte: Laboratório de Produtos e Tecnologia de Processos (LPT).

Figura 26: Análise de calorimetria exploratória diferencial do LCC(DSC).



Fonte: Fonte: Laboratório de Produtos e Tecnologia de Processos (LPT).

A curva termogravimétrica apresenta um patamar onde a perda mássica é mínima até temperatura aproximada de 230°C. Esse resultado é uma evidência do baixo teor de umidade presente no LCC. Também é possível afirmar que nessa faixa os compostos presentes no líquido não são voláteis. A partir de 230°C a taxa de perda mássica do material aumenta até por volta de 315°C, onde atinge seu máximo. Esse comportamento é um indício que acima de 230°C as reações sofridas pelo composto geram sua degradação na forma de compostos voláteis a essa temperatura. Posteriormente, o material continua a apresentar perda mássica, ainda que em uma taxa menor. A taxa volta a aumentar acima de 400°C até 460°C, sendo novamente reduzida entre 460°C e 500°C onde o material foi totalmente volatilizado e sua massa atinge valor igual a aproximadamente zero. Por outro lado, a curva DSC apresenta um aumento linear da capacidade calorífica com relação a temperatura até cerca de 180°C. A partir desse ponto a inclinação da curva se torna mais acentuada, contudo, permanece aproximadamente constante até cerca de 300°C onde a capacidade calorífica atinge seu máximo, e posteriormente decai.

Discutir os fenômenos que levam a tal comportamento foge do objetivo desse trabalho, mas é possível delimitar três faixas de temperatura onde o material varia seu comportamento. A primeira faixa é até 180°C e é caracterizada por uma estabilidade térmica, a segunda entre 180 e 315°C apresenta mudanças na capacidade térmica acompanhada de geração de matéria volátil e acima dessa temperatura tem-se uma terceira faixa onde não há estabilidade térmica e forte oscilação da taxa de perda mássica e capacidade calorífica.

Baseado nesse comportamento, quatro distintas temperaturas foram escolhidas para estudar o efeito do pós-tratamento térmico nas características mecânicas dos briquetes: 175°C, 225°C, 275°C e 325°C.

5.1.4. Caracterização Física dos Briquetes

Para compreender melhor como os aglomerantes afetam a morfologia dos briquetes foi realizado uma estimativa da porosidade pela densidade aparente dos briquetes.

A tabela 10 apresenta os valores da densidade aparente, densidade máxima teórica e porosidade de briquetes com diferentes ligantes.

Tabela 10: Dados das características físicas de briquetes produzidos com diferentes ligantes.

Tipo de ligante	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Porosidade (%)	Saturação (%)
LCC 2%	2,55	4,96	48%	3,8%
LCC 5%	2,64	4,83	45%	10,3%
LCC 8%	2,72	4,71	42%	17,6%
Melaço com cimento	2,44	4,75	48%	23,3%

A densidade aparente foi medida baseada no peso e dimensões dos briquetes similares aos utilizados nos ensaios de compressão. A densidade teórica da amostra 3 foi calculada por uma média ponderada das fases presentes e suas densidades e foi de 5,04 g/cm³. A densidade teórica dos briquetes levou em consideração a média ponderada entre a densidade da amostra e as densidades dos ligantes. A porosidade pode então ser calculada pela equação 5 que correlaciona as densidades teórica e aparente com a porosidade (P). Por sua vez, a saturação (S) nada mais é que uma relação entre o volume do ligante sobre o volume de vazio das amostras, ou seja, sua porosidade está expressa na equação 6.

$$P = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \quad (5)$$

$$S = \frac{V_{lig}}{V_{amostra} * P} \quad (6)$$

Observa-se primeiramente que, os briquetes produzidos em laboratório apresentam valor de porosidade significativamente maior que os valores de porosidade de briquetes produzidos industrialmente encontrados na literatura, que é de 15%. Por outro lado, Pietsch^[23] detalha que diferentes valores de porosidade estão relacionado a diferentes faixas de pressão aplicada. Uma pressão considerada baixa

gera briquetes com 40 a 60% de porosidade, enquanto uma pressão mediana gera briquetes com 30% a 50% de porosidade, ao passo que somente uma pressão considerada elevada pode gerar briquetes com porosidade tão baixa como 5%. Logo, os resultados demonstraram que a pressão no processo utilizado pode ser considerada entre baixa e média, o que é uma característica de processos que adicionam aglomerantes viscosos ou líquidos.

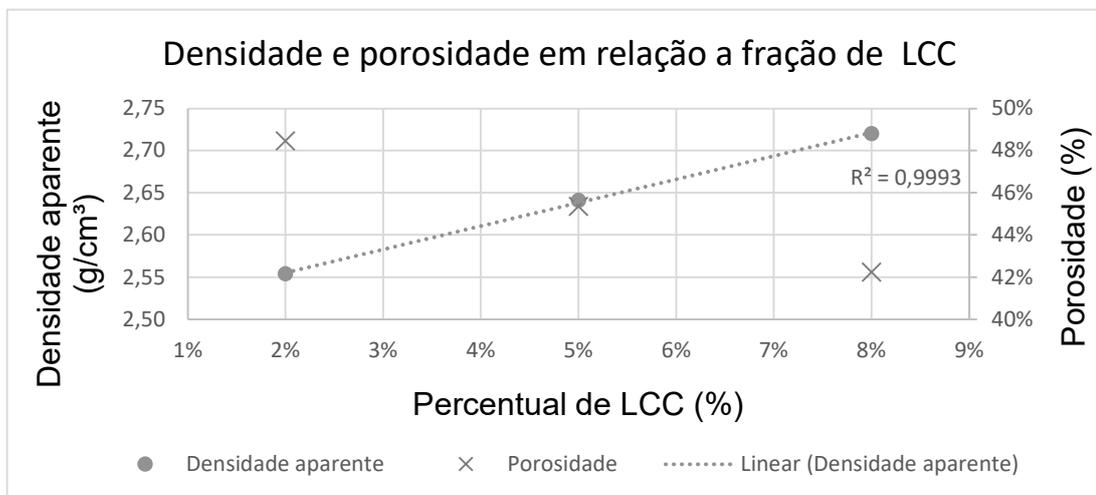
É possível aqui correlacionar o tipo de processo com os tipos de mecanismos que atuam em sua aglomeração. Pietsch relata que a princípio esse tipo de aglomerado são ligados por meios viscosos e pressões capilares negativas gerada pela tensão superficial dos líquidos livres nos sólidos. Os aglomerados então têm uma resistência mecânica de baixa para média. Pietsch segue relatando que para o endurecimento dos aglomerados produzidos por tais processos a secagem, queima ou cura é necessária, possibilitando a ação de outros mecanismos como ligações entre sólidos causada por cristalização, reação química, endurecimento ou sinterização.

Pietsch também ressalta que o comportamento esperado entre porosidade e resistência mecânica do briquete é inverso, ou seja, à medida que a porosidade cai, sua resistência aumenta.

Quando comparado com os diferentes ligantes a densidade aparente das amostras com utilização do LCC, com qualquer percentual, foi maior que a densidade aparente das amostras aglomeradas com a amostra de referência. A porosidade apresentou valor similar para as amostras com o ligante de referência em relação ao briquete com 2% de LCC e valores inferiores quando a fração utilizada foi de 5% e 8%.

Pode-se ainda perceber que existe uma tendência de aumento da densidade à medida que o percentual de LCC utilizado aumenta. O gráfico da figura 27 evidencia que essa relação de aumento da densidade aparente com o teor de ligante é linear no intervalo estudado.

Figura 27: Relação entre percentual de LCC como ligante nas amostras e sua densidade aparente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por ter menor densidade teórica que o pó quando uma maior quantidade de ligante é utilizada a densidade teórica do briquete diminui. Tanto um aumento da densidade aparente como uma redução da densidade teórica aumentam a porosidade de acordo com a equação 5. Fisicamente o aumento da densidade aparente com o percentual do ligante indica que há maior atratividade entre as partículas nessa condição, ou seja, o aumento do teor de ligante provoca uma melhora na aglomeração das partículas como o esperado.

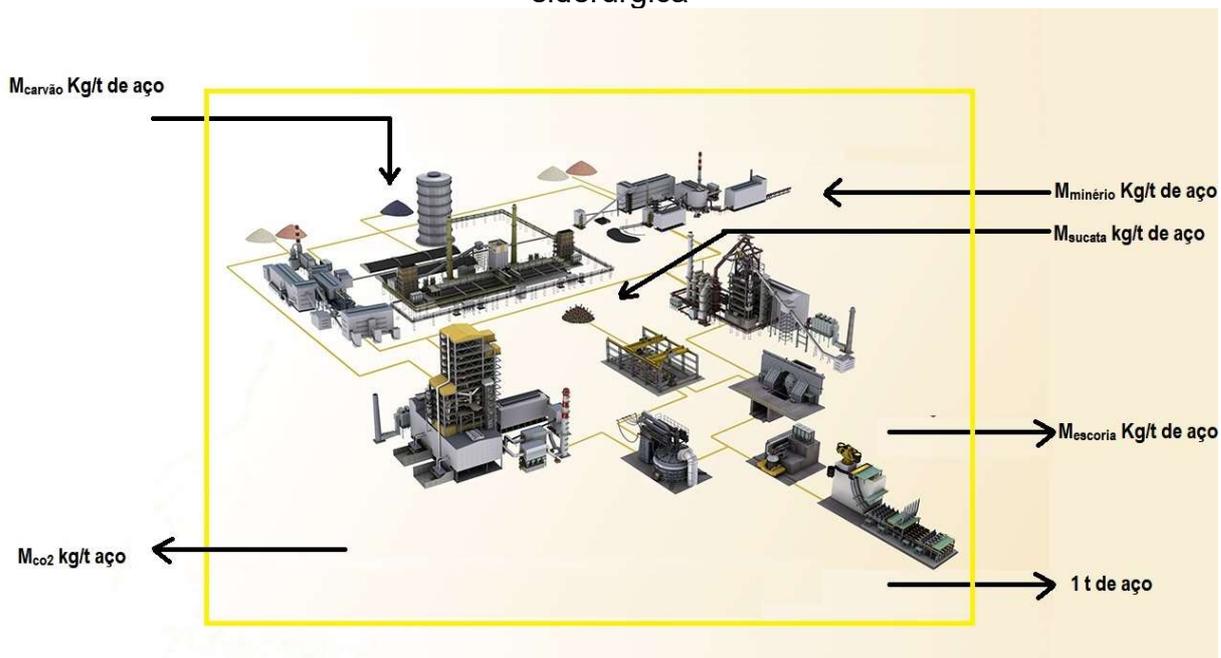
Para valores maiores que 8%, porém, não se deve admitir que esse comportamento linear possa ser extrapolado. Pelo contrário, à medida que o teor de ligante aumenta e se aproxima do valor de saturação é esperado mudança no comportamento viscoelástico do material sendo nessas condições tanto a densidade como outras grandezas se tornam de difícil mensuração teórica sem os devidos dados empíricos.

5.2. Viabilidade econômica da briquetagem em BOF

A briquetagem de pós de despoeiramento para sua redução diretamente no BOF é uma prática que vem sendo usada no setor como alternativa ao reaproveitamento desses resíduos via sinterização. Para comparar as duas práticas do ponto de vista do que se espera do impacto econômico podemos propor um balanço de massa e financeiro global da empresa. A figura 28 ilustra esse balanço, destacando cada área e delineando como condição de contorno toda a usina.

O balanço que será discutido a seguir tem como base o fluxograma apresentado na figura 28, e serve para a comparação entre dois modelos de reaproveitamento de resíduos, sendo o atual via sinterização e proposto nesse trabalho via briquetagem desses mesmos resíduos e posterior aplicação no convertedor BOF. Importante ressaltar algumas premissas para sua validação. A primeira é que a análise é válida a quaisquer resíduos na forma de pó que sejam ricos em ferro e estejam sendo reaproveitados na sinterização, contudo esse trabalho irá focar nos resíduos do despoeiramento do BOF. Outra consideração é que alterações nos consumos de matérias primas secundárias e na geração de escória são desprezíveis, por tanto permanecem constante.

Figura 28: Fluxograma de um balanço de massa global simplificado de uma indústria siderúrgica



Fonte: Adaptado pelo autor de WIKA Brasil^[73].

Para que o balanço de massa do BOF permaneça inalterado com relação ao ferro, para cada kg de pó de despoejamento por tonelada de aço produzido ($M_{pó\ desp.}$) no convertedor, a massa de carga fria ($M_{carga\ fria}$), em kg por tonelada de aço produzido, deve ser descontada dada pela equação 7, onde F é a fração mássica de ferro na carga metálica fria (sucata e minérios adicionados) ou no pó com relação aos seus respectivos a seus índices e $R_{briquete}$ é o percentual de Rendimento do briquete:

$$M_{pó\ de\ desp.} * F_{pó\ de\ desp.} * R_{briquete} = M_{carga\ fria} * F_{Fe\ na\ carga\ fria} \quad (7)$$

Pode-se rescrever a equação 8 de forma a obter a massa de sucata descontada na forma de equação 7:

$$M_{carga\ fria} = \frac{M_{pó\ de\ desp.} * F_{Fe\ no\ pó\ de\ desp.} * R_{briquete}}{F_{Fe\ na\ carga\ fria}} \quad (8)$$

Por outro lado, uma vez que o pó do despoeiramento é utilizado na fabricação dos briquetes, maior quantidade de minério é demandado na sinterização para suprir sua ausência. Admitindo que na sinterização os rendimentos do minério e do pó de despoeiramento são iguais, existe uma relação entre a massa minério demandado ($M_{\text{minério}}$) e massa de pó de despoeiramento ($M_{\text{pó de desp.}}$) que é dada pela equação 9, onde F é o percentual de ferro no minério ou no pó de despoeiramento com relação ao seus respectivos a seus indices:

$$M_{\text{minério}} = M_{\text{pó de desp.}} * \frac{F_{\text{Fe no pó de desp.}}}{F_{\text{Fe no minério}}} \quad (9)$$

Dividindo as equações 7 e 8, pode-se obter uma equação 10 onde a massa de sucata é dada em função das demais variáveis:

$$M_{\text{carga fria}} = \frac{F_{\text{Fe no minério}} * R_{\text{briquete}}}{F_{\text{Fe na carga fria}}} * M_{\text{minério}} \quad (10)$$

Logo, percebe-se que a relação entre a massa economizada de sucata e massa adicionada de minério depende dos teores das matérias primas e da eficiência da técnica de briquetagem. Sabendo-se que um teor de ferro no minério oscila entre 60% e 65%, e um teor na sucata oscila entre 75% e 85%, a variável mais significativa da equação se torna o rendimento do briquete. Observa-se que, a razão mássica de substituição entre a quantidade de sucata e minério (RM) independe do teor de ferro do pó de despoeiramento ou da quantidade de pó realocada, apresentada na forma da equação 11:

$$RM = \frac{M_{\text{carga fria}}}{M_{\text{minério}}} = \frac{F_{\text{Fe no minério}} * R_{\text{briquete}}}{F_{\text{Fe na carga fria}}} \quad (11)$$

Portanto, é possível arbitrar valores para a massa de pó de despoejamento e seu teor de ferro para montar a tabela 11, que através das equações 8, 9 e 11, correlaciona os valores usuais de teores de minério e carga fria e rendimento dos briquetes, entre 60% e 90%, com a relação mássica:

Tabela 11: Impacto da substituição de 10 kg de pó de despoejamento com 70% de ferro, em função de diferentes teores de ferro nas matérias primas e rendimentos

M (minério)	M (carga fria)	F _{ferro no minério}	F _{Fe na sucata}	F _{Fe no pó de desp.}	R Briquete	RM
↑10,8 kg/t	↓8,40 kg/t	65%	75%	70%	90%	0,78
↑11,7 kg/t	↓7,41 kg/t	60%	85%	70%	90%	0,64
↑10,8 kg/t	↓7,00 kg/t	65%	75%	70%	80%	0,69
↑11,7 kg/t	↓6,18 kg/t	60%	85%	70%	80%	0,56
↑10,8 kg/t	↓5,60 kg/t	65%	75%	70%	70%	0,61
↑11,7 kg/t	↓4,94 kg/t	60%	85%	70%	70%	0,49
↑10,8 kg/t	↓3,27 kg/t	65%	75%	70%	60%	0,52
↑11,7 kg/t	↓2,88 kg/t	60%	85%	70%	60%	0,42

A diferença no custo de produção das duas técnicas (ΔC), por sua vez, depende dos preços do minério (P_{min}), da sucata (P_{suc}), além de suas respectivas quantidades, assim como do custo de conversão do briquete ($C_{briq.}$), e pode ser dado pela equação 12:

$$\Delta C = M_{minério} * P_{min} - M_{carga\ fria} * P_{carga\ fria} + C_{briq} \quad (12)$$

Substituindo a equação 9 na equação 10, tem-se a equação 13:

$$\Delta C = M_{\text{minério}} * (P_{\text{min}} - RM * P_{\text{carga fria}}) + C_{\text{briq}} \quad (13)$$

Portanto, a equação 10 deve ser levada em conta na escolha entre as rotas, devendo se optar pela rota tradicional de reaproveitamento via sinterização sempre que $\Delta C > 0$, e optar pela rota de reaproveitamento dos resíduos via briquetagem sempre que $\Delta C < 0$.

5.2.1. Aspectos qualitativos da briquetagem em BOF

Uma das principais influências na briquetabilidade, isto é, a facilidade de produzir briquetes com boa resistência, é a carga metálica utilizada. As fases presentes nos pós por suas diferenças com relação a distribuição granulométrica, morfologia e afinidades químicas com os ligantes e umidade influenciam fortemente na resistência dos briquetes. Logo, a determinação dessa carga metálica é um passo inicial importante na resistência final dos briquetes produzidos. Os briquetes após produzidos são manipulados, estocados, sofrem queda ao ser alimentado no convertedor e esforços químicos e térmicos durante sua redução na emulsão de escória, fase rica em CO que será o agente redutor. A resistência dos briquetes assume então um papel importante no seu rendimento, R_{briquete} , citado no capítulo anterior. Essa variável é sem dúvida de extrema importância, uma vez que o baixo rendimento significa um aumento na carga circulante nos despoeiramentos, aumentando o desgaste dos dutos do sistema de exaustão e possíveis efeitos deletérios nos refratários do BOF, além dos próprios custos de briquetagem.

Tanto a briquetagem via BOF como a rota via sinterização são medidas positivas do ponto de vista ambiental por reaproveitamento dos pós de despoeiramento, transformando um resíduo em coproduto. De maneira geral, o reaproveitamento via sinterização tem boa aceitação por esse motivo sendo uma rota consolidada, contudo é necessário observar alguns aspectos da técnica, como os impactos que os diversos compostos químicos podem ter nas etapas de sinterização e alto-forno. Álcalis e zinco presentes nos pós quando destinados via sinterização são incorporados ao sinter e posteriormente alimentados nos altos-fornos, onde esses elementos têm efeito deletério a vida útil dos fornos. A granulometria dos pós é

também um grande problema, uma vez que as suas frações mais finas reduzem a porosidade do sinter formado e podem aumentar os seus índices de degradação. A redutibilidade do sinter também é impactada negativamente pela presença de ultrafinos nos pós, contudo é favorecida pelo ferro presente nesses mesmos pós ser uma mistura de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Fe e ferritas de outros metais, sendo essas fases mais reduzidas inicialmente em relação à hematita presente nos minérios.

Logo, dois critérios interessante para escolha do pó a ser briquetado são a briquetabilidade e a presença de impurezas químicas que seriam mais danosas aos processos de sinterização e alto-forno, aplicando esses briquetes diretamente no BOF.

5.3. Ensaios Mecânicos à Frio

Para manter um número de experimentos reduzidos no estudo do efeito do aglomerante a base de LCC foi definido a utilização do pó do despoeiramento secundário para uniformizar a base de comparação. O secundário foi escolhido em detrimento do primário por duas razões principais: a primeira é para propor uma rota que evite a sinterização e assim minimize o impacto de elementos danosos nos processos de redução podendo produzir briquetes que tenham maior rendimento.

Ressalta-se ainda que, a escolha do pó secundário permite o enriquecimento de elementos de interesse, como por exemplo o zinco e potássio, por recirculação no reator LD viabilizando um processo de extração do elemento em uma etapa prévia a briquetagem discutida por Remus^[16].

Como descrito na seção 5.3, a caracterização da matéria prima dos diferentes lotes estudados ao longo do desenvolvimento do trabalho revelou uma grande variabilidade físico-química das amostras ligadas a presença de fases ricas em potássio na amostra inicial de pó de despoeiramento secundário. Fases de potássio são citadas na literatura como ligantes de outros processos por Pietsch^[25], influenciando o poder de aglomeração e a briquetabilidade das amostras.

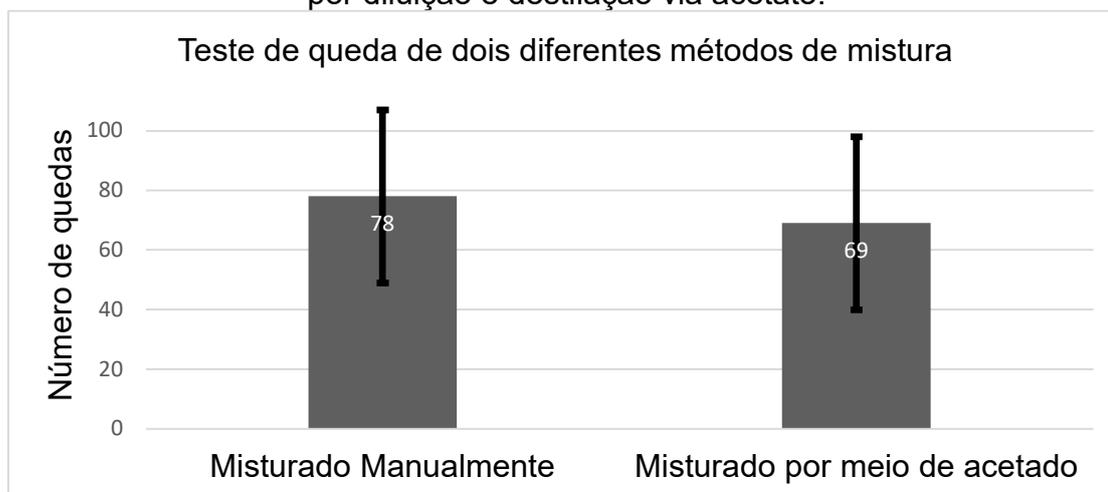
Observou-se então um grande reflexo dessa variabilidade química na briquetabilidade do processo. Desse modo, os testes apresentaram diferença bastante significativa de resistência a queda conforme se alterava a amostra de pó de despoejamento utilizada como carga metálica. Nesse ponto, o comparativo entre testes com diferentes amostras ficou prejudicado, porém em um mesmo teste sempre foi possível estabelecer o efeito da variação da condição estudada, como por exemplo como uma amostra aglomerada com LCC se comportou em relação àquela mesma amostra aglomerada com o ligante de referência.

5.3.1. Teste de queda

Efeito do método de diluição na resistência a queda

A homogeneização foi um ponto avaliado comparando o método de mistura manual com o método de mistura via diluição com acetato. Utilizando o primeiro lote de amostras de ESP, cinco briquetes foram produzidos para cada método de mistura. Foi usado um teor de 2% em massa de LCC como ligante e tempo de cura de 30 dias nos dois casos. Testes de queda foram então conduzidos nas amostras a fim de verificar a influência da escolha do método de mistura na resistência a queda dos briquetes. A figura 29 mostra o resultado dessa comparação. A amostra misturada manualmente foi de desempenho ligeiramente superior à misturada pelo procedimento com diluição do LCC no acetato.

Figura 29: Teste de queda para comparação da mistura manual com uma mistura por diluição e destilação via acetato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Importante salientar, que a metodologia utilizada foi de um teste com quedas sucessivas até que a amostra perca ao menos 20% de sua massa inicial considerando o maior pedaço. O parâmetro de resposta é então o número de quedas resistidas que é melhor o quanto maior ele for. Esse método é parecido ao utilizado por Mousa^[15] que realizou sucessivas quedas até que o seu briquete perdesse 50% da massa, contudo Mousa tinha como critério de parada 50 quedas. A alteração no percentual de perda de massa e a não adoção de um critério de parada foram adotadas para melhor avaliação das amostras de acordo com o comportamento adotados por elas ao longo desse trabalho.

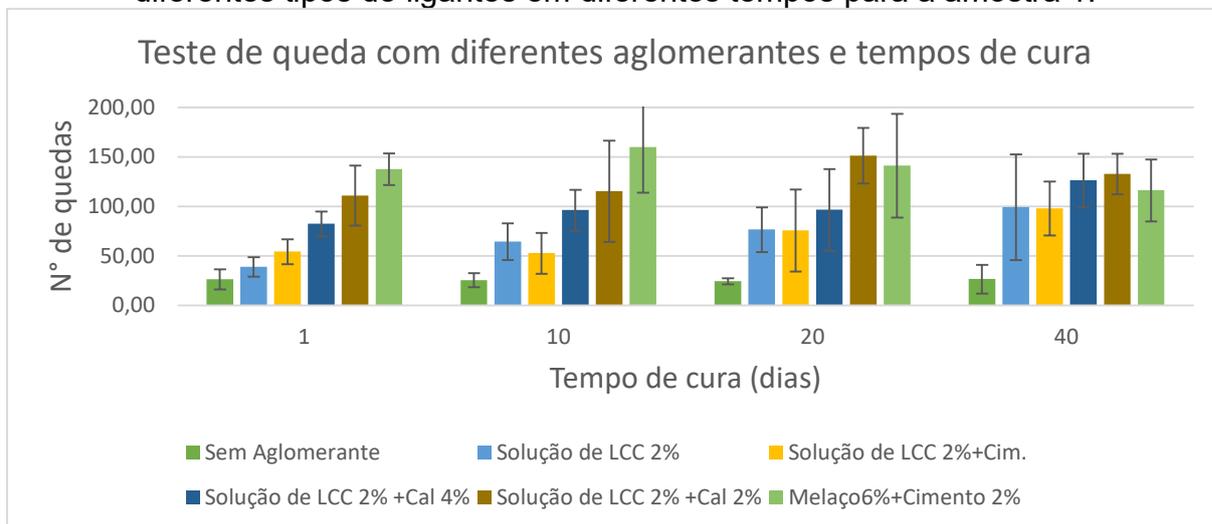
O valor do Z para comparação entre as duas amostras, considerando a equação 4, é 0,277, logo do ponto de estatístico não se pode rejeitar H_0 e conclui-se que não há indício de melhora no desempenho mecânico das amostras pela mudança do método de homogeneização. Como consequência, no decorrer do trabalho a mistura manual foi adotada pela sua simplicidade.

Efeito do tempo de cura e das fases inorgânicas na resistência a queda

Numa segunda bateria de testes foi avaliado a influência do tempo de cura nos briquetes e adição de aglomerantes inorgânicos junto a solução de 2% de LCC em comparação com o ligante de referência (6% de melação de cana com 2% de

cimento). A figura 30 apresenta um panorama geral dos resultados, que foram realizados com a primeira amostra de pó de despoeiramento coletado.

Figura 30: Teste de queda de briquetes de pó de despoeiramento secundário com diferentes tipos de ligantes em diferentes tempos para a amostra 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ligante de referência apresentou o melhor resultado um dia após a confecção das amostras em relação as demais amostras. O máximo de resistência a queda do ligante de referência foi encontrado com 10 dias, onde ele suportou 159,8 quedas na média antes de apresentar fratura que comprometesse quantidade igual ou maior que 20% de sua massa. À medida que o tempo de cura aumentou os valores de resistência a queda dessa condição oscilaram para baixo, apresentando um resultado consideravelmente menor de 67,8 com 30 dias de cura. Ao final dos quarenta dias a amostras suportou 116,3 quedas.

As amostras confeccionadas sem o uso de ligante apresentaram sempre o menor valor em relação as amostras com ligantes. Essas amostras apresentaram um valor estável na maior parte do tempo oscilando entre 24,4 e 26,6. A exceção foi com 30 dias de cura onde amostra apresentou 37,8 quedas até o ponto de perda superior a 20% de massa.

Todas as amostras com a presença de LCC apresentaram alguma tendência de ganho de resistência a queda ao longo do tempo. Os maiores valores

foram observados com 30 dias de tempo de cura nas amostras com a presença de 2% de cal e 4% de cal que resistiram a 187,4 e 158,4 quedas antes da perda superior a 20% de massa, respectivamente. Ao final dos quarenta dias, porém, essas amostras apresentaram resistência menor com relação a 30 dias de 132,8 e 126,3 quedas resistidas antes de perda mássica superior a 20%, respectivamente.

A amostra com LCC e sem uso de fases inorgânicas apresentou uma resistência a queda de 39 quedas com um dia de cura, valor mais baixo considerando todas as amostras que usaram algum tipo de aglomerante. Contudo, esse valor foi aumentando com o tempo de cura, suportando 99,4 quedas com 40 dias de cura. A amostra com LCC e cimento apresentou comportamento similar, resistindo a 54,4 quedas com um dia de cura e chegando a resistir a 98 quedas após 40 dias de cura.

Realizou-se o uma análise estatística do resultado do teste de queda ao final de 40 dias calculando o Z para cada par de aglomerantes, de acordo com a equação 4, a fim de determinar se estatisticamente pode-se afirmar que houve diferença entre eles. Os resultados podem ser vistos na tabela 12.

Tabela 12: Valor Z de distribuição quando comparado os resultados dos testes de queda de amostras com diferentes ligantes após 40 dias de cura.

Tipo de Ligante	Melão 6% + Cimento 2%	LCC 2%+ CIM 2%	LCC 2%+ Cal 2%	LCC 2%+ Cal 4%	LCC 2%	Sem ligante
Melão	0,000	0,984	-0,834	-0,598	0,609	5,812
LCC 2%+ CIM 2%	-0,984	0,000	-1,873	-1,860	-0,052	5,191
LCC 2%+ Cal 2%	0,834	1,873	0,000	0,391	1,206	6,863
LCC 2%+ Cal 4%	0,598	1,860	-0,391	0,000	1,051	8,917
LCC 2%	-0,609	0,052	-1,206	-1,051	0,000	2,945
Sem ligante	-5,812	-5,191	-6,863	-8,917	-2,945	0,000

É importante pontuar sobre a regra geral para a leitura desse tipo de tabela. Sempre que houver um valor positivo numa determinada célula significa que a condição estudada apontada pela linha da tabela apresentou média maior que a condição estudada apontada pela coluna, valendo o contrário para valores negativos. Quando o número presente na célula for maior que 1,66 rejeitou-se a hipótese nula (H_0), e, portanto, o resultado da condição estudada da linha é estatisticamente

superior a condição estudada da coluna com 95% de confiança. Esses resultados foram destacados em coloração cinza escuro facilitando a visualização. O contrário é válido quando o número for inferior a 1,66, sendo a condição a pontada pela coluna estatisticamente maior que a condição apontada pela coluna com 95% de confiança. Quando os valores das células estão entre -1,66 e 1,66 não se pode afirmar que um valor é superior ao outro com a devida confiança.

Ainda sobre a tabela 12, percebe-se que analisando a última coluna que, quando comparados com a condição sem aglomerante todos os Z calculados foram maiores em valor absoluto que 1,66, o que indica com uma confiança de 95% que os aglomerantes apresentaram melhoras na resistência a queda. Porém, quando comparados entre si, observando as demais células da tabela, os valores de z são sempre inferiores em módulo a 1,66. Esse fato revela que não se pode rejeitar a hipótese H_0 que diz que a resistência a queda é igual entre os diversos ligantes. Portanto, pode-se concluir que adição de uma fase inorgânica não necessariamente aumentou a resistência a queda das amostras ao final de 40 dias, uma vez que o LCC puro apresentou resultado estatisticamente semelhante.

O efeito da cal no aumento de resistência, porém, foi percebido no aumento da resistência a queda em tempos menores de cura. O que pode ser um indício que a fase atua no sentido de acelerar o efeito do LCC. Realizando novamente os cálculos de Z para comparação dos resultados agora com um dia de cura, construiu-se a tabela 13. Os números na primeira linha da tabela são todos maiores que 1,66, isso indica que as amostras aglomeradas com melação de cana são estatisticamente mais resistentes que as amostras do demais ligantes com uma confiança superior a 95%.

Tabela 13: Valor Z de distribuição quando comparado os resultados dos testes de queda de amostras com diferentes ligantes após 1 dia de cura.

Tipo de Ligante	Melaço	LCC 2%+ CIM 2%	LCC 2%+ Cal 2%	LCC 2%+ Cal 4%	LCC 2%	Sem ligante
Melaço	0,000	9,142	2,316	3,597	11,771	13,138
LCC 2%+ CIM 2%	-9,142	0,000	-5,020	-1,904	2,160	3,871
LCC 2%+ Cal 2%	-2,316	5,020	0,000	1,663	6,770	7,918
LCC 2%+ Cal 4%	-3,597	1,904	-1,663	0,000	3,042	3,911
LCC 2%	-11,771	-2,160	-6,770	-3,042	0,000	2,001
Sem ligante	-13,138	-3,871	-7,918	-3,911	-2,001	0,000

Analisando a linha das amostras com 2% de cal pode-se perceber que elas são estatisticamente mais resistentes que as amostras com 2% cimento e LCC, 4% de cal e LCC, LCC puro, ou sem aglomerante. De modo geral, esse resultado induz a ideia de que a cal poderia estar acelerando o processo de ganho de resistência das amostras por LCC, porém é um fator limitado uma vez que o aumento da cal reduziu o ganho de resistência.

Outro ponto importante a ser observado no gráfico da figura 30 é que as amostras com LCC e cal atingiram um valor máximo em 30 dias quando comparadas com a resistência a queda de 40 dias. Por sua vez, aplicando o teste de hipótese e a equação 4 na comparação entre as amostras com 30 e 40 dias de cura, tanto na condição em que ligante foi o LCC puro como quando foi usado LCC e cimento, o valor encontrado de Z foi -0,820 e -0,069 respectivamente. O Z positivo menor do que 1,66 indica que apesar de ter ocorrido uma melhora na resistência a queda não se pode dizer que os resultados não são equivalentes. Em outras palavras, não se pode concluir que em nenhuma condição em que o LCC foi aplicado como ligante que houve aumento de resistência entre 30 e 40 dias de cura.

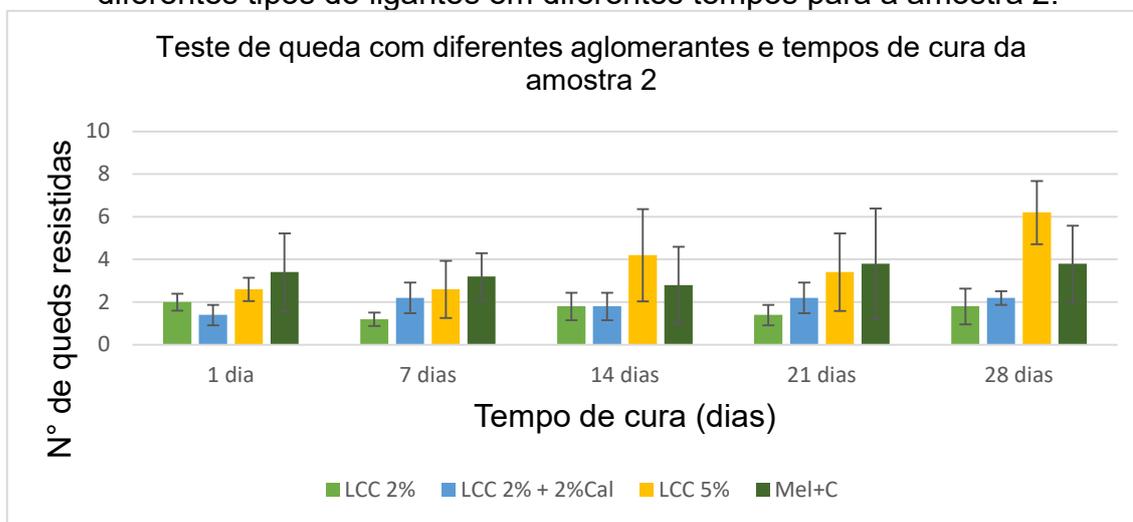
Pode-se dizer que a fração de 2% de LCC pôde produzir uma amostra tão resistente quanto a amostra de melaço de cana, caso haja tempo de cura o suficiente para isso. Esse tempo seria de no máximo 28 dias, podendo ser reduzido com adição de cal. Do ponto de vista industrial, longos tempos de cura é uma dificuldade operacional bastante significativa, sendo a utilização de cal uma alternativa interessante para a resolução do problema. Observou-se que, a adição de cal no LCC técnico leva há uma alteração reológica no LCC tornando-o mais viscoso. Isso pode indicar a presença de um mecanismo adicional de aglomeração que atua mais rapidamente que o mecanismo de aglomeração apresentado pelo LCC após alguns dias de cura.

Contudo, ao realizar nova análise semelhante, porém com um outro lote de amostras, percebeu-se uma significativa queda na resistência dos briquetes produzidos em todas as condições. Tal fato, dificulta a comparação entre os ensaios realizados com a segunda amostra e os realizados com a primeira amostra. No entanto, a comparação entre os resultados das diversas amostras de um mesmo lote

é válida. Para compreender o efeito do tipo de pó e tempo de cura combinados foram realizados novos ensaios variando o tempo de cura comparando o ligante de referência com três outras composições de ligantes: 2% de LCC puro, 5% de LCC puro e 2% de LCC combinado com 2% de cal.

A figura 31 apresenta os resultados da influência do tempo de cura na amostra 2. Primeiro dado que salta aos olhos é a variação abrupta com relação ao número de quedas resistidas com o mesmo teor de aglomerante usado nas amostras 1. Por exemplo, a condição de referência (6% de melaço com 2% de cimento) com 28 dias de cura que havia resistido a 116 quedas com a amostra 1, resistiu a 3,8 quedas com a amostra 2. Isso aconteceu em todas as condições de composição de aglomerante e tempo de cura que foram testados nas duas amostras. Portanto é evidente que, o efeito da amostra com diferente composição e granulometria é extremamente relevante.

Figura 31: Teste de queda de briquetes de pó de despoeiramento secundário com diferentes tipos de ligantes em diferentes tempos para a amostra 2.

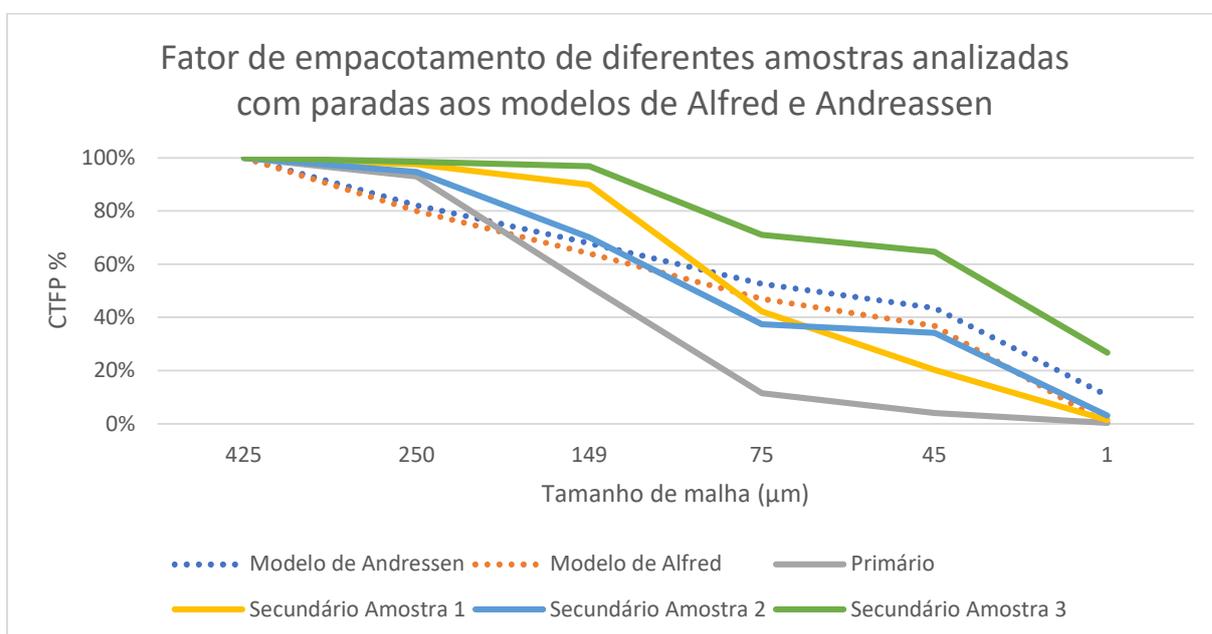


Fonte: Elaborado pelo autor.

Poder-se-ia justificar a maior resistência dos briquetes produzidos com a amostra 1 por granulometria, caso essa amostra apresentasse maior aderência aos modelos de fator de empacotamento do que as demais, uma vez ser conhecida relação entre densidade dos briquetes e suas resistências. Porém, ao comparar a

granulometria das diversas amostras trabalhadas com os modelos de Alfred e Andreassen de empacotamento de partículas, apresentada na figura 32, percebeu-se que não há uma aderência da amostra 1 do pó secundário maior que as demais amostras nos referidos modelos. Pelo contrário, a amostra que melhor aderiu ao modelo foi a amostra 2. Portanto, o fator mais relevante para explicar a discrepância de resistência mecânica foi a composição química.

Figura 32: Fator de empacotamento dos modelos teóricos de Alfred e Andreassen comparados as diversas amostras analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral, não foi observado o mesmo ganho de resistência com o tempo nas amostras com teor de LCC pura ou com adição de 2% de cal. Essas amostras ainda apresentaram valores inferiores de resistência a queda com relação a amostra de referência. A amostra de referência, por sua vez, também não apresentou ganho significativo de resistência ao longo do tempo assim como no caso do primeiro lote de pó de despoeiramento secundário apresentado na figura 32.

Tudo isso demonstra a necessidade do estudo de todas as variáveis caso a caso para melhor compreender a aplicação do LCC como ligante tanto do ponto de vista técnico como econômico.

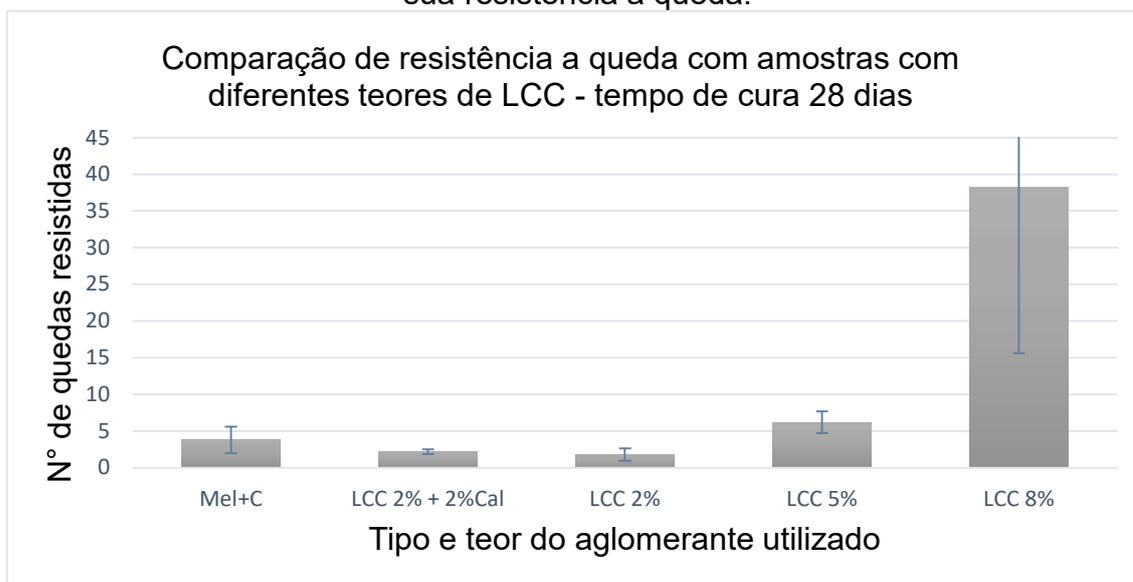
Por outro lado, a amostra com 5% de LCC após 28 dias apresentou resistência a queda superior a todas as amostras. O aumento do teor de ligante mostrou então uma correlação positiva para com o aumento da resistência a queda.

Contudo, ao alterar a composição química da amostra mudou-se o comportamento do LCC como ligante tanto no que diz respeito ao seu teor para conseguir uma resistência equivalente ou superior ao ligante de referência como na tendência de aumento de resistência com o tempo e, também, na influência da adição da cal. Isso ocorre porque na caracterização das amostras encontramos fases como KCl, Ca(OH)_2 e CaCO_3 já citadas na literatura por Pietsch^[23] como compostos aplicados em outros processos de aglomeração e, portanto, interagem com os outros ligantes alterando os mecanismos de aglomeração entre amostras.

Efeito do teor de LCC na resistência a queda

O estudo do efeito do teor de LCC nas amostras foi realizado com a segunda amostra do pó de despoeiramento obtida. A figura 33 apresenta os dados de resistência a queda usando o ligante de referência e diversos teores de LCC, em amostras que foram submetidas a 28 dias de cura. A novidade aqui em relação aos dados discutidos na figura 31 é a presença da amostra com 8% de ligante, que apresentou um valor de resistência a queda significativamente maior que as demais amostras, reforçando a observação que o aumento do teor de ligante seria capaz de conferir maior resistência as amostras.

Figura 33: Gráfico salientando o efeito do percentual de LCC usado como ligante em sua resistência a queda.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Efeito da temperatura de pós-tratamento na resistência a queda

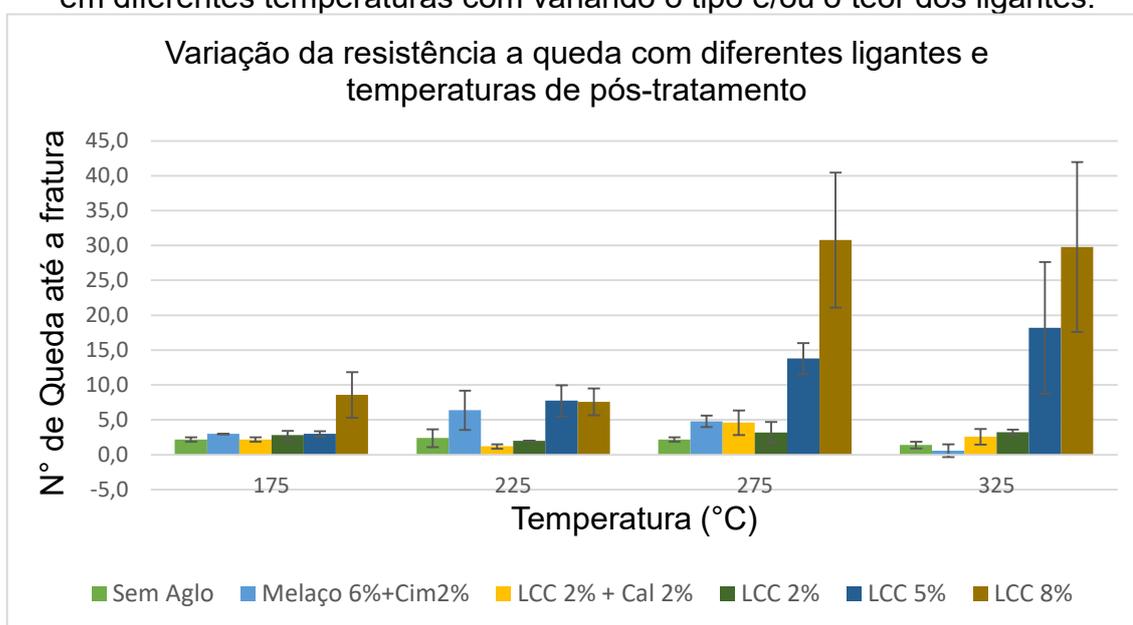
O tratamento térmico é citado na literatura como uma etapa importante no ganho de resistência dos briquetes^[69]. Nesse item avaliado o efeito de diferentes temperaturas de cura na resistência a queda em amostras com LCC, LCC e cal comparadas às amostras com o ligante de referência e sem ligante.

Nesses ensaios, as amostras são confeccionadas e encaminhadas para o tratamento térmico sem tempo de cura. O tratamento térmico consistiu em uma rampa inicial de aquecimento de 10°C/min até uma etapa de pre-secagem a 160°C, por duas horas, seguida de uma rampa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura final de tratamento, por onde a amostra permaneceu por 30 minutos. As temperaturas foram de 175, 225, 275 e 325°C, e suas escolhas foram baseadas em critérios estabelecidos no item 5.3.3 desse trabalho.

O gráfico da figura 34 então apresenta os dados de resistência a queda com diferentes temperaturas finais de tratamento térmico. Pode-se perceber pelo gráfico que existe um comportamento praticamente inerte das amostras sem aglomerante, enquanto a amostra com o aglomerante de referência apresenta uma oscilação na resistência a queda em diferentes temperaturas de tratamento. As

amostras aglomeradas com LCC apresentam também um comportamento oscilatório com a temperatura quando a quantidade de LCC usada é de 2%, tanto nas amostras sem cal como nas amostras com adição da cal. Um ligeiro ganho de resistência pode ser observado nessas condições em temperaturas de 275 e 325°C. As amostras com 5% e 8% de LCC como ligante apresentaram resistência a queda equivalente ou superior as demais amostras em todas as condições. Contudo, nessas amostras o mesmo ganho de resistência a queda observadas nas amostras com 2% foi observado de maneira muito mais proeminente.

Figura 34: Gráfico de resistência a queda após a realização de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas com variando o tipo e/ou o teor dos ligantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o comportamento da amostra de referência, percebe-se que o seu máximo que ocorreu na temperatura de 225°C também foi acompanhando de um aumento exagerado do desvio padrão. Logo, considerando as médias e desvios padrões das amostras com melaço e cimento tratadas a 175°C e 225°C, e realizamos o teste de hipóteses encontramos o valor de Z igual 0,85, o que indica que apesar do aumento da média ter sido bastante significativo, não se pode concluir com um grau de confiança superior a 95% que a amostra a 225°C aumentou sua resistência em relação a amostra a 175°C. Entretanto, considerando a amostra tratada a 275°C,

ainda que sua média tendo sido inferior as amostras tratadas a 225°C, pôde-se concluir estatisticamente que a resistência a queda dessas amostras foi superior as amostras tratadas com 175°C pois o Z relativo a esse teste de hipótese foi de 2,15, sendo superior a 1,66. Contudo, o resultado mais crítico veio das amostras tratadas a 325°C. Nessa faixa de temperatura observou-se uma quebra de duas amostras no próprio tratamento térmico, antes mesmo de serem retiradas do forno. A essas amostras atribuiu-se o valor de 0 quedas resistidas no ensaio de queda, uma vez que estavam fraturadas previamente a sua realização. As amostras que não fraturaram no forno resistiram somente a uma queda cada, mostrando que o processo térmico causou intensa fragilização nas amostras e levando a um resultado médio de resistência a queda de apenas 0,6 quedas.

Na temperatura de 175°C, a amostra com 8% apresentou comportamento mecânico superior as demais amostras. As amostras com 2% de cal e 2% de LCC apresentaram um comportamento inferior a todas as outras. As demais amostras apresentaram resultados semelhantes entre si, de modo que o teste de hipótese caso a caso não permite concluir que alguma apresentou maior resistência mecânica que outra. A tabela 14 mostra os valores de z para cada comparação realizada.

Tabela 14: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 175°C Com diferentes ligantes.

Tipo de Ligante	Melaço 6% + Cimento 2%	LCC 2%	LCC 2%+ Cal 2%	LCC 5%	LCC 8%
Melaço 6% +Cim2%	0,000	0,699	5,590	0,000	-3,818
LCC 2%	-0,699	0,000	1,875	-0,593	-3,881
LCC 2% + Cal 2%	-5,590	-1,875	0,000	-3,492	-4,342
LCC 5%	0,000	0,593	3,492	0,000	-3,790
LCC 8%	3,818	3,881	4,342	3,790	0,000

Quando a temperatura final foi 225°C, a amostra de referência apresentou seu valor máximo, 6,4 quedas resistidas antes de perda de 20% ou mais de amostra. A amostra de referência apresentou comportamento superior as amostras com 2% de LCC com e sem cal, que apresentaram uma pequena redução de resistência a queda quando comparadas com o tratamento a 225°C. As amostras com 5% de LCC apresentaram um aumento significativo de resistência a queda com relação a

temperatura anterior. Estatisticamente, considerando a média de resistência a queda das amostras de referência, e com 5 e 8% de LCC não se pôde descartar a hipótese H_0 , não se podendo afirmar que há superioridade de uma em relação as outras. A tabela 15 mostra apresenta os valores de Z para o patamar final de 225°C no tratamento térmico.

Tabela 15 Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 225°C Com diferentes ligantes.

Tipo de Ligante	Melaço 6% + Cimento 2%	LCC 2%	LCC 2%+ Cal 2%	LCC 5%	LCC 8%
Melaço 6% +Cim2%	0,000	2,475	2,916	-0,621	-0,608
LCC 2%	-2,475	0,000	5,590	-4,592	-6,522
LCC 2% + Cal 2%	-2,916	-5,590	0,000	-5,197	-7,352
LCC 5%	0,621	4,592	5,197	0,000	0,099
LCC 8%	0,608	6,522	7,352	-0,099	0,000

Todas as amostras tratadas com um patamar final de 275°C que utilizaram LCC como ligante apresentaram média de maior resistência a queda quando comparado com o tratamento no patamar de 225°C, validada estatisticamente por teste de hipótese. Os valores de Z das amostras com 2% de LCC, 2% de LCC e 2% de cal, 5% de LCC e 8% de LCC foram respectivamente de 1,765, 4,250, 3,773 e 5,257, todos maiores que 1,66 e, portanto, com confiança superior a 95%. Esse comportamento é um forte indício da ação positiva da temperatura de cura nos briquetes que usaram LCC como ligante.

A amostra de referência por sua vez apresentou uma média de resistência a queda menor com relação a temperatura de cura de 225°C. Não se pode afirmar que há diferença entre os valores encontrados pois o teste de hipótese foi inconclusivo ($Z=-0,881$).

Quando comparadas as amostras de diferentes ligantes tratadas no patamar de 275°C, a resistência a queda com o ligante de referência foi maior apenas a amostra 2% de LCC sem cal e equivalente a amostra de 2% de LCC com 2% de cal. As amostras com 5% e 8% de LCC foram superiores as demais, sendo que amostra

com 8% foi superior a amostra de 5%. A tabela 16 apresenta os valores de Z citados que justificam a análise.

Tabela 16: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 275°C Com diferentes ligantes.

Tipo de Ligante	Melaço 6% + Cimento 2%	LCC 2%	LCC 2%+ Cal 2%	LCC 5%	LCC 8%
Melaço 6%+Cim2%	0,000	2,060	0,229	-8,412	-5,983
LCC 2%	-2,060	0,000	-1,346	-8,756	-6,298
LCC 2% + Cal 2%	-0,229	1,346	0,000	-7,221	-5,955
LCC 5%	8,412	8,756	7,221	0,000	-3,826
LCC 8%	5,983	6,298	5,955	3,826	0,000

Ao aplicar a temperatura de 325°C como patamar final de tratamento observou-se uma degradação das amostras de referência. Essa degradação ocorreu na forma de quebra de algumas amostras durante o próprio tratamento. A essas amostras foram atribuídas resistência a zero quedas. As amostras que permaneceram integras quebraram ao sofrer a primeira queda no teste de quedas. Logo, o valor de resistência a quedas da amostra de referência foi de 0,6 quedas. Todas as amostras com LCC apresentaram desempenho estatisticamente superior as amostras de referência nessa condição. Nas demais amostras a resistência aumentou com o aumento do teor de ligante. A ordenação é validada pelo teste de hipótese apresentado na tabela 17.

Tabela 17: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 275°C Com diferentes ligantes.

Tipo de Ligante	Melaço 6% + Cimento 2%	LCC 2%	LCC 2%+ Cal 2%	LCC 5%	LCC 8%
Melaço 6%+Cim2%	0,000	-6,251	-2,438	-4,151	-5,355
LCC 2%	6,251	0,000	2,158	-3,527	-4,871
LCC 2% + Cal 2%	2,438	-2,158	0,000	-3,773	-5,061
LCC 5%	4,151	3,527	3,773	0,000	-1,685
LCC 8%	5,355	4,871	5,061	1,685	0,000

A amostra de referência e da amostra com 2% de LCC e 2% de cal apresentaram valores estatisticamente mais baixos quando comparadas com as mesmas amostras tratadas na temperatura de 275°C com relação a 325°C ($Z < -1,66$). Já as amostras com 2%, 5% e 8% de LCC sem cal na mesma comparação apresentaram valores de resistência a queda os quais não se pôde rejeitar H_0 , e, portanto, não se pode dizer que nessas amostras os resultados de resistência a queda diferem entre si. Os dados da comparação das resistências a queda nas duas temperaturas e resultados dos seus testes de hipótese estão na tabela 18.

Tabela 18: Valores de Z para comparação da resistência a queda de amostras tratadas a 275°C em relação a amostras tratadas a 325°C.

Tipo de Ligante	Resistência à queda (275°C)	Resistência à queda (325°C)	Z
Melaço 6%+Cim2%	0,6	4,8	7,674
LCC 2%	3,3	3,2	0,143
LCC 2% + Cal 2%	2,2	4,6	2,615
LCC 5%	18,2	13,8	1,014
LCC 8%	29,8	30,8	0,144

A conclusão dos dados acima expostos com relação a temperatura de cura é de que na temperatura de 275°C foi observado um aumento significativo de ganho de resistência a queda com relação a temperaturas inferiores de tratamento em amostras com a presença de LCC como ligante. Ao subir a temperatura de patamar final para 325°C a resistência a queda se manteve.

Considerações do teste de queda

Os testes de queda serviram como técnica exploratória das variáveis que afetam na aglomeração com o uso de LCC. Ficou evidenciado que as fases presentes no pó a ser aglomerado, tempo de cura, temperatura de cura, uso ou não de ligantes inorgânicos combinados com LCC e teor de LCC são variáveis que afetam a resistência a queda dos briquetes.

Como ficou evidente, a influência da composição química do pó e suas fases afeta fortemente a resistência a queda dos briquetes produzidos. Essa variável tem pouca flexibilidade de ajuste uma vez que o pó é um resíduo de um processo.

Logo, um bom ajuste começa com uma boa caracterização do resíduo e seleção das outras variáveis que podem ser ajustadas para melhorar as características mecânicas dos briquetes a serem produzidos.

Pensando em uma aplicação industrial, a escolha do método de cura depende não só do custo, mas da estrutura disponível. Por exemplo, no caso da cura por tempo é necessário um pátio que permita armazenar e manipular aproximadamente um mês de produção. Por outro lado, para realizar a cura por ciclo térmico é preciso ter fornos disponíveis, o que aumenta o custo de instalação e operação.

O teor de ligante é uma variável de ajuste que apesar de impactar significativamente no custo pode ser interessante em casos em que se deseje uma resistência elevada. Ficou evidente que é possível obter amostras mais resistentes que o ligante de referência com um teor significativamente menor. Porém, ressalta-se que o teor de ligante assim como a adição de fases inorgânicas, como cal, foi afetada pelas características físico-químicas da amostra. Isso implica que, em uma etapa de implementação industrial do ligante é aconselhável uma matriz de teste que inclua diferentes teores de LCC e de aditivos inorgânicos para validar as condições ótimas para cada caso.

5.3.2. Ensaios de compressão

Os ensaios de compressão visaram validar os estudos exploratórios iniciais realizados pelos testes de queda. Uma maior resistência a queda de uma amostra pode ou não ser acompanhada de uma maior resistência a compressão. Carvalho ressalta que, enquanto o ensaio de quedas ou medida de resistência ao impacto mensura o comportamento nas etapas de transporte, manuseio e alimentação nos processos futuros nos quais os briquetes estarão sujeitos, o ensaio de compressão avalia é um esforço comum a etapa de estocagem, principalmente, em que um briquetes que serão empilhados em grandes pilhas. Logo, um briquete de qualidade aceitável deve apresentar tanto boa resistência a queda como boa resistência a compressão.

Primeiramente, a escolha do tratamento de cura da amostra de referência foi realizado comparando duas metodologias de curas distintas. A compressão simples foi realizada na amostra de referência tratada por cura pelo tempo e por cura por ciclo térmico. A cura por tempo consistiu em realizar o ensaio mecânico após 28 dias das amostras serem produzidas e permanecerem armazenadas na temperatura ambiente. A cura térmica foi realizada por um ciclo que incluiu uma etapa de secagem à 160°C por 2 horas seguida de uma etapa de cura a 175°C por 30 minutos. Essa metodologia foi escolhida por representar metodologia semelhante ao que será adotado como ciclo térmico de aglomerados com LCC. Porém, ressalta-se que Blesa [36] adotou metodologia semelhante utilizando temperaturas entre 150°C e 200°C com tempos de cura variando entre 150°C e 200°C. O autor não relatou ensaios posteriores de compressão, mas encontrou resultados de resistência a queda semelhante nas diversas condições.

O resultado está na tabela 19. Pode-se observar, que a cura realizada por envelhecimento a temperatura ambiente apresentou valor superior a realizada por tratamento térmico. O teste de hipótese entre as duas amostras apresentou o valor de 5,263, validando a observação. Essa amostra então foi escolhida para a comparação com as demais amostras confeccionadas com a base de LCC a ser estudado.

Tabela 19: Comparação entre os resultados de compressão simples de diferentes métodos de cura na amostra de referência.

Tratamento	Tensão de Ruptura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
Cura por 28 dias	4,7	0,7
Cura térmica	2	1

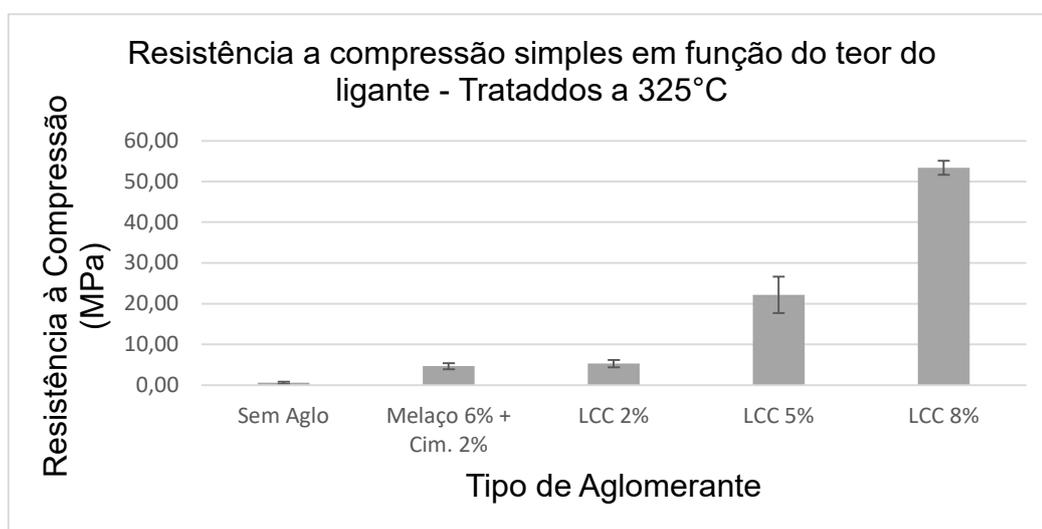
Efeito da variação do teor na compressão simples

Baseado nos testes prévios de queda, nos quais mostraram grande influência da temperatura final do ciclo térmico no ganho de resistência das amostras, foi adotado como padrão para análise do efeito do teor de ligante um ciclo térmico com temperatura do patamar final igual a 325°C. O ciclo consistiu em um aquecimento de 10°C/minuto até 160°C, permanência nessa temperatura por duas horas, aquecimento novamente por 10°C/min até 325°C e permanência nesse patamar por

30 minutos com resfriamento final no forno com porta entreaberta. Ressalta-se que, o efeito da temperatura final de patamar na resistência a compressão foi avaliado no próximo item.

O gráfico da figura 35 abaixo apresenta os valores de resistência a compressão das amostras com diferentes teores de LCC em comparação com a amostra de referência.

Figura 35: Resistência a compressão simples de ensaios com diferentes teores de LCC com os ensaios de referência e sem o uso de ligante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível perceber, a forte influência do teor de LCC nas amostras em sua resistência a compressão. A amostra de referência apresentou resultado similar a amostra com 2% de LCC. Os valores de Z dos testes de hipótese apresentado na tabela 20 evidenciam que apenas a diferença entre a amostra de referência e da amostra com 2% de LCC não podem ser descartadas por apresentar módulo de Z inferior a 1,66. Conclui-se que as amostras aglomeradas com 2% de LCC possuem resistência similar a amostra de referência, enquanto as amostras com 5% e 8% apresentaram comportamento bastante superior.

Tabela 20: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de resistência a compressão com amostras de diferentes teores de LCC.

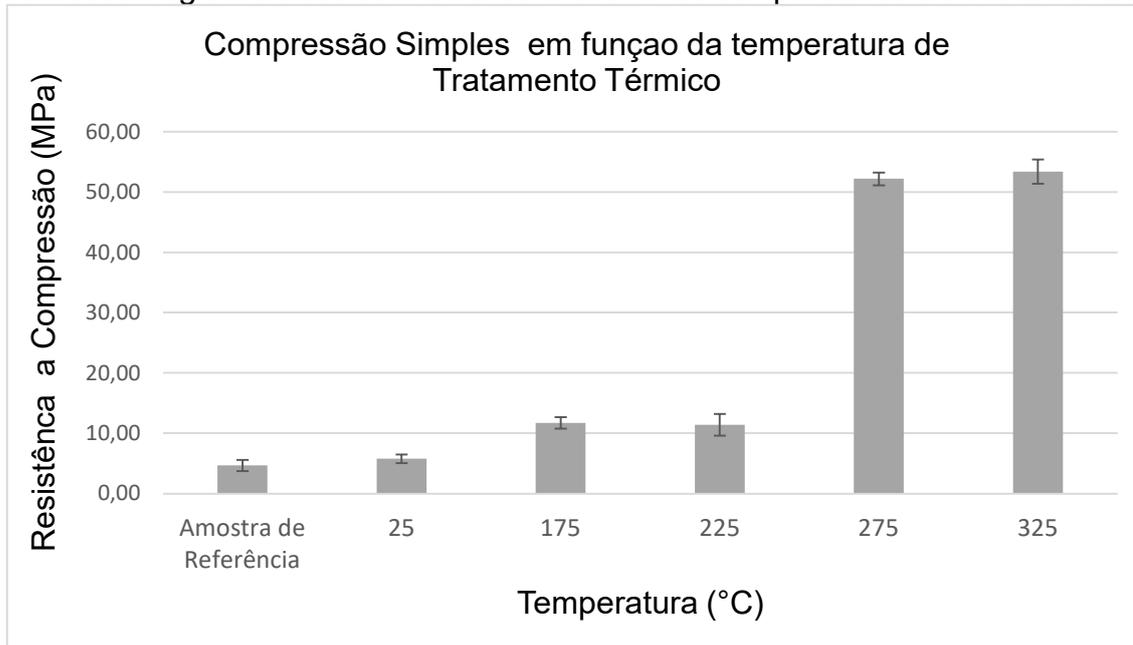
Tipo de ligante	Sem Aglo	Melaço 6% + Cim. 2%	LCC 2%	LCC 5%	LCC 8%
Sem Aglo	0,000	-12,024	-11,249	-10,754	-68,741
Melaço 6% + Cim. 2%	12,024	0,000	-1,218	-8,623	-59,186
LCC 2%	11,249	1,218	0,000	-8,256	-55,994
LCC 5%	10,754	8,623	8,256	0,000	-14,540
LCC 8%	68,741	59,186	55,994	14,540	0,000

Efeito da variação da temperatura de tratamento térmico na compressão simples

A temperatura de tratamento foi avaliada modificando a última temperatura de patamar do ciclo térmico anteriormente descrito. As temperaturas avaliadas foram definidas com base no comportamento térmico do ligante estudado no item 5.3.3, e foram as mesmas utilizadas na avaliação do efeito da temperatura na resistência a queda. A comparação dessas amostras foi realizada com a amostra de referência e uma amostra com 8% do ligante curada na temperatura ambiente por 28 dias. A escolha do teor máximo do ligante estudado foi feita com o intuito de perceber o efeito do ligante de forma mais acentuada o possível. Contudo, em um segundo momento o teor do ligante também foi objeto de estudo.

O gráfico da figura 36 apresenta a resistência mecânica a compressão de amostras produzidas com 8% de LCC como ligante, sem tratamento térmico e tratadas termicamente com diferentes temperaturas de tratamento, além da resistência a compressão da amostra de referência, que foi de $4,69 \pm 0,71$ MPa. Observa-se, primeiramente, que a amostra curada por 28 dias sem utilização de um ciclo térmico obteve valor de resistência a compressão de $5,78 \pm 0,95$ MPa. A tabela 21 apresentou o teste de hipótese para comparar as diversas amostras. A amostra de referência comparada com a amostra curada sem ciclo térmico apresentou o valor de Z é igual a 2,055, ou seja, a amostra curada sem ciclo térmico com 8% de ligante possui resistência a compressão superior a amostra de referência. Por outro lado, é fácil perceber somente com observação do gráfico que as amostras tratadas em todas as temperaturas obtiveram resistência a compressão superior a amostra simplesmente envelhecida na temperatura ambiente por 28 dias.

Figura 36: Comparação da compressão Simples entre uma amostra de referência e amostras aglomeradas com LCC com diferentes temperaturas de Tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 21: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de resistência a compressão com amostras tratadas em diferentes temperaturas com 8% de LCC e a amostra de referência.

Tipo de ligante / Temperatura de TT	Referência	25°C	175°C	225°C	275°C	325°C
Amostra de Referência	0,000	-2,055	-8,163	-11,854	-49,798	-59,186
8% LCC 25°C S/ TT	2,055	0,000	-6,551	-8,885	-46,646	-54,719
8% LCC 175°C	8,163	6,551	0,000	0,334	-33,614	-37,778
8% LCC 225°C	11,854	8,885	-0,334	0,000	-40,209	-47,060
8% LCC 275°C	49,798	46,646	33,614	40,209	0,000	-1,020
8% LCC 325°C	59,186	54,719	37,778	47,060	1,020	0,000

Na comparação com a amostra de referência com as amostras submetidas a ciclo térmico viu-se que nos patamares de 175°C e 225°C a resistência a compressão simples foi de 11,72 e 11,41 MPa, ou 2,9 e 2,4 vezes maior do que a resistência a compressão da amostra de referência, respectivamente. Estatisticamente não houve diferença nas amostras dos dois patamares. Quando a temperatura de patamar foi para 275°C e 325°C houve uma variação significativa em relação aos patamares anteriores, atingindo os valores de 52,18 e 53,38 MPa,

respectivamente, o que significa valores de 11 e 11,4 vezes as resistências a compressão da amostra de referência. Novamente, comparando os patamares de 275°C e 325°C as amostras possuem estatisticamente valor semelhante. É possível observar um comportamento similar ao apresentado pelas amostras avaliadas quanto a resistência a queda, no qual os patamares de 175°C e 225°C apresentaram valores próximos entre si, enquanto nos patamares de 275°C e 325°C também havia proximidade dos valores, porém havendo um aumento considerável com relação as temperaturas inferiores. Esse comportamento é um indicativo que há um mecanismo de aglomeração ativado termicamente a partir de 275°C.

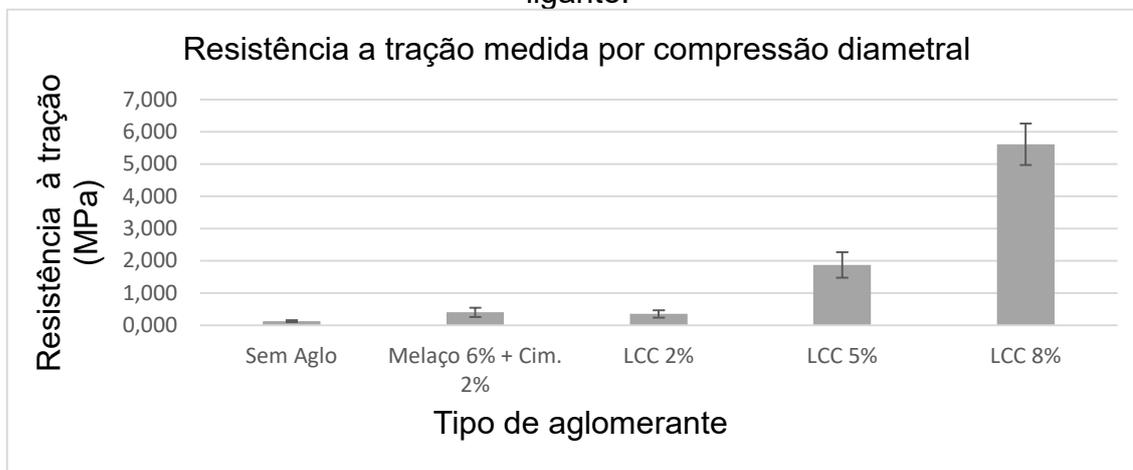
O conjunto de fenômenos observados acima podem ser explicado de acordo com a descrição dos mecanismos de aglomeração já mencionados e feitos por Pietsch^[23]. Aglomerados com adição de ligantes a baixa média pressão de compactação apresentam como mecanismos iniciais de coesão forças viscosas e forças capilares ligadas a tensão superficial da fase líquida, ou seja, do aglomerante. Um segundo estágio de aglomeração só é atingido após uma etapa de cura que proporciona ligações sólidas por recristalização de fases dissolvidas, reações químicas, endurecimento ou sinterização. Como pode-se perceber nos ensaios de resistência a queda algum mecanismo de segundo estágio aumentou a resistência tanto das amostras tratadas termicamente como curadas por tempo em temperatura ambiente. Nesses ensaios, já havia aparecido uma diferença significativa entre a faixa de temperatura de 175°C à 225°C e a faixa entre 275°C e 325°C. Isso é um indício que nessa segunda faixa de temperatura há uma maior ativação de mecanismos de aglomeração, ou porque a temperatura possibilita que um desses mecanismos atue mais efetivamente, ou porque nessa segunda faixa de temperatura novos mecanismos são ativados. Os ensaios de resistência a compressão confirmaram esse comportamento com relação a temperatura. Por outro lado, a resistência a compressão das amostras tratadas entre 275 e 325°C foi cerca de 9 vezes maior que a resistência a compressão que amostras curadas a temperatura ambiente. Mesmo as amostras tratadas em temperaturas menores, entre 175°C e 225°C, apresentaram resistência duas vezes maior que as curadas a temperatura ambiente. Isso é um indício forte que há mecanismos de aglomeração que são ativados somente por tratamento térmico, sendo parcialmente ativados numa primeira faixa de temperatura e plenamente ativados em uma faixa de temperatura secundária.

É importante salientar, que pode haver temperatura intermediária entre 225°C e 275°C na qual o fenômeno descrito possa ser observado antes que se atinja 275°C. Porém, para determinação dessa temperatura mais testes seriam necessários.

Efeito do teor na compressão diametral

Além da compressão simples, o ensaio de compressão diametral também foi realizado com o intuito de avaliar a resistência a tração das amostras de modo indireto. O ensaio de compressão diametral consiste em aplicar a força de compressão radialmente contra a amostra que está numa posição transversal em relação ao eixo do equipamento de compressão. De acordo com a equação 1, considerando a força máxima aplicada para ruptura, o diâmetro e comprimento da amostra, a resistência a tração é calculada. A figura 37 apresenta os resultados obtidos de resistência a tração por ensaio de compressão diametral de amostras com vários teores tratados a 325°C, assim como da amostra de referência curada a frio por 28 dias.

Figura 37: Resistência a tração medida indiretamente por compressão diametral de ensaios com diferentes teores de LCC com os ensaios de referência e sem o uso de ligante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado apresenta um caráter similar ao encontrado na resistência a compressão simples, porém em escala diferente uma vez que as resistências a tração das amostras são consideravelmente menores que suas resistências a compressão. Tal fato é esperado de um material que se comporta como um material cerâmico. A

tabela 22 apresenta os valores de Z dos testes de hipótese realizados baseado nas tensões de tração obtidas por ensaio de compressão diametral das diversas amostras. É possível ver que as amostras de referência e com 2% de LCC como ligante tem valores que não se rejeita H_0 , por isso são semelhantes. As demais comparações apontam para diferença entre as amostras e fica evidente que a propriedade cresce com o aumento de teor de aglomerante.

Análise ensaios de compressão

Os ensaios de compressão evidenciaram que o ganho de resistência das amostras fabricadas com o ligante estudado tem potencial para melhorar o desempenho das amostras dependendo de dois fatores: teor de ligante e temperatura de tratamento.

Tabela 22: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de resistência a tração medida por compressão diametral com amostras de diferentes teores de LCC e a amostra de referência.

Tipo de ligante	Sem Aglo	Melaço 6% + Cim. 2%	LCC 2%	LCC 5%	LCC 8%
Sem Aglo	0,000	-12,024	-11,249	-10,754	-68,741
Melaço 6% + Cim. 2%	4,187	0,000	0,639	-7,780	-17,627
LCC 2%	4,258	-0,639	0,000	-8,252	-17,975
LCC 5%	9,843	7,780	8,252	0,000	-11,066
LCC 8%	19,022	17,627	17,975	11,066	0,000

Com relação ao teor de ligantes, viu-se que uma amostra com 2% de LCC, tratada a 325°C, apresenta uma resistência a compressão equivalente a amostra de referência com 6% de melaço e 2% de cimento. Existe algumas vantagens qualitativas que apontam para a escolha da primeira amostra em detrimento da segunda nessas condições. A primeira é ausência de cinzas ou elementos ricos em SiO_2 e Al_2O_3 . A segunda é a maior estabilidade térmica da amostra em temperatura acima de 300°C. A terceira seria uma relação de custos de fabricação próxima do ponto de equivalência entre as amostras, ou seja, poderia se ter uma amostra de maior qualidade com o mesmo custo. À medida que se aumenta o teor de ligante aumentou a resistência a compressão das amostras. Nesse ponto, além das vantagens já citadas com relação

a amostra de referência obtém-se amostras com um desempenho mecânico superior, o que é extremamente desejável em algumas aplicações, contudo a relação de custo é alterada, deixando as amostras a base de LCC com 5% e 8% de ligante mais onerosas que as amostras de referência.

A respeito do efeito da variação do teor de LCC nas amostras na resistência à tração medida pela compressão diametral o resultado foi semelhante com relação apresentada pela compressão simples.

Quanto a influência do tratamento térmico, verificou-se uma diferença significativa entre as amostras não tratadas e as amostras tratadas termicamente no ensaio de compressão. O comportamento foi adverso ao observado nos testes de queda, em que as amostras que foram curadas por 28 dias, sem tratamento térmico, apresentaram resistência a queda tão elevada quanto as amostras tratadas termicamente à 275°C e 325°C. No caso do ensaio a compressão, amostras tratadas termicamente entre 175°C e 225°C apresentaram resistência duas vezes maior que as tratadas a temperatura ambiente, e amostras tratadas entre 275°C e 325°C apresentaram resistência de cerca de 9 vezes maior que as amostras tratadas a temperatura ambiente. Portanto, somente a aplicação do tratamento térmico possibilita melhora tanto na resistência à queda quanto resistência a compressão.

Nas amostras tratadas termicamente com relação a amostra de referência, pôde-se observar dois patamares com comportamento mecânico distinto. As amostras com 8% de ligante submetidas a temperatura de tratamento de 175°C e 225°C apresentaram valores aproximados entre si, sendo que as resistências a compressão dessas amostras foram de 2,9 e 2,4 vezes a amostra de referência. Nos patamares de 275°C e 325°C a resistência a compressão apresentaram entre si, novamente, valores similares, contudo significativamente maior que as amostras dos patamares anteriores, apresentando resultados 11 e 11,4 vezes superiores a amostra de referência, respectivamente. Esse comportamento indica que há a partir de uma temperatura de tratamento térmico a qual o comportamento mecânico das amostras é alavancado por um mecanismo de aglomeração que aparece parcialmente numa faixa intermediária de temperatura e é mais efetivo em uma faixa superior de tratamento.

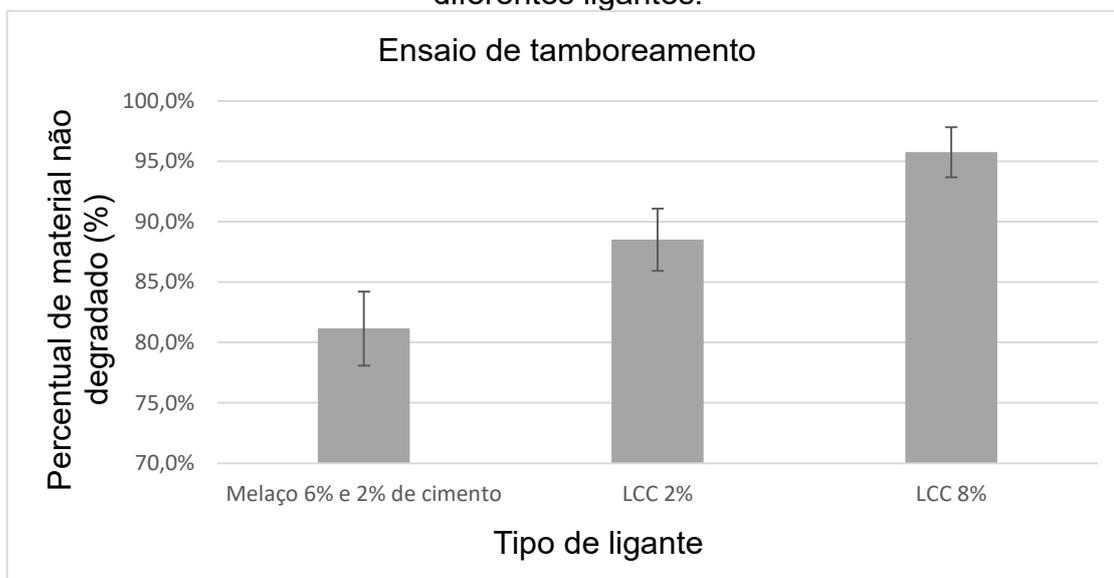
Relacionando esse comportamento nos ensaios de compressão com o comportamento térmico do ligante estudado, percebe-se que nessa faixa de temperatura (275°C-325°C) ocorre um possível fenômeno de polimerização do ligante. Essa transformação pode modificar não só a estrutura interna do ligante como as forças de adesão entre o ligante e as partículas do pó aglomerado. Essa informação é especialmente importante pensando nos possíveis modelos de mecanismos de aglomeração propostos por Pietsch^[23]. Tanto a resistência interna do ligante, quanto a força de coesão entre o ligante e as partículas do pó, uma vez que ocorra polimerização, podem aumentar a resistência mecânica do aglomerado.

5.3.3. Ensaios de Tamboreamento

Os ensaios de tamboreamento foram realizados com amostras confeccionadas a partir do 3º lote recebido descrito na caracterização das matérias-primas. O ensaio consistiu em submeter 30 amostras de 6 gramas com geometria similares as utilizadas nos ensaios de resistência a queda em um tambor com 45cm de diâmetro que revolucionou por 10 minutos a uma velocidade de 20,5 revoluções por minuto. As amostras foram previamente pesadas, ensaiadas, peneiradas em uma peneira de 4,75mm e tiveram sua massa retida na peneira pesada. O valor do percentual da massa antes e após do ensaio serviram de base para cálculo do percentual não degradado de cada condição ensaiada.

O gráfico da figura 38 mostra a média dos resultados obtidos de percentual não degradado no tamboreamento. Foram ensaiadas três lotes de cada condição: amostras de referência, amostras com 2% de LCC e amostras com 8% de ligante. Os resultados foram, respectivamente, 81,2%, 88,5% e 95,8%.

Figura 38: Resultado do ensaio de tamboreamento de amostras aglomeradas com diferentes ligantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise estatística mostrou que as amostras apresentaram resistência a degradação distintas entre si, o que pode ser visto na tabela 23. Na comparação da amostra de referência com as amostras com 2% e 8% o valor de Z foi de 3,435 e 6,304 o garante em nível de confiança acima de 95% que as médias com LCC como ligante foram superiores. Na comparação entre os teores o valor de Z de 3,795 demonstra com a mesma confiança o melhor desempenho da amostra de maior teor de ligante.

Tabela 23: : Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de percentual não degradado no ensaio de tamboreamento.

Ligante	Melaço 6% e Cimento 2%	LCC 2%	LCC 8%
Melaço 6% e 2% de cimento	0,000	-3,435	-6,304
LCC 2%	3,435	0,000	-3,795
LCC 8%	6,304	3,795	0,000

5.3.4. Ensaio de resistência à água

O ensaio de resistência a umidade foi realizado com a amostra 3 do pó de despoejamento e com três condições testadas: com aglomerante de referência, com

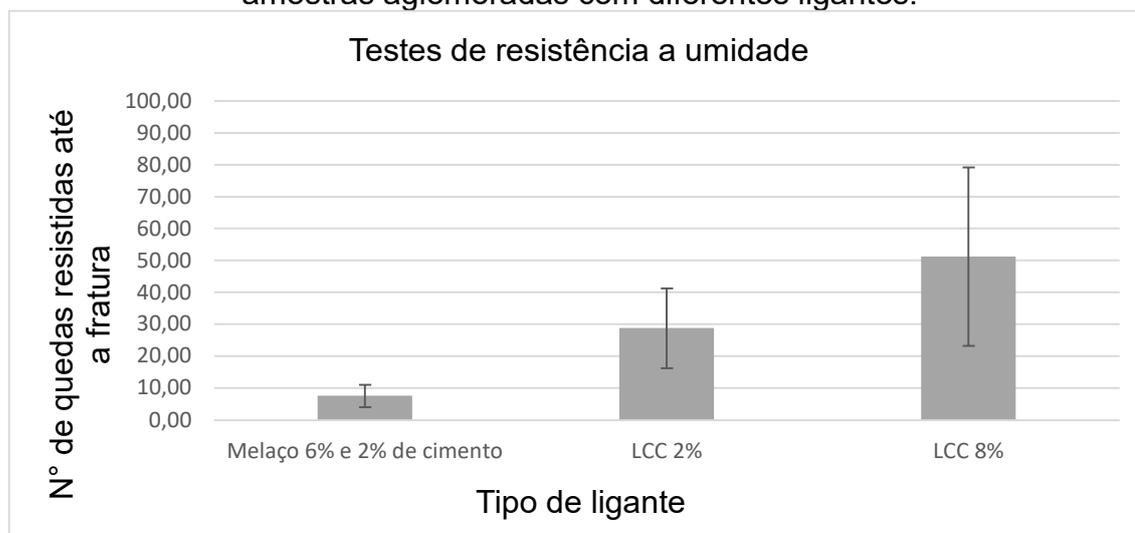
2% de LCC e 8% de LCC, assim como o ensaio de tamboreamento. A importância de avaliar a influência na exposição a umidade é citada por diversos autores^[33;36;41;56] como forma de avaliar como a exposição a intemperes pode impactar na qualidade dos briquetes.

O ensaio consistiu em deixar amostras imersas por 10 minutos em água, seguidas de 3 horas de secagem e posterior teste de queda. O gráfico da figura 39 mostra o resultado do teste de queda nas amostras no qual é possível ver que as amostras aglomeradas com LCC apresentaram resistência a queda consideravelmente maior.

Ao realizar os testes de hipótese nas condições testadas verificou-se que as amostras com LCC como ligante realmente apresentaram comportamento melhor que a amostra de referência. Quando comparadas a amostra com 2% e 8% de LCC não se pode rejeitar H_0 , ou seja, não se pode afirmar com 95% de confiança que a amostra com 8% de ligante foi superior a amostra com 2%. A tabela 24 apresenta os valores de Z para essa condição:

Quando comparados com as amostras secas, todas as amostras submetidas ao teste de umidade apresentaram resistência a queda maior que as amostras secas. Esse fenômeno não era esperado, à medida que uma diluição parcial das amostras em meio aquoso deveria causar um enfraquecimento dos briquetes. Por outro lado, como se trata de amostras porosas é possível imaginar que a água preencheu parcialmente a porosidade de modo que o mecanismo de coesão por pressão capilar negativa pode ter favorecido a resistência das amostras.

Figura 39: Resultado dos ensaios de teste de resistência a exposição à umidade de amostras aglomeradas com diferentes ligantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

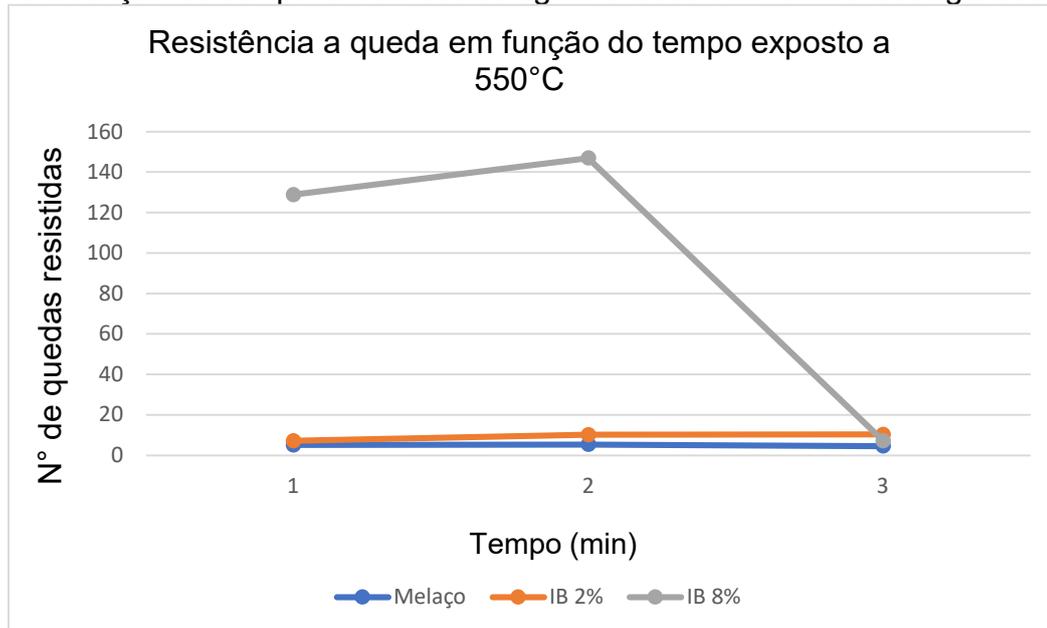
Tabela 24: Valores de Z para os testes de hipótese da comparação de número de quedas resistidas após exposição a umidade.

Ligante	Melaço 6% e 2% de cimento	LCC 2%	LCC 8%
Melaço 6% e 2% de cimento	0,000	-3,657	-3,459
LCC 2%	3,657	0,000	-1,636
LCC 8%	3,459	1,636	0,000

5.3.5. Ensaios de choque térmico

Os ensaios de choque térmico visaram avaliar o comportamento de três amostras distintas ao serem expostas a diferentes temperaturas. A primeira parte do teste consistiu em avaliar o tempo de exposição a 550°C das amostras com ligante de referência e com 2% e 8% de LCC como ligante. O gráfico da figura 40 mostra a variação da resistência a queda com o tempo de exposição a 550°C:

Figura 40: Resultado dos ensaios de teste de resistência ao choque térmico a 550°C em função do tempo em amostras aglomeradas com diferentes ligantes.

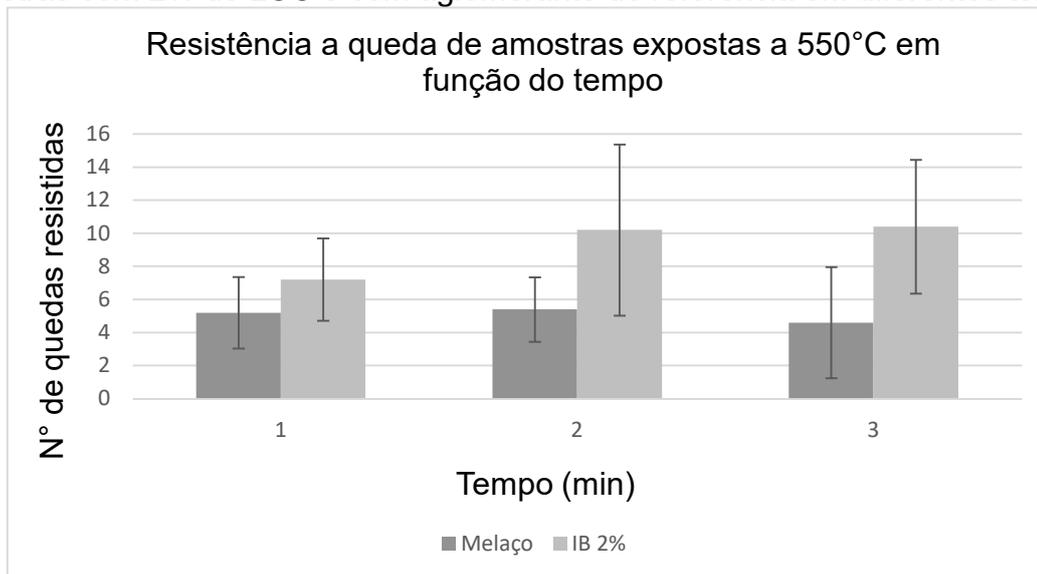


Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma característica do ensaio foi a disparidade de resistência a queda entre as amostras com 8% de LCC de ligante com relação as demais nos tempos de 1 e 2 minutos. No entanto, com três minutos houve uma queda acentuada de resistência dessa amostra, apresentando resistência inferior a com 2% de LCC, porém ainda superior a amostra de referência. Nessa condição, a amostra entrou em ignição ao ser aberto o forno para sua retirada, o que não havia ocorrido com tempos menores de exposição, nem com outras amostras nessa faixa de temperatura.

Por outro lado, a comparação entre a amostra com 2% de LCC e amostra de referência mostrou a superioridade da amostra com LCC em todos os tempos de exposição. A figura 41 realça a comparação entre as duas amostras:

Figura 41: Comparação da resistência a queda após exposição a 550°C entre as amostras com 2% de LCC e com aglomerante de referência em diferentes tempos.

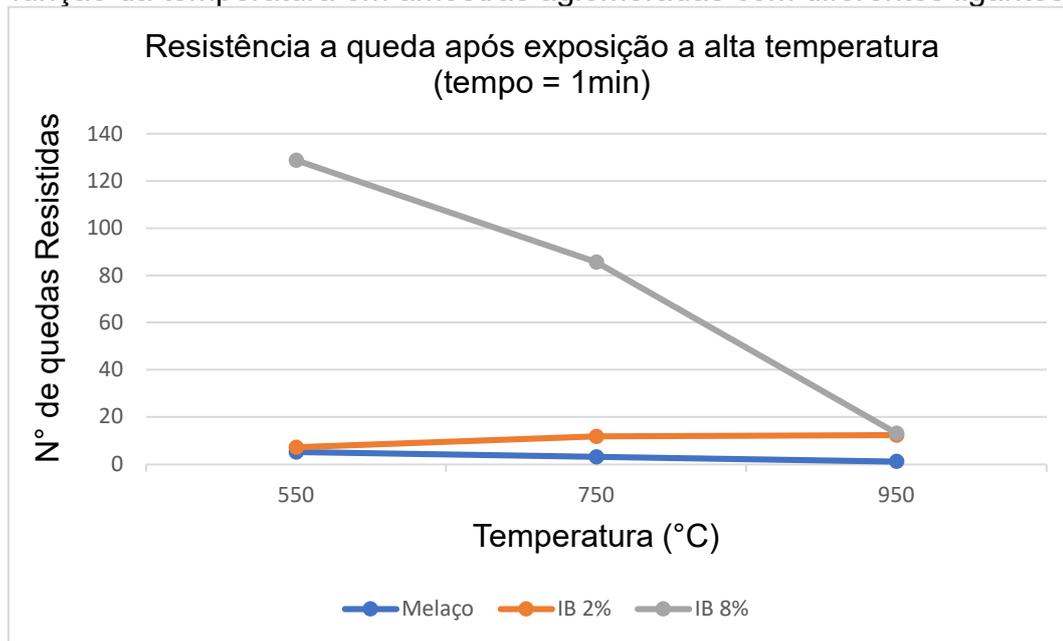


Fonte: Elaborado pelo autor.

Estatisticamente a igualdade entre a amostra de referência e a com 2% de LCC não pode ser descartada com 1 minuto de exposição a 550°C, porém, em tempos superiores, pode-se afirmar com 95% de confiança que as amostras com 2% de LCC apresentaram maior resistência a queda que as amostras de referência.

O comportamento ao aumentar a temperatura de tratamento térmico, mantendo o tempo de 1 minuto de exposição das amostras, pode ser visto no gráfico da figura 42. Nele, pode-se perceber que à medida que a temperatura de exposição aumenta, a resistência a queda das amostras com 8% de LCC como ligante diminui, o mesmo comportamento é observado na amostra de referência. Contudo, o comportamento contrário é visto na amostra com 2% de LCC. À medida que a temperatura de exposição aumentou a resistência a queda apresentou uma oscilação positiva. Na temperatura de 900°C as amostras com 8% e 2% apresentaram resistência a queda semelhante, com valores de 13,4 e 12,2, respectivamente:

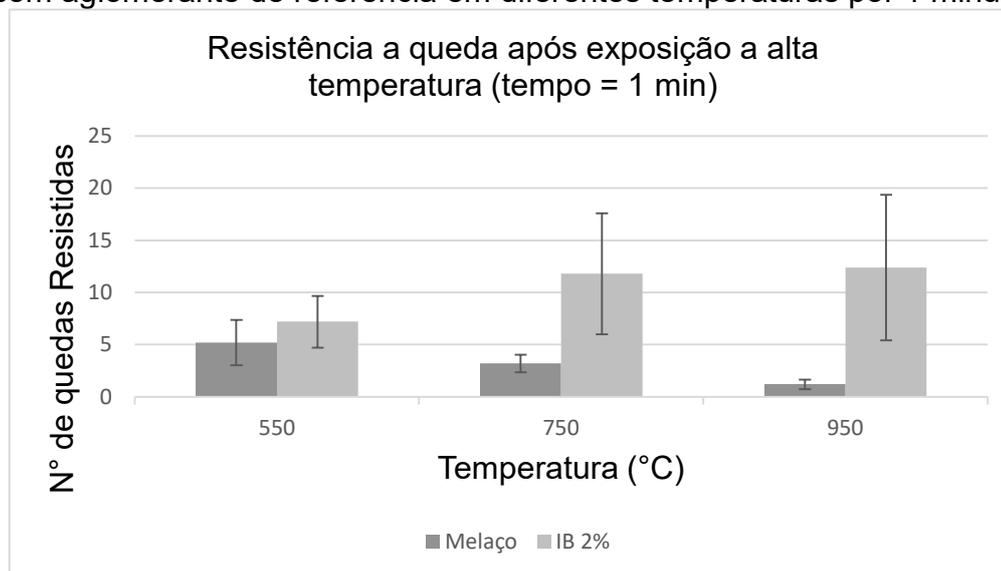
Figura 42: Resultado dos ensaios de teste de resistência ao choque térmico em função da temperatura em amostras aglomeradas com diferentes ligantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A comparação entre a amostra de referência e amostra com 2% de LCC pode ser mais bem observada na figura 43. É possível ver que a amostra referência apresenta menor resistência a queda quando a temperatura aumenta. Ressalta-se que, essas amostras apresentaram degradações observáveis ao olho nu ao serem retiradas do forno, como irregularidades, lascamento e trincas. O mesmo não ocorreu nas amostras aglomeradas com LCC. Somente uma amostra de referência exposta a 900°C resistiu a mais de uma que antes da fratura. Em contrapartida, a amostra com 2% de LCC apresentou um ligeiro aumento em sua resistência a queda conforme a temperatura aumentou. Isso fez com que a resistência das amostras, que estatisticamente apresentaram valores semelhantes na temperatura de 500°C, apresentassem valores bastante distintos nas temperaturas de 700°C e 900°C.

Figura 43: Comparação da resistência a queda entre as amostras com 2% de LCC e com aglomerante de referência em diferentes temperaturas por 1 minuto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral, percebeu-se no ensaio de choque térmico o comportamento superior das amostras com 2% de LCC como ligante em relação a amostra de referência. Em compensação, amostras com 8% de LCC como ligante apresentaram um desempenho insatisfatório ao passo que o tempo ou temperatura aumentaram. Esse fenômeno se justifica uma vez que essas amostras apresentam maior teor de material com potencial para decompor e gerar gases. Em temperaturas muito elevadas essas transformações ocorrem bruscamente fragilizando as amostras internamente.

5.3.6. Considerações Finais da Caracterização Mecânica

Diversos ensaios de avaliação mecânica das amostras foram realizados modificando diferentes variáveis. Primeiramente, realizou-se o ensaio de queda como técnica exploratória para uma avaliação inicial dessas variáveis. A partir das observações realizadas no ensaio de queda foram definidas as amostras a serem submetidas aos ensaios de compressão.

O teste de queda foi o principal ensaio realizado e nele se pode avaliar o efeito da modificação das amostras, do teor de LCC como ligante, da adição ou não

de cal, do tempo de cura e o efeito do ciclo térmico de pós-tratamento com diferentes temperaturas. A tabela 25 apresenta uma síntese das conclusões dos resultados encontradas em relação a resistência a queda nas diversas condições ensaiadas

Tabela 25: Resumo qualitativo dos resultados do ensaio de resistência a queda

Variável avaliada	Observações
Lote de amostra	Alta variabilidade em relação a diferentes amostras. As amostras do primeiro lote apresentaram um desempenho muito superior as demais.
Adição de fases inorgânicas no LCC	Observou-se que adição de fases inorgânicas acelera a aglomeração quando a cura é realizada a frio, mas não aumentou a resistência final das amostras.
Efeito do teor do ligante	Houve aumento de resistência a queda quando o teor de ligante aumentou.
Tempo de cura	As amostras de LCC apresentaram um aumento da resistência com o tempo de cura estudado.
Temperatura de pós-tratamento	Temperaturas de 175°C e 225°C apresentaram uma melhora moderada na resistência a queda das amostras, ao passo que temperaturas de 275°C e 325°C apresentaram valores elevados de resistência a queda

As amostras com 2% de ligante apresentaram resistência abaixo ou similar ao ligante de referência nos testes de queda na maior parte das condições analisadas. Quando o teor de LCC foi elevado a resistência a queda superou a amostra de referência na maior parte das condições analisadas. Condições que envolveram o pós-tratamento em temperaturas de 275°C e 325°C foram as que geraram maior resistência a queda nas amostras de LCC. Logo, as amostras com maior teor de ligante e/ou tratadas a 325°C foram escolhidas para realizar o ensaio de compressão.

O ensaio de compressão, por sua vez, avaliou a influência do teor de ligante e das diferentes temperaturas de tratamento comparado as amostras curadas sem tratamento térmico por 28 dias. O ensaio de compressão diametral avaliou a influência

do teor do ligante. A tabela 26 mostra o resultado dos diferentes ensaios de compressão simples nas amostras analisadas quando as amostras de LCC foram tratadas a 325°C. Os resultados dos ensaios de compressão diametral seguiram uma lógica similar.

Tabela 26: Resultados dos ensaios de resistência a compressão simples (MPa).

Amostra	Temperatura de tratamento (°C)				
	25	175	225	275	325
Amostra de referência	4,69	–	–	–	–
2% de LCC	–	–	–	–	5,31
5% de LCC	–	–	–	–	22,20
8% de LCC	5,78	11,72	11,41	52,18	53,28

Os resultados mostram uma equivalência entre a amostra de referência e amostra com 2% de LCC como ligante tratada a 325°C. À medida que o teor de ligante e temperatura aumentaram ficou evidenciado um aumento da resistência a compressão.

Portanto, as amostras com 2% e 8% de LCC foram escolhidas, junto com a amostra de referência, para os demais ensaios. A primeira por mostrar comportamento semelhante a amostra de referência e a segunda por permitir uma maximização dos efeitos do ligante na resistência a compressão e a queda a frio. Foram então realizados os ensaios de tamboreamento, umidade e de choque térmico com esses grupos de amostras.

O ensaio de tamboreamento mostrou um desempenho superior da amostra com 8% de LCC, como esperado. Contudo, a amostra com 2% de LCC superou a amostra com o ligante de referência. O percentual de material que permaneceu íntegro no ensaio das amostras de referência, 2% de LCC e 8% de LCC foram de 81,2%, 88,5% e 95,8%.

Os testes de resistência a umidade apresentaram um efeito inesperado de aumento da resistência das amostras com relação as respectivas amostras secas. É possível que, ao preencher os poros das amostras, um efeito da força capilar da água

tenha atuado no sentido de fortalecer as amostras. A resistência da amostra de referência foi de 7,60 quedas, ao passo que a amostra com 2% e 8% resistiram 28,8 e 51,2 quedas, respectivamente. Novamente observando um desempenho superior da amostra com 2% de LCC em relação a amostra de referência.

O ensaio de resistência ao choque térmico avaliou o efeito do tempo de exposição e da temperatura de exposição das amostras. A avaliação do efeito do tempo foi realizada a 550°C com os tempos de 1, 2 e 3 minutos. Observou-se que a amostra com 2% de LCC apresentou um ligeiro ganho de resistência a queda com o aumento do tempo, sendo sempre superior a amostra de referência. A amostra de referência apresentou uma estabilidade na resistência a queda à medida que o tempo aumentou. Por outro lado, a amostra com 8% de LCC apresentou um comportamento distinto, sendo mais de 10 vezes mais resistente que as demais amostras com tempos de exposição de 1 e 2 minutos, porém perdendo consideravelmente sua resistência com tempo superior a 3 minutos. Quando se avaliou a influência da temperatura verificou-se comportamento similar. A amostra com 2% de LCC apresentou uma maior resistência à medida que a temperatura aumentou, apresentando resistência de 12,4 quedas antes da fratura a 900°C. A amostra de referência apresentou forte degradação resistindo a somente 1,2 quedas a 900°C. A amostra com 8% de LCC também perdeu resistência conforme a temperatura foi aumentando, apresentando uma resistência de 13,2, similar a amostra com 2% de LCC a 900°C.

Logo, a amostra com 2% apresentou melhor resistência a abrasão, resistência a umidade e, principalmente, resistência ao choque térmico com relação à amostra de referência. Esse último fator é de especial importância para aplicação dos briquetes em convertedores BOF.

6. CONCLUSÃO

A viabilidade da aplicação de briquetes do pó de convertedor BOF no próprio convertedor foi analisada do ponto de vista econômico. Nessa análise evidenciou-se que, pela alteração do balanço global de massa da usina que passará a consumir mais minério e menos sucata, há um impacto no custo do processo caso essa rota seja utilizada ao invés da rota de reaproveitamento via sinterização. As variáveis que afetam a análise são o preço do minério, a quantidade de minério demanda para suprir o pó na sinterização, o custo da briquetagem, o preço da sucata e razão mássica de substituição entre sucata e minério. As três primeiras variáveis quanto maior tornam a aplicação do resíduo via sinterização mais vantajoso ao passo que as duas últimas variáveis tem seu aumento associada a redução de custo de operação caso a briquetagem via BOF seja a rota escolhida para reaproveitamento dos resíduos.

Qualitativamente a importância da resistência mecânica dos briquetes se mostrou fundamental para a troca da rota de reaproveitamento por impactar diretamente no rendimento da técnica, e por tanto na relação de substituição entre sucata e minério. A presença de elementos formadores de álcalis e zinco foi outro aspecto favorável a não aplicação desses resíduos via sinterização uma vez que seus compostos provocam desgastes indesejados na etapa posterior a sinterização, o alto-forno. Outro aspecto de preocupação da aplicação dos pós via sinterização é a granulometria deles, que impacta negativamente na produtividade da sinterização e alto-forno.

Na caracterização dos pós, as hipóteses levantadas na análise qualitativa foram confirmadas, evidenciando primeiramente que o pó captado no precipitador eletrostático, também conhecido como pó secundário ou ESP, é potencialmente mais danoso ao processo por apresentar menor granulometria e maior presença de compostos químicos indesejados. Esse critério foi utilizado como escolha da carga metálica para fabricação dos briquetes no decorrer do trabalho. Contudo, verificou-se também a alta variabilidade desse resíduo que sofreu significativa alteração no decorrer das amostras coletadas para realização desse estudo. Três amostras com diferentes caracterizações físico-químicas foram utilizadas, produzindo briquetes com

diferentes comportamentos mecânicos ao longo do processo, o que evidenciou a influência da composição química dos pós nos briquetes como sendo uma das variáveis que mais afetam seu comportamento mecânico.

As análises termogravimétrica e das propriedades térmicas conhecidas do líquido da casca da castanha de caju foram utilizadas como base para a definição das temperaturas de cura. O gráfico da análise DSC do LCC possibilita analisar três faixas de temperatura nas quais o comportamento do material difere umas das outras: abaixo de 180°C, entre 180°C e 315°C e acima de 315°C. As curvas TG e DTG mostraram que o material é estável até a temperatura de 230°C, que é seu ponto de fulgor. A partir dessa temperatura inicia-se a sua degradação que tem seu auge na temperatura de 315°C. Logo, foi estabelecido temperaturas para ensaios que fossem representativas desses diferentes comportamentos da substância: 175°C, 225°C, 275°C e 325°C.

A fase inicial da caracterização do comportamento mecânico dos briquetes produzidos foi realizada por meio de teste queda em que os briquetes produzidos com LCC como ligante em diferentes condições eram comparados a briquetes produzidos com 6% de melão e 2% de cimento que foi o ligante de referência adotado e briquetes sem a presença de ligantes.

A primeira condição analisada foi o método de mistura manual comparado a um método de mistura por diluição do ligante em acetado, que garante uma total homogeneidade a mistura. O resultado mostrou que tanto a mistura produzida manualmente como a mistura produzida por aceta conferiram a mesma resistência a queda, validando o método de mistura manual.

Diversas variáveis que impactam o comportamento mecânico dos briquetes foram estudadas tais como o tipo de pó, tempo de cura, teor de ligante, temperatura de pós-tratamento térmico e presença de ligantes inorgânicos combinados aos ligantes orgânicos.

O efeito da composição do pó de despoeiramento utilizado se mostrou bastante significativo, apesar de não ser uma variável de controle. Briquetes produzidos com o pó de ESP do primeiro lote apresentaram resistência a queda superior a 100 quedas até a perda de massa superior a 20%, enquanto briquetes produzidos com o segundo lote apresentaram resistência de menos de 10 quedas

mantidas as outras condições de ensaio constantes. Comparativamente entre os tipos de ligantes percebeu-se que as amostras de referência atingem o valor de resistência a queda com pouco tempo de cura, ao passo que amostras com LCC precisaram de 28 dias ou mais para atingir resistência a queda máxima. Amostras com LCC e fases inorgânicas apresentaram resistência a queda satisfatória com menor tempo de cura, o que sugere que adição de cal, por exemplo, poderia acelerar o processo de cura. Em um tempo suficientemente longo, as amostras de referência e amostras com 2% de LCC, sem e com adições inorgânicas, apresentaram resistência a queda similar entre si.

O efeito do teor do ligante é outra variável de forte impacto na resistência mecânica dos briquetes. Ao longo do trabalho foram testadas formulações com 2%, 5% e 8% de LCC, evidenciando sempre que nessa faixa de temperatura à medida que se aumenta o teor de ligante os briquetes se tornaram mais resistentes a queda, a compressão, ao tamboreamento e a umidade, além de ficar caracterizado que o aumento do teor de ligante leva a produção de briquetes de maiores densidades aparente e menores porosidades.

A temperatura do ciclo térmico foi outra variável de grande impacto. Foi observado duas faixas de influência da temperatura sobre a resistência dos briquetes. Nas temperaturas de 175°C e 225°C houve um ganho reduzido de resistência a queda, sendo que à medida que os briquetes foram tratados nas temperaturas de 275°C e 325°C esse ganho foi bem mais significativo, dando indícios que nessa temperatura o fenômeno de polimerização do ligante pode contribuir com o aumento de resistência. Esse comportamento ficou evidenciado com relação a resistência a queda e resistência a compressão. A resistência compressão divergiu da resistência a queda quanto a amostras que sofreram envelhecimento por cura em temperatura ambiente. Esse tratamento se revelou insuficiente para gerar amostras tão resistentes quanto as amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos.

O efeito de adição de fases inorgânicas foi inconclusivo, visto que em algumas condições ele acelerou o processo de cura, porém o mesmo fenômeno não foi claramente observado à medida que o lote da amostra de despoeiramento foi alterado. Ressalta-se que, devido a variabilidade das variáveis de processo o ajuste

do tipo de ligante, seu teor e adição de fases inorgânicas é um estudo que deveria ser conduzido caso a caso de acordo com as características de cada pó e processo.

O efeito da exposição a temperatura ressaltou o bom desempenho das amostras aglomeradas com 2% de LCC que superaram não só a amostra de referência mais igualaram o desempenho das amostras com 8% de LCC ao passo que o tempo de exposição a temperatura ou a temperatura em si aumentam. Esse comportamento indica um valor máximo adequado a aplicação do ligante em aglomerados que serão submetidos a altas temperaturas. Nas condições testadas recomenda-se a utilização de briquetes com 2% de LCC em detrimento das demais.

O conjunto de evidências mostrou que o uso do LCC como ligante se provou capaz de prover briquetes de maior qualidade mecânica com teor de 1/3 da fase orgânica quando comparado ao ligante de referência.

Trabalhos futuros

Considerando a possibilidade de implementação industrial do aglomerante a base de LCC ensaios em escala piloto e industrial se fazem necessárias para validar a aplicação do ligante na rota de briquetes reaproveitados em convertedores.

Uma metodologia interessante deveria estabelecer uma relação entre o rendimento dos briquetes produzidos com LCC e os briquetes de referência aplicados ao convertedor. O desgaste dos dutos, aumento da geração de resíduos, eventual desgaste do refratário na linha de escória são alguns parâmetros importantes de serem observados.

A comparação entre o uso do LCC com aglomerantes inorgânicos deve também ser estudada pensando aplicações em que a exigência térmica e mecânica são superiores a aplicação via briquetagem, como por exemplo aplicação de briquetes autorredutores em altos-fornos.

O efeito da redutibilidade em briquetes com LCC poderia ser também estudado, haja vista o alto poder calorífico da substância e os gases redutores formados durante a sua decomposição.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *World Steel in Figures 2021*; 2021; World Steel Association.
- [2] DUTRA, F. R.; Estudos Fenomenológicos Associados à Aplicação de Silicado de Sódio em Aglomeração a Frio de Finos de Minério de Ferro; Tese de doutorado. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, p.102. 2015.
- [3] ZHU, T. et All.; Pollutants Emissions and Control for Sintering Flue Gas. In: Ironmaking and steelmaking Process: Green =house Emissions, Control and Reduction. Lecce, Springer, 2016, p. 59-74.
- [4] KUMAR, D. S. et All.; *Development and use of mill scale briquettes in BOF*; Ironmaking and Steelmaking. Vol.44, p134-139. Abril, 2016.
- [5] MOMBELLI, D. et All., Experimental Analysis on the Use of BF-sludge for the Reduction of BOF-powders to direct reduced Iron (DRI) Production. Process Safety and Environmental Protection. 102, p410-420. Abril, 2016.
- [6] GISI, S. et all.; Recovery of Iron Rich Residues from Integrated Steel Making Process by Hydrated Lime/Molasses Pressurized Cold Agglomeration; Journal of Cleaner Production. 233, p. 830-840. Junho, 2016.
- [7] OLIVEIRA, L. C. P.; Reaproveitamento do Pó de Aciaria LD Gerado no Sistema de Despoeiramento Primário à Seco; Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, p.134, 2015.
- [8] LANZERSTORFER, C.; Properties of Steelmaking Dusts from Dry Dust Separators; In: Metal 2018, Brno, Anais, Brno, p41-48, 2018.
- [9] GONZÁLEZ, D. F. et all.; *Iron Ore Sintering: Process*; Mineral Processing and Extrative Metallurgy Review, Vol.38, p.215-227, 2017.
- [10] NARITA, C. Y.; Estudo da Obtenção de Briquetes Autorredutores de Minério de Ferro e Carvão Fóssil Endurecidos por Tratamento Térmico; Dissertação de Mestrado. São Paulo, p.110, 2015.

- [11] TANAKA, M. T.; Estudo Experimental de Briquetes Autorredutores e Autoaglomerantes de Minério de Ferro e Carvão Fóssil. Dissertação de Mestrado. São Paulo, p.122, 2014
- [12] REBELATTO, E.; Desempenho do Alto-Forno a Carvão Vegetal Utilizando Briquetes de Resíduos Siderúrgicos. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, p.89, 2009.
- [13] DAS, C. et al.; *Development & Investigation of Briquettes Using Organic & Inorganic Binders*; International Journal of Scientific & Engineering Research, Vol.9, p.254-257, 2019.
- [14] DROBÍKOVÁ, K. et All.; Effects of Binder Choice in Converter and Blast Furnace Sludge Briquette Preparation: Environmental and Practical Implications; Waste Management, 79, p.30-37, 2018.
- [15] MOUSA, E.; AHMED, H. M., WANG, C.; *Novel Approach Towards Biomass Lignin Utilization in Ironmaking Blast Furnace*; ISIJ International, vol.57, p.1788-1796. 2017.
- [16] REMUS, et al.; Best Available Techniques (BAT) reference Document for Iron and Steel Production. Luxembourg, Publications Office of the European Union, 2013.
- [17] MA, N-Y.; Recycling of Basic Oxygen Furnace Steelmaking Dust by In-Process Separation of Zinc from Dust. Journal of Cleaner Production. 112, p.4497-4504, 2016.
- [18] DASTIDAR, M.G; et al.; *Effect of Alkali on Different Iron Making Processes*; Material Sci & Eng. 2 (6), p.304–313, 2018.
- [19] MAZZETTO, S., LOMONACO, D.; Óleo da Castanha de Caju: Oportunidades e Desafios no Contexto do Desenvolvimento e Sustentabilidade Industrial; Química Nova, Vol. 32, p 732-741, 2009.
- [20] CRAVEIRO, A.A., CRUZ, F. A. C., BESSA, J. T. C.; Processo de Produção de Aglomerados a Partir de Resíduos Agrícolas e Resina de LCC – Líquido da Castanha de Caju; PI 9603850-0 A2, SET, 12, 1996.
- [21] GANGRA, A.; Produção do setor mineral cresce 7% em 2021 e faturamento aumenta 62%. Agência Brasil. 2022. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2022-02/producao-do-setor-mineral-cresce-7-em-2021-e-faturamento-aumenta-62> Acessado em: 30/08/2022.

- [22] JESUS, C. A. G., JOAQUIM, L. G.; Sumario Brasileiro Mineral – Ferro. Agência Nacional de Mineração. 2018. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/ferro_sm_2018 Acessado em: 30/08/2022.
- [23] PIETSCH, W.; Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment, Bad Dürkheim, Wiley-VCH, 2002.
- [24] MAGDZIARD, A. et Al.; Briquetting of EF Dust for its Utilization in Metallurgical Process. Chemical and Process Engineering, vol. 36(2), 263-271p. 2015.
- [25] Abd El-Gawad, H. H. et Al.; Briquetting of Egyptian Ilmenite Pre with Different Organic Binder and Reduced its in Hydrogen in Temperature Range 800-1200°C. Science of Sintering, vol. 46. 205-216p. 2016.
- [26] ZEMLYANOI, K. G. ET AL.; Innovative Organic Binders for Metallurgy and the Refractories Industry. Refractories and Industrial Ceramics, vol. 53. 11-17p. 2013
- [27] BOROWSKI, G., KUCZMASZEWSKI, J.; Investigation of Briquetting of Metal Waste from the Bearing Industry. Waste Manage Res, vol 23, 473-478p.2005.
- [28] JHA, E., DUTTA, S. K.; Optimization of Binder for Improving Strength and Shatter Index of Briquettes for BOF Dust using Design of Experiments. International Journal of Engineering and Advanced Technology. Vol. 9. 6282-6287p. 2019.
- [29] MOUSA, E., AHMED, H., SÖDERSTRÖM, D.; Potential of Alternative Organic Binders in Briquetting and Enhancing Residue Recycling in the Steel Industry. Recycling, 2022.
- [30] MOUSA, E., ET AL.; Potential for Developing Biocarbon Briquettes for Foundry Industry. Applied Sciences. Vol. 9. 2019.
- [31] ÖZYUGURAN, A., ACMA, H. H., AND DAHILOGLU, E.; Production of Fuel Briquettes from Rice Husk-lignite Blends. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2016.
- [32] ZULKANIA, A. ET AL.; Reductio Reactivity if Low Grade Iron Ore-Biomass Pellets for a Sustainable Ironmaking Process. Energies. 2021.

- [33] LI, Y., ET AL.; Study of an Organic Binder of Cold-bonded briquettes with two Different Iron Bearing Materials. *Materials*. 2021.
- [34] BLEA, M. J., et Al; Curing Temperature Effect on Mechanical Strength of Smokeless Fuel Briquettes Prepared with Molasse. *Fuel*. 943-947p. 2003.
- [35] AUGUSTO, K. S.; Identificação Automática do Grau de Maturação de Pelotas de Minério de Ferro; Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, p. 183, 2012.
- [36] MACHADO, J. G. M. S., et all.; Chemical, Physical, Structural and Morphological Characterization of the Electric Arc Furnace Dust; *Journal of Hazardous Materials*, B136, p.953-960, 2006.
- [37] ORTEGA, F. S. et al.; Influência dos Modelos de Alfred e de Andreassen sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactyos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou prensagem. *Cerâmica*, 543, p.283-294. 1997.
- [38] VANDERLEI, R. D., GIONGO, J. S.; Análise Experimental do Concreto de Pós Reativos: Dosagem e Propriedades Mecânicas. *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, v.8, p.115-148. 2006.
- [39] CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, v. C.; Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de epartículas para aaprodução de concretos especiais aplicados na construção civil. *Cerâmica*, 55, p.18-32. 2009.
- [40] UEMG; Aglomeração de Minérios: Sinterização e Pelotização; <<https://slideplayer.com.br/slide/11555513/>>; Acesso em 15/03/2021.
- [41] PEREIRA, H. C.; Produção de Sínter com *Pellet Screenings* e *Pellet Feed* com Emprego de Granulação Intensiva. Tese de doutorado. Belo Horizonte, 2015.
- [42] CARVALHO, E. A.; BRINCK, V.; CAMPOS, A. R. Aglomeração: Briquetagem. In: *Tratamento de minérios*. 6.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Cap.15.1, p.651-674.
- [43] BZIHANOV, A.; *Briquetting in Metallurgy. History, Problems and Prospects*. CBC Press. 326p. 2022.
- [44] JESUS, R. E.; Reconhecimento de Passagem de Escória no Vazamento de Aço em Convertedores de Aciaria. Dissertação de Mestrado. Serra. P.82. 2017.

- [45] LENZ, D. M.; Lead and Zinc Selective Precipitation from Leach Electric Arc Furnace Dust Solutions. *Revista Matéria*. V.12, p. 503-509, 2007.
- [46] MACHADO, J. G. M. S., et al.; Chemical, Physical, Structural and Morphological Characterization of the Electric Arc Furnace Dust; *Journal of Hazardous Materials*, B136, p.953-960, 2006.
- [47] PENG, C., GUO, Z. C., ZHANG, F.L.; Existing State of Potassium Chloride in Agglomerated Sintering Dust and Its Water Leaching Kinetics; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, p.1847-1854, 2011.
- [48] WANG, H. et Al.; Comparison of Butyric Acid Leaching Behaviors of Zinc from Three Basic Oxygen Steelmaking Filter Cakes. *Metals*, 9, 417. 2019.
- [49] LEMOS, L. R., ROCHA, S. H. F. S., CASTRO, L. F. A.; Reduction Disintegration Mechanism of Cold Briquettes from Blast Furnace Dust and Sludge; *Journal of Materials Research and Technology*, 4(3), p.278-282; 2014.
- [50] NARITA, et Al.; Efeito de Variáveis de Fabricação em Propriedades de Aglomerados Carvão Fóssil Minério de Ferro Obtidos por Briquetagem Seguida de Tratamento Térmico. In: 44° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, Belo Horizonte, Anais, Belo Horizonte, p.653-662, 2014.
- [51] NOMOURA, S. et al.; Some Fundamental Aspects of Highly Reactive Coke Production; *ISIJ International*, Vol.47, p.823-830, 2007.
- [52] FLORES, B. D. et al; On the Reduction Behavior, Structural and Mechanical Features of Iron Ore-Carbon Briquettes; *Fuel Processing Technology*, p.238-245, 2017.
- [53] LUTTRELL, G., TAULBEE, D.N., RIPEPI, N.; Evaluation of Methods Used to Quantify the Durability of Coal-Biomass Briquettes; In: Conference: 2012 International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, 2012.
- [54] NATH, S. K., et al.; Evaluation of the Suitability of Alternative Binder to Replace OPC for Iron Ore Slime Briquetting; *The Indian Institute of Metals*, p.2165-2174, 2017.
- [55] . Norma ABNT NBR 5738. Concreto – Procedimento para Moldagem e Cura de Corpos de Prova. São Paulo: ABNT. 2015.

[56] . Norma ABNT NBR 7222. Concreto e Argamassa– Determinação da Resistência a Tração por Compressão Diametral de Corpos de Provas Cilíndricos. São Paulo: ABNT. 2011.

[57] SILVA, A. M. B; Estudo da Degradação Mecânica de Pequenas Quantidades de Coque em Testes de Tamboreamento. Dissertação de Mestrado. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, p.98. 2016.

[58] OBI, O. F., PECENKA, R., Clifford, M. J.; A Review of Biomass Briquette Binders and Quality Parameters. MDPI, V.15, 1-22p, Basel. 2022.

[59] Food and Agriculture Organization; Cashew nuts, with shell. UM data a World of information. Disponível em <http://data.un.org/Data.aspx?d=FAO&f=itemCode%3A217>. Acessado 15/09/2022.

[60] LOMONACO, D., MELE, G., AND MAZZETTO, S. E.; Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. Springer International Publishing. 2017.

[61] RODRIGUES, F. . A. et Al. Thermal Oligomeristion of Cardanol. E-Polymers. V. 81. 1-14p. 2006.

[62] GEDAM, P. H., SAMPATHKUMARAM, P. S.; Cashew Nutshell Liquid: Extraction, Chemistry and Applications. Process in Organic Coatings. 115-157p. 1986.

[63] OLIVEIRA, D. L. V., MAZZETTO, S. E., NASCIMENTO, L. M.; Utilização do Líquido da Casca da Castanha de Caju como Aglomerante e Redutor no Processo de Aglomeração e Densificação de Sólidos Ferrosos e Sólidos de Carbono; BR 10 2020 025120 1, SET, 20, 2018.

[64] LOHMEIER, L., WOLLENBERG, R., AND SHRÖDER, H.W.; Investigation into the Hot Briquetting of Fine-Grained Residual Materials from Iron and Steel Production. Steel Research international. 2000237, p.1-10, 2020.

[65] MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C.; Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. Traduzido por Verônica Calado. 4 ed. LTC. 2008.

[66] ZHAN, G., GUO, Z.C.; Basic Properties of Sintering Dust from Iron and Steel Plant and Potassium Recovery. Journal of Environmental Sciences, 25, p.1226-1234, 2012.

- [67] ZHAN, G., GUO, Z.C.; Water Leaching Kinetics and Recovery of Potassium Salt from Sintering Dust. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23, p.3770-3779, 2013.
- [68] ZHAN, G., GUO, Z.C.; Preparation of Potassium salt with Joint Production of Spherical Calcium Carbonate from Sinter Dust. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25, p.628-639, 2015.
- [69] ZHANG, M., et al.; Recovery of Potassium Chloride from Blast Furnace Flue Dust. Royal Society of Chemistry, 5, p.84901-84909, 2015.
- [70] F.H. CHUNG, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns, I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis, J.Appl.Cryst, 7, 513 - 519. 1974.
- [71] VALOIS, F. P. et Al.; Craqueamento termo-catalítico da borra de neutralização do óleo de palma utilizando-se CaCO_3 como catalizador. Brazilian Journal of Development. Curitiba. 7, p.59461-59481, 2021.
- [72] KHACHANI, M., EI HAMIDI, A., HALIM M., ARSALANE, S.; Non-siothermal kinetic and thermodynamic studies of the dihydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Journal of Materials Environmental Science. 5, p. 615-624. 2014.
- [73] WIKA; Siderurgia Integrada. WIKA BRASIL. Disponível em https://www.wika.com.br/industries_basic_materials_iron_and_steel_pt_br. WIKA. Acessado em 30/08/2022.