

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**AVALIAÇÃO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO BORRA METÁLICA DA
PRODUÇÃO DE TUBOS DE AÇO COM COSTURA PARA ELABORAÇÃO DE
BRIQUETES AUTORREDUTORES**

MARCELO SWIRKOWSKY

JOINVILLE

2018

MARCELO SWIRKOWSKY

**AVALIAÇÃO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO BORRA METÁLICA DA
PRODUÇÃO DE TUBOS DE AÇO COM COSTURA PARA ELABORAÇÃO DE
BRIQUETES AUTORREDUTORES**

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Processos, na
Universidade da Região de Joinville.
Orientadora: Profa. Dra. Noeli Sellin
Coorientador: Dr. Luis Carlos Guedes

JOINVILLE

2018

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S979a	Swirkowsky, Marcelo Avaliação do aproveitamento do resíduo borra metálica da produção de tubos de aço com costura para elaboração de briquetes autorredutores/ Marcelo Swirkowsky ; orientador Dr. Luis Carlos Guedes. – Joinville: UNIVILLE, 2018. 78 p.: il. ; 30 cm Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville) 1. Resíduos de metal. 2. Resíduos industriais. 3. Briquetes. I. Guedes, Luis Carlos (orient.). II. Título. CDD 628.54
-------	---

Termo de Aprovação

“Avaliação do Aproveitamento do Resíduo Borra Metálica da Produção de Tubos de Aço com Costura para Elaboração de Briquetes Autorredutores”

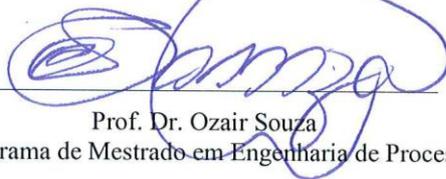
por

Marcelo Swirkowsky

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

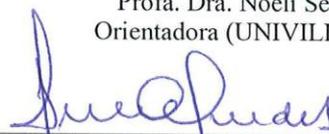


Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Dr. Luis Carlos Guedes
Coorientador (Tupy Fundições)



Prof. Dr. Alexandre Borges Fagundes
(UDESC)



Profa. Dra. Josiane Costa Riani
(UNIVILLE)

Joinville, 15 de março de 2018.

Dedicado a Deus e aos meus pais, Emília Swirkowsky (*In memorian*) e Paulo Swirkowsky (*In memorian*) pelo incentivo constante na busca do conhecimento ao longo de minha trajetória acadêmica.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

(José de Alencar)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por mais essa conquista, sem ele nos concedendo força e sabedoria jamais atingiríamos nossos objetivos.

Aos meus pais Paulo Swirkowsky (*in memorian*) e Emilia Swirkowsky (*in memorian*), pois essa conquista é fruto do apoio e incentivo que recebi durante toda minha carreira acadêmica.

Em especial, ao meu amigo Adriano Bolgenhagen, que aceitou compartilhar durante os 2 anos de mestrado seu apoio em todos os momentos que precisei.

Um profundo agradecimento aos colegas de turma Ana, Maria Isabel, Renato, Patrícia, Tina, Sandoval e Jeniffer, que contribuíram direta ou indiretamente nessa nova conquista.

À Profa. Dra. Noeli Sellin, que mesmo não sendo de sua área de pesquisa aceitou orientar este trabalho, e que de forma generosa soube delimitar os objetivos e conduzi-lo em busca do melhor resultado.

Ao coorientador, Dr. Luis Carlos Guedes, que foi o norteador do projeto. Sem sua participação, a dificuldade em executar o proposto trabalho seria imensa, meu eterno agradecimento.

À empresa TecnoRed Desenvolvimento Sustentável, por disponibilizar sua estrutura física e corpo técnico na realização dos ensaios. Em especial, aos colaboradores Ezequiel e Guilherme, pela prestatividade durante todo o desenvolvimento da experimentação, e ao diretor responsável pela planta, Hermes Filho.

Aos professores, Bianca G. de Oliveira Maia e Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela colaboração na realização dos ensaios de difração de raios-X, na UFSC.

À Univille, como apoiadora de novos desafios e excelência na forma como busca incentivar e promover a busca pelo conhecimento e a todos os professores que compartilharam seu conhecimento ao longo do curso em cada disciplina.

À Capes, pelas oportunidades que oferecem a todos os acadêmicos por meio do auxílio financeiro durante todo o programa.

Agradeço ainda, a todos que de alguma forma dividiram generosamente o seu conhecimento comigo com palavras e orientações.

RESUMO

A indústria siderúrgica gera um significativo volume de resíduos em seu processo de fabricação. Segundo última estimativa do Instituto Aço Brasil, para cada tonelada de aço produzida em 2015, no Brasil, foram gerados 594 kg de coprodutos e resíduos. Desta forma, melhorar as condições operacionais para minimizar a geração ou ainda promover seu aproveitamento, sustentam as estratégias ambientais que buscam reduzir os impactos ao meio ambiente. O setor motiva estudos relacionados à pesquisa e ao desenvolvimento de tecnologias alternativas em meio aos processos tradicionais para a obtenção do aço. Neste sentido, visando contribuir com os estudos nessa área e com as empresas do setor, este trabalho teve como objetivos, avaliar a viabilidade técnica de se aproveitar o resíduo borra metálica gerado no processo de fabricação de tubos de aço com costura longitudinal para a produção de briquetes autorredutores e a partir da redução destes, ferro metálico. A borra metálica foi caracterizada por análises de teores de umidade e óleo, granulometria, teores de óxido de ferro (FeO), ferro metálico e ferro total e perda por calcinação, apresentando características físicas e químicas que permitiram a produção de briquetes. Uma mistura de borra metálica, coque verde de petróleo (CVP) e os ligantes melaço de cana e cal hidratada Ca(OH)_2 foram submetidas a uma briquetadeira de rolo e os briquetes produzidos foram caracterizados por análises de teor de umidade, resistência à compressão (ambos a verde e pós cura) e densidade aparente. O grau de metalização dos briquetes foi avaliado a partir da sua redução em forno mufla, sob diferentes tempos (15, 30, 45 e 60 minutos) e temperaturas (850, 950, 1050 e 1150 °C) de aquecimento. A borra metálica apresentou baixos teores de umidade (2,52%) e de óleo (4,18%) e partículas com tamanhos menores que 0,075 mm, adequados para a produção de briquetes, e altos teores de óxido de ferro (56%) e ferro total (68%). Com o aumento da temperatura de redução de 850 °C até 950 °C, houve aumento no grau de metalização dos briquetes em função do tempo de processo, de 40% (15 minutos) para 90% (60 minutos). Em temperaturas mais altas, de 1050 °C e 1150 °C, o grau de metalização foi de 94%, em 15 minutos de redução, e não houve variação significativa para tempos maiores, em ambas as temperaturas. Por difração de raios-X foram identificadas as transformações de fases ocorridas na redução dos briquetes. A 850 °C, verifica-se a conversão do óxido de ferro na forma

magnetita em wustita e, a 1150 °C, a conversão total a ferro metálico, em todos os tempos avaliados. A partir dos resultados, verifica-se a potencialidade dos briquetes produzidos com o resíduo borra metálica, CVP e ligantes, como uma alternativa para obtenção de ferro gusa.

Palavras chave: resíduo siderúrgico, borra metálica, CVP, briquetes autorredutores, metalização.

ABSTRACT

The steel industry generates a significant amount of waste in its manufacturing process. According to the latest estimation of the Brazilian Steel Institute, for each ton of steel produced in 2015, 594 kg of co-products and residues were generated in Brazil. In this way, to improve the operational conditions to minimize the generation or even to promote its utilization, sustain the environmental strategies that seek to reduce the impacts to the environment. The industry motivates studies related to the research and development of alternative technologies in the middle of the traditional processes for obtaining the steel. In this sense, in order to contribute to the studies in this area and with the companies of the sector, this work had the objective of evaluating the technical feasibility of using the metal's waste sludge generated in the process of manufacturing steel pipes with longitudinal seam for the production of briquettes and from the reduction of these, metallic iron. The metallic slag was characterized by analyzes of moisture and oil contents, grain size, iron oxide (FeO), iron and total iron and calcination losses. A mixture of metallic sludge, Green Coke of Petroleum (CVP) and molasses binders of cane and hydrated lime Ca(OH)_2 were submitted to a roller briquette and the produced briquettes were characterized from the moisture content and compressive strength (both green and post cure) and bulk density. The degree of metallization of the briquettes was evaluated from its reduction in muffle furnace, under different times (15, 30, 45 and 60 minutes) and heating temperature (850, 950, 1050 and 1150 °C). The metallic sludge presented low levels of moisture (2.52%) and oil (4.18%) and particles smaller than 0.075 mm, suitable for the production of briquettes, and high levels of iron oxide (56%) and total iron (68%). With the increase of the reduction temperature from 850 °C to 950 °C, there was an increase in the degree of metallization of the briquettes as a function of the process time, from 40% (15 minutes) to 90% (60 minutes). At higher temperatures of 1050 °C and 1150 °C, the degree of metallization was 94%, within 15 minutes of reduction, and there was no significant variation for longer times at both temperatures. By X-ray diffraction, the phase transformations occurred in the reduction of the briquettes were identified. At 850 °C, the conversion of the iron oxide in the magnetite form in wustite and at 1150 °C, the total conversion to metallic iron, in all evaluated times. From the results, the potentiality

of the briquettes produced with the residue metal sludge, CVP and binders, is verified as an alternative to the production of pig iron.

Keywords: *steel residue, metallic slag, CVP, autoruturing, metallization.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tubo de aço com costura – Solda longitudinal.....	19
Figura 2: Tubo de aço com costura – Solda helicoidal.....	20
Figura 3: Fluxograma simplificado do processo de produção de tubos de aço com costura longitudinal.....	20
Figura 4: Resíduo borra metálica.....	21
Figura 5: Unidade formadora de tubos de aço com solda longitudinal.....	22
Figura 6: Fluxo simplificado de produção de uma usina integrada.....	23
Figura 7: Fluxo simplificado de produção de uma usina semi-integrada.....	24
Figura 8: Participação das usinas integradas e semi-integradas na produção siderúrgica mundial 2000-2030.....	25
Figura 9: Maturidade tecnológica dos processos de produção de ferro primário.....	26
Figura 10: Modelo representativo de um briquete autorredutor.....	27
Figura 11: Etapas de reações em um aglomerado redutor.....	28
Figura 12: Diagrama de equilíbrio Fe-O.....	29
Figura 13: Forno Tecnoled.....	32
Figura 14: Aglomerados autorredutores na forma de briquetes e pelotas.....	33
Figura 15: Processo de fabricação de pelotas autorredutoras.....	34
Figura 16: Processo de fabricação de briquetes por rolos.....	35
Figura 17: Ensaio realizados na caracterização dos insumos e briquetes.....	36
Figura 18: Amostragem representativa da borra metálica.....	37
Figura 19: Estufa utilizada nas análises de teores de umidade e óleo das amostras de borra metálica.....	38
Figura 20: Moinho de martelo utilizado para desagregar a borra metálica.....	38
Figura 21: Moinho de anéis Herzog HSM100.....	40
Figura 22: Mufla Formitec 3751-2011.....	40
Figura 23: (a) Misturador planetário e (b) detalhe da mistura.....	43
Figura 24: Briquetadora de rolos.....	44
Figura 25: Briquetes autorredutores fabricados com o resíduo Borra metálica.....	44
Figura 26: (a) Equipamento de ensaios de compressão Kratos e (b) detalhe do briquete.....	45
Figura 27: Mufla Formitec com cadinhos durante o ensaio de metalização.....	47

Figura 28: Sistema de resfriamento com gás (a) Mufla Formitec e (b) Resfriamento com gás N ₂	47
Figura 29: Teor de ferro total dos briquetes em função do tempo e da temperatura	56
Figura 30: Teor de ferro metálico dos briquetes em função do tempo e da temperatura.....	57
Figura 31: Grau de metalização dos briquetes em função do tempo e da temperatura.....	58
Figura 32: Gráfico de superfície do grau de metalização do briquete em função do tempo e da temperatura.....	59
Figura 33: Gráfico de contorno do grau de metalização dos briquetes em função do tempo e da temperatura.....	60
Figura 34: Perda de massa dos briquetes em função do tempo e da temperatura.....	61
Figura 35: Gráfico de contorno da perda de massa acumulada do briquete em função do tempo e da temperatura.....	62
Figura 36: Difratoograma de análise de raios-X do resíduo borra metálica.....	64
Figura 37: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 850 °C por 15 minutos.....	65
Figura 38: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 850 °C por 30 minutos.....	65
Figura 39: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 850 °C por 60 minutos.....	66
Figura 40: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 1050 °C por 15 minutos.....	67
Figura 41: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 1050 °C por 30 minutos.....	67
Figura 42: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 1050 °C por 60 minutos.....	68

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Principais processos de autorredução obtidos em fornos tipo soleira rotativa.....	30
Tabela 2: Principais processos de autorredução obtidos em fornos de cuba.....	31
Tabela 3: Escala Mesh e abertura do conjunto de peneiras empregadas no ensaio granulométrico.....	39
Tabela 4: Composição percentual da mistura dos briquetes autorredutores.....	43
Tabela 5: Condições operacionais (temperatura e tempo) aplicadas na análise do grau de metalização.....	46
Tabela 6: Dados para identificação de fases cristalinas na análise de raios-X.....	48
Tabela 7: Características operacionais das amostras submetidas à análise de difração de Raios-X.....	48
Tabela 8: Características físicas e químicas da borra metálica.....	49
Tabela 9: Distribuição granulométrica da borra metálica.....	51
Tabela 10: Ficha técnica – CVP BTE M.....	52
Tabela 11: Caracterização do ligante Ca(OH)_2 - (Cal hidratada).....	53
Tabela 12: Características químicas e físicas do melaço líquido.....	55
Tabela 13: Características físicas dos briquetes antes e após a cura.....	55
Quadro 1: Aspecto visual dos briquetes após o ensaio de metalização.....	63

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	12
SUMÁRIO.....	13
INTRODUÇÃO.....	15
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GERAL.....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TUBOS DE AÇO COM COSTURA.....	19
2.2 ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DO AÇO.....	23
2.3 TECNOLOGIAS EMERGENTES NA PRODUÇÃO DO AÇO.....	25
2.3.1 Autorredução e a cinética de redução dos óxidos.....	26
2.3.1.1 Diagrama de equilíbrio Fe-O.....	29
2.3.1.2 Processos de Autorredução.....	30
2.3.1.3 Tecno-red.....	31
2.3.1.4 Aglomerados autorredutores	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 OBTENÇÃO DA BORRA METÁLICA.....	36
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA METÁLICA.....	37
3.2.1 Análise do teor de umidade.....	37
3.2.2 Análise do teor de óleo.....	37
3.2.3 Análise granulométrica.....	38
3.2.4 Determinação dos teores de FeO, Fe metálico e Fe total.....	39
3.2.5 Perda por calcinação (PPC).....	39
3.3 LEVANTAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO COQUE VERDE DE PETRÓLEO (CVP).....	41
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE - (CAL HIDRATADA) - Ca(OH) ₂	41
3.4.1 Análise do teor de umidade.....	41
3.4.2 Perda por calcinação (PPC).....	41

3.4.3 Análise Fluorescência por RX.....	42
3.5 LEVANTAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO LIGANTE MELAÇO.....	42
3.6 PROCESSO DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES.....	42
3.6.1 Teor de umidade.....	44
3.6.2 Resistência a compressão.....	45
3.6.3 Densidade aparente.....	45
3.6.4 Grau de metalização.....	46
3.6.5 Difração de Raios-X.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA BORRA METÁLICA.....	49
4.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS INSUMOS EMPREGADOS NA BRIQUETAGEM.....	51
4.2.1 CVP (Coque verde de Petróleo).....	51
4.2.2 Ligante Ca(OH) ₂ - (Cal hidratada).....	53
4.2.3 Ligante Melaço.....	54
4.3 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS BRIQUETES PRODUZIDOS.....	55
4.3.1 Características físicas e químicas dos briquetes.....	55
4.3.2 Grau de metalização dos briquetes.....	56
4.3.3 Aspecto visual após ensaio do grau de metalização.....	62
4.3.4 Difração de Raios-X.....	64
CONCLUSÃO.....	69
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
REFERÊNCIAS.....	72

INTRODUÇÃO

Segundo estimativas do Instituto Aço Brasil (2016), com um parque produtor de aço composto por 30 usinas e capacidade de fabricação de 50,4 milhões de toneladas de aço por ano, o Brasil em 2016, foi o 9º colocado no *ranking* mundial da produção do aço bruto. O aço é o material mais reciclado do mundo, o setor estimula sua coleta e reutilização empregando-o na fabricação de novos produtos siderúrgicos sem qualquer perda de qualidade. Desta forma, o emprego de sucatas reduz o consumo de matérias-primas não renováveis, economiza energia e evita a necessidade de ocupação de áreas de descarte para produtos em obsolescência (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016).

A preocupação com a sustentabilidade, na indústria siderúrgica brasileira, refletiu em investimentos, somente no ano de 2015, em mais de 1,3 bilhões de reais em projetos de proteção ambiental, desde programas para conservação de energia, recirculação de água e inclusive a reciclagem do aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016).

Dentre as ligas metálicas, as ferrosas são as mais utilizadas e sua aplicabilidade compreende os mais diversos campos da engenharia, como na função de componentes estruturais na construção de edifícios, pontes, automóveis, infraestrutura, aviões, entre outras. Isto ocorre, devido ao ferro ser um metal encontrado em grande escala na crosta terrestre, além de ser facilmente processado ao ligar-se com outros elementos metálicos e não metálicos (CHIAVERINI, 2008). Segundo a Associação Brasileira de Fundição - ABIFA, em 2017, a produção de fundidos no Brasil foi de 91% de ferro total e aço e o restante de ligas não ferrosas (cobre, níquel, alumínio, magnésio) (ABIFA, 2018).

O aço estrutural é uma liga que combina elevada resistência mecânica, ductibilidade, soldabilidade a um baixo custo. Estas características permitem a sua conformação em perfis tubulares, oferecendo soluções estruturais como a confecção de treliças planas, pilares mistos, vigas, entre outras aplicações, como na condução de fluídos e a fabricação de componentes automotivos (ARAÚJO, 2016). No mercado nacional, há diversos fabricantes de tubos de aço com costura, como Tuper, Marcegaglia do Brasil, Golin, Soufer, que obtém sua matéria-prima, o aço, em formatos de chapas ou bobinas de siderúrgicas nacionais.

O processo de redução do minério de ferro via alto forno corresponde a grande parte do custo da produção do aço. Por este motivo, os esforços para melhorias nesta área tem sido o foco das empresas deste segmento, permitindo progresso na qualidade dos produtos e, principalmente, ações para redução dos impactos ambientais (PASSOS, 2009).

Reconhecida como alicerce em várias cadeias produtivas, a indústria siderúrgica continua sendo essencial para o Brasil. Protagonista no contexto da indústria de transformação, vem realizando grande esforço em termos de modernização tecnológica e adoção de melhores práticas de gerenciamento ambiental (ASSUNÇÃO, 2010). Produzir mais aço com menos insumos e matérias-primas é prioridade das empresas produtoras de aço brasileiras. Os programas de conservação de energia, de recirculação de águas e de reciclagem do aço e coprodutos têm aumentado a ecoeficiência do setor (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016). De fato, essa concepção também foi reforçada por Noldin Junior, Contrucci e D'Abreu (2005), que afirmam que a longo prazo, os novos modelos de negócios na siderurgia tendem a se instalar em locais estratégicos a fim de minimizar o consumo de carbono, energia e água na produção do ferro gusa, para cumprir normas ambientais cada vez mais rigorosas mundialmente.

O conceito de produção mais limpa, motivado pela cobrança e fiscalização de órgãos de controle ambiental, pressionam fabricantes a desenvolver produtos e processos com índices de eficiência cada vez mais rigorosos. O uso de resíduos ferrosos na formação de briquetes autorredutores, por exemplo, já é uma realidade no aproveitamento de rejeitos oriundos de processos siderúrgicos.

Buzin (2009) apresenta estudo sobre utilização da carepa, um resíduo proveniente da oxidação da superfície do aço nos processos de lingotamento e laminação, para fabricação de briquetes autorredutores como carga parcial em forno elétrico a arco (FEA). O teor máximo do grau de metalização encontrado pelo autor foi de 94,1%, a 1260 °C e por 30 minutos em mufla, demonstrando a potencialidade dos briquetes para uso em FEA.

Briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil foram produzidos por briquetagem a frio e posterior tratamento térmico por Tanaka (2014), como um processo alternativo na obtenção de ferro gusa. Neste processo, o carbono atuou como agente redutor, que em contato com o óxido de ferro aglomerado na forma de

briquete, quando submetido a um gradiente térmico em atmosfera inerte, reage ocasionando a redução do minério de ferro.

No processo de produção de tubos em aço com costura conformados a frio, é necessário inserir óleo refrigerante para reduzir a temperatura superficial do material (aço) e o atrito com os dispositivos de conformação. Esse óleo, após entrar em contato com o material, arrasta partículas metálicas, (cascas de óxidos incrustadas na superfície da chapa), gerando um resíduo composto basicamente por óleo e sedimento, conhecido como borra metálica (BRESCIANI FILHO et al., 2011). Nos processos de conformação e usinagem de peças metálicas, parte do óleo lubrificante usado sai na forma de emulsão, e mistura-se à borra metálica, que segue para o processo de filtração para separação dos mesmos. O óleo emulsionado, geralmente, é enviado a empresas terceirizadas para tratamento e reaproveitamento, enquanto a borra metálica é destinada a aterros industriais. Este material é classificado como um resíduo Classe I, conforme a norma NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2004). Trata-se de um resíduo perigoso em função de suas propriedades físico-químicas e que pode apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente.

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Tubos e Acessórios de Metal - ABITAM (2018), o setor faturou cerca de 2,4 milhões de toneladas de aço destinadas a fabricação de tubos de aço com costura no Brasil. Entre os maiores consumidores desta matéria-prima, destacam-se o mercado de petróleo e gás, responsáveis por 20% do volume de negócios, seguidos pela construção pesada com 15% e automotivo com 10%. Neste contexto, estima-se que a geração nacional do resíduo borra metálica possa chegar a 4.000 t/ano.

Em uma empresa metal mecânica da região de São Bento do Sul/SC, que fabrica tubos costurados a partir do processamento de chapas de aço, a quantidade gerada desse resíduo é em média 9 t por mês para uma produção de 5.500 toneladas de tubos. O custo mensal para disposição deste resíduo em aterros foi de aproximadamente R\$ 4.750,00, no ano de 2016. Visando à redução do custo com destinação e contribuir para a minimização do impacto ambiental e do desperdício de matérias-primas, este trabalho teve como objetivo avaliar o aproveitamento da borra metálica gerada no processo produtivo desta empresa como matéria-prima para produção de briquetes autorredutores na obtenção do ferro gusa.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o aproveitamento do resíduo borra metálica gerado no processo de fabricação de tubos de aço com costura de uma indústria metal mecânica, no desenvolvimento de briquetes autorredutores.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as características físicas e químicas do resíduo borra metálica;
- Adequar o resíduo por processo de secagem e moagem para a compactação na forma de briquetes;
- Produzir os briquetes e avaliar suas características e propriedades físicas e químicas;
- Avaliar a reação de redução dos briquetes em forno mufla sob diferentes condições operacionais, tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos e temperaturas de 850, 950, 1050 e 1150 °C;
- Determinar o índice de recuperação do ferro contido no resíduo (metalização).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, são apresentados os processos de fabricação de tubos de aço com costura e a identificação da origem do resíduo. Na sequência, as rotas tecnológicas para obtenção do aço com destaque para as tecnologias emergentes, que utilizam como matéria prima briquetes autorredutores em seu processo industrial. Concluindo o capítulo de revisão, um breve conceito sobre briquetes e a cinética de redução dos óxidos presentes nos aglomerados metálicos confeccionados a partir de resíduos siderúrgicos.

2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TUBOS DE AÇO COM COSTURA

Em um processo de fabricação de tubos de aço com costura, o produto é obtido pela conformação mecânica normalmente a frio, e pode ocorrer por meio da soldagem de chapas ou tiras de bobina de aço. Os tubos soldados podem ser classificados em função da disposição do cordão de solda, na forma longitudinal ou helicoidal, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Distinguem-se ainda, quanto ao processo de soldagem, com adição de material durante a fusão (arco submerso SAW, eletrodo revestido SMAW, Plasma PAW) ou sem adição de material (solda por resistência elétrica ERW ou indução HFW) (ARAÚJO, 2016).

Figura 1: Tubo de aço com costura – Solda longitudinal.



Fonte: Araújo (2016).

Figura 2: Tubo de aço com costura – Solda helicoidal.

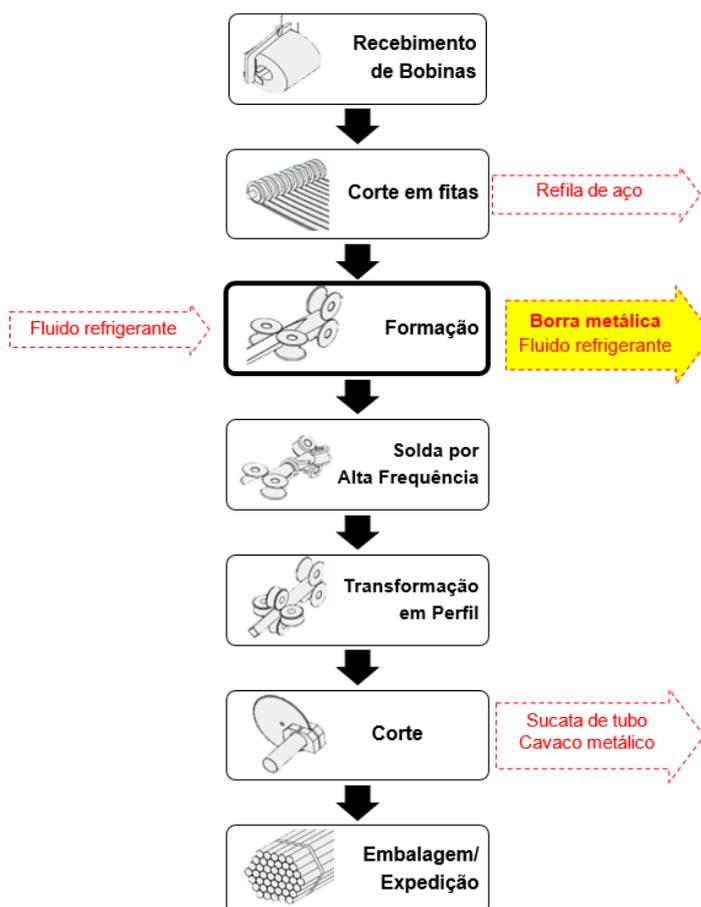


Solda
helicoidal

Fonte: Araújo (2016).

Na Figura 3 está apresentado um fluxograma simplificado do processo de fabricação de tubos de aço com costura longitudinal da empresa em estudo.

Figura 3: Fluxograma simplificado do processo de produção de tubos de aço com costura longitudinal.



Fonte: Adaptado de Tuper I (2017).

A primeira etapa do processo de fabricação é o recebimento das bobinas, que são conferidas e armazenadas de acordo com a sequência programada de produção. Em seguida, são transportadas até o *slitter* (cortador), equipamento utilizado para reduzir a largura da bobina em tamanhos menores (em fitas), conforme a dimensão especificada para o produto final. As fitas são inseridas na unidade formadora de tubos, na qual serão conformadas mecanicamente em perfil redondo e soldado por alta frequência (TUPER I, 2017). Nessa etapa, é inserido um fluido refrigerante, como por exemplo, o Tirreno Biocool 240, com a finalidade de reduzir a temperatura superficial do material (aço) e o atrito com os dispositivos de conformação. A geração da borra metálica (Figura 4), resíduo avaliado neste estudo, ocorre nesta etapa. Em seguida, o tubo redondo é transformado no perfil, de acordo com as especificações do cliente, cortado e embalado para expedição.

Figura 4: Resíduo borra metálica.



Fonte: Tuper II (2017).

A foto de uma unidade formadora de tubos de aço com solda longitudinal pode ser visualizada na Figura 5, com destaque para o óleo refrigerante utilizado na etapa de conformação do tubo.

Figura 5: Unidade formadora de tubos de aço com solda longitudinal.



**Fluido
refrigerante**

Fonte: Zikeli (2017).

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, NBR 10.004:2004, a borra metálica é classificada como um resíduo sólido Classe I - Perigoso, em função de sua composição química (principalmente, óxidos de ferro, ferro metálico), por conter óleo e apresentar corrosividade. Desta forma, pode apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente. A destinação final deste tipo de resíduo deve ser feita em aterros industriais específicos para resíduos perigosos. O projeto e operação destes aterros são regidos pela norma NBR 10.157:1987, que determina as condições mínimas exigíveis a fim de proteger as coleções hídricas superficiais e subterrâneas próximas, assim como operadores e populações vizinhas.

De acordo com as informações de segurança e instruções de uso relatadas no boletim técnico do óleo lubrificante, Tirreno Biocool 240 (TIRRENO, 2010), esse produto é classificado como um óleo sintético a base de ésteres vegetais, isento de óleo mineral, cloro, fenóis e metais pesados, e é indicado para corte e processos de usinagem em geral. Em sua aplicação, é recomendada a utilização do produto em uma concentração de 3 a 15% em água. Em caso de derramamento ou descarte

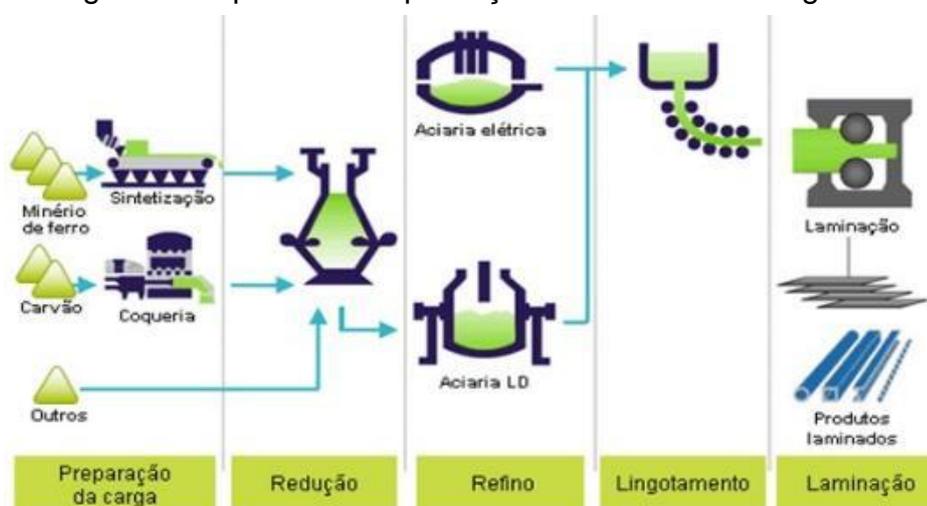
indevido, o produto pode contaminar a água e o solo, portanto e, assim, ser prejudicial à flora e a fauna.

Pode-se citar duas tendências bem definidas quando o assunto é a geração de resíduos. A primeira, estimula a pesquisa e desenvolvimento de métodos e processos que amparem a redução significativa destes resíduos e a segunda, volta-se para o desenvolvimento de técnicas que incrementem a capacidade de aproveitamento ou sua reciclagem. A disposição de resíduos em aterros já está deixando de ser a forma de destinação com menor custo. Nos EUA, por exemplo, o custo por tonelada de produtos perigosos enviados para disposição controlada externa chega à US\$ 150,00. Desta forma, o alto custo aliado às rigorosas legislações ambientais, contribuem para que a reciclagem se torne imprescindível (NOLDINJUNIOR, 2002).

2.2 ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DO AÇO

No contexto mundial da indústria siderúrgica, duas rotas de produção do aço se destacam: as usinas integradas a coque e as semi-integradas. Partindo-se do minério de ferro, coque e fundentes e como resultado o ferro-gusa, que posteriormente é transformado em aço em uma única planta, entende-se como sendo uma usina integrada, conforme apresentado na Figura 6. Sua formação compreende as etapas de redução, refino e a transformação mecânica em produtos siderúrgicos aptos à comercialização (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016).

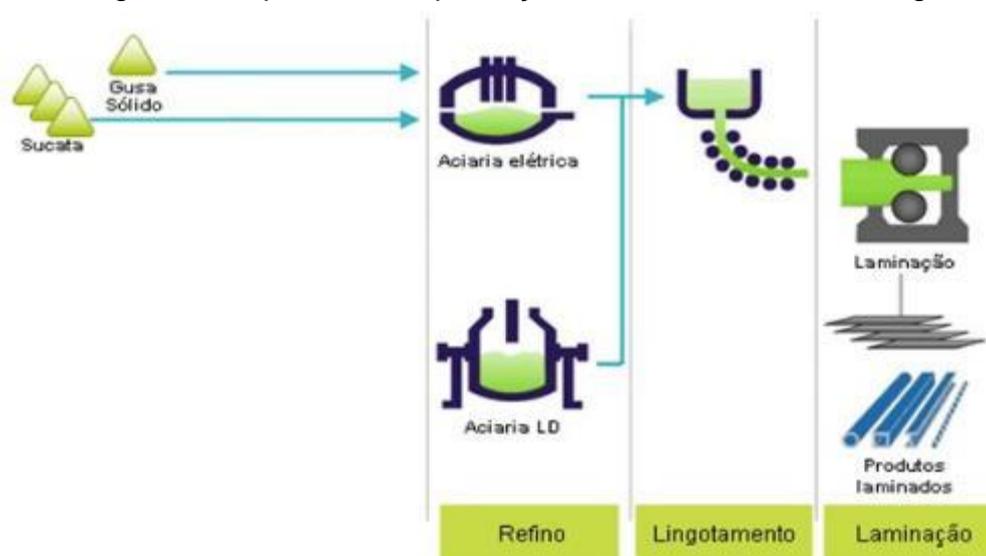
Figura 6: Fluxograma simplificado de produção de uma usina integrada.



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2016).

Com um processo mais compacto e a ausência da etapa de redução, as semi-integradas (Figura 7) são sustentadas por sucata ferrosa, pré-reduzido ferro diretamente reduzido (*Direct Reduced Iron - DRI*), produzido por meio do aquecimento do minério de ferro por um processo baseado em gás natural; e ferro briquetado a quente (*Hot Briquetted Iron – HBI*), na forma de pelotas ou granulados, entre outros insumos ferrosos. Portanto, resumem-se às áreas de refino e de transformação mecânica (ASSUNÇÃO, 2010).

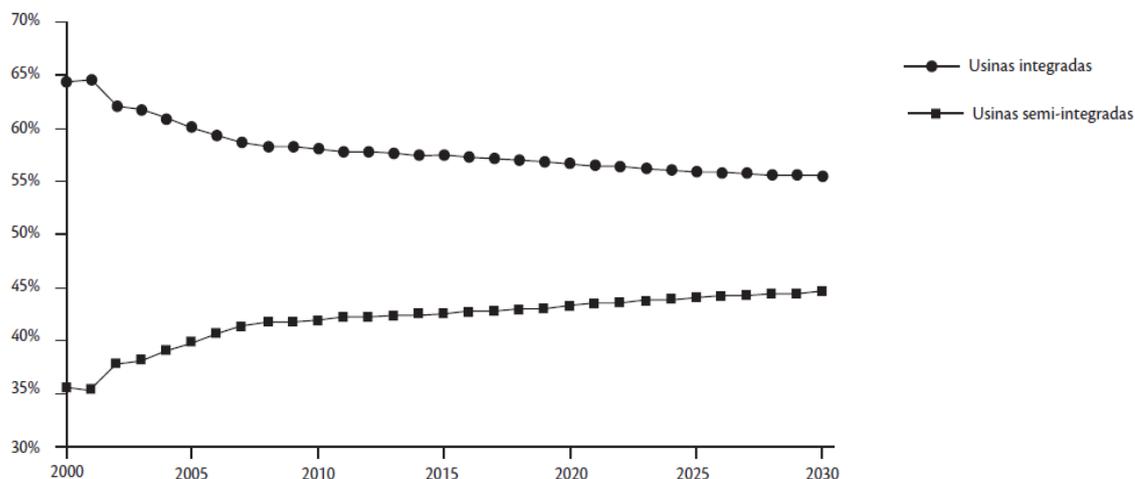
Figura 7: Fluxograma simplificado de produção de uma usina semi-integradas.



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2016).

Hidalgo et al. (2005) apresentam um modelo de simulação mundial com a evolução da indústria entre os anos de 2000 e 2030, com foco na produção, demanda, comércio e consumo do aço. Este aponta que, atualmente, cerca de 56% da produção mundial do aço é baseada em usinas integradas, embora estimativa prevê que sua participação venha a diminuir ao longo do tempo, mas não ao ponto de ser superada pelas usinas semi-integradas, conforme pode ser verificado na Figura 8.

Figura 8: Participação das usinas integradas e semi-integradas na produção siderúrgica mundial 2000-2030.



Fonte: Adaptado de Hidalgo et al. (2005).

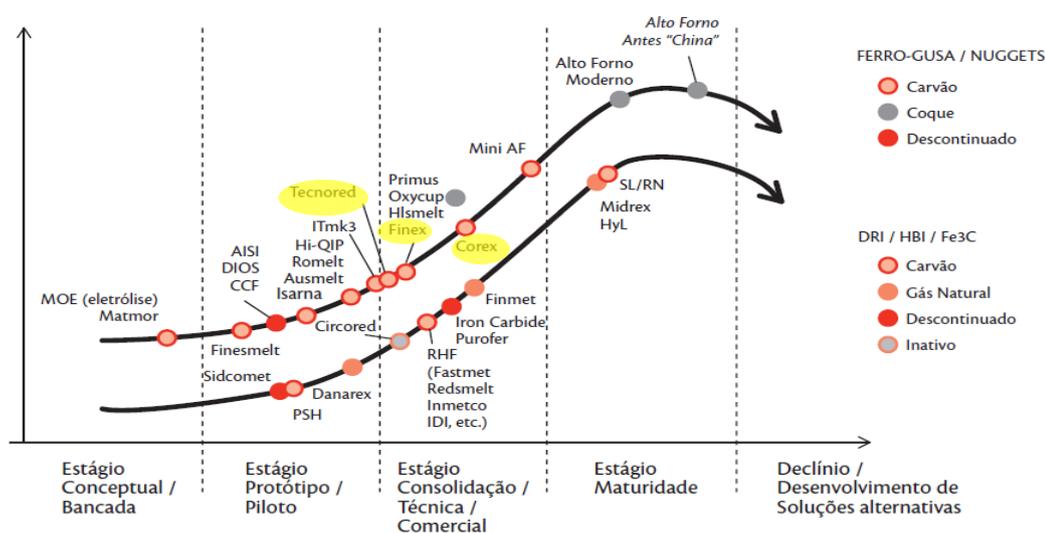
Estudos de Bagatini (2011) mostram a potencialidade do resíduo carepa de laminação para fabricação de briquetes autorredutores como carga parcial em fornos elétricos em usinas semi-integradas. O autor avaliou diferentes condições operacionais (tempo, temperatura e atmosfera) no processo de redução dos briquetes e obteve valores de até 79% de grau de metalização. Os briquetes produzidos apresentaram potencial cinético de autorredução e, segundo o autor, deverão apresentar maior eficiência de conversão quando carregados em alturas intermediárias e próximos as paredes do forno elétrico.

2.3 TECNOLOGIAS EMERGENTES NA PRODUÇÃO DO AÇO

O principal insumo para a produção do aço é o ferro primário, portanto, otimizar e equalizar economicamente seu processo de fabricação é fundamental e necessário para se manter competitivo no mercado siderúrgico. Com o desenvolvimento de novas técnicas, os altos-fornos vem permitindo maior disponibilidade no reator, flexibilidade de matéria-prima e, principalmente, a redução no consumo de combustíveis e paralelamente sua adequação à legislação ambiental. Em meio às tecnologias emergentes, sobressaem-se as que se baseiam no uso de aglomerados autorredutores como insumo para produção de ferro primário (FERREIRA, 2016; NOLDIN JUNIOR, 2002).

Na concepção de Assunção (2010), além dos processos de redução direta que corresponde entre 5% a 6% do ferro primário produzido mundialmente, outras duas linhas em desenvolvimento destacam-se, a autorredução e a fusão redutora. Ambas visam produzir ferro-gusa ou produtos metálicos similares com o objetivo de excluir etapas de aglomeração do minério de ferro e de coqueificação. Enquanto alguns processos emergentes já estão comercialmente inseridos (Corex e Finex), outros ainda encontram-se em fase de demonstração de suas tecnologias, como é o caso da TecnoRed conforme observado na Figura 9.

Figura 9: Maturidade tecnológica dos processos de produção de ferro primário.



Fonte: Assunção (2010).

Tecnologias alternativas ao alto forno vem sendo idealizadas por processos que eliminam a etapa de coqueificação, como a auto-redução e a fusão redutora. Os investimentos internacionais, com destaque para Austrália, Japão e Europa, continuam em nível elevado. A motivação nesses desenvolvimentos é na busca de menores custos operacionais e de capital quando comparados com os altos-fornos (ASSUNÇÃO, 2010).

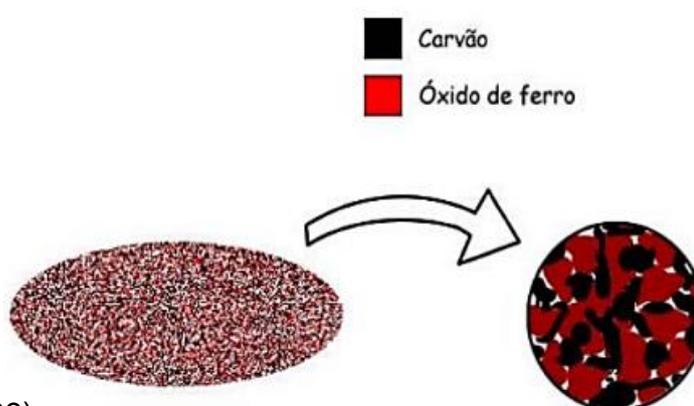
2.3.1 Autorredução e a cinética de redução dos óxidos

Em decorrência da imposição da indústria siderúrgica e de legislações ambientais mais rigorosas, surgem as oportunidades para o inserção de novas tecnologias no reaproveitamento de resíduos. No Brasil os processos de autorredução

permitem empregar finos de minério de ferro e resíduos siderúrgicos como matéria-prima de processo de uma forma simples e eficiente (FERREIRA, 2016; NOLDIN JUNIOR, 2002).

Na Figura 10 está apresentado um modelo representativo da estrutura de um briquete autorredutor, contendo óxidos metálicos (ferro) e carbono (carvão) que age como redutor no processo quando submetidos a condições adequadas de atmosfera e temperatura a fim de se obter ferro metálico (BUZIN, 2009).

Figura 10: Modelo representativo de um briquete autorredutor.



Fonte: Buzin (2009).

Os aglomerados autorredutores constituem-se basicamente de minério de ferro e carvão, permitindo o reaproveitamento de resíduos de baixa granulometria. Possuem grande área superficial, que favorece a cinética de redução gerada no interior do briquete (BUZIN, 2009). As reações gás-sólido representam as seguintes fases ocorridas durante o processo de redução:

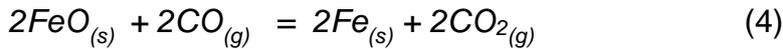
Hematita (Fe_2O_3) → *Magnetita (Fe_3O_4)* → *Wustita (FeO)* → *Ferro (Fe)*

A autorredução inicia-se com a interação entre os óxidos de ferro e o carbono, ambos na forma sólida, conforme a reação 1 (sólido-sólido).



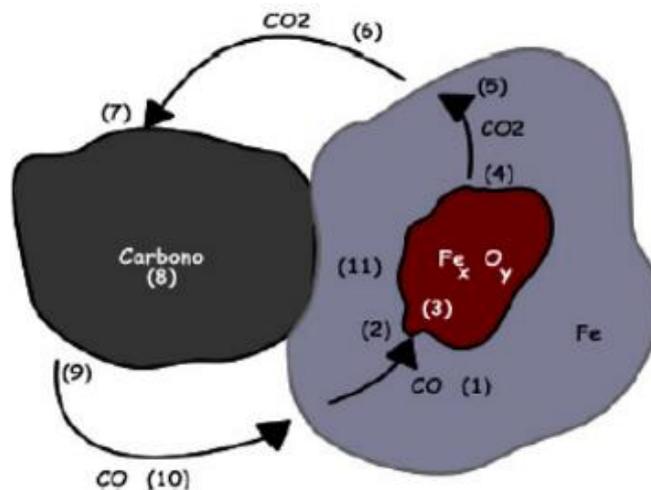
Em seguida, a reação de Boudouard (TANAKA, 2014) é responsável pela geração de CO, permitindo o avanço da redução e das interações sólido-gás, representadas pelas reações 2, 3, 4 e 5.





D`Abreu et al. (2008) relacionam as etapas presentes durante o processo de redução em um aglomerado autorredutor, conforme apresentado na Figura 11 e descritas na sequência.

Figura 11: Etapas de reações em um aglomerado redutor.



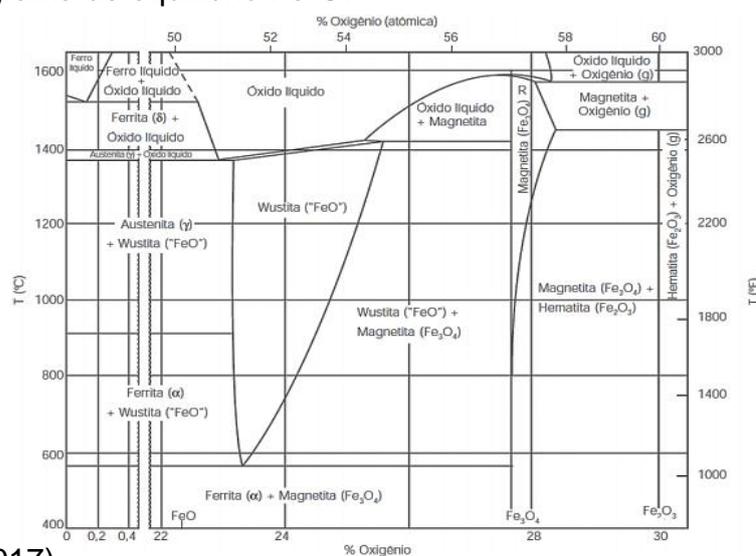
Fonte: D`Abreu (2008).

- (1) Difusão de CO pelos poros;
- (2) Adsorção do CO pelo óxido;
- (3) Reação química de redução dos óxidos Fe_xO_y pelo CO;
- (4) Dessorção do CO_2 da superfície do óxido;
- (5) Difusão do CO_2 através dos microporos de ferro metálico;
- (6) Difusão do CO_2 nos poros do aglomerado;
- (7) Adsorção do CO_2 pelo carbônio do redutor;
- (8) Reação de Boudouard;
- (9) Dessorção de CO da superfície do carbônio;
- (10) Transporte de CO nos poros da mistura;
- (11) Redução direta sólido-sólido.

2.3.1.1 Diagrama de equilíbrio Fe-O

Na Figura 12 está apresentado o diagrama de equilíbrio Ferro-Oxigênio (Fe-O), relacionando as seis fases presentes: ferro metálico, wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido (NOLDIN JUNIOR, 2007).

Figura 12: Diagrama de equilíbrio Fe-O.



Fonte: Silva (2017).

- Ferro: puro, é evidenciado em seu estado metálico (Fe^0) até 912 °C, forma alotrópica alfa (Ferro- α , CCC). De 912 °C a 1394 °C, forma gama (Ferro- γ , CFC) e a partir de 1394 °C a 1538 °C, forma delta (Ferro- δ , CCC) (RIZZO, BROSCH e SILVA, 1966).
- Hematita (Fe_2O_3): sua estrutura pura é constituída por aproximadamente 70% de ferro e 30% de oxigênio, e representa o maior estado de oxidação do ferro. De estrutura hexagonal compacta, é um minério encontrado em abundância e alta pureza (>60%) no Brasil (BOGDANDY e ENGELL, 1971; IBRAM, 2012).
- Wustita (Fe_{1-y}O): em função da sua deficiência em ferro, é considerado um composto não estequiométrico e pode conter entre 23% e 25,6% de oxigênio. Estável apenas acima de 570 °C, sua composição varia em função da atividade do ferro ou ainda da pressão parcial do oxigênio na fase gasosa (BOGDANDY e ENGELL, 1971).
- Magnetita (Fe_3O_4): com cerca de 73,4% de ferro e 27,6% de oxigênio em seu estado puro, a magnetita oferece alta força magnética, propriedade que permite sua fácil separação da ganga (impurezas contidas nos minérios) na própria mineradora (NOVAL, 2017).

2.3.1.2 Processos de Autorredução

Noldin (2002) afirma que todos os processos que empregam aglomerados autorredutores como carga, se enquadram nesse grupo. Os processos de autorredução podem ser classificados de acordo com o tipo de forno utilizado, sendo tipo soleira ou fornos de cuba. Nas Tabelas 1 e 2, estão apresentados os principais tipos de processos de autorredução em forno do tipo soleira e cuba, respectivamente, bem como suas características.

Tabela 1: Principais processos de autorredução obtidos em fornos tipo soleira rotativa.

Nome do Processo	Empresa	País	Características do processo	Índice de metalização	Capacidade produtiva
Redsmelt	SMS Demag	Alemanha	- Pelotas de 8 a 16 mm formadas a partir de: finos de minério de ferro, finos de redutor e ligante; - Finos de minério como MP; - Tempo de redução entre 12 a 18 minutos; - Temperatura de processo em torno de 1370 °C.	Não disponível	300 a 1000 ton/ano.
Fastmet/Fastmelt	Midrex/Kobe Steel	Japão	- Pelotas formadas a partir de: finos de minério de ferro, resíduos siderúrgicos ricos em ferro e finos de carvão. - Tempo de redução entre 6 a 12 minutos.	Até 90%	200 ton/ano
ITmk3	Midrex/Kobe Steel	EUA	- Pelotas de 17 a 19 mm formadas a partir de: finos de minério de ferro, finos de redutor e ligante; - Temperatura de processo em torno de 1350 °C; - Completa separação entre o metal e a escória;	Não disponível	25 a 350 ton/ano
Inmetco	Horsehead Holding LLC	EUA	- Pelotas formadas a partir de: finos de minério de ferro, resíduos siderúrgicos ricos em ferro, finos de carvão e ligante; - Temperatura de processo em torno de 1300 °C; - Tempo de redução entre 10 a 15 minutos.	Não disponível	60 ton/ano
Iron Dynamics (IDI)	SDI	EUA	- Pelotas formadas a partir de finos de minério e agente redutor; - Vasta flexibilidade no uso de agentes redutores; - Uso direto de finos de minério de ferro como matéria prima.	Entre 85% a 95%	520 ton/ano
Maumee (DryIron)	AmeriSteel	EUA	Pelotas ou briquetes formados a partir de finos de minério de ferro, resíduos siderúrgicos e agente redutor; Não utiliza ligante; Recuperação de metais pesados.	Entre 92% a 95%	30 ton/ano

Fonte: Adaptado de Noldin (2002).

Tabela 2: Principais processos de autorredução obtidos em fornos de cuba.

Nome do Processo	Empresa	País	Características do processo	Índice de metalização	Capacidade produtiva
Tecnored	Tecnored	Brasil	<ul style="list-style-type: none"> - Briquetes formados a partir de finos de minério ou resíduos ferrosos, agente carburante ou resíduos siderúrgicos ricos em carbono e ligante; - Alta flexibilidade de produção; - Utilização de combustíveis de baixo custo; - Modularidade de produção. 	Até 95%	200 ton/ano
OxiCup	TKS (Thyssen-Krupp-Stahl)	Alemanha	<ul style="list-style-type: none"> - Briquetes formados a partir de resíduos siderúrgicos ou finos de minério, agente carburante e cimento; - Formato hexagonal com comprimento entre 10 à 15cm; - Processo similar aos altos-fornos. 	Não disponível	200 ton/ano

Fonte: adaptado de Noldin (2002).

As tecnologias relacionadas permitem elevados índices de metalização, entretanto, a Tecnored destaca-se por ser a única genuinamente brasileira e metalizar até 95% do óxido presente nos aglomerados redutores. A tecnologia consiste em obter o ferro primário (gusa) utilizando finos de minério de ferro de baixo teor e resíduos metálicos com granulometrias abaixo de 140 mesh e sua modularidade viabiliza pequenos e grandes volumes de produção (SARANGI e SARANGI, 2016).

Conforme informações das Tabelas 1 e 2, verifica-se que as características dos processos são semelhantes quando trata-se do formato dos insumos, ambos utilizam pelotas entre 8 e 19 mm ou briquetes autorredutores. Suas composições permitem aglomerar e recuperar finos de minério de ferro ou mesmo resíduos siderúrgicos ferrosos.

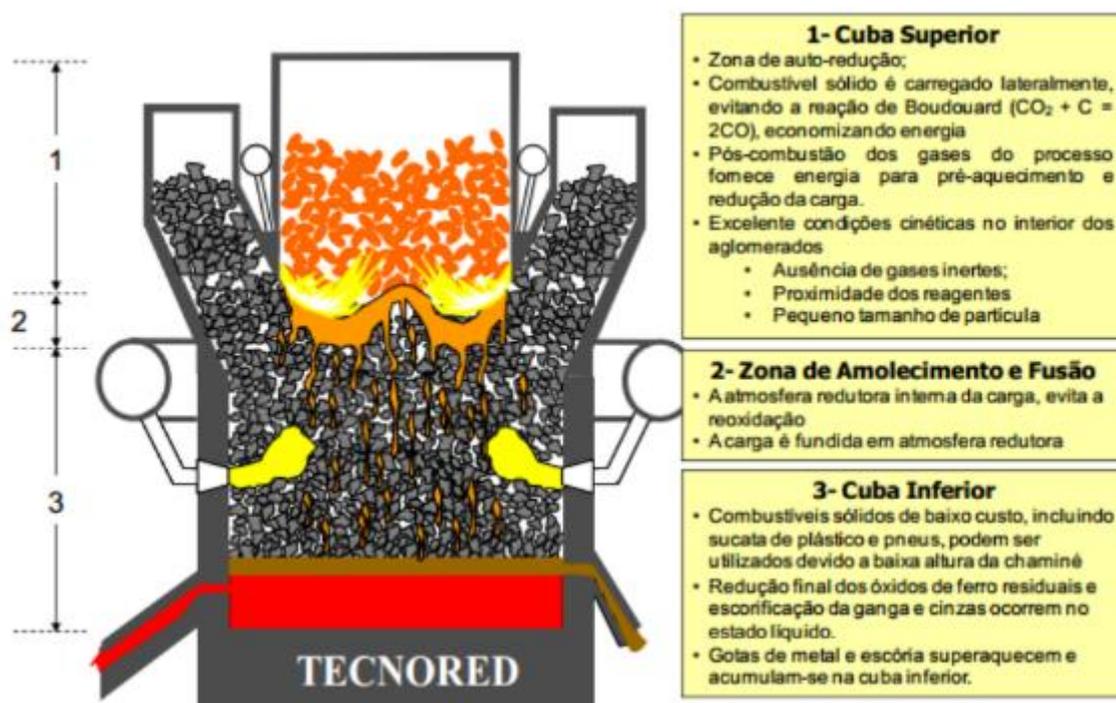
2.3.1.3 Tecnored

Distinto dos processos convencionais, o Tecnored foi desenvolvido com o objetivo de dispensar o uso de coque durante o processo produtivo como redutor, empregando o CVP (Coque Verde de Petróleo) apenas como agente térmico, evitando desta forma investimento em coquearias e minimizando as emissões atmosféricas

desta etapa. Esta tecnologia permite a utilização de matérias primas não convencionais como biomassa, finos de minério de ferro, pós e lamas de altos-fornos em seu processo para a fabricação do ferro gusa (CONTRUCCI, D'ABREU, NOLDIN JUNIOR, 2004).

Frente as tecnologias emergentes, o processo Tecnored é o único brasileiro, que tem como principal inventor o engenheiro Marcos de Albuquerque Contrucci, ex-professor da PUC-RJ. Neste processo, aglomerados na forma de pelotas ou briquetes são inseridos em um forno especial, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13: Forno Tecnored.



Fonte: Noldin Junior (2007).

O forno pode ser dividido em 3 partes distintas: Zona superior, envolvida entre o nível de carregamento das pelotas e as ventaneiras secundárias; Zona de Fusão, envolvida entre as ventaneiras secundárias e o topo da cama de combustível; Zona inferior, envolvida entre o topo da câmara de combustível e a saída do metal (NOLDIN JUNIOR, 2007).

Seu carregamento é lateral, o que evita a gaseificação do carbono na zona superior do forno, gerando assim economia de combustível. No interior do forno, a combustão do monóxido de carbono (CO) é responsável pela redução dos

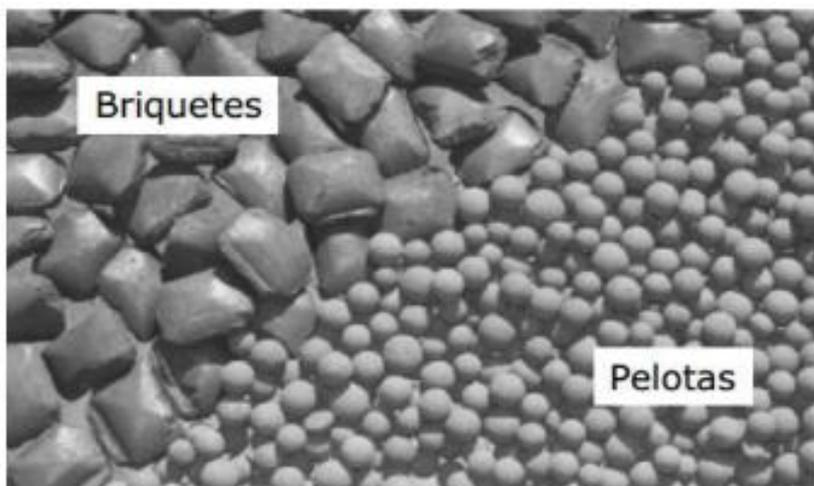
aglomerados na região denominada cuba superior do forno. Na sequência da redução, os aglomerados são fundidos na zona de fusão, onde ocorre a escorificação da ganga e das cinzas no estado liquido (NOLDIN JUNIOR, 2002).

Sua modularidade permite que seja construído de acordo com os objetivos das empresas e obedecendo as demandas de mercado. Outra característica em destaque, é sua utilização para simples fusão de outras cargas metálicas como sucatas, cavacos de usinagem, entre outros, com custo inferior quando comparado com os processos convencionais, fornecendo metal liquido às aciarias e fundições (NOLDIN JUNIOR, 2002).

2.3.1.4 Aglomerados Autorredutores

Produzidos a partir de finos de minério e um agente carbonoso, os aglomerados autorredutores não dependem de ação externa (como adição de oxigênio) como nos processos clássicos. Usualmente, são encontradas duas formas de apresentação destes aglomerados, pelotas e briquetes conforme apresentado na Figura 14 (NOLDIN JUNIOR, 2007).

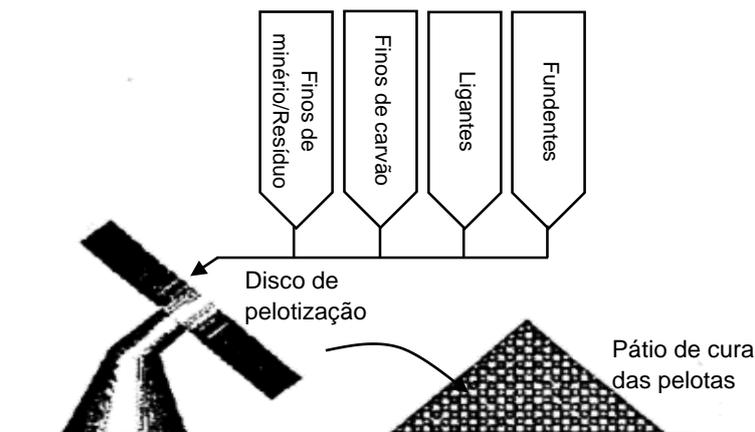
Figura 14: Aglomerados autorredutores na forma de briquetes e pelotas.



Fonte: Noldin Junior (2007).

De formato esférico, as pelotas autorredutoras são confeccionadas por meio de discos de pelotização ou tambores de pelotamento, conforme ilustrado na Figura 15. Em seu processo de fabricação, dispensa a fase de sinterização, já que não demanda elevado nível de resistência mecânica (CONTRUCCI, D'ABREU, 1992).

Figura 15: Processo de fabricação de pelotas autorredutoras.



Fonte: Adaptado de Contrucci e D'Abreu (1992).

Em estudo de Fortini e Fruehan (2005), pelotas autorredutoras com dimensões entre 10 e 16 mm, constituídas por hematita e carvão vegetal, foram submetidas à análise termogravimétrica, com aquecimento entre 940 e 1200 °C, por 10 minutos. Dos termogramas, foi observada a formação de ferro reduzido da superfície em direção ao núcleo do aglomerado. Temperaturas superiores a 1086 °C favoreceram a cinética e contribuíram para melhor desempenho do mecanismo das reações.

De acordo com Bagatini (2011), um briquete pode ser definido como uma aglomeração de partículas finas por meio de pressão, originando uma peça com forma, tamanho e resistência à compressão, conforme especificado no projeto. Sua composição é variável, entretanto, grande parte dos estudos indica briquetes formados a partir de fonte ferrosa, fonte de carbono, ligante e fluxante que seguem quatro etapas de processamento: preparação das matérias primas, mistura, prensagem e cura.

No processo de briquetagem de rolos, o material flui continuamente por meio de dois rolos paralelos com cavidades em sua superfície, numa mesma velocidade de rotação, porém sentidos opostos, conforme representado na Figura 16 (CARVALHO e BRINCK, 2004).

Figura 16: Processo de fabricação de briquetes por rolos.



Fonte: Koppern (2017).

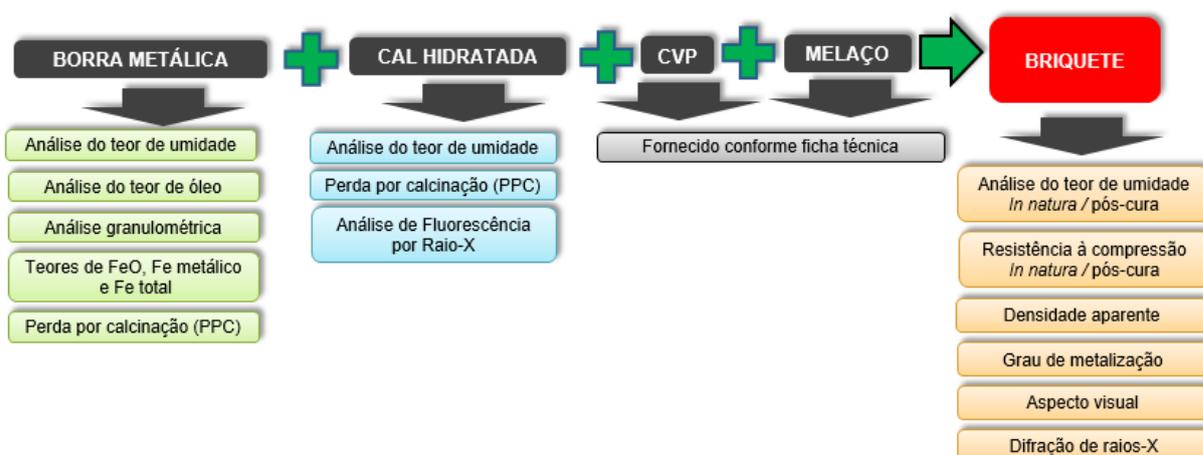
Para garantia de qualidade, que depende da aplicação, os briquetes devem apresentar algumas características, tais como: resistência à compressão, ao impacto e à absorção de água. Para a produção de briquetes constituídos de finos de carvão vegetal com alcatrão de madeira, por exemplo, o melhor resultado encontrado foi para a amostra submetida à compactação de 325 Kgf/cm², proporcionando resistência à compressão de 19,9 Kgf/cm² e densidade de 1,44 g/cm³ (MELO, 2000).

A saída abrupta dos gases durante o aquecimento do briquete nos fornos é conhecida como crepitação. O inchamento é a ampliação volumétrica do briquete durante a autorredução. Esses fenômenos são indesejáveis no processo, pois degrada o aglomerado, reduzindo sua resistência à compressão e pode comprometer o fluxo das reações em curso. A crepitação está relacionada com o teor de umidade presente no aglomerado, desta forma, sugere-se valores inferiores a 1% desta propriedade. O inchamento é atribuído sobretudo à reação de redução da hematita para magnetita e sugere-se valores inferiores a 20% de expansão, valores excedentes a este caracterizam o fenômeno como anormal ou catastrófico (BUZIN, 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentadas as matérias-primas, os equipamentos e os procedimentos adotados no desenvolvimento do estudo. Após a caracterização do resíduo borra metálica, uma mistura composta por resíduo, carbono e ligante foi elaborada com o objetivo de se processar briquetes autorredutores, conforme mostrado na Figura 17, e em seguida avaliado o seu potencial de aproveitamento. A fabricação dos briquetes e os ensaios de caracterização física e química, foram realizados na empresa Tecnored Desenvolvimento Tecnológico S.A. (Pindamonhangaba/SP). As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Figura 17: Ensaios realizados na caracterização dos insumos e briquetes.



3.1 OBTENÇÃO DA BORRA METÁLICA

A borra metálica, utilizada neste estudo, é um resíduo proveniente do processo de fabricação de tubos de aço com costura longitudinal de uma indústria metal mecânica e foi obtida de um tanque de armazenamento instalado em uma área de tratamento de resíduos dessa empresa. A coleta do resíduo seguiu o procedimento estabelecido pela ABNT NBR 10.007 (2004), gerando uma amostra representativa da borra acumulada no período de um mês, com a finalidade de caracterização e confecção dos briquetes (Figura 18).

Figura 18: Amostragem representativa da borra metálica.



3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA METÁLICA

A caracterização deste material foi realizada a partir da determinação dos teores de umidade e óleo, análise granulométrica, teores de FeO, Fe metálico e Fe total, e perda por calcinação.

3.2.1 Análise do teor de umidade

O teor de umidade foi determinado por termogravimetria, seguindo os procedimentos descritos na norma interna TECNORED IV (2013), adaptada da ABNT NBR ISO 3087 (2012). Quatro amostras com 21 g cada foram colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas a aquecimento em uma estufa marca Químis modelo Q-314M243 (Figura 18) sob temperatura de 120 °C por uma hora. Em seguida, as amostras foram retiradas e armazenadas em dessecador por cinco minutos para resfriamento e posterior medida da massa.

3.2.2 Análise do teor de óleo

O teor de óleo foi determinado por termogravimetria, seguindo as instruções normativas internas TECNORED V (2013), adaptada da ASTM STP 886 (1984). Quatro amostras com 21 g cada, foram colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas a aquecimento em uma estufa marca Químis modelo Q-314M243 (Figura 19), a 300 °C por 1 hora. Em seguida, as amostras foram retiradas e

armazenadas em dessecador por 5 minutos para resfriamento e posterior medida da massa.

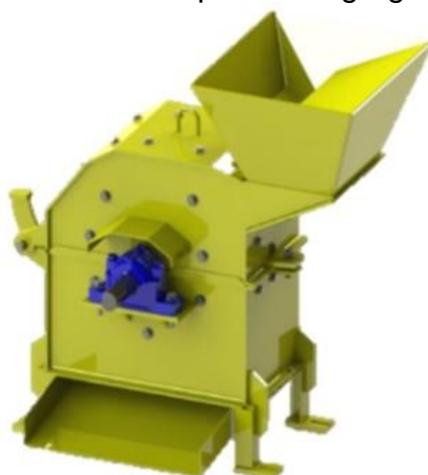
Figura 19: Estufa utilizada nas análises de teores de umidade e óleo das amostras de borra metálica.



3.2.3 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica, 1 kg de borra metálica seca foi desagregada previamente no moinho de martelo, mostrado na Figura 20, por 40 segundos. Em seguida, o resíduo desagregado foi submetido a um conjunto de peneiras com diferentes aberturas de malhas (conforme mostrado na Tabela 3), acoplado a um equipamento da marca Bertel, mediante vibração com frequência de 10Hz, por 10 minutos, seguindo os procedimentos descritos na norma interna TECNORED X (2013), adaptada da ISO 4701 (2017).

Figura 20: Moinho de martelo utilizado para desagregar a borra metálica



Fonte: Tecnoled X (2013).

Tabela 3: Escala Mesh e abertura do conjunto de peneiras empregadas na análise granulométrica.

Escala Mesh	Abertura (mm)
18	1,00
40	0,425
80	0,180
100	0,150
140	0,106
200	0,075
325	0,045

3.2.4 Determinação dos teores de FeO, Fe metálico e Fe total

Os teores de óxido de ferro (FeO), ferro total e ferro metálico foram determinados seguindo os procedimentos descritos nas normas internas TECNORED I (2015), TECNORED II (2015) e TECNORED III (2015), respectivamente, as quais foram baseadas na norma ISO 2597:2 (2015).

3.2.5 Perda por calcinação (PPC)

Esta análise teve como objetivo determinar o teor de materiais orgânicos, gases e água de recristalização nos constituintes da borra metálica. As amostras foram agrupadas e submetidas ao processo de moagem em um moinho de anéis, da marca Herzog, modelo HSM100 (Figura 21) por 40 segundos.

Figura 21: Moinho de anéis Herzog HSM100.



Duas amostras com 1 g cada foram colocadas em dois cadinhos, os quais foram dispostos em uma mufla marca Formitec, modelo 3751-2011 (Figura 22) a 1050 °C, por 1 hora. Em seguida, as amostras foram retiradas e armazenadas em dessecador por 15 minutos para resfriamento e caracterizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma interna TECNORED VI (2013), baseada na norma ISO 11536 (2015).

Figura 22: Mufla Formitec 3751-2011.



3.3 LEVANTAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO COQUE VERDE DE PETRÓLEO (CVP)

O CVP é um resíduo resultante do processo de craqueamento do petróleo e é comercializado em função do seu elevado potencial energético, devido ser constituído por cerca de 90% a 95% de carbono e baixo teor de cinzas (GRUPO UNIMETAL, 2017). É utilizado em grande escala na fabricação de briquetes autorredutores. Suas características e propriedades foram obtidas com o fabricante Grupo Unimetal.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE CAL HIDRATADA - Ca(OH)_2

A cal hidratada Ca(OH)_2 tem como uma de suas funções a de aglomerante e fluxante, portanto, sua presença é fundamental na fabricação de briquetes autorredutores. Neste trabalho, sua caracterização foi realizada por determinação do teor de umidade, perda por calcinação e análise de fluorescência por raios-X.

3.4.1 Análise do teor de umidade

O teor de umidade foi determinado por termogravimetria. Duas amostras contendo 10 g do aglomerante foram colocadas em cadinhos de porcelana separadamente e submetidas em uma estufa, marca Químis, modelo Q-317M53, sob temperatura de 120 °C por 1 hora. Em seguida, as amostras foram retiradas e armazenadas em dessecador por 15 minutos para resfriamento e posterior caracterização de acordo com os procedimentos descritos na norma interna TECNORED IV (2013), baseados na norma NBR 3087 (2012).

3.4.2 Perda por calcinação (PPC)

Os teores de materiais orgânicos e gases no ensaio de perda por calcinação foram determinados por termogravimetria. Dois cadinhos com 1 g cada de amostra do aglomerante foram dispostos em uma mufla, marca Formitec, modelo 3751-2011, a 1050 °C, por 1 hora. Em seguida, as amostras foram retiradas e armazenadas no dessecador por 15 minutos para resfriamento e posterior caracterização de acordo com os procedimentos descritos na norma interna TECNORED VI (2013), baseada na norma ISO 11536 (2015).

3.4.3 Análise de fluorescência por raios-X

A determinação dos óxidos presentes foi por meio de análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X. Duas amostras contendo 5 g de aglomerante foram compactadas em formato de pastilhas seguindo os procedimentos descritos na norma interna TECNORED VII (2015). As duas pastilhas foram analisadas em um espectrômetro de FRX, marca Panalytical, modelo Minipal4, de acordo com os procedimentos descritos na norma interna TECNORED VIII (2013). As normas internas foram baseadas na ISO 9516-1 (2003).

3.5 LEVANTAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO LIGANTE MELAÇO

Juntamente com a cal hidratada, o ligante melaço líquido, foi utilizado para facilitar a aglomeração das partículas de borra metálica e CVP. Suas características e propriedades foram obtidas com o fabricante Melaços Brasileiros (2017) e sua escolha foi baseada na acessibilidade de compra, baixo custo de aquisição e também por ser bastante empregado devido as suas propriedades aglutinantes na mineração e metalurgia.

3.6 PROCESSO DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES

Os briquetes foram elaborados a partir de uma única mistura padrão, conforme apresentada na Tabela 4. As proporções da matéria-prima ferrosa (borra metálica) e do material redutor (CVP) foram determinadas levando em consideração a razão molar C/O igual a 1. Bagatini (2011) estabelece esta proporção em seu trabalho, buscando por meio da estequiometria, associar todo o oxigênio presente nos óxidos da carepa com a quantidade total de carbono fixo contido no carvão vegetal. Portanto, a condição inicial proposta, objetiva realizar os ensaios de redução sem que ocorra a deficiência de carbono durante o processo (quando a razão é menor que 1), ou ainda carbono em excesso (quando a razão é maior que 1). A quantidade de ligantes Ca(OH)_2 e melaço foi sugerida pela empresa Tecnored, fabricante dos briquetes, que avaliou a similaridade do resíduo borra metálica com outros projetos já desenvolvidos.

Tabela 4: Composição percentual da mistura dos briquetes autorredutores.

Briquete – Borra metálica			
Resíduo	Fonte de Carvão	Ligante	Ligante
Borra (%)	CVP - (Coque Verde de Petróleo) (%)	Ca(OH) ₂ (%)	Melaço (%)
71,8	18,2	4	6

As matérias-primas foram homogeneizadas em um misturador planetário, conforme mostrado na Figura 23, com velocidade de 58 rpm (rotação por minuto) por 6 minutos, sendo os 3 primeiros à seco e em seguida adicionando-se 1 litro de água.

Figura 23: (a) Misturador planetário e (b) detalhe da mistura.



A massa já homogeneizada foi inserida em uma briquetadeira de rolos desenvolvida pela empresa TecnoRed (Figura 24), que foi elaborada para produzir briquetes para fins de uso industrial, com geometrias próximas a 30 mm x 25 mm x 15 mm (comprimento x largura x altura), conforme apresentado na Figura 25. Após esta etapa, os briquetes foram submetidos ao processo de secagem (cura) em estufa Químis modelo Q-317M53, a 110 °C por 1 hora.

Figura 24: Briquetadeira de rolos.



Figura 25: Briquetes autorredutores fabricados com o resíduo borra metálica.



3.6.1 Teor de umidade

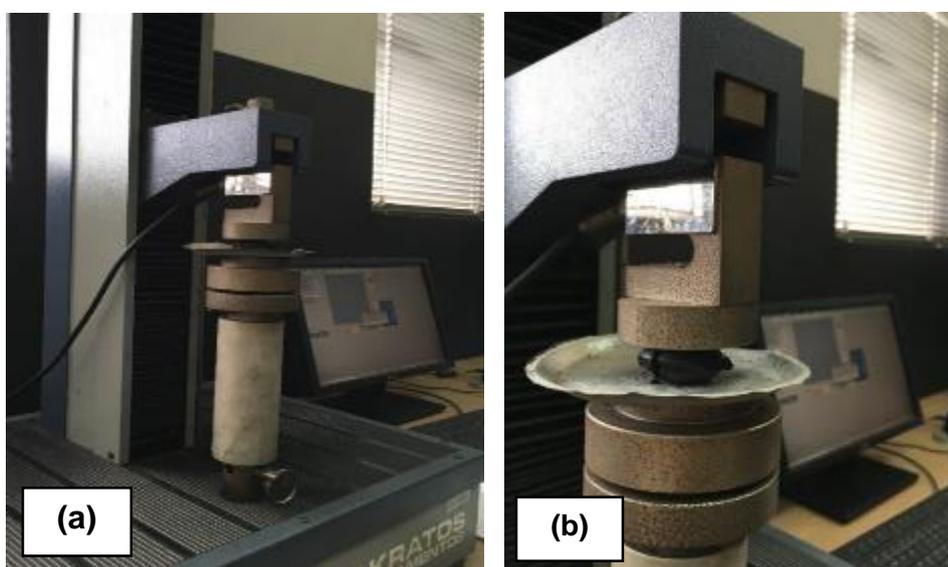
O teor de umidade foi determinado nos briquetes *in natura* e pós cura, de acordo com os procedimentos descritos na norma interna TECNORED IV (2013), baseada na norma NBR 3087 (2012). Para as análises, foram selecionados aleatoriamente cinco briquetes, obtidos em cada condição, os quais foram pesados e

submetidos ao processo de secagem, em estufa Químis modelo Q-317M53, a 110 °C, por 1 hora. Em seguida, os briquetes foram retirados e levados ao desumidificador, por 15 minutos até seu resfriamento, para posterior pesagem e caracterização.

3.6.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão mecânica foi determinada nos briquetes *in natura* (compressão à verde) e pós cura. Cinco amostras de briquetes, obtidas em cada condição, foram submetidas ao ensaio de compressão mecânica, em um equipamento da marca Kratos, modelo KE500 200S-MP (mostrado na Figura 26), sob velocidade de 30 mm/min, temperatura ambiente de 25 °C, umidade relativa do ar de 50%, pré-carga ausente e célula de carga com capacidade de 500 Kgf. Os ensaios foram realizados conforme procedimentos descritos na norma interna TECNORED IX (2015), adaptada da norma ISO 4700 (2015).

Figura 26: (a) Equipamento de ensaios de compressão e (b) detalhe do briquete no ensaio.



3.6.3 Densidade aparente

Após o processo de secagem, cinco briquetes foram revestidos individualmente de forma manual com um filme flexível de PVC. Na sequência, em uma proveta graduada, contendo 500 ml de água deionizada, foi adicionado um briquete, aferido o

volume deslocado e efetuado cálculo de densidade, conforme procedimentos descritos na norma ISO 3852 (2007). O mesmo processo se repetiu para as amostras restantes,

3.6.4 Grau de metalização

Para analisar o grau de metalização, amostras de briquetes foram submetidas a diferentes condições de temperatura e tempo de residência em mufla marca Formitec, modelo 3751-2011 (Figura 27). Os ensaios foram realizados em três amostras de briquetes para cada condição operacional, de acordo com o planejamento experimental mostrado na Tabela 5, conforme procedimentos descritos na norma ISO 7215 (2015). A definição das condições apresentadas nesta tabela, teve como base o estudo de Flores et al (2013), que avaliou a redução e fusão de uma mistura autorredutora de carepa e coque de petróleo em temperaturas entre 1000 °C e 1300 °C e tempos entre 5 e 15 minutos, e o estudo de Buzin (2009), no desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas em temperaturas entre 1100 °C e 1260 °C e tempos entre 10 e 30 minutos.

Tabela 5: Condições operacionais (temperatura e tempo) aplicadas na análise do grau de metalização.

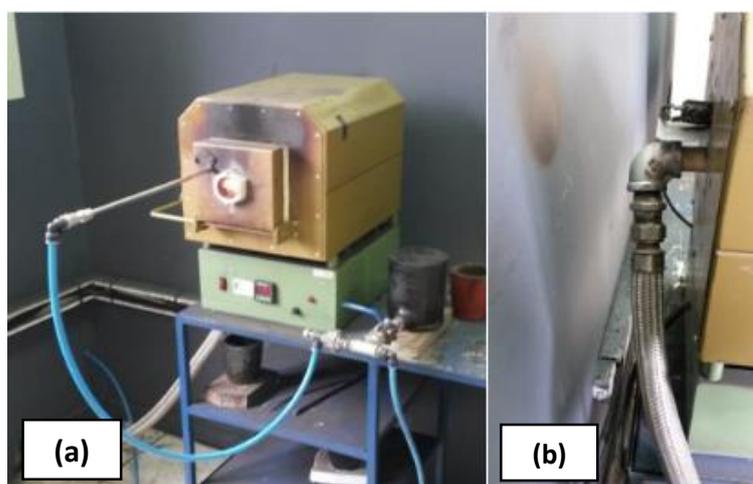
Temperatura (°C)	850	950	1050	1150
	15	15	15	15
Tempo (min)	30	30	30	30
	45	45	45	45
	60	60	60	60

Após redução, as amostras foram retiradas do forno e colocadas no sistema de resfriamento (Figura 28), com vazão constante de 20 L/min de gás inerte (N₂), por 10 minutos. Após seu resfriamento, foram imediatamente retiradas e caracterizadas de acordo com procedimento adotado nas normas internas TECNORED I (2015), TECNORED II (2015) e TECNORED III (2015).

Figura 27: Mufla Formitec com cadinhos durante o ensaio de metalização.



Figura 28: Sistema de resfriamento com gás N₂. (a) Mufla Formitec e (b) Resfriamento com gás N₂.



3.6.5 Difração de Raios-X

Após os ensaios de redução, as amostras foram analisadas em um difratômetro de raios-X, da marca Philips, modelo X'Pert, acoplado a um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$), com potência de 40 kV e 30 mA. Para a realização das difratometrias de raios-X, foram utilizadas amostras em pós e os parâmetros de análise fixados em: passo de

0,02°, tempo de passo de 1s e intervalo de medida em 2θ , de 3° a 80°, sob temperatura ambiente. Para identificação das fases cristalinas formadas foi utilizado o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de acordo com a Tabela 6. O objetivo foi avaliar as transformações de fases ao longo dos tempos e temperaturas pré-determinados, conforme a Tabela 7.

Tabela 6: Dados para identificação de fases cristalinas na análise de raios-X.

AMOSTRA	TEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)
Resíduo borra metálica	-	-
1	15	850
2	30	850
3	60	850
4	15	1050
5	30	1050
6	60	1050

Tabela 7: Características operacionais das amostras submetidas à análise de difração de raios-X.

Fase	Fórmula molecular	Afastamento interplanar (Å)	Código JCPDS
Ferro metálico	Fe ⁰	1,9	01-089-7194 / 01-087-0722
Hematita	Fe ₂ O ₃	2,7	00-001-1053
Magnetita	Fe ₃ O ₄	2,53	01-088-0866
Wustita	FeO	2,14	01-077-2355

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados os resultados encontrados nos ensaios realizados nas amostras de borra metálica, CVP, melaço, cal hidratada e dos briquetes, os quais foram comparados com dados de outros estudos semelhantes disponíveis na literatura.

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA BORRA METÁLICA

A borra metálica é um resíduo originado no processo de fabricação de tubos de aço com costura, e foi caracterizado com o propósito de se obter informações para sua adequação e posterior uso na confecção de briquetes. Na Tabela 8 estão apresentados resultados da caracterização física e química da borra metálica.

Tabela 8: Características físicas e químicas da borra metálica.

Análise	Resultados
<i>Teor de umidade (%)</i>	2,52
<i>Teor de óleo (%)</i>	4,18
<i>FeO (%)</i>	56,0
<i>Fe metálico (%)</i>	4,73
<i>Fe total (%)</i>	68,12
<i>Perda por calcinação (PPC) (%)</i>	3,45

O teor de umidade é proveniente da água presente na dissolução do fluido de arrefecimento usado ao longo da linha produtiva, na etapa de conformação da chapa na forma de tubo, que é arrastado pelas partículas da borra até a central de armazenamento. Altos teores de umidade dificultam a formação dos aglomerados e reduz o poder calorífico do material, retardando o processo de metalização. Além disso, podem ocasionar o fenômeno de crepitação e reduzir a resistência mecânica do briquete (BUZIN, 2009). Sua presença pode variar de acordo com o tipo de resíduo em estudo. Lemos (2015) empregou pó e lama de alto-forno com 21,6% e 48,2% de umidade, respectivamente. Briquetes produzidos com lama de alto-forno apresentaram maior resistência no ensaio de tamboreamento do que os com pó.

O teor de óleo encontrado na borra metálica foi de 4,18%, valor este superior aos descritos por Lobato, Villegas e Mansur (2015), os quais foram entre 0,1 e 2%. Os autores reportam que maiores concentrações de óleo são encontradas em materiais com granulometrias mais finas, e recomendam que na reciclagem de resíduos metálicos no alto-forno via sinterização, os teores de óleo sejam inferiores a 1%, a fim de evitar a volatilidade de compostos orgânicos, emissões de dioxinas e problemas nos sistemas tratamento dos gases (colunas de absorção).

Para reduzir o teor de óleo presente na borra metálica duas alternativas podem ser propostas. A primeira, visando menor investimento, seria a armazenagem do resíduo em tambores metálicos perfurados, permitindo que tanto o óleo quanto a água escoem através dos furos. A segunda, seria o uso de uma centrífuga, que pela velocidade de rotação expulsaria os fluidos para fora do tambor rotativo, sendo este um processo mais rápido, porém de maior custo. Uma análise de viabilidade econômica deve ser realizada para avaliar a implantação efetiva das mesmas.

A borra metálica apresentou teores de ferro total de 68,12%, de FeO de 56% e baixo teor de ferro metálico (4,73%). Segundo Leite (2008), o FeO é o óxido mais presente na superfície do aço durante o processo de laminação de bobinas, em função da alta velocidade de laminação e resfriamento. O ferro metálico não sofre nenhuma reação de oxidação, ficando disperso na camada de óxido, aumentando sua heterogeneidade.

É possível fabricar pelotas e briquetes com diferentes tipos de minérios de ferro, como hematíticos, magnetíticos, ghoetíticos e ainda misturas entre si. Segundo Luz, Sampaio e França (2010), os hematíticos necessitam de fornecimento de calor para favorecer a cinética, enquanto os magnetíticos liberam calor, contribuindo com as reações. Os minérios ghoetíticos são minérios hidratados, que em função do processo de formação geológica apresentam porosidade, retendo umidade durante a preparação para o pelletamento, logo, requisitando maior consumo de energia durante a queima, portanto, a perda por calcinação pode sugerir o uso do minério (resíduo) puro ou combinado. Quando o valor chegar próximo a 10%, a fim de viabilizar seu uso, deve ser misturado a composição minérios hematíticos e/ou magnetíticos. A perda por calcinação realizada na borra metálica apresentou valor de 3,45%, o que sinaliza sua utilização pura.

Os resultados da análise granulométrica da borra metálica estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Distribuição granulométrica da borra metálica.

Escala Mesh	Abertura (mm)	Borra metálica (% retida)	Borra metálica (% passante)
18	1,00	3,8	96,2
40	0,425	3,0	93,3
80	0,180	2,7	90,6
100	0,150	0,5	90
140	0,106	1,6	88,4
200	0,075	15,7	72,7
325	0,045	37,0	35,7
-	<0,045	35,7	0

Após a cominuição da borra metálica seca no moinho de martelo, pode-se observar que a maior parte das partículas, cerca de 88,4%, ficaram retidas na peneira de 200 mesh ou maior, ou seja, as partículas apresentaram tamanhos menores que 0,075 mm. Segundo Sampaio, Costa e Andrade (2007), para o processo de briquetagem de materiais com densidade elevada como o ferro, sugere-se uma granulometria abaixo de 3,3 mm. Ao utilizar finos de minério de ferro, com granulometria igual ou inferior a 0,150 mm, e três tipos de carvão, Santos (2013) concluiu que, quanto menor for o diâmetro da partícula presente no aglomerado redutor, mais acelerada será a redução carbotérmica em função da proximidade entre as partículas, que facilita as reações sólido-sólido ocorridas durante o processo de redução.

4.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS INSUMOS EMPREGADOS NA BRIQUETAGEM

4.2.1 CVP (Coque verde de petróleo)

Na tabela 10 estão apresentados os dados obtidos a partir da ficha técnica do CVP fornecida pelo fabricante do produto (GRUPO UNIMETAL, 2017).

Tabela 10: Ficha técnica – CVP BTE M.

Produto	Unicarbo CVP BTE M
<i>Fabricante</i>	Unimetal
<i>Carbono fixo (%)</i>	88,5
<i>Material Volátil (%)</i>	11
<i>Cinzas (%)</i>	0,50
<i>Enxofre (%)</i>	0,80
<i>Umidade (%)</i>	9,5
<i>Poder Calorífico Superior (cal/kg)</i>	8.600
<i>Poder Calorífico Inferior (cal/kg)</i>	8.200
<i>Granulometria (mesh)</i>	170

Observa-se na Tabela 10, que o CVP apresenta alto teor de carbono fixo, de 88,5%. De acordo com Bagatini (2011), este parâmetro apresenta grande importância quando se busca aplicação de materiais com elevado índice de carbono em briquetes autorredutores, visto como único elemento redutor efetivo durante as reações.

O poder de ignição e a reatividade do material estão correlacionados com o teor de materiais voláteis, cujo valor para CVP foi de 11%. De acordo com Buzin (2009), a maior parte do carbono presente nos materiais voláteis se desprende em temperaturas inferiores à da redução dos óxidos de ferro, participando pouco destas reações. Porém, poderá contribuir para o balanço global de energia das reações de redução, desde que reaja com o oxigênio presente e sofra combustão durante a etapa de fusão da carga no forno.

O teor de cinzas do CVP foi de 0,5%. Este valor é inferior ao máximo proposto por Carvalho Junior (2010), que avalia como um bom combustível sólido aquele que apresentar cinzas abaixo de 3%. Teor de cinzas muito elevado implica no uso de maior quantidade de carvão como agente redutor nos briquetes autorredutores, uma vez que o teor de carbono fixo seria menor. Baixo teores de cinza indica menor quantidade de impurezas, que serão escorificadas, contribuindo para o balanço energético do material (BUZIN, 2009).

Uma vantagem do CVP brasileiro sobre outros combustíveis sólidos é seu baixo teor de enxofre, cerca de 0,8%, enquanto no exterior, há coques com até 7%, proibidos

de queima pela legislação ambiental de diversos países, uma vez que sua combustão origina óxidos de enxofre que contribuem para a formação de chuva ácida (CAMARGO, KOBAYOSHI e CARVALHO, 2006).

O CVP apresentou teor de umidade de 9,5%. O teor de umidade não é necessariamente uma propriedade intrínseca do material, visto que é afetado por fatores externos, seja durante seu manuseio ou mesmo no armazenamento. Contudo, a literatura aponta valores entre 5 e 10% em massa como adequados para uso em processos de redução (BARCELLOS, 2007).

Os altos valores de poder calorífico inferior e superior do CVP, de 8.200 e 8.600 Kcal/Kg, respectivamente, associado ao baixo teor de cinzas, demonstra sua capacidade energética, gerando baixo teor de resíduos após sua queima (SILVA, 2006).

4.2.2 Ligante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (Cal hidratada)

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos teores de umidade, perda por calcinação e fluorescência de raios-X, determinados para o ligante utilizado na fabricação dos briquetes de borra metálica.

Tabela 11: Caracterização do ligante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (Cal hidratada).

Análise	Resultado	
<i>Teor de umidade (%)</i>	0,31	
<i>Perda por calcinação (PPC) (%)</i>	32,02	
	Elemento	Resultado
	CaO	67,33
<i>Análise de</i>	Fe ₂ O ₃	0,10
<i>Fluorescência por RX (%)</i>	SiO ₂	0,38
	MgO	0,13
	Al ₂ O ₃	0,04

A cal hidratada apresenta importante função como ligante, pois reage inicialmente com os elementos ácidos constituintes da ganga, formando uma matriz entre os grãos de óxido de ferro. Influência de forma positiva sobre a resistência à compressão de aglomerados verdes e/ou curados. Essa característica é atribuída a sua capacidade de se dispersar em partículas menores na presença de umidade, o que aumenta o contato entre os grãos (AHMED et al, 1997).

Verifica-se pela Tabela 11, que a cal hidratada utilizada neste trabalho apresentou baixo teor de umidade, de 0,31%, teor de CaO de 67,33% e perda por calcinação (PPC) de 32,02%, valor este superior ao encontrado por Reis (2008), de 3,82%. Isso deve-se ao fato da cal hidratada empregada nos aglomerados redutores do trabalho do autor apresentar teor de CaO de 91,6%, ou seja, de grau de pureza maior.

Os teores indicados para aplicações em aglomerados variam entre 0,5 e 4% de Ca(OH)_2 , apresentando maior resistência à compressão, com valores próximos a 500 kgf/mm^2 após curados, para os briquetes com percentuais de 4% (AHMED et al, 1997).

4.2.3 Ligante Melaço

O melaço é um coproduto líquido resultante do processamento do açúcar cristalizado, do melado ou refino do açúcar bruto, obtidos da cana-de-açúcar. Em meio a suas inúmeras aplicações, como biofertilizante, fonte de energia em compostagem, isolante térmico em revestimentos de fornos, sua característica aglutinante se destaca na indústria de celulose, mineração, metalurgia porcelana, entre outras (MELAÇOS BRASILEIROS, 2017).

Na indústria minero-metalúrgica, o melaço líquido é empregado para aglomeração de partículas finas de minérios (0,6 mm) para transformá-las em corpos ou fragmentos coesos, conferindo-lhes por meio de briquetagem, aglomeração ou sinterização, tamanho e forma adequados para uso posterior (SILVA, 2013). Suas características e propriedades estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Características químicas e físicas do melaço líquido.

Características	Resultado
<i>Acidez total (ácido acético) (g/kg)</i>	1,3
<i>ART (Açúcares redutores totais) (%)</i>	59,16
<i>Cinzas (%)</i>	9,8
<i>Sacarose (%)</i>	39,41
<i>Umidade (%)</i>	18,4

4.3 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS BRIQUETES PRODUZIDOS

4.3.1 Características físicas e químicas dos briquetes

Na Tabela 13 estão apresentadas as características e propriedades físicas e químicas dos briquetes após o processo de cura.

Tabela 13: Características físicas dos briquetes antes e após a cura.

Propriedade	Condição verde (<i>in natura</i>)	Condição seca (após cura)
<i>Teor de umidade (%)</i>	8,55	0,43
<i>Resistência à compressão (Kgf/mm²)</i>	81,65	453,50
<i>Densidade aparente (g/cm³)</i>	-	2,01

Observa-se da Tabela 13, que o teor de umidade encontrado após a briquetagem foi de 8,55% e após cura foi de 0,43%. Segundo D`abreu et al (2008), teores inferiores a 1% são adequados para briquetes redutores.

A resistência à compressão dos briquetes *in natura* foi de 81,65 Kgf/mm² e após o processo de cura, foi de 453,50 Kgf/mm². Este valor foi superior ao encontrado por Buzin (2009), de 434,6 Kgf/mm², em seu estudo de desenvolvimento de briquetes autorredutores de carepa de aciaria e finos de carvão vegetal, destinado a carga de fornos elétricos à arco. Conforme o autor, os briquetes devem apresentar resistência

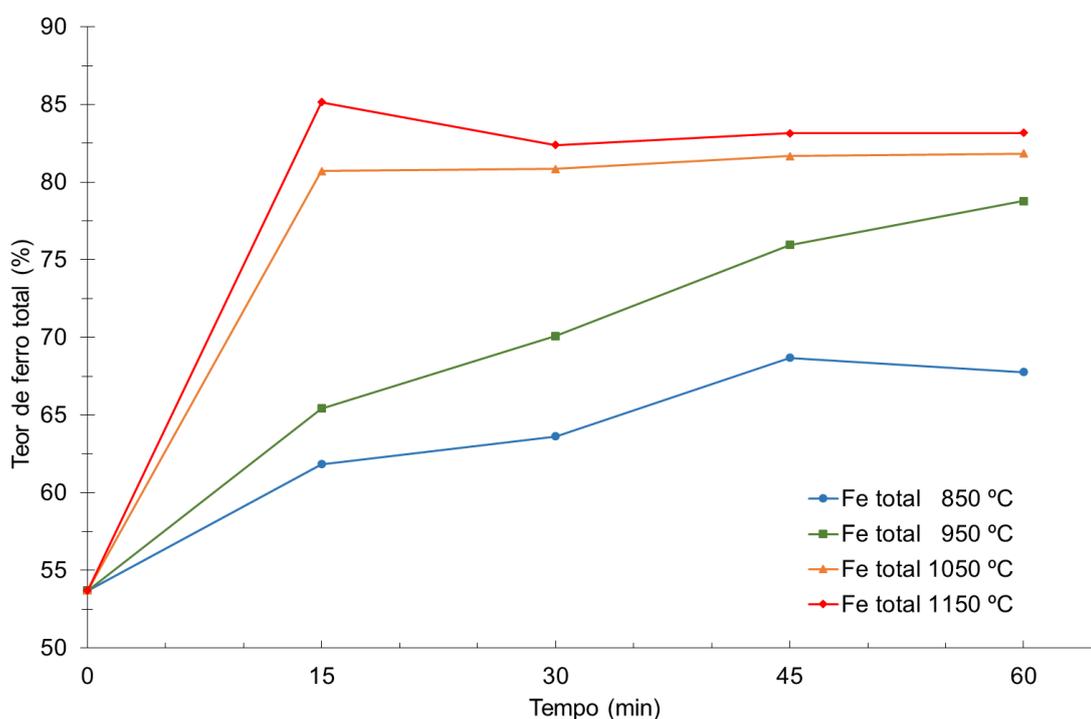
à compressão de acordo com a sua aplicabilidade final e devem manter a qualidade exigida durante seu transporte e manuseio na preparação da carga do forno.

A densidade aparente de $2,01 \text{ g/cm}^3$ do briquete de borra metálica, ficou próxima ao valor relatado por Buzin (2009), de $2,29 \text{ g/cm}^3$, valor este adequado visando minimizar ocorrência do fenômeno de crepitação e inchamento do briquete durante o aquecimento.

4.3.2 Grau de metalização dos briquetes

Os teores de ferro total e de ferro metálico dos briquetes estão apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

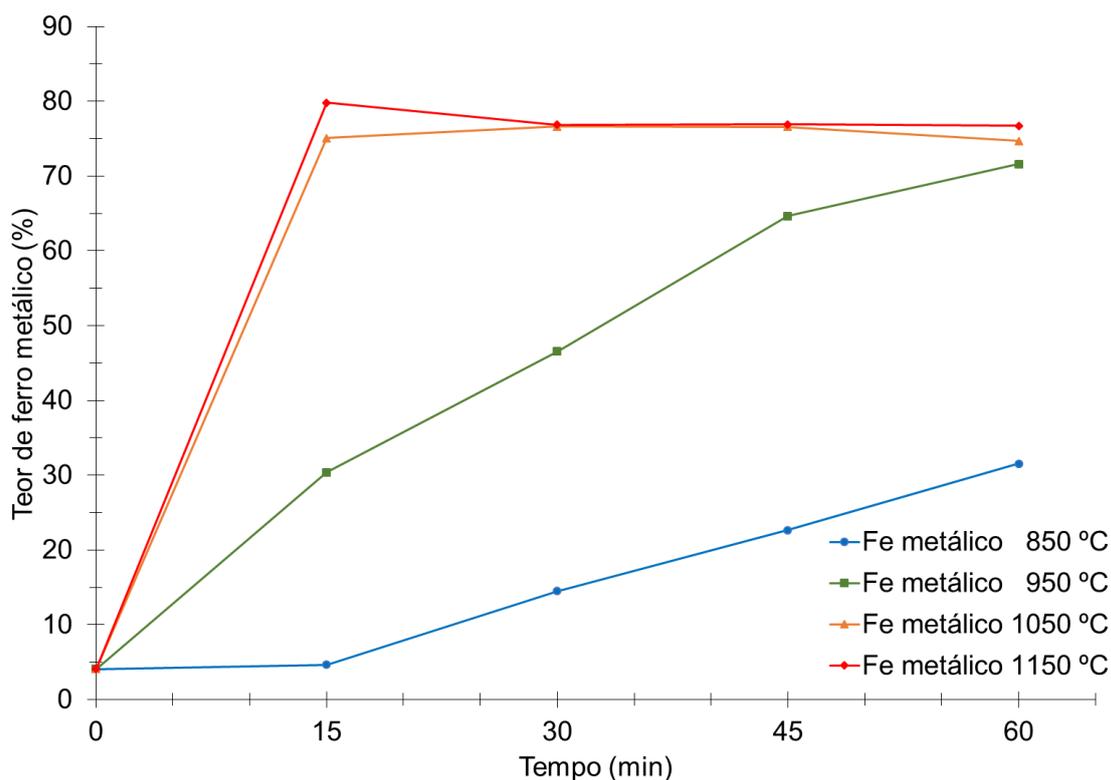
Figura 29: Teor de ferro total dos briquetes em função do tempo e da temperatura.



Com a temperatura variando entre 850 °C e 950 °C , é possível identificar o aumento linear moderado do teor de ferro total nos briquetes, em torno de 20% no tempo máximo de ensaio de 60 minutos. Para Buzin (2009), o ganho de ferro total está relacionado diretamente com a perda de umidade, material volátil, carbono e oxigênio no briquete ocorrida durante o processo de briquetagem, cura e aquecimento em mufla durante a redução. Nessas condições de tempo e principalmente temperatura, as reações internas ocorrem de forma lenta, o que dificulta a cinética da

reação de redução no aglomerado. Quando a temperatura é elevada na região entre 1050 °C e 1150 °C, a cinética das reações é estimulada, e a perda de massa ocorre de forma súbita no tempo inicial de 15 minutos, o que ocasiona um incremento próximo a 30% no teor de ferro total no briquete em relação valor inicial de 54% antes do ensaio de redução.

Figura 30: Teor de ferro metálico dos briquetes em função do tempo e da temperatura.

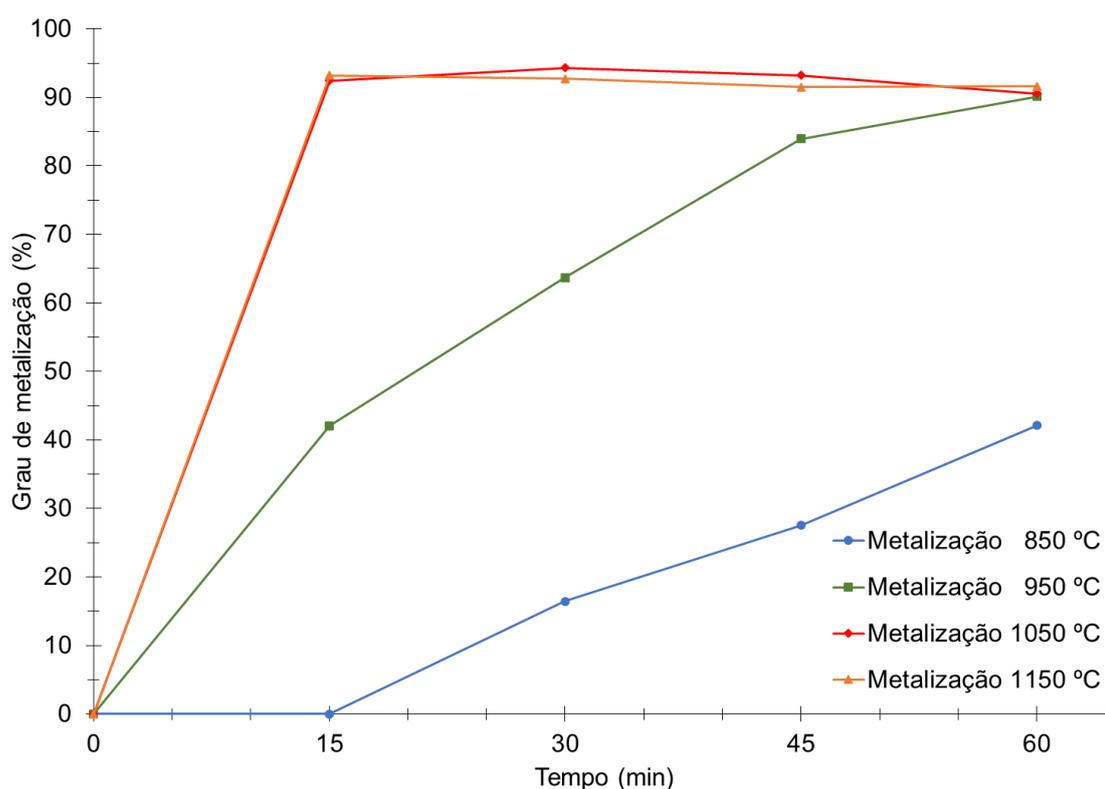


O briquete em seu estado inicial apresentou cerca de 4% no teor de ferro metálico, conforme mostrado na Figura 29. Com o aumento da temperatura e tempo de redução no forno, verifica-se evolução no teor de ferro metálico, o qual está associado às reações de autorredução, perda de carbono e oxigênio que são eliminados na forma de gás. Na temperatura e tempo inicial (850 °C e 15 min) respectivamente, nota-se a estabilidade no teor de ferro metálico, portanto, metalização considerada nula. A medida em que o tempo de residência aumenta, o teor de ferro cresce de forma linear, principalmente nas temperaturas de 850 °C e 950 °C onde atinge valor máximo de 71,5% de ferro metálico decorridos 60 minutos de ensaio. Quando as amostras são submetidas a temperaturas variando entre 1050 °C e 1150 °C, são identificados após 15 minutos de aquecimento em mufla, valores

próximos a 80% de ferro metálico presente no briquete, mostrando o efeito da temperatura na cinética da reação.

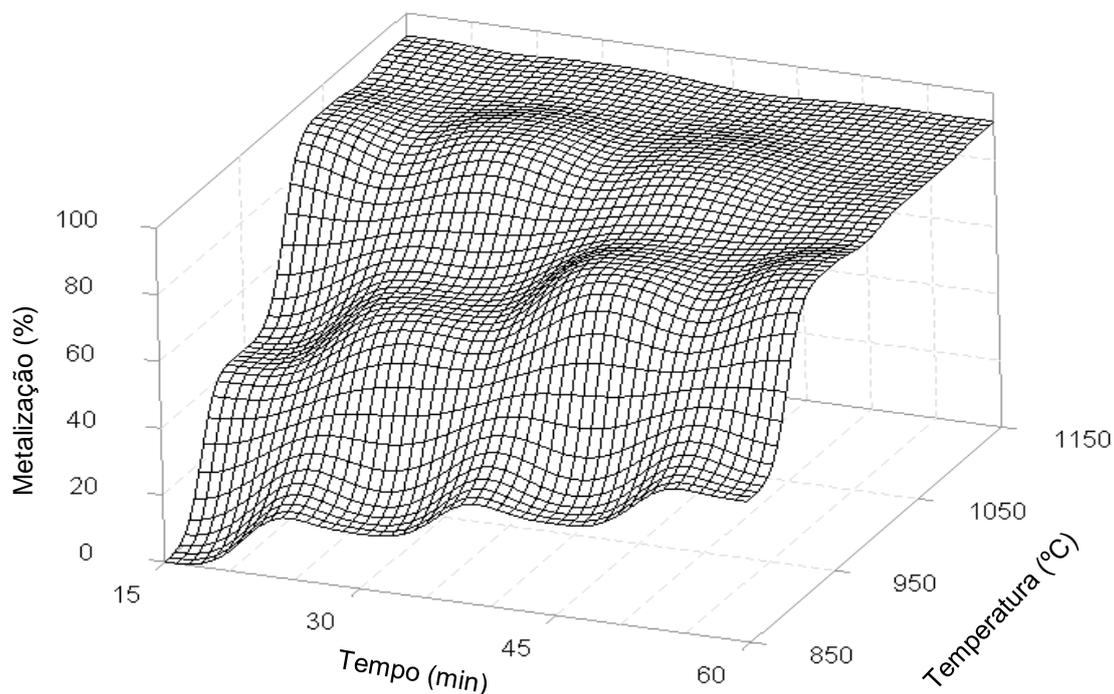
A partir do percentual de ferro total e ferro metálico, foi possível estabelecer o valor grau de metalização dos briquetes ($((Fe_{\text{metálico}}/Fe_{\text{total}})*100)$), os quais estão apresentados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31: Grau de metalização dos briquetes em função do tempo e da temperatura.



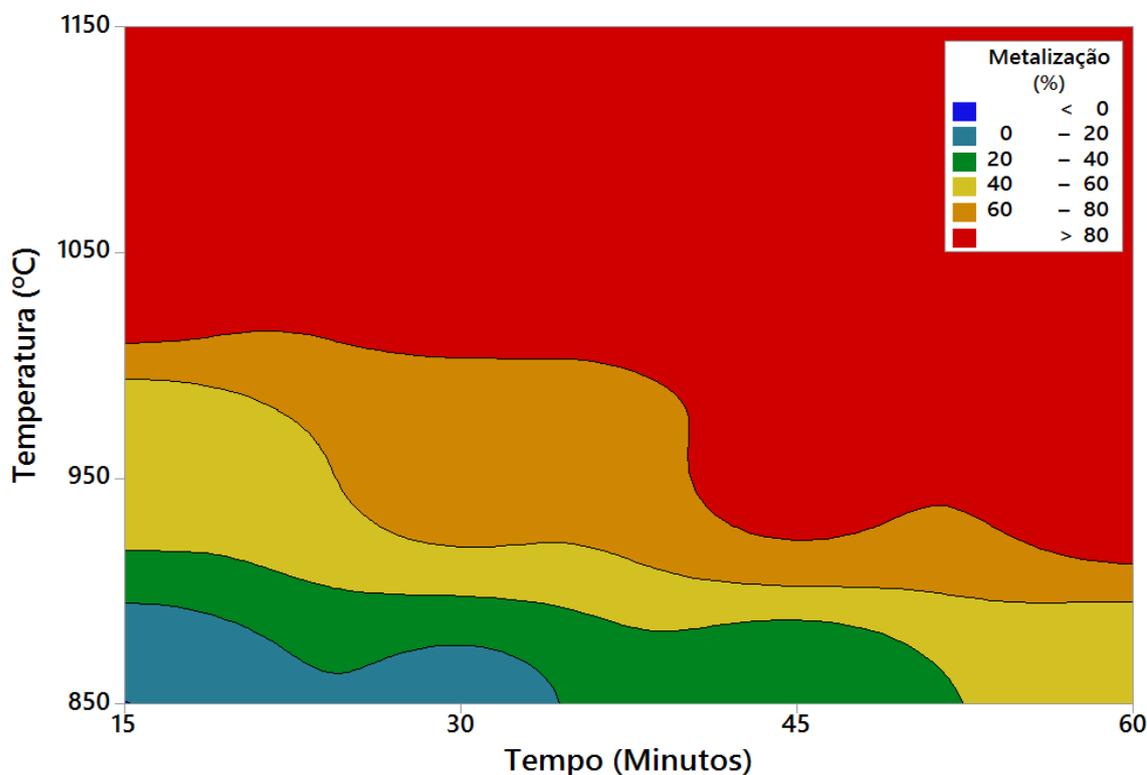
Na temperatura de 850 °C, o início das reações de redução ocorreu em 15 minutos de ensaio, enquanto que ao se elevar a temperatura para 950 °C, após 15 minutos, a metalização foi próxima de 40% e seguiu de forma gradativa até atingir 90% de conversão, após 60 minutos em mufla. Para 1050 °C e 1150 °C, a máxima metalização de 94% foi alcançada em 15 minutos de ensaio. Assim, quanto maior a temperatura, maior a taxa de conversão metálica em função do tempo de redução, conforme mostrado na Figura 31. A redução dos óxidos de ferro ocorre essencialmente através do CO (monóxido de carbono), gás gerado a partir da reação de Boudouard, intervindo diretamente na velocidade da reação de redução. Por ser uma reação endotérmica e depender da temperatura, a transferência de calor aos briquetes sofre influência durante a autorredução, sendo mais lenta em menores temperaturas (BUZIN, 2009).

Figura 32: Gráfico de superfície do grau de metalização dos briquetes em função do tempo e da temperatura.



Quando a temperatura atingiu 950 °C, o grau de metalização foi próximo a 90%, porém, este valor foi apenas obtido após 60 minutos de ensaio, o que na prática representa maior gasto energético para máxima conversão. Elevando a temperatura para a faixa de 1050 °C, os valores máximos do grau de metalização foram de 94% e 93%, para 30 e 15 minutos de ensaio, respectivamente. Nikai e Garbers-Craig (2015) estudaram a redução de aglomerados compósitos, constituídos por lodo de minério de ferro, coque e ligante e obtiveram resultados semelhantes. Os briquetes produzidos pelos autores apresentaram valores entre 88% e 96% de metalização, entre os tempos de 20 a 40 minutos de ensaio, utilizando temperaturas na faixa de 1000 °C a 1100 °C. Sun e Lu (1996) caracterizaram pelotas redutoras com cerca de 90% de conversão, na faixa de temperatura entre 1200 °C e 1300 °C. Nessas condições de temperatura, há uma tendência de convergência de metalização em tempos menores, uma característica presente nas reações dos aglomerados autorredutores de óxidos de ferro em função do ambiente favorável a cinética das reações. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 33, que relaciona a faixa de valores encontrados do grau de metalização em áreas de acordo com a projeção do tempo e da temperatura.

Figura 33: Gráfico de contorno do grau de metalização dos briquetes em função do tempo e da temperatura.



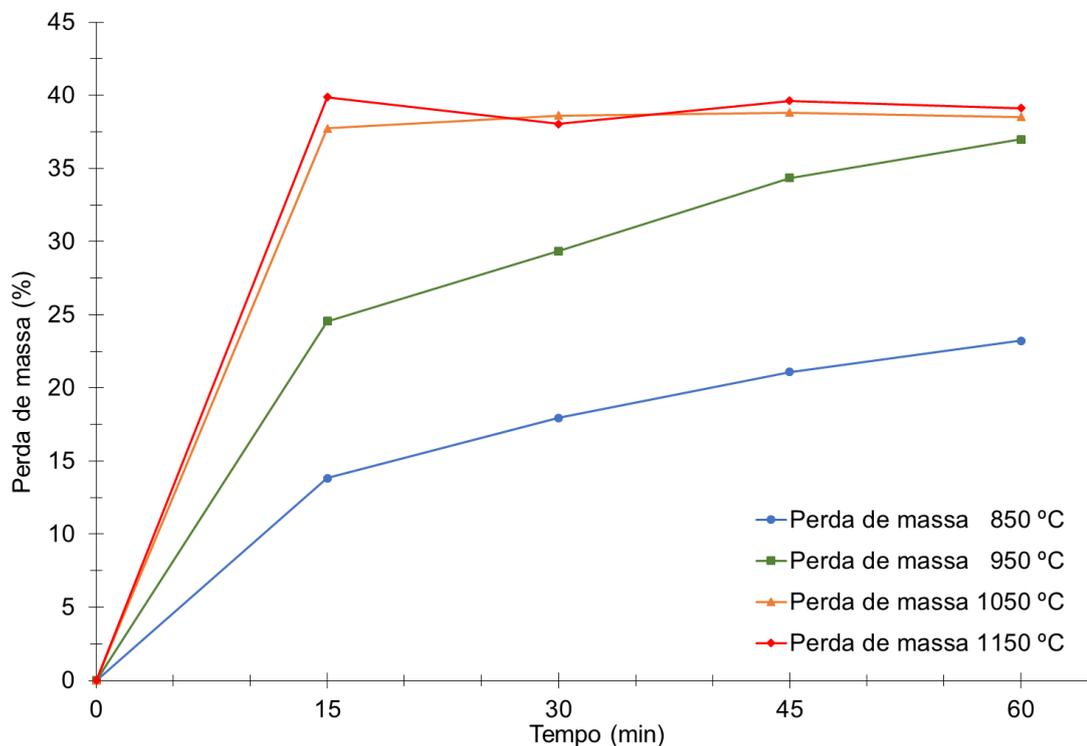
A proximidade dos reagentes (óxidos de ferro e carbono), reduzido tamanho das partículas (finos de minério de ferro >0,1 mm) e ambiente livre de nitrogênio, contribui para que a redução quase completa possa ser alcançada com tempos entre 5 e 15 minutos e em temperaturas variando de 1000 °C a 1150 °C (TAKANO e MOURÃO, 2010).

Flores (2011) descreve que no início do ensaio há um aumento gradativo de ferro metálico, e conforme o aumento da temperatura e tempo, o aglomerado tende a perder massa já nos 8 minutos iniciais, o seu teor de ferro total aumenta e, conseqüentemente, atinge a máxima metalização.

Nota-se que o grau de metalização acima de 80% é encontrado em amostras que foram submetidas a condições de temperaturas acima de 1000 °C e a partir de 15 minutos de ensaio e em temperaturas próximas a 900 °C após 60 minutos de redução.

Na Figura 34 encontram-se as curvas de perda de massa ocorridas no briquete em função do tempo e da temperatura durante o ensaio de redução.

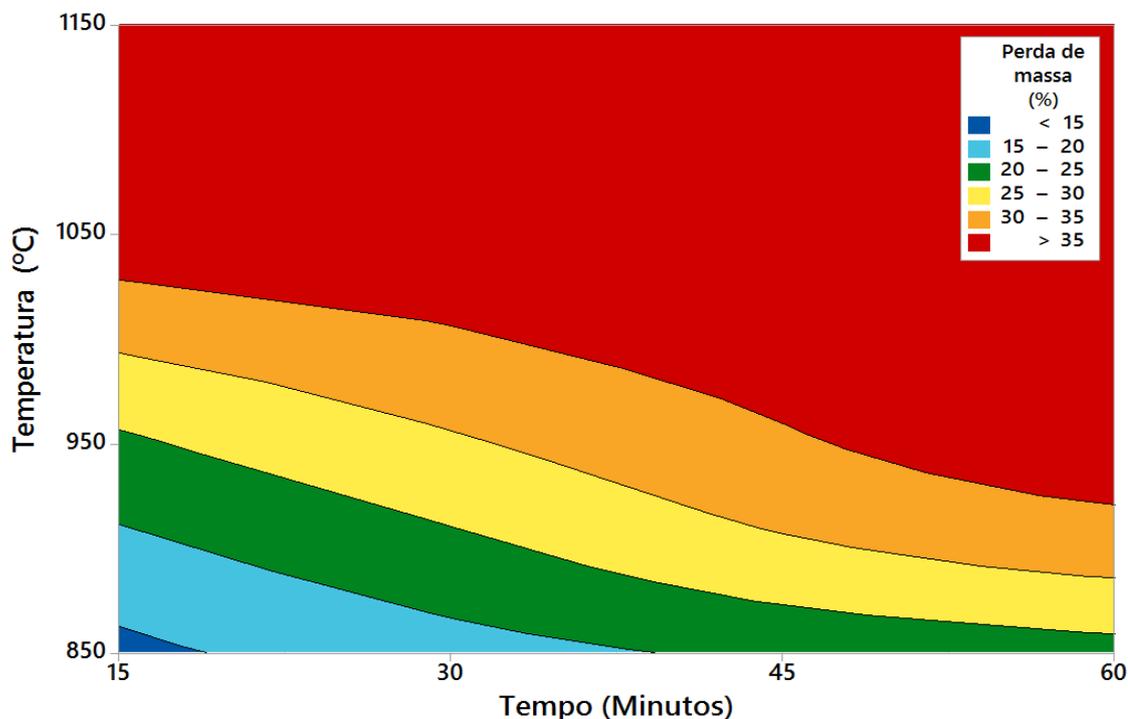
Figura 34: Perda de massa dos briquetes em função do tempo e da temperatura.



A liberação dos compostos voláteis ocasionou perda progressiva de massa em função do aumento da temperatura e do tempo de residência na mufla. Para as temperaturas mais baixas dos ensaios (850 °C e 950 °C), a perda de massa ocorreu de forma linear gradativa, e levou cerca de 60 minutos para atingir valores próximos a 20% e 35%, respectivamente. Com o aumento da temperatura, na faixa entre 1050 °C e 1150 °C, a perda de massa atingiu seu valor máximo de 40%, após 15 minutos do ensaio. Nestas condições, se obteve o grau máximo de metalização, que se manteve estável até o término do processo (60 minutos) de redução. Bagatini (2011) relata, em seu estudo, valores de perdas de massa em torno de 39% em temperaturas entre 1000 °C e 1100 °C, em briquetes de resíduos de carepa, carvão vegetal e ligantes. O autor afirma ainda, que entre 15 e 20 minutos, ao ultrapassar 10% de perda de massa, a temperatura foi próxima de 800 °C, e as reações de autorredução prevaleceram até o fim do processo, como responsáveis pelo decréscimo de massa do aglomerado.

Na Figura 35 é mostrado o valor acumulado da perda de massa durante todo o ensaio, relacionando tempo *versus* temperatura.

Figura 35: Gráfico de contorno da perda de massa acumulado do briquete em função do tempo e da temperatura.



Pode-se constatar que a máxima perda de massa (acima de 35%) foi na região a partir de 1025 °C em condições iniciais de tempo (15 minutos) ou em temperaturas inferiores a cerca de 925 °C, após 60 minutos de redução. Flores (2011), em seu trabalho sobre a autorredução de briquetes formados a partir de carepa e coque de petróleo, obteve perda de massa de 36,5%, quando as amostras foram submetidas a temperaturas entre 750 °C e 1450 °C. O autor sugere que as perdas que ocorreram entre 150 °C e 750 °C estão relacionadas com os materiais voláteis oriundos da degradação do coque de petróleo e do óleo da carepa, enquanto as perdas entre 750 °C e 1450 °C foram devido às reações de autorredução.

4.3.3 Aspecto visual dos briquetes após metalização

No Quadro 1 pode ser visualizado o aspecto físico dos briquetes após o ensaio de metalização em diferentes condições de tempo e temperatura.

Quadro 1: Aspecto visual dos briquetes após o ensaio de metalização.

	Temperatura			
	850 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
15 minutos				
30 minutos				
45 minutos				
60 minutos				

Na condição inicial de tempo e temperatura (15 minutos e 850 °C), respectivamente, observa-se que apenas a região externa do aglomerado foi afetada. Conforme o tempo de ensaio aumenta até atingir 60 minutos, o calor é conduzido ao núcleo do briquete, acelerando a perda de massa, volatilização dos gases e início das reações de metalização. A partir de 30 minutos, a 850 °C, inicia a formação de trincas superficiais, isso evidencia a formação de gases internos que são liberados para a parte externa do briquete através destas trincas. Ao aumentar a temperatura para 950 °C, após 15 minutos de ensaio, é possível identificar trincas superficiais, que ao após 45 minutos em mufla, se propagam até o centro do aglomerado, logo, nessas

condições as reações ocorreram de forma global e sugere-se máxima conversão do óxido de ferro em ferro metálico.

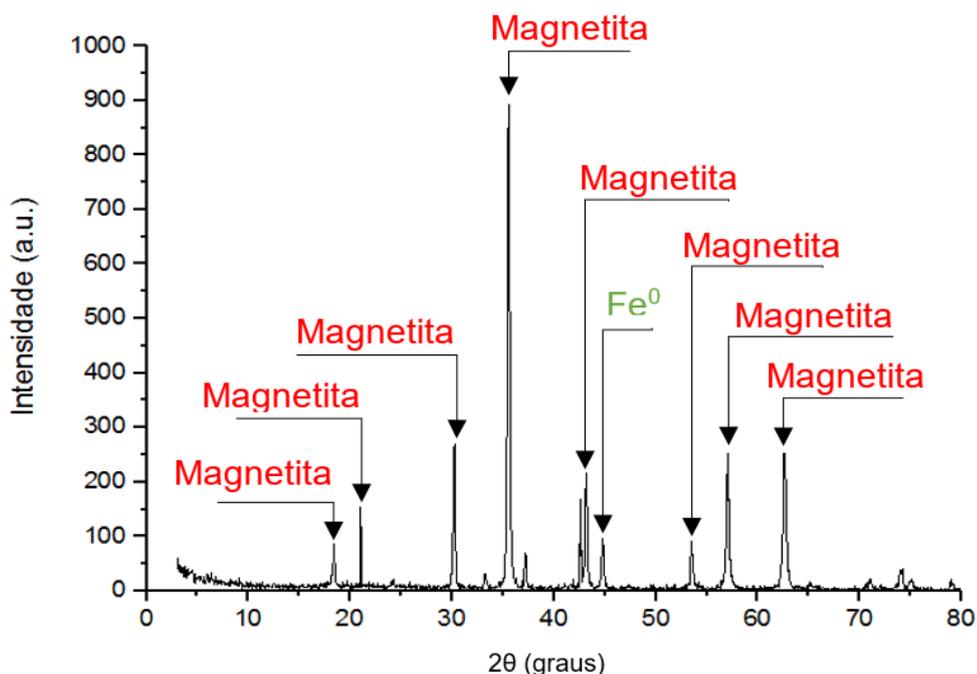
Outra característica em destaque, é o surgimento de áreas de contração de material interno das amostras. Acima de 1050 °C, é possível visualizar trincas profundas em 15 minutos de residência, portanto, nota-se que quanto maior for a temperatura, mais rápido será o início das reações de redução.

4.3.4 Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X permitiu visualizar a evolução da transformação de fases presentes em cada amostra em função do tempo e da temperatura na qual foram submetidas. O distanciamento interplanar proposto, possibilitou a identificação dos óxidos de ferro (Wustita – FeO; Magnetita – Fe₃O₄ e Hematita Fe₂O₃), além do Fe⁰ (Ferro metálico).

Na Figura 36 está apresentado o difratograma de raios-X do resíduo borra metálica. Observa-se que em sua condição inicial, a borra metálica apresenta a estrutura Fe₃O₄ como fase predominante e indica com pouca intensidade a presença de Fe⁰.

Figura 36: Difratograma de raios-X do resíduo borra metálica.



Nas Figuras 37, 38 e 39 estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de briquetes submetidos à redução sob temperatura 850 °C e tempos de 15, 30 e 60 minutos, respectivamente.

Figura 37: Difratograma de raios-X do briquete submetido à redução a 850 °C por 15 minutos.

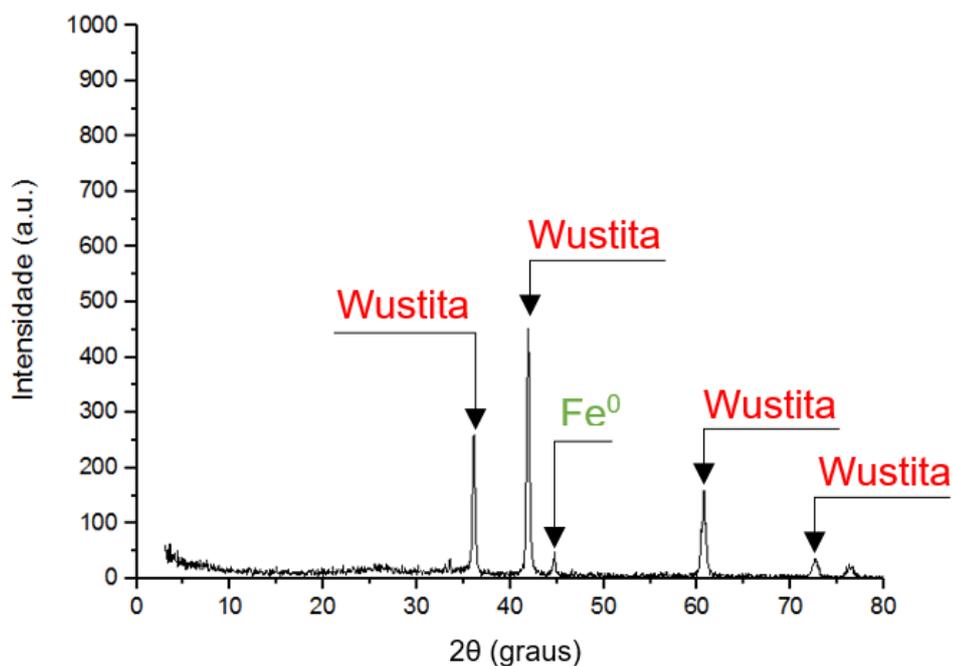


Figura 38: Difratograma de raios-X do briquete submetido à redução a 850 °C por 30 minutos.

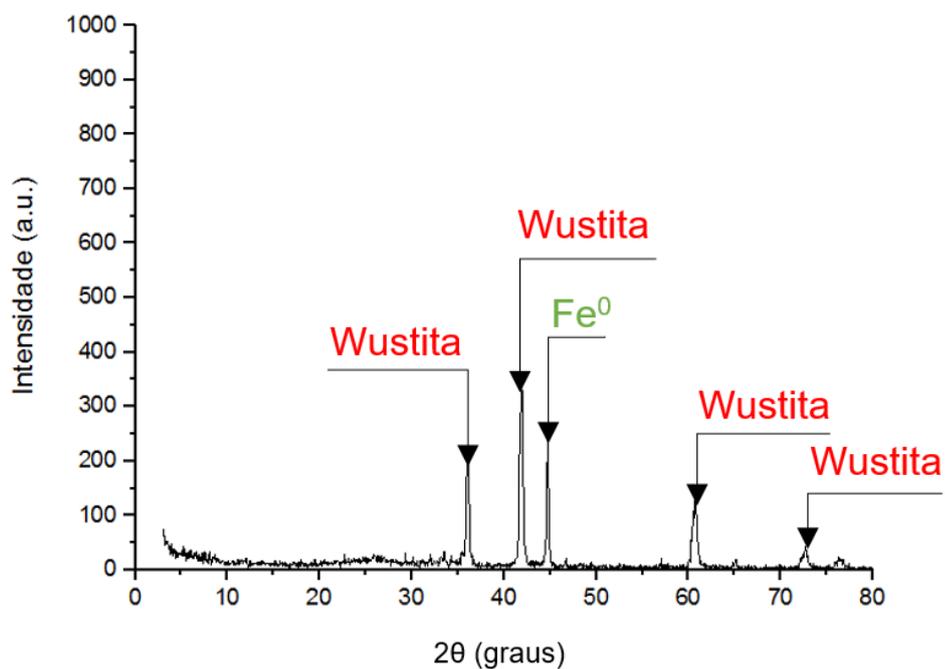
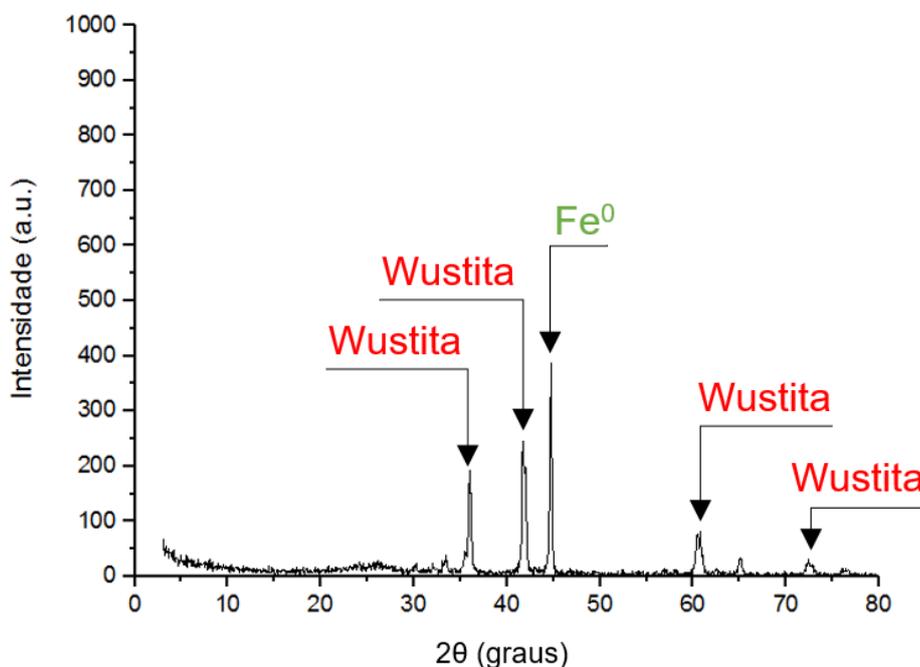


Figura 39: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 850 °C por 60 minutos.



Verifica-se da Figura 37, para o briquete submetido ao ensaio de redução sob temperatura de 850 °C e tempo de residência em mufla de 15 minutos, o início do processo de redução, com a transformação da magnetita em wustita e também o surgimento da fase FeO.

Das Figuras 38 e 39, observa-se que, mantendo a temperatura de 850 °C e aumentando o tempo de redução para 30 e 60 minutos, a fase FeO continua presente e estável, enquanto que ocorre um aumento na intensidade do pico que representa o Fe⁰, confirmando a crescente metalização, identificada a partir da análise via úmida na Figura 31 (de 27,5% e 42%).

Nas Figuras 40, 41 e 42 estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de briquetes submetidos à redução sob temperatura 1050 °C e tempos de 15, 30 e 60 minutos, respectivamente.

Figura 40: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 1050 °C por 15 minutos.

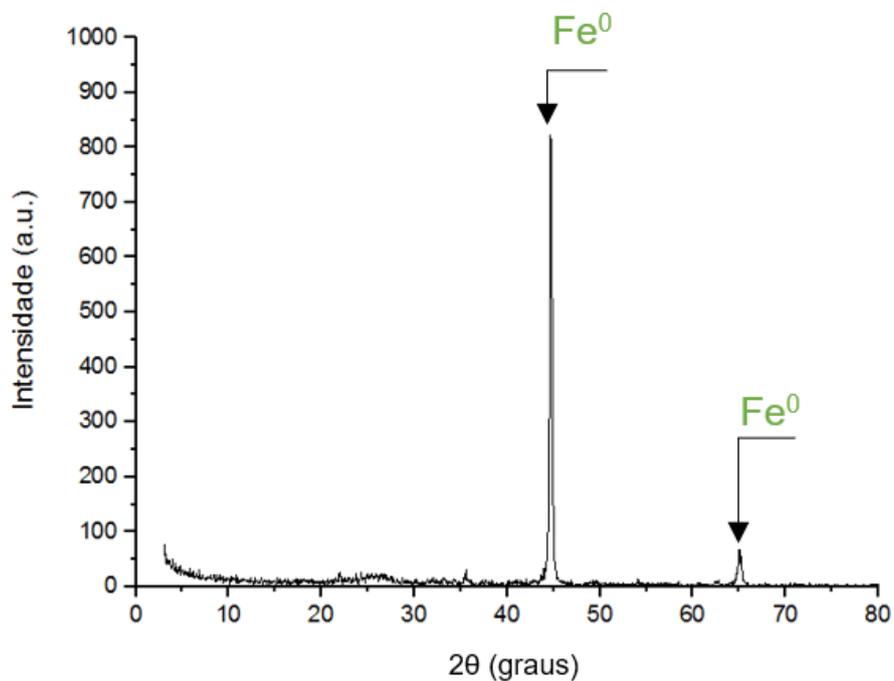


Figura 41: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 1050 °C por 30 minutos.

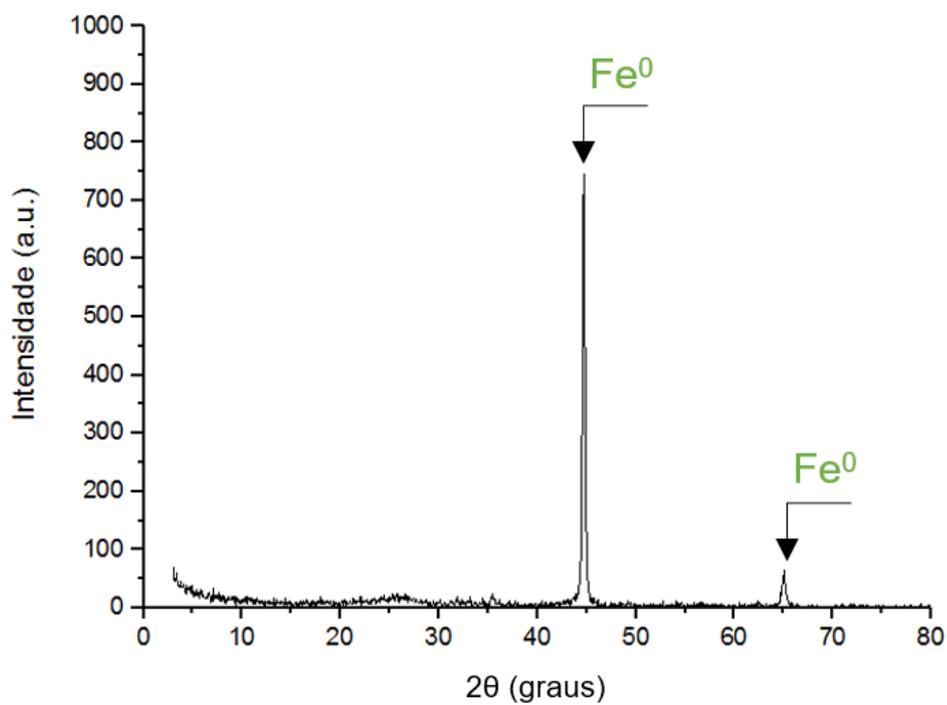
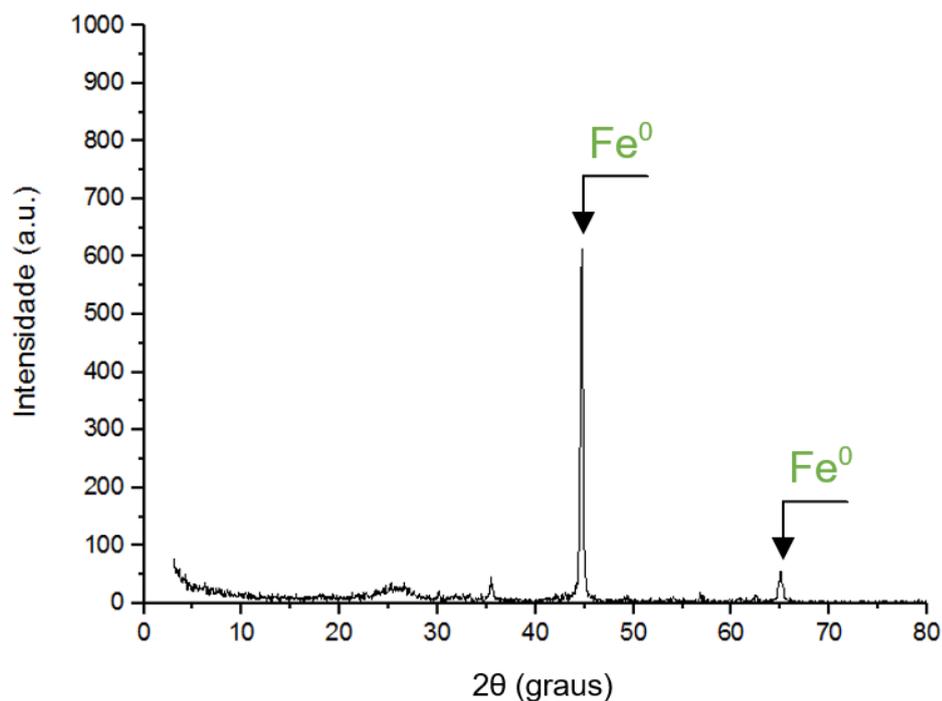


Figura 42: Difratoograma de raios-X do briquete submetido à redução a 1050 °C por 60 minutos.



Verifica-se do difratograma da Figura 40, apenas a fase Fe^0 para o briquete submetido à redução a 1050 °C e por 15 minutos, indicando a conversão total dos óxidos de ferro (magnetita e wustita) em ferro metálico. Flores (2011) obteve resultados semelhantes ao submeter amostras de aglomerados constituídos por carepa e CVP no processo de redução em mufla na temperatura de 1450 °C. A máxima metalização (de 96,5%) ocorreu após 12 minutos de ensaio e no difratograma foi observado apenas ferro metálico como resultante do processo.

O mesmo resultado pode ser notado nos difratogramas das Figuras 41 e 42. Apenas uma fase Fe^0 (ferro metálico) é observada, ou seja, ocorreu a conversão total do FeO em Fe^0 , corroborando com a análise via úmida que apontou, nessas condições de tempo e temperatura, os valores máximos de metalização entre 90% e 94%.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a capacidade de aproveitar o resíduo borra metálica gerada no processo produtivo de tubos de aço, como matéria prima alternativa na fabricação de briquetes autorredutores. Os briquetes foram aglomerados com CVP e apresentaram resultados positivos em relação ao seu potencial de aproveitamento, mostrando valores de metalização semelhantes aos trabalhos disponíveis na literatura realizadas com outras fontes de ferro.

A utilização da borra metálica com granulometria de 0,075 mm favoreceu o processo de briquetagem a úmido. Em conjunto com os ligantes melação e cal hidratada, as reações de redução ocorreram a partir de 15 minutos, mesmo na temperatura inicial de 850 °C, pois a proximidade entre as partículas contribuiu para que a difusão e as reações sólido-sólido ocorressem em tempos menores.

A resistência à compressão determinada para os briquetes foi superior à encontrada por outros autores, que briquetaram resíduos metálicos, porém, esta propriedade deve ser reavaliada de acordo com a aplicação final do briquete. O método de transporte, manuseio e carregamento para fusão, pode determinar a reavaliação nos parâmetros do limite mínimo admissível para esta propriedade.

Para reduzir o percentual de óleo presente na borra metálica, foram propostas duas alternativas que visam extrair este contaminante pelo processo de centrifugação ou decantação. Deve ser elaborado um estudo de viabilidade econômica e optar pela melhor opção de instalação.

Por meio de análises físicas e químicas, observou-se que a faixa máxima de valores (90 a 94%) de conversão do óxido de ferro para ferro metálico ocorreu em temperaturas acima de 1050 °C e a partir de 15 minutos de residência em mufla. A partir das análises de difração de raios-X foram identificadas as transformações de fases ocorridas durante o processo de autorredução e verificou-se que os briquetes submetidos ao processo de redução a 1050 °C, sob tempos de 15, 30 e 60 minutos, apresentaram conversão total do óxido de ferro para ferro metálico.

A partir do planejamento de experimentos que relacionou tempos e temperaturas, é possível afirmar que a condição com melhor rendimento para faixa máxima de metalização foi na temperatura de 1050 °C em 15 minutos de residência em mufla. Nesta condição, a metalização de 90% representa menor gasto energético

quando comparado com a temperatura de 1150 °C em que se obteve valores próximos a 94% de metalização. A literatura não aponta para valores exatos como ideais, mas é possível encontrar diversos trabalhos que demonstraram valores experimentais entre 90 e 95% de metalização.

Portanto, a briquetagem deste resíduo apresenta-se como uma opção na busca do desenvolvimento de tecnologias alternativas para a fabricação do ferro gusa a partir de resíduos, proporcionando maior economicidade na obtenção do produto, diminuir a extração de minérios e contribuir para reduzir a geração de rejeitos sólidos destinados a aterros industriais, ampliando os processos ecologicamente sustentáveis.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a execução das atividades, foi possível identificar algumas oportunidades de aprofundar o conhecimento nos aspectos práticos e econômicos do projeto. A fim de aprimorar o presente estudo, propõe-se as seguintes sugestões:

- Estudar a metalização nas temperaturas de 1050 e 1150 °C e tempos entre 5 e 15 minutos, com o objetivo de otimizar o uso de energia durante o processo de autorredução;
- Examinar o teor remanescente de carbono ao fim dos experimentos para otimizar o cálculo das proporções dos insumos empregados nos briquetes;
- Avaliar a influência do teor de umidade e granulometria do resíduo na resistência mecânica do aglomerado;
- Testar outras opções de fontes de carbono em substituição ao CVP, como o carvão mineral e vegetal ou mesmo resíduos que ofereçam potencial energético para as reações;
- Apresentar um estudo de viabilidade econômica ao produzir briquetes autorredutores a partir do resíduo borra metálica, relacionando os custos usuais para deposição em aterro industrial e os investimentos necessários para elaborar o aglomerado.

REFERÊNCIAS

ABIFA – Associação Brasileira de Fundição. **Índices Setoriais. Informativos de Desempenho.** Disponível em: <<http://www.abifa.org.br/wp-content/uploads/2018/01/12-DEZEMBRO2017.pdf>>. Acesso em 21 fev. 2018.

ABITAM. **Setor de tubos de aço opera com 50% da capacidade.** Disponível em <<http://www.usinagem-brasil.com.br/10298-setor-de-tubos-de-aco-opera-com-50-da-capacidade/>>. Acesso em 08 fev. 2018.

AHMED, Y.M.Z.; KHERDR, M.H.; MOHAMED, O.A; SHALABI, M.E.H. ***The role of calcium Hydroxide in the production of iron oxide (millseale) pellets,*** *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1997. p.31-41.

ARAÚJO, A. H. M. de. **Projeto de estruturas de edificações com perfis tubulares de aço.** Belo Horizonte: Rona, 2016.

ABNT NBR 10.004 de 09/1987: **Resíduos sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ABNT NBR 10.007 de 09/1987: **Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 25p.

ABNT NBR ISO 3087 de 10/2012: **Minérios de ferro – Determinação do teor de umidade de um lote.** Rio de Janeiro, 2012. 18p.

ASSUNÇÃO, F. C. R. Siderurgia no Brasil 2010-2025. **Subsídios para tomada de decisão.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 112 p. Série (Documentos Técnicos, 9).

ASTM STP886 de 05/1984: ***Determination of the Oil Content of Soils.*** 1984. 361p.

BAGATINI, Maurício C. **Estudo de reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco.** 2011. 243f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo,** Viçosa, UFV, 2007. Tese, Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa.

BRESCIANI FILHO, E.; BUTTON, S. T.; SILVA, I. B.; BATALHA, G. F. **Conformação plástica dos metais.** Campinas: Editora da Unicamp, 2011 (6a. edição), 258p.

BOGDANDY L. V.; ENGELL H. J. *The reduction of Iron Ores*, Springer-Verlag, p. 106, 1971.

BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco**. 2009. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2009.

CAMARGO, M.; KOBAYOSHI, M.; CARVALHO, M. F. H. **Produção de coque de petróleo e sua estratégia de negociação**. [online]. Bauru: nov. 2006. Anais do VIII Simpósio de Engenharia de Produção. Disponível em: http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/288.pdf Acesso em: 10 nov. 2017.

CARVALHO, E. A.; BRINCK, V. **Briquetagem, tratamento de minérios**, Centro de Tecnologia Mineral, 4. Ed, Rio de Janeiro, 2004, p. 613-636.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 2. Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2008.

CONTRUCCI, M. A.; D'ABREU, J. C. **Processo de ferro-gusa pelo processo Tecnoled**. In: III Seminário sobre insumos para aciaria elétrica, 1992, São Paulo, SP. São Paulo: ABM, 1992.

CONTRUCCI, M. A.; D'ABREU, J. C.; NOLDIN JR., J. H. **Processo Tecnoled – Flexibilidade no uso de combustível**. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, V. 34, 2004, Vitória – ES, São Paulo: ABM, 2004.

D'ABREU, J.C.; MOURÃO, M.B.; COSTA, P. H. C.; JÚNIOR, J.H.N.; MARCHEZE, E. **Curso de Auto-redução Carbo-metalotérmica – 7º Simpósio Brasil-Japão**, 2008.

FERREIRA, F. B. **Obtenção de pelotas autorredutoras com poeira de aciaria elétrica para uso em fornos elétricos a arco**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

FLORES, B. D. **Estudo da redução-fusão de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo com vistas à utilização em fornos elétricos a arco**. 2011. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica) – Curso de Engenharia Metalúrgica, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FLORES, B. D.; FLORES, I. V.; BAGATINI, M. C.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C.F. **Study on reducing and melting behavior of mill scale/petroleum coke blend**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. V. 10. São Paulo, p. 365 – 374, 2013.

FORTINI, O. M.; FRUEHAN, R. J. **Rate of reduction of ore-carbon composites: Part I. Determination of intrinsic rate constants**. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 36, n. 6, p. 865-872, Dec 2005.

GRUPO UNIMETAL. **Unicarbo CVP BTE M**. Disponível em: <<http://www.grupounimetal.com.br/unicarbo-cvp-bte-m>> Acesso em: 09 Out. 2017.

HIDALGO, I.; SZABO, L.; CICAR, J. C.; SORIA, A. **Technological prospects and CO2 emission trading analyses in the iron and steel industry: A global model**. Energy, v.30, p. 583–610, 2005.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Informações e análises da economia mineral, 7ª. Edição, 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>>. Acesso em 22 Fev. 2018

INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico 2016. Rio de Janeiro: O instituto, 2016.

ISO 4701 de 11/17: **Iron ores and direct reduced iron - Determination of size distribution by sieving**. 2017. 37p.

ISO 2597-2 de 11/15: Iron ores: **Determination of total iron content - Part 2: Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction**. 2015. 14p.

ISO 11536 de 08/15: Iron ores: **Determination of loss on ignition - Gravimetric method**. 2015. 7p.

ISO 9516-1 de 04/03: Iron ores: **Determination of various elements by X-ray fluorescence spectrometry - Part 1: Comprehensive procedure**. 2003. 65p.

ISO 4700 de 08/15: **Iron ore pellets for blast furnace and direct reduction feedstocks - Determination of the crushing strength**. 2015. 5p.

ISO 3852 de 09/07: **Iron ores for blast furnace and direct reduction feedstocks -- Determination of bulk density**. 2007. 6p.

ISO 7215 de 08/15: **Iron ores for blast furnace feedstocks - Determination of the reducibility by the final degree of reduction index**. 2015. 11p.

KOPPERN. **Process Technology. Compaction.** Disponível em: <<http://www.koepfern-international.com/products/compaction/process-technology/>>. Acesso em 29 out 2017.

LEMOS, L. R. **Produção de briquetes de resíduos siderúrgicos para utilização em altos-fornos.** 2015. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

LEITE, W. F. **Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem.** 2008. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

LOBATO, N. C. C.; VILLEGAS, E.A.; MANSUR, M. B.; **rotas de reaproveitamento da carepa siderúrgica**, p. 922-928. In: 70º Congresso Anual da ABM [ABM WEEK 2015], Rio de Janeiro, 2015. ISSN: 1516-392X.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. **Tratamento de Minérios.** 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 896 p.

MELAÇOS BRASILEIROS. **Especificação técnica do Melão de Cana Líquido.** Disponível em: <<http://melacos.com.br/especificacoes-tecnicas>> Acesso em 09 Out. 2017

MELO, V. P. S. **Produção de briquetes de carvão vegetal com alcatrão de madeira.** 2000. 64f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Salvador, 2000.

NIKAI, I.; GARBERS-CRAIG, A.M. **Use of iron ore fines in cold-bonded self-reducing composite pellets. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Taylor & Francis Online**, v. 37, p. 42-48, 2015.

NOLDIN JUNIOR, J. H. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto- redutores.** 2002. 130f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, 2002.

NOLDIN JUNIOR, J. H.; CONTRUCCI, M. A. and D'ABREU, J. C. **Tecnored process - high potential in using different kinds of solid fuels.** *Mat. Res.* [online]. 2005, vol.8, n.4, pp.447-451. ISSN 1516- 1439. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392005000400016>

NOLDIN JUNIOR, J. H. **Modelo termoquímico da auto-redução em fornos de cuba**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, PUC- RIO. Rio de Janeiro, 2007

NOVAL, V. E.; OCHOA PUENTES, C.; CARRIAZO, J. G. **Magnetita (Fe_3O_4): Uma estrutura inorgânica com múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea**. Rev. Colomb. Quim., Bogotá, v. 46, n.1, p.42-59, abr. 2017.

PASSOS, E. K. D. **Avaliação das Rotas Alternativas de Produção de Ferro Gusa**. 2009. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2009.

REIS, W. L. C.; **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. 2008. 175 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2008.

RIZZO, H. P.; BROSCH, C. D.; DA SILVA, L. C. Ensaio de redutibilidade dos minérios de ferro e seus aglomerados – Estudo de um novo tipo de ensaio. In: 21º Congresso anual da ABM, Volta Redonda, Brasil, 1966.

SAMPAIO, J. A.; COSTA, L. S.; ANDRADE, M. C. **Ensaio contínuo de briquetagem em bancada e piloto**. In: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p.379-390.

SANTOS, F. V. C. **Estudo da cinética de autorredução dos óxidos de ferro: modelamento analítico e avaliações associadas**. 2013. 75f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SARANGI, A.; SARANGI, B. **Alternative Routes to Iron Making**. 2. Ed. Delhi: Asoke K. Ghosh – PHI Learning Private Limited, 2016.

SILVA, A. C. **Aglomerado Mineral**. CTM – Centro de Especialização em Tratamento de minérios, Engenharia de Minas, UFG. Disponível em <https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/aglomeracao_2.pdf>. Acesso em 23 Fev. 2018.

SILVA, A. L. V. C. **Alguns Sistemas Binários de importância para o Refino dos Aços e algumas combinações**. Disponível em: <http://www.equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo%205%20rev%201.0%2028072013.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

SILVA, A. M. **Estudo da combustão de carvões e misturas com o coque verde de petróleo injetadas em altos fornos**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

SUN, S.; LU, W. K. **A Study of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in ore/coal composites** in: *Steelmaking Conference Proceedings*, 1996, p. 641-648.

TANAKA, M. T. **Estudo experimental de briquetes autorredutores e autoaglomerantes de minério de ferro e carvão fóssil**. 2014. 122f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2014.

TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. **Self-Reducing pellets for ironmaking: Mechanical Behavior**. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, v. 24. Taylor & Francis Online, 2010. P. 233-252.

TECNORED I. Procedimento Interno - **Determinação do Teor de Óxido de Ferro por via úmida**. Nº PRO.0040.LAB, São Paulo, 2015.

TECNORED II. Procedimento Interno - **Determinação do Teor de Ferro Total**. Nº PRO.0045.LAB, São Paulo, 2015.

TECNORED III. Procedimento Interno - **Determinação do Teor de Ferro Metálico**. NºPRO.0046.LAB, São Paulo, 2015.

TECNORED IV. Procedimento Interno - **Determinação do Teor de umidade**. NºPRO.0058.LAB, São Paulo, 2013.

TECNORED V. Procedimento Interno - **Determinação do Teor de óleo**. NºPRO.0021.LAB, São Paulo, 2013.

TECNORED VI. Procedimento Interno – **Preparação de amostras no moinho e análise de perda por calcinação**. NºPRO.0025.LAB, São Paulo, 2013.

TECNORED VII. Procedimento Interno – **Procedimento para confecção de pastilhas na prensa**. NºPRO.0026.LAB, São Paulo, 2015.

TECNORED VIII. Procedimento Interno – **Análise semi-quantitativa – FRX – Fluorescência de raios-X Metálico**. NºPRO.0035.LAB, São Paulo, 2015.

TECNORED IX. Procedimento Interno – **Análise de compressão**. NºPRO.0023.LAB, São Paulo, 2015.

TECNORED X. Procedimento Interno – **Agitador de peneiras redondo**. NºPRO.0024.LAB, São Paulo, 2013.

TIRRENO, B. Indústria e comércio de produtos químicos Ltda, **Boletim técnico do produto Tirreno Biocool 240**, Diadema, p. 1-4, 2010.

TUPER I. Tabela técnica de produtos – **Fluxograma de produção – Formadoras I/II/III/IV/V**. Disponível em: <https://www.tuper.com.br/wp-content/uploads/2014/05/tuper_tabela_tecnica.pdf> Acesso em: 05 nov. 2017.

TUPER II. **Indicadores – Engenharia Ambiental**. Documento interno, Santa Catarina, 2015.

ZIKELI. **Tube Mills. Model ITL**. Disponível em: < Formadora de tubos. Disponível em: < <http://www.zikeli.com.br/en/portfolio/formadora-de-tubos/>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

AUTORIZAÇÃO

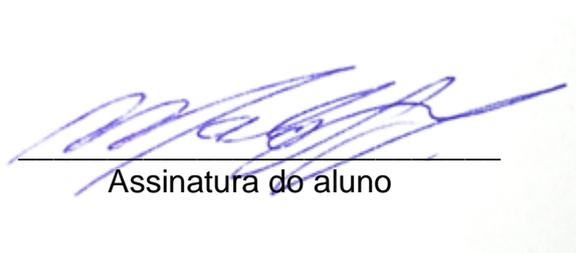
Nome do autor: MARCELO SWIRKOWSKY

RG: 4.406.010

Título da Dissertação: **AVALIAÇÃO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO BORRA METÁLICA DA PRODUÇÃO DE TUBOS DE AÇO COM COSTURA PARA ELABORAÇÃO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES**

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 23 de Maio de 2018.



Assinatura do aluno