

JOYCE CRISTINE SILVA FERREIRA SATURNINO

**GRAFITE DE KISH: ASPECTOS GERAIS, CARACTERIZAÇÃO E
PURIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais, para
obtenção do título de Magister
Scientiae.

Orientadora: Juliana Cristina Tristão

FLORESTAL - MINAS GERAIS

2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Florestal**

T

S254g
2019 Saturnino, Joyce Cristine da Silva Ferreira, 1982-
Grafite de kish: aspectos gerais, caracterização e purificação. /
Joyce Cristine da Silva Ferreira Saturnino. - Florestal, MG, 2019.
141f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Juliana Cristina Tristão.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.134-141.

1. Grafite de kish. 2. Beneficiamento de grafite. 3. Escória de
aciaria. I. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Exatas
e da Terra. Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II.
Título.

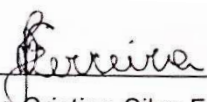
JOYCE CRISTINE SILVA FERREIRA SATURNINO

**GRAFITE DE KISH: ASPECTOS GERAIS, CARACTERIZAÇÃO E
PURIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais, para
obtenção do título de Magister
Scientiae.

APROVADA: 03 de outubro de 2019.

Assentimento:



Joyce Cristine Silva Ferreira Saturnino
Autora



Juliana Cristina Tristão
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por mais esta conquista.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, pela oportunidade de fazer o curso.

À Universidade Federal de Minas Gerais e à empresa Pedras Congonhas, por disponibilizarem recursos e pessoal para realização dos testes necessários.

Aos colaboradores, Ottavio Carmignano e Haysler Apolinário Amoroso Lima, pela contribuição no decorrer do trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos mestres que me mostraram o caminho e tanto contribuíram para minha formação, especialmente à professora Juliana Cristina Tristão por acreditar em mim mesmo quando eu não o fazia, pelas doces palavras de incentivo, por entender e me apoiar em meus surtos de desespero e pela orientação. Ao professor Rochel Monteiro Lago que me acolheu com tanto carinho e soube entender minhas dificuldades e limites, por sua orientação e presença.

Ao professor Marcelo e aos amigos Fernandinha e Mateus por me acolherem e socorrerem nos momentos de maior desespero, vocês foram anjos!

Ao meu esposo, amigo e companheiro, Rodrigo e aos meus filhos Bruno, Isabela e João que estiveram comigo nos momentos tristes e alegres, nas madrugadas de estudo, falta de tempo, paciência e surtos de desespero do fim de semana.

Ao meu irmão Thiago que mesmo ausente se faz presente. Dedico a você meu irmão mais esta conquista, obrigada por ter feito parte da minha vida.

Aos meus pais e familiares que acreditaram que meu sonho seria possível e por apostarem cada dia em minha vitória.

Aos companheiros do grupo de pesquisas GRUTAM, especialmente Ana, Fernandinha, Marcelo, Mateus, Paula, Rayane, Rubens, Sara e Vivian que sempre estiveram comigo e de forma ativa fizeram com que meus trabalhos fossem possíveis.

Aos meus alunos, amigos e companheiros que tanto me ensinaram nestes últimos anos, a acreditar nos meus sonhos, e lutar, pois, o amanhã pode ainda ser melhor...

"Aprendi que as noites mais escuras oferecem as estrelas mais brilhantes e que se o plano A não funcionar o alfabeto nos apresenta diversas outras letras para recomeçar! "

(Adaptado de autores desconhecidos)

RESUMO

SATURNINO, Joyce Cristine Silva Ferreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2019. **Grafite de kish: aspectos gerais, caracterização e purificação.** Orientadora: Juliana Cristina Tristão.

Neste trabalho foi caracterizado por diferentes técnicas o resíduo siderúrgico rico em grafite de kish proveniente do processo de refino secundário do aço, avaliados processos de beneficiamento e proposto uma análise de viabilidade técnica e econômica para aproveitamento deste material. Foram avaliadas amostras de três usinas distintas que empregam diferentes processos, sendo duas reator Kanbara (KR) e uma panela. As amostras foram submetidas à separação mecânica a seco utilizando peneiras granulométricas de abertura por polegada (mesh): 24, 48, 100, 200 e 325, obtendo-se ao final 18 frações. As técnicas utilizadas para caracterização foram: DRX, Raman, BET, IV, MEV, MET, CHN, XRX e TG. Os grafites das usinas que utilizam KR apresentaram características muito similares, porém muito diferente do material obtido em panela. Os resultados demonstraram que o grafite de kish obtido por KR apresenta alta cristalinidade comprovada por DRX, onde observa-se picos estreitos em aproximadamente 26° e 55° , característicos de grafite cristalino. Nos espectros obtidos por Raman observa-se sobreposição das bandas do grafite natural e kish com relação I_D/I_G de 0,16 para kish e 0,1 para grafite natural, acusando material altamente organizado. Por TG, a oxidação do material iniciou-se em aproximadamente 700°C podendo-se deduzir se tratar de material cristalino. Testou-se métodos diversos de beneficiamento contidos na literatura seguido de calcinação para determinação do percentual (m/m) de carbono e voláteis. Após beneficiamento foi possível obter um material com percentual significativo de carbono. Os resultados demonstraram que o grafite de kish apresenta alta cristalinidade e características muito similares ao material comercial e por isto se mostra uma excelente alternativa ao mercado de grafite, especialmente em aplicações que demandem alta condutibilidade, uma vez que mesmo após beneficiamento encontram-se partículas metálicas encapsuladas entre as lâminas e estas partículas poderão aumentar a condutibilidade.

Palavras-Chave: Grafite de kish. Beneficiamento de grafite. Escória de aciaria.

ABSTRACT

SATURNINO, Joyce Cristine Silva Ferreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2019. **Kish graphite: general aspects, characterization and purification.** Adviser: Juliana Cristina Tristão.

In this work was characterized by different techniques the kish graphite-rich steel residue from the secondary steel refining process, evaluated beneficiation processes and proposed a technical and economic feasibility analysis for the utilization of this material. Samples from three different plants employing different processes were evaluated, being two Kanbara reactor (KR) and one pan. The samples were subjected to mechanical dry separation using mesh size sieves: 24, 48, 100, 200 and 325, obtaining 18 fractions at the end. The techniques used for characterization were: XRD, Raman, BET, IV, SEM, MET, CHN, XRX and TG. The graphites of the mills that use KR presented very similar characteristics, but very different from the material obtained in pan. The results showed that KR graphite obtained by KR presents high XR-proven crystallinity, where narrow peaks are observed at approximately 26 ° and 55°, characteristic of crystalline graphite. The spectra obtained by Raman show overlapping of the natural and kish graphite bands with an ID / IG ratio of 0.16 for kish and 0.1 for natural graphite, indicating highly organized material. By TG, the oxidation of the material began at approximately 700 ° C and can be deduced as crystalline material. Several beneficiation methods contained in the literature were tested followed by calcination to determine the percentage of carbon and volatiles. After beneficiation it was possible to obtain a material with significant percentage of carbon. The results showed that kish graphite presents high crystallinity and very similar characteristics to the commercial material and therefore it is an excellent alternative to the graphite market, especially in applications that demand high conductivity, since even after processing there are metallic particles encapsulated between the slides and these particles may increase conductivity.

Keywords: Kish graphite. Processing of grafite. Slag from steelworks.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Funcionamento de um forno para produção de ferro gusa a partir de minério de ferro.....	19
Figura 2. Fluxo de processo LD que ocorre na aciaria.....	20
Figura 3. Ilustração de um convertedor a oxigênio.....	21
Imagem 1. Converteador a oxigênio.....	21
Figura 4. Representação da parte interna de um reator Kanbara (A) com detalhes para o impeller (B).....	22
Figura 5. Tipos de dessulfuração em panela.....	23
Figura 6. Em A tem-se esquema de dessulfuração em carro torpedo e em B a imagem de um carro torpedo.....	24
Esquema 1. Representação simplificada do processo de dessulfuração do aço com geração de produtos como grafite de kish.....	25
Figura 7. Representação das folhas de grafeno empilhadas unidas por interações de Van der Waals.....	29
Esquema 2. Classificação dos diferentes tipos de grafite.....	30
Gráfico 1. Número de publicações por ano de acordo com a base de dados Web of Science, com o termo graphite kish.....	33
Diagrama 1. Diagrama de fases ferro-carbono.....	36
Imagem 2. Em A e B tem-se imagens do coque obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) respectivamente e em C e D imagens obtidas para grafite de kish segundo mesmas técnicas.....	37
Esquema 3. Apresentação simplificada do processo de refino secundário com obtenção do grafite de kish.....	45
Figura 8. Representação do modo como foram encaixadas as peneiras e codificação atribuída por fração.....	46
Figura 9. Montagem utilizada para lavagem e retenção do material.....	57
Figura 10. Aspecto apresentado pelas amostras provenientes das usinas A, B e C respectivamente.....	59
Figura 11. Aspecto das frações da usina A, após separação granulométrica.....	60
Gráfico 2. Distribuição granulométrica das frações da usina A.....	61

Figura 12. Difrátogramas obtidos das frações da amostra da usina A em comparação com o grafite comercial.....	62
Figura 13. Difrátograma obtido para USA 06.....	63
Figura 14. Curvas de TG e DTG (A) e curva DTA (B) para USA 01 em atmosfera inerte.....	64
Figura 15. Curvas MID obtidas a partir da análise por espectrometria de massas para USA 01.....	66
Figura 16. Análise TG-MS para a fração USA 02: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.....	66
Figura 17. Análise TG-MS para a fração USA 03: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.....	67
Figura 18. Análise TG-MS para a fração USA 04: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.....	67
Figura 19. Análise TG-MS para a fração USA 05: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.....	68
Figura 20. Curvas de TG e DTG (A) e curva DTA (B) para USA 06.....	69
Figura 21. Curvas MID obtidas a partir da análise por espectrometria de massas para USA 06.....	70
Figura 22. Curvas de TG e DTG para GFC obtida por termogravimetria em atmosfera inerte.....	71
Figura 23. Curvas de TG e DTG para CCP obtida por termogravimetria em atmosfera inerte.....	71
Figura 24. Curva termogravimétrica do GFC em atmosfera oxidante.....	72
Figura 25. Curva termogravimétrica do coque (CCP) em atmosfera oxidante....	73
Figura 26. Curva termogravimétrica para USA 03 em atmosfera oxidante.....	73
Imagem 3. Imagens obtidas por MEV de amostras da usina A.....	74
Figura 27. Espectro de EDS e MAPAS obtidos para fração USA 06.....	76
Imagem 4. Imagens obtidas por MEV de amostras do coque.....	77
Imagem 5. Imagens obtidas por MEV de amostras de GFC.....	80

Figura 28. Espectro de EDS e MAPAS obtidos para GFC.....	79
Figura 29. Em A tem-se a imagem obtida por MET da amostra USA 06 com destaque para folhas de grafeno e presença de CaCO_3 , que pode ser comprovado por ELLS em B.....	80
Figura 30. Em A tem-se folhas de grafeno com material encapsulado e em B, o espectro obtido por EDS.....	80
Imagem 6. Imagens obtidas por MET, em A da USA 01 e em B, da USA 06.....	81
Figura 31. Espectro ELLS obtido por MET da USA 01 para caracterização de possível material grafítico.....	81
Figura 32. Espectro EDS obtido para fração USA 01.....	82
Imagem 7. Imagens obtidas por MET da amostra de coque (CCP).....	82
Imagem 8. Imagens obtidas por MET da amostra de GFC.....	83
Figura 33. Espectros Raman para as frações da usina A, em comparação com GFC.....	85
Figura 34. Espectros de IV obtidos para as frações da usina A em comparação com GFC.....	86
Gráfico 3. Resultados obtidos por análise elementar do %m/m de C para as frações da usina A.....	87
Figura 35. Isotermas de adsorção de N_2 para a fração USA 03 e GFC.....	88
Figura 36. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH e DFT, para as amostras USA 03 e GFC.....	89
Gráfico 4. Elementos de maiores proporções identificador por FRX para as diferentes frações da usina A.....	91
Gráfico 5. Distribuição granulométrica das frações da usina B.....	92
Figura 37. Difrátogramas de raios X obtidos das amostras da usina B em comparação com o grafite comercial.....	93
Figura 38. Difrátograma obtido para USB 06.....	94
Imagem 9. Imagens obtidas por MEV de amostras da usina B.....	95
Figura 39. Espectro de EDS e MAPAS obtidos para fração USB 06.....	97
Figura 40. Em A tem-se imagens obtidas por MET para USB 01, com destaque para folhas de grafeno e presença de CaCO_3 , que pode ser comprovada por ELLS em B.....	99
Imagem 10. Imagens obtidas por MET de amostras da usina B.....	99

Figura 41. Em A marcação da região e em B, espectro ELLS obtido por MET da USB 01 para caracterização de possível material grafitico.....	100
Figura 42. Espectros Raman para as frações da usina B, em comparação com GFC.....	101
Figura 43. Espectros obtidos para as frações da usina B em comparação com GFC.....	102
Gráfico 6. Resultados de análise elementar em %m/m para frações da usina B.....	103
Figura 44. Isotermas de adsorção de N ₂ para a fração USB 03 e GFC.....	104
Figura 45. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelos métodos BJH e DFT, para as amostras USB 03 e GFC.....	104
Gráfico 7. Distribuição granulométrica das frações da usina C.....	106
Figura 46. Difratoograma obtido das frações da usina C.....	107
Figura 47. Espectros Raman para as frações da usina C, em comparação com GFC.....	108
Figura 48. Espectros obtidos para as frações da usina C em comparação com GFC.....	110
Gráfico 8. Resultados obtidos em %m/m de carbono e hidrogênio por análise elementar das frações da usina C.....	110
Gráfico 9. Percentual m/m acumulado por mesh para as diferentes usinas....	111
Figura 49. Comparação entre os espectros de DRX para uma fração de cada usina.....	112
Gráfico 10. Percentual de carbono para fração da usina A e GFC obtida por diferentes métodos.....	113
Gráfico 11. Relação entre percentual da fração recuperada, carbono e inorgânica por fração de amostra.....	115
Imagem 11. Amostra bruta submetida à separação magnética.....	116
Imagem 12. Retenção de grafite junto ao material precipitado.....	117
Figura 50. Resultados de % carbono-voláteis obtidos por calcinação após aplicação dos métodos de purificação.....	120
Imagem 13. Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra bruta da usina A.....	121
Imagem 14. Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra adquirida por separação magnética a partir da amostra bruta.....	121

Imagem 15. Imagens obtidas por microscopia da amostra da usina A submetida à separação granulométrica em mesh 100.....	122
Imagem 16. Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra USA-SG após lavagem em água.....	123
Imagem 17. Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra USA-SG após agitação em água por 1 hora.....	123
Imagem 18. Imagens obtidas por microscopia óptica da fração USA-SG após lavagem em água com ultrassom por 1 hora.....	124
Imagem 19. Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra USA-SG após lixiviação ácida com HCl. Em A e B tem amostras lixiviadas sem calcinação prévia e, em C e D, após calcinação prévia.....	124
Figura 51. Representação simplificada do reaproveitamento do grafite kish....	127
Figura 52. Produção de aço no Brasil.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valor médio de importação para os diferentes tipos de grafite.....	31
Tabela 2. Artigos encontrados na literatura sobre obtenção, purificação e aplicação do grafite de kish de acordo com a base de dados Web of Science....	33
Tabela 3. Palavras-chave utilizadas nas buscas de patentes e resultados encontrados de acordo com a base de dados.....	35
Tabela 4. Distribuição em massa e análise química por separação granulométrica.....	40
Tabela 5. Descrição de métodos de caracterização realizados por fração.....	47
Tabela 6. Distribuição em %m/m por tamanho de partícula.....	61
Tabela 7. Relação do tamanho médio do cristalito por fração da amostra para o pico em aproximadamente 26°(plano 002).....	64
Tabela 8. Relação percentual de perda e fração termicamente estável para as frações da usina A.....	65
Tabela 9. Características das bandas e relação $\frac{I_D}{I_G}$ para frações da usina A e GFC.....	85
Tabela 10. Área superficial, volume e diâmetro dos poros para as diferentes amostras.....	89
Tabela 11. Dados de concentrações referentes as proporções de elementos nas frações da amostra da usina A, de acordo com resultado apresentado na análise por FRX.....	90
Tabela 12. Distribuição em %m/m por tamanho de partícula para frações da usina B.....	92
Tabela 13. Relação do tamanho médio do cristalito por fração da amostra para o pico em aproximadamente 26°(plano 002).....	95
Tabela 14. Características das bandas e relação $\frac{I_D}{I_G}$ para frações da usina B e GFC.....	101
Tabela 15. Área superficial, volume e diâmetro dos poros para GFC e USB 03.....	105
Tabela 16. Distribuição em %m/m por tamanho de partícula para as diferentes frações da usina C.....	105
Tabela 17. Característica das frações da usina C.....	106

Tabela 18. Relação do tamanho médio do cristalito por fração da amostra da usina C para o pico em aproximadamente 26°(plano 002).....	108
Tabela 19. Características das bandas e relação $\frac{I_D}{I_G}$ para frações da usina B e GFC.....	109
Tabela 20. Percentual de carbono obtido para GFC a partir de diferentes condições de queima em mufla.....	114
Tabela 21. Percentual em massa recuperado por diferentes métodos de flotação.....	118
Tabela 22. Percentuais de inorgânicos e carbono-voláteis para frações dos diferentes métodos de purificação desconsiderando-se as perdas no processo de purificação.....	119
Tabela 23. Matriz SWOT para grafite de kish.....	129
Tabela 24. Comparação entre grafite natural, grafite sintético e grafite kish, para diferentes parâmetros.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

PIB – Produto interno bruto

LD - Processo Linz-Donawitz

KR – Reator Kanbara

AAC - Concreto aerado autoclavado

CVD - Deposição química a vapor

NFC – Nanofibras de carbono

pH – Potencial hidrogeniônico

MIBC - Metil isobutilcarbinol

DRX – Difração de raios X

IV - Espectroscopia na região do infravermelho

CHN - Análise elementar

FRX - Espectrometria por fluorescência de raios X

TG – Termogravimetria

TG-MS – Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas

BET - Área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

USA 01 – Fração da usina A separada em mesh 24

USA 02 – Fração da usina A separada em mesh 48

USA 03 – Fração da usina A separada em mesh 100

USA 04 – Fração da usina A separada em mesh 200

USA 05 – Fração da usina A separada em mesh 325

USA 06 – Fração da usina A passante em mesh 325

USB 01 – Fração da usina B separada em mesh 24

USB 02 – Fração da usina B separada em mesh 48

USB 03 – Fração da usina B separada em mesh 100

USB 04 – Fração da usina B separada em mesh 200

USB 05 – Fração da usina B separada em mesh 325

USB 06 – Fração da usina B passante em mesh 325

USC 01 – Fração da usina C separada em mesh 24

USC 02 – Fração da usina C separada em mesh 48

USC 03 – Fração da usina C separada em mesh 100

USC 04 – Fração da usina C separada em mesh 200

USC 05 – Fração da usina C separada em mesh 325

USC 06 – Fração da usina C passante em mesh 325

USA- SG – Fração da usina A após separação em mesh 100, usada nos testes de purificação

GFC – Grafite natural comercial

CCP – Coque

MID - Multi Ion Detection

EDS - Espectrometria de energia dispersiva de raios X

EELS - Electron Energy-Loss Spectroscopy

INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

SUMÁRIO

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1 AÇO E SEUS SUBPRODUTOS	18
1.1.1 Rota integrada para produção de aço	18
1.1.2 Geração de rejeitos na produção do aço e seu impacto ambiental	25
1.2 O GRAFITE E O CENÁRIO MUNDIAL	28
1.2.1 Definições, produção de grafite natural e demanda de mercado ..	28
1.2.2 A produção de grafite sintético	31
1.2.3 Grafite de kish, considerações e demanda de mercado.....	32
1.3 DIAGRAMA DE FASES FERRO-CARBONO	35
1.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DO GRAFITE DE KISH	36
1.5 PURIFICAÇÃO DO GRAFITE DE KISH	39
1.6 PURIFICAÇÃO DO GRAFITE NATURAL	42
2. OBJETIVOS	44
2.1 OBJETIVOS GERAIS	44
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
3. METODOLOGIA	45
3.1 CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO RESÍDUO SIDERÚRGICO	46
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
3.2.1 Difração de raios X (DRX)	48
3.2.2 Análise Termogravimétrica e TG-MS	50
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	51
3.2.5 Espectroscopia de espalhamento Raman	52
3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	53
3.2.7 Análise Elementar (CHN)	54
3.2.8 Área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	54
3.2.9 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)	55
3.3 BENEFICIAMENTO DAS AMOSTRAS	55
3.3.1 Separação magnética.....	56

3.3.2 Separação granulométrica	56
3.3.3 Lavagem em água.....	57
3.3.4 Flotação.....	57
3.3.5 Lavagem em água com ultrassom	58
3.3.6 Lixiviação ácida	58
3.4 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO INORGÂNICA	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 CODIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO RESÍDUO SIDERÚRGICO	59
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
4.2.1 Usina A.....	60
4.1.2 Usina B.....	91
4.1.3 Usina C.....	105
4.1.4 Alguns aspectos relevantes da caracterização das três usinas ..	111
4.2. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO	112
4.2.1 Considerações sobre a realização de cada teste	115
4.2.2 Análise da eficiência dos processos através do teor de carbono- voláteis obtido por calcinação	119
4.2.3 Análise da eficiência dos processos através da análise por microscopia óptica	120
4.2.4 Considerações sobre a purificação	125
5. ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA	126
5.1 PROBLEMA.....	126
5.2 PROPRIEDADE INTELECTUAL	127
5.3 PROPOSTA ÚNICA DE VALOR E VANTAGEM COMPETITIVA	128
6 CONCLUSÃO.....	132
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 AÇO E SEUS SUBPRODUTOS

O Brasil se encontra na 9ª posição dentre os maiores produtores de aço do mundo. Os setores da construção civil, automotivo, máquinas, equipamentos e linha branca representam 80% do mercado interno brasileiro (PWC, 2013).

Essa indústria corresponde a 14 empresas privadas, controladas por 11 grupos empresariais que operam 30 usinas distribuídas em dez estados brasileiros (PWC, 2013).

Segundo dados da Fundação Getúlio Vargas, este segmento corresponde a 4,8% do total da economia brasileira, gerando um impacto no PIB nacional de 4,0% e 3 milhões de empregos distribuídos entre os diversos setores produtivos da economia (CNI, 2012).

O aço pode ser definido como uma liga de ferro-carbono com teor de carbono inferior a 2%.

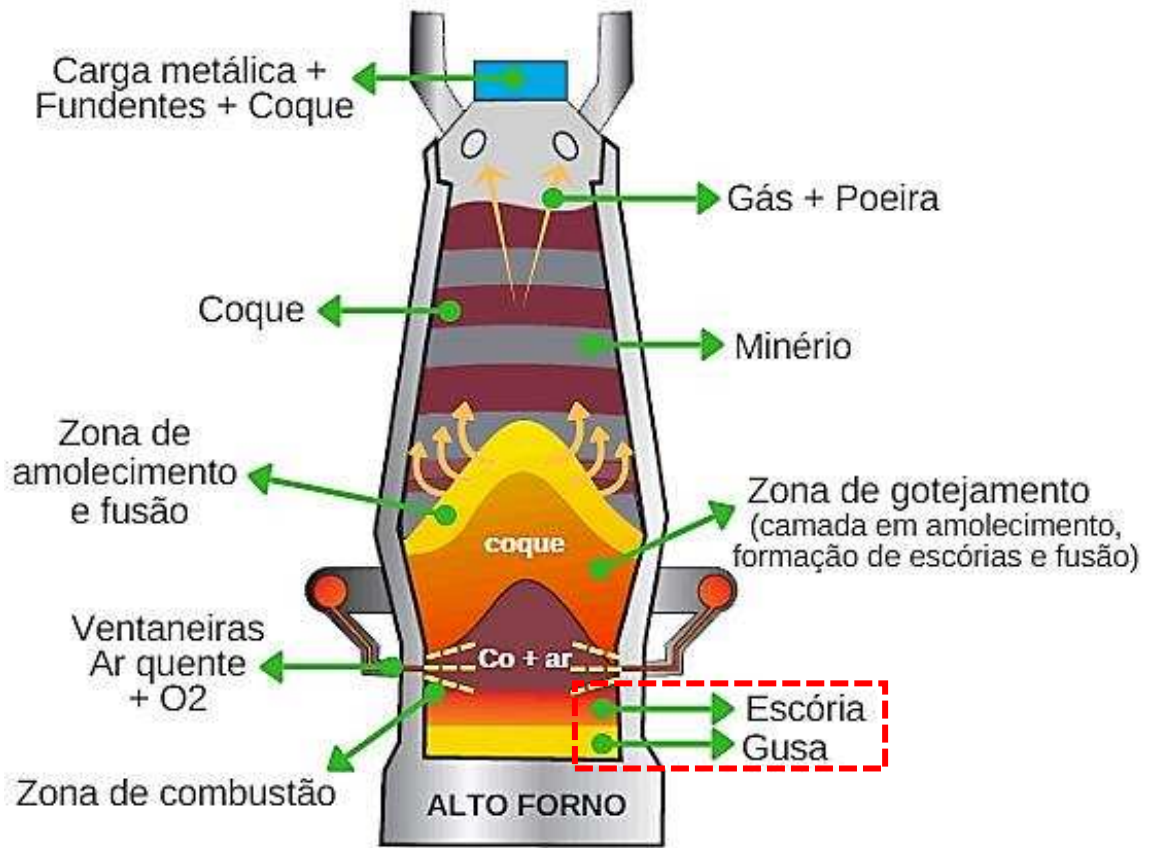
Para a produção de aço, atualmente são utilizadas duas rotas tecnológicas principais: rota integrada e rota semi-integrada. A grande diferença dos processos encontra-se no fato de que na rota semi-integrada não há etapa de redução do minério de ferro uma vez que os materiais de partida são sucata, ferro-gusa ou ferro esponja que são fundidos em forno elétrico voltaico. As demais etapas são idênticas, nos dois processos (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017).

1.1.1 Rota integrada para produção de aço

Para rota integrada, a primeira etapa (Figura 1) consiste na redução do minério de ferro utilizando o carbono proveniente de coque de carvão mineral ou carvão vegetal.

Nesta etapa, utiliza-se o calcário como fundente. Os produtos serão o material fundido com alto teor de carbono, que recebe o nome de ferro-gusa ou simplesmente gusa e o rejeito denominado escória, que vazam em canais separados do alto forno.

Figura 1- Funcionamento de um forno para produção de ferro gusa a partir de minério de ferro.



Fonte: Usiminas, 2018.

Para cada tonelada (t) de ferro-gusa produzido, são necessárias aproximadamente 2 t de minério, 0,5 t de calcário, 1 t de coque e 4 t de ar. Como subproduto, obtém-se cerca de 0,5 t de escória e 6 t de gás (UNFER).

O ferro gusa tem como composição aproximada:

- Carbono - 3 a 4,4%
- Silício - 0,5 a 4,0%
- Manganês - 0,5 a 2,5%
- Fósforo - 0,05 a 2,0%
- Enxofre - 0,20% máximo

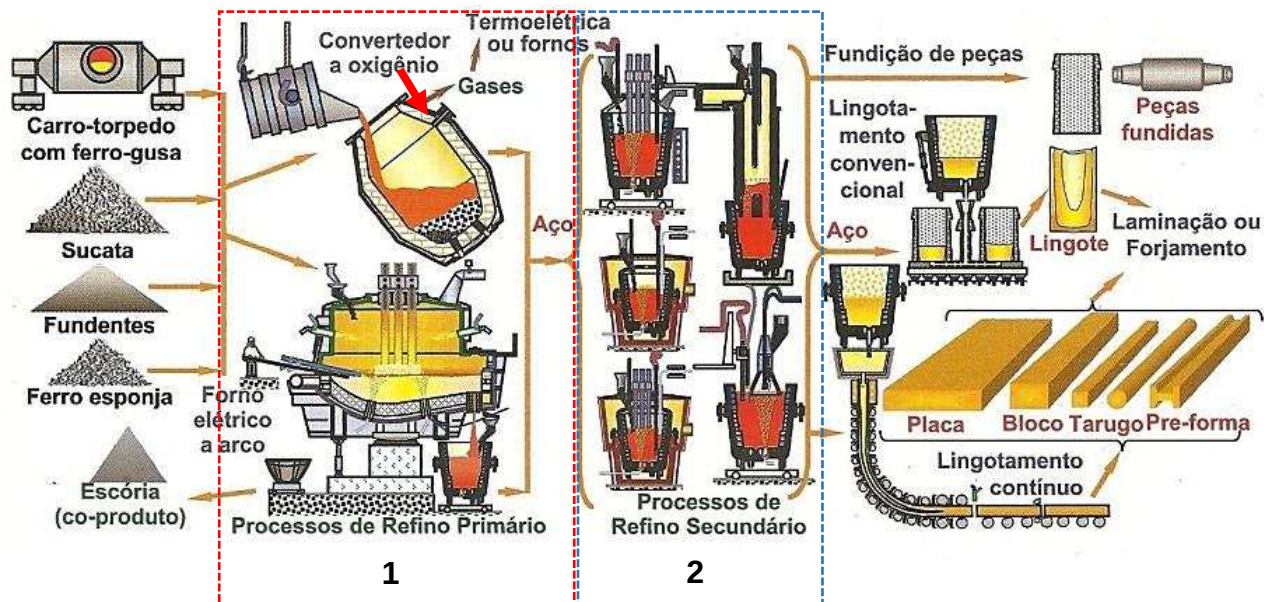
A maioria das impurezas como alumina, óxido de cálcio e sílica é eliminada na forma de escória no momento da fusão. Alguns óxidos como de fósforo e cobre são totalmente fixados junto à gusa e alguns são parcialmente incorporados, sendo este o caso do enxofre, silício, manganês e carbono.

1.1.1.1 Refino primário

O processo de produção de aço a partir da purificação da gusa, responsável por 70% da produção mundial, é conhecido como LD e foi desenvolvido industrialmente em 1949 por Robert Durrer na Usina de Linz na Áustria (SILVA, 2011).

A Figura 2 apresenta um esquema do que ocorre via processo LD na aciaria.

Figura 2- Fluxo de processo LD que ocorre na aciaria.

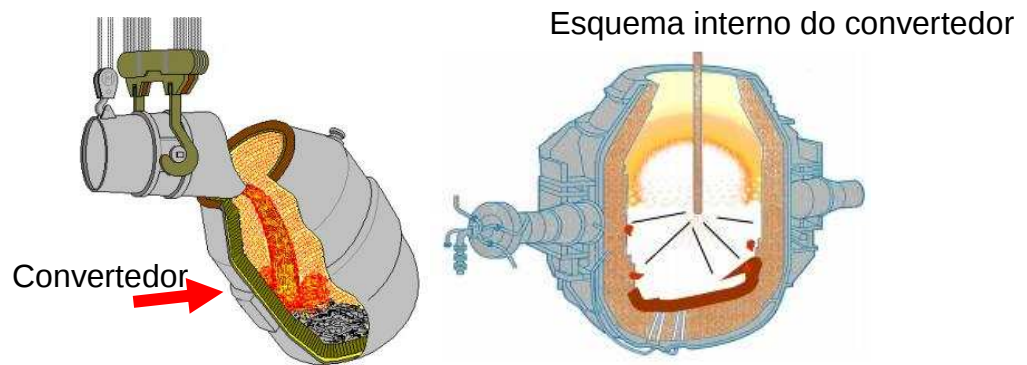


Fonte: Rizzo, 2006 apud Moraes, 2015.

O refino primário tem como principal objetivo transformar o ferro-gusa em aço por redução do percentual de carbono na mistura. As principais reações que ocorrem no convertedor a oxigênio (Figuras 3 e 4) são a oxidação do carbono para monóxido de carbono (1), de silício para sílica (2), manganês para óxido de manganês (3) e fósforo para pentóxido de difósforo (4).

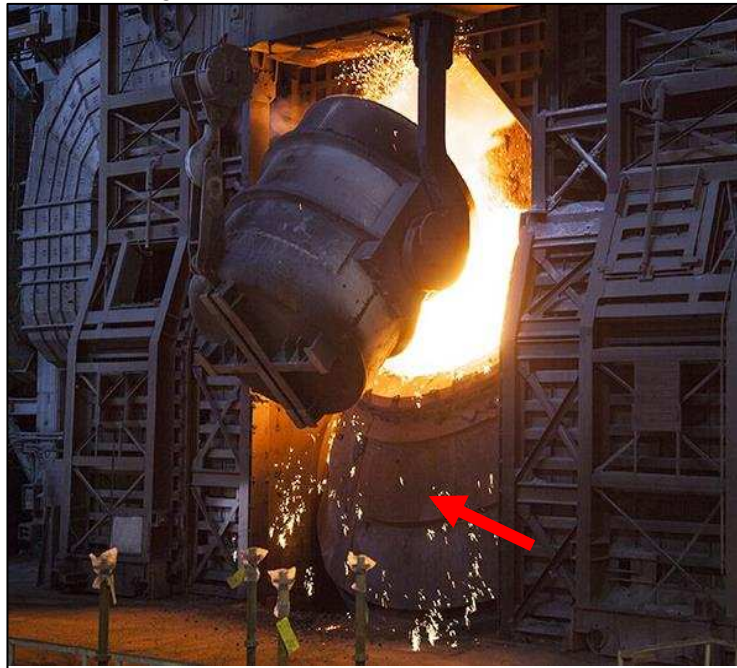


Figura 3- Ilustração de um convertedor a oxigênio.



Fonte: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM049/Aula%201.pdf>.

Imagem 1- Convertedor a oxigênio.



Fonte: <http://wtech.ind.br/wtech-projetos/automacao-da-aciaria/>.

1.1.1.2 Refino secundário

Buscando a redução de custos na produção, cada vez mais as siderúrgicas têm produzido gusa com teores de enxofre consideráveis, sendo provenientes do uso de minérios contaminados com sulfetos, dentre eles FeS , FeS_2 e MnS , além de uso de carvões com alto teor de enxofre.

A fixação deste enxofre na gusa e não na escória é devido à diminuição da adição de elementos álcalis dessulfurantes na carga, pelo abaixamento da temperatura da gusa na bica dos altos-fornos e pela injeção de ar enriquecido

com oxigênio nas ventaneiras, o que torna a atmosfera interna dos altos-fornos mais oxidante e menos favorável a formação de sulfetos (KIRMSE, 2006).

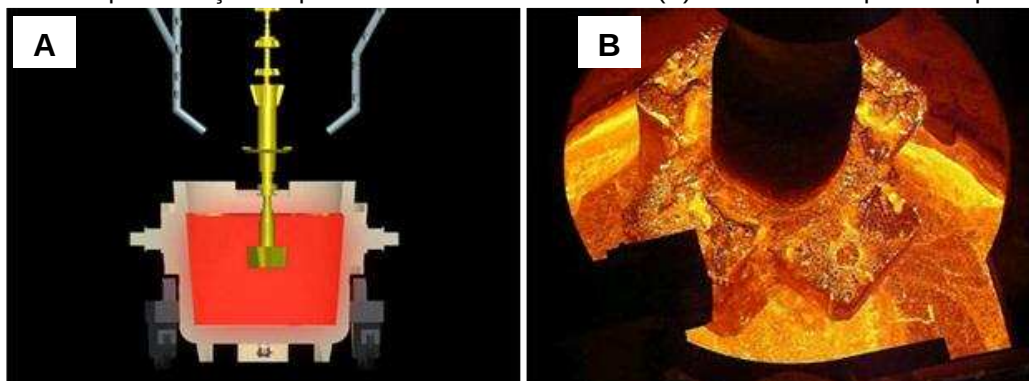
Aços com baixos teores de enxofre apresentam melhores propriedades mecânicas como ductibilidade, tenacidade, conformabilidade, resistência mecânica, soldabilidade, além de elevada resistência à corrosão e máxima resistência à fragilização pelo hidrogênio, devido à formação de ácidos com o enxofre (KIRMSE, 2006).

Neste sentido, a dessulfuração que ocorre no refino secundário é necessária para atender as exigências do mercado de aço, com teores de enxofre abaixo de 50 ppm.

O processo de dessulfuração consiste na retirada do enxofre, formando uma associação entre o enxofre e o agente dessulfurante resultando em um composto estável (KIRMSE, 2006).

O método mais eficiente para tal utiliza agitação mecânica e é denominado processo KR (Reator Kanbara). Consiste na dessulfuração em painéis onde os insumos são adicionados por impeller, ou seja, com agitação mecânica (Figura 4).

Figura 4- Representação da parte interna de um reator KR (A) com detalhes para o impeller (B).



Fonte: <http://www.diamond-eng.co.jp/en/products/3110.html>.

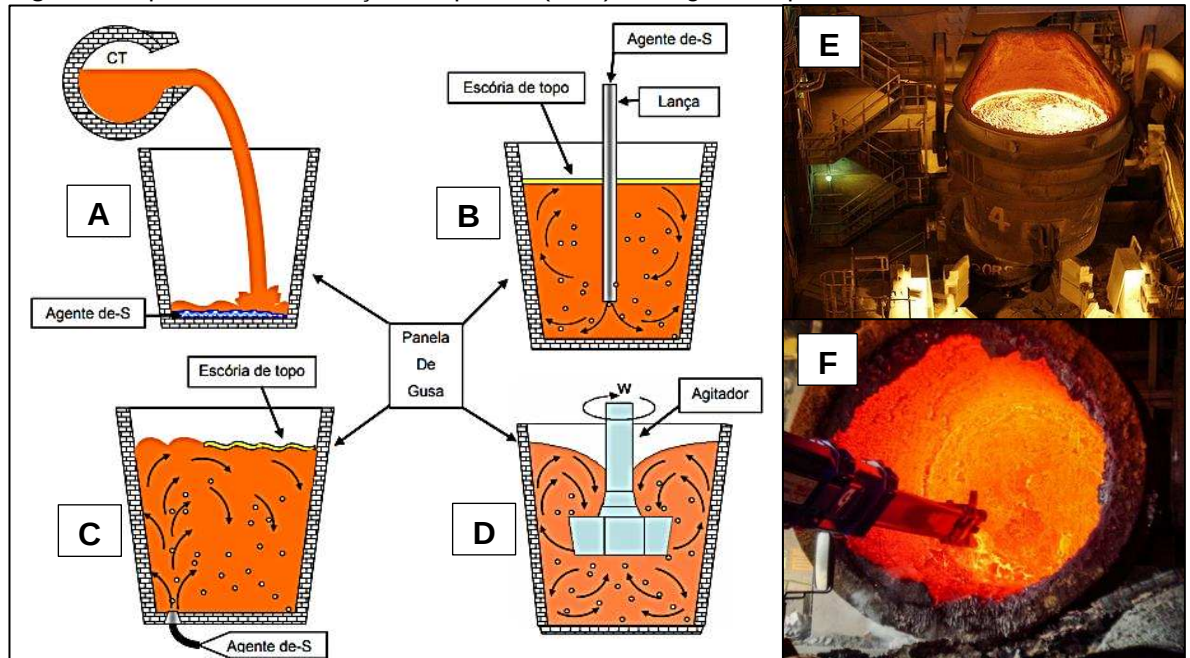
No processo KR, a gusa líquida é submetida a uma forte agitação pelo rotor (aproximadamente 120 rpm), que é feito de material refratário (Figura 5- B). Sob agitação, uma mistura a base de cal é adicionada através da calha e após 10 ou 15 minutos de tratamento, é possível obter taxas de dessulfuração de até 90% (LEMOS, 2011).

Outra vantagem do processo KR diz respeito ao agente dessulfurante, que neste caso pode limitar-se à cal que apresenta um custo bem mais reduzido

que o carbonato de magnésio e cálcio, minimizando o custo do processo em aproximadamente 45%.

A Figura 5 apresenta outras formas de dessulfuração em panelas, sendo: mistura dos reagentes durante o vazamento da gusa (Figura 6- A), mistura por injeção pneumática de agente dessulfurante (Figura 6- B), mistura por injeção de gás inerte através de ventaneiras localizadas na parte inferior ou lateral da parede (Figura 6- C), mistura pelo uso de campos eletromagnéticos (LEMOS, 2011).

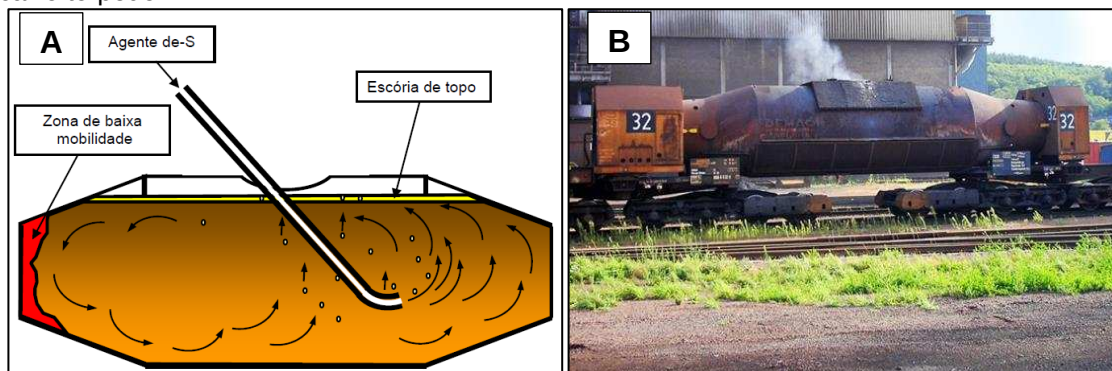
Figura 5- Tipos de dessulfuração em panela (A- D) e imagens de panelas em E e F.



Fonte: KIRMSE, 2006 (A - D); <https://poncheverde.blogspot.com/2015/12/com-queda-nas-vendas-csn-estuda-reduzir.html?m=1> (E) e <http://detronic.com.br/equipamentos/demolidora-de-refratarios/> (F).

A dessulfuração em carros torpedos (Figura 6) também é praticada, porém com uma eficiência mais baixa na dessulfuração. Tal ineficiência deve-se em grande parte à forma do carro torpedo que é projetado para preservar a temperatura da gusa e não para otimizar a dessulfuração. Devido à forma, tem-se uma dificuldade de homogeneização e menores taxas de agitação do banho o que provoca uma baixa participação da escória de topo nas reações de dessulfuração (KIRMSE, 2006).

Figura 6- Em A, tem-se esquema de dessulfuração em carro torpedo e em B, a imagem de um carro torpedo.



Fonte: KIRMSE, 2006 e <https://www.lumasenseinc.com/BR/solutions/industrial-materials/steels-metals/steel-making/torpedo-ladle-monitoring/monitoramento-de-carro-torpedo.html>, respectivamente.

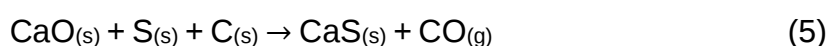
As misturas dessulfurantes tanto para uso em carro torpedo como para uso em panela são compostas por um agente dessulfurante, agente desoxidante e fundente. Cada prática e usina determinam qual mistura melhor se aplica a situação da planta (KIRMSE, 2006).

O cério foi um dos primeiros elementos utilizado como dessulfurante. Neste caso, o elemento era introduzindo no metal líquido com formação de sulfeto de cério (CeS), que flutuava na superfície líquida do metal. Um efeito secundário da adição de cério encontra-se na nodulação do material grafítico formado.

Como dessulfurantes também destacam-se: Na_2CO_3 , CaO , CaC_2 , CaCO_3 e Mg . Como desoxidantes tem-se: borra de alumínio, alumínio granulado e coque; Os fundentes mais utilizados são a fluorita (CaF_2), sodalita ($\text{Na}_4(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) e a nefelina (NaAlSiO_4) (KIRMSE, 2006).

O dessulfurante ideal seria o carbureto de cálcio, porém, seu custo e reações paralelas como formação de acetileno por reação com água limitam o seu uso. Segundo a literatura, o carbureto de cálcio se decompõe em vapor de cálcio, deixando para trás carbono na forma grafítica e um núcleo de carbureto residual (SILVA, 2012).

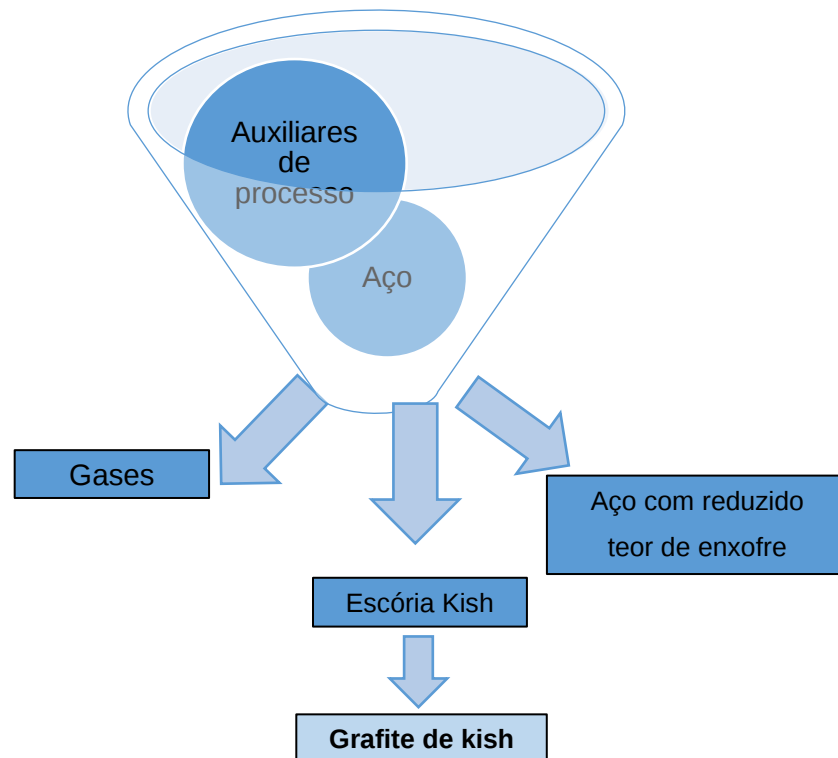
A cal é comumente utilizada como dessulfurante e isto se deve ao custo/benefício, tendo-se em vista sua vasta disponibilidade e baixo custo. O cálcio é extremamente eficiente na formação de sulfeto (5) (KIRMSE, 2006).



O uso da fluorita como fluidificante é importante porque estimula a escorificação do CaO e dos produtos da reação, rompendo parcialmente a barreira ao transporte dos íons de enxofre e de oxigênio até a interface de reação, ou seja, minimizando os efeitos de formação de uma película nas partículas de cal (LEMOS, 2011).

Ao final do processo (Esquema 1) tem-se o aço com baixo teor de enxofre e uma mistura de escória rica em óxidos de silício, cálcio, alumínio e ferro, além de sulfeto de cálcio, material gráfico e ferro metálico. Essa mistura recebe o nome de kish (LAVERTY et al., 1994; NICKS et al., 1995).

Esquema 1- Representação simplificada do processo de dessulfuração do aço com geração de produtos como grafite de kish.



Fonte: Arquivo pessoal.

1.1.2 Geração de rejeitos na produção do aço e seu impacto ambiental

Diversos debates entre governança, especialistas, empresas e consumidores, tem se desenvolvido em prol da avaliação e busca por um desenvolvimento sustentável que não comprometa a geração de lucros.

Esse aumento do interesse vem ocorrendo, em função da consciência ambiental da sociedade e pela legislação ambiental que está cada vez mais exigente (SANTOS, 2013).

Percebe-se pela descrição nos itens anteriores que para produção de aço são gerados vários tipos de resíduos (Figura 8), como a escória de alto forno e de aciaria, além de pó, materiais finos e lama.

Segundo o Instituto Aço Brasil, em 2017, para cada tonelada de aço produzida foi gerado aproximadamente 607 Kg de resíduos (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017) e apenas em 2013 segundo dados do mesmo instituto, foram gerados aproximadamente 17,7 milhões de toneladas de resíduo (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2013). Muitos são os investimentos e estudos que visam reaproveitar estes materiais transformando-os em capital de giro.

Segundo dados do Instituto Aço Brasil (2017) 27% do resíduo gerado corresponde à escória, também denominada agregado siderúrgico. Destes, 50% é utilizado como base e sub-base na pavimentação de estrada, 1% é destinado à produção de cimento e 42% é empregado no nivelamento de terrenos ou destinado a aterros.

Uma grande quantidade de material particulado intitulado como poeira de aciaria, é carregada dos fornos por meio de sistemas exaustores e armazenada em silos adequados. Esse material apresenta-se como pó marrom, de baixa granulometria. Estima-se que sejam gerados em torno de 20 kg de pó por tonelada de aço produzido.

Devido às propriedades químicas e físicas, esse material é classificado como resíduo perigoso, sendo disposto permanentemente em aterros apropriados e regulamentados. Sua composição varia consideravelmente podendo ser resumida em fração inorgânica, composta principalmente por óxidos metálicos (RAMOS, 2013; SILVA, 2006; RIZZI et al., 2013).

Os resíduos ferrosos normalmente voltam para o processo produtivo sob a forma de sucatas que são reaproveitadas nas aciarias. Porém, uma quantidade considerável de ferro e óxidos de ferro, permanece nas escórias não sendo reciclado na fabricação de aço devido ao alto teor de enxofre presente.

A escória cuja produção encontra-se na faixa de 100 a 150 kg por tonelada de aço produzido, dependendo das matérias-primas utilizadas e do processo de fabricação de aço empregado (ABM, 2008 apud FREITAS, 2018), é armazenada

em pilhas, de acordo com as faixas granulométricas. Essa estocagem é feita em pátios que ocupam grandes áreas nas usinas, ao custo estimado de US\$20 a US\$30 por tonelada de resíduo depositado (SILVA & PEREIRA, 2013 apud FREITAS, 2018).

Por exposição às intempéries, os óxidos se convertem em hidróxidos e carbonatos de cálcio e magnésio. Freitas (2018, apud MACHADO 2000) ressalta o longo tempo de armazenagem para que ocorra a cura da escória, sendo de aproximadamente três meses a um ano, dependendo da composição química da escória.

Em 2017, estes agregados siderúrgicos, foram vendidos especialmente para a produção de cimento (99%) ou reutilizados internamente, sendo a principal aplicação (50%) como base para a pavimentação de vias e estradas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017).

A escória direcionada à indústria de cimento é aplicada principalmente na produção de concreto aerado autoclavado (AAC). Esse concreto apresenta excelentes propriedades funcionais, como isolamento térmico, resistência ao fogo, e isolamento sonoro (CHEN et al., 2018).

Dentre os trabalhos envolvendo reaproveitamento destes materiais encontra-se o de Polisseni (2005) que apresenta o estudo de viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica obtida via moagem por micronização para uso como material cimentício.

Ainda na construção civil, Castro et al. (2016) apresentam a avaliação do desempenho de resistência mecânica e absorção de água em blocos solo-cimento para alvenaria, com a incorporação de coprodutos siderúrgicos, sendo 20% em massa do pó de balão, resíduo gerado no processo de limpeza do gás de alto-forno, 10% de poeiras de despoeiramento de aciaria elétrica, e 20% de escória granulada de forno elétrico. Neste estudo, os autores verificaram que o material atendeu às exigências da norma com absorção de água inferior a 20% e resistência mecânica superior a 2,0 Mpa.

Arrivabene et al., (2012) apresentam avaliação positiva para viabilidade técnica de aplicação da mistura de escória com resíduo proveniente da serragem de blocos de granito na produção de cimento.

Ferreira e Zanotto (2002) obtiveram um material vitrocerâmico liso, com brilho e aspecto visual semelhante ao mármore e granito comercial, com alto grau de cristalização fina e boa resistência mecânica.

Como propriedade corretiva do solo, o trabalho de Pereira et.al. (2014), traz com excelentes resultados a ação da escória de aciaria na redução da solubilidade e lixiviação do manganês em resíduos contaminados e Magalhães et.al. (2011) na redução de disponibilidade de zinco e cádmio em solo contaminado.

Deus & Bull (2013) apresentam a comparação entre a escória e calcário, na correção do solo através do rendimento do feijoeiro cultivado por semeadura direta, enquanto Prezotti & Martins (2012) avaliaram a composição final e a elevação da produtividade da cana-planta e da cana-soca com adição de diferentes doses de escória proveniente da aciaria.

Fonseca et.al. (2009) demonstraram os excelentes resultados da adubação nitrogenada associada à escória na produção de massa seca e a absorção de Si pelo capim-marandu.

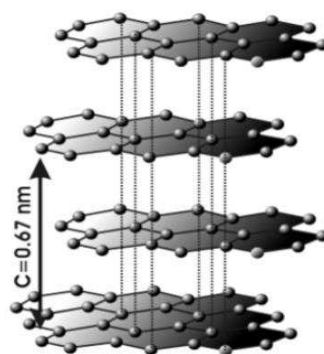
Quanto à fração grafitica da escória, denominada grafite de kish (LAVERTY et al., 1994; NICKS et al., 1995), foram encontrados poucos relatos na literatura sobre beneficiamento do material, porém, alguns trabalhos descrevem aplicações para o mesmo, sendo exemplo: funcionalização utilizando 2-propanol relatado por Lundstedt et.al. (2017); aplicações do material em diferentes tipos de bateria (WANG et.al., 2017; KUMARI et.al., 2016;) e produção de grafeno por diversas rotas (FABIANE et.al., 2017; ZHANG et.al., 2016; JUNG-CHUL et.al., 2015; POLAT, et al., 2015).

1.2 O GRAFITE E O CENÁRIO MUNDIAL

1.2.1 Definições, produção de grafite natural e demanda de mercado

O grafite é também conhecido pelos nomes de grafita, carbono mineral e plumbagina. A palavra grafite tem origem no termo grego graphein que significa escrever (PEREIRA, 2007). Esse material é um alótropo do carbono que pode ser definido como sobreposições de folhas de grafeno unidas por interações fracas do tipo forças de Van der Waals (Figura 7).

Figura 7- Representação das folhas de grafeno empilhadas unidas por interações de Van der Waals.



Fonte: MME, 2009.

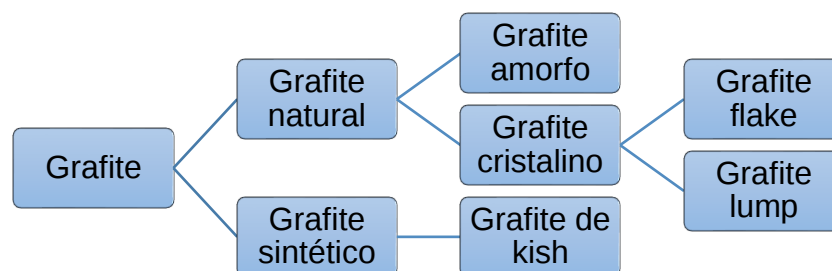
Cristaliza-se no sistema hexagonal regular com simetria rômica e apresenta perfil aromático. Consiste em um mineral de cor cinza escuro, de baixa dureza e apresenta propriedades condutoras pela presença de elétrons π conjugados (SAWAZAKI, 2013; MME, 2009).

Dentre as propriedades do grafite podemos destacar: alta condutividade térmica e elétrica, elevada temperatura de fusão, propriedades lubrificantes, alta resistência à oxidação e corrosão, atoxidade e baixo risco de explosão.

As aplicações industriais deste material são diversas englobando tijolos e peças refratárias, tinta eletrostática, cátodo de baterias alcalinas, pastilhas de freio, aditivo na re-carburação do ferro e do aço, lubrificantes sólidos ou a base de óleo e água, escovas de motores elétricos, minas de lápis e lapiseiras, gaxetas de vedação, lubrificante, material de partida para produção de outros materiais carbonosos como grafeno, catálise e aplicações na agricultura para melhoria do solo (MME, 2009; PEREIRA, 2007).

O grafite pode ter origem natural ou artificial, sendo que na forma natural pode se apresentar de diferentes formas físicas (Esquema 2) que podem ser agrupadas em: Amorfa (60-85% de C) formada pelo metamorfismo térmico do carvão; Flake cristalino (> 85% de C) encontrado normalmente nas rochas metamórficas e Lump (> 90% de C) que ocorre em veios (PEREIRA, 2007) ao longo dos contatos intrusivos entre pegmatitos e calcário e apresenta-se de modo acicular e cujas impurezas incluem: quartzo, feldspato, pirita, piroxênio, apatita e calcita (SAMPAIO, et al., 2008).

Esquema 2- Classificação dos diferentes tipos de grafite.



Fonte: Arquivo pessoal.

O grafite amorfo é o que apresenta a qualidade mais baixa e o menor preço de mercado, porém é o mais abundante. O termo amorfo refere-se ao tamanho reduzido do cristal e não à desordem da estrutura como ocorre com o coque (USGS, 2018).

A forma cristalina em flocos (flake) pode ser descrita por empilhamento de folhas de grafeno. Por apresentar uma qualidade superior ao grafite amorfo, o flake pode apresentar quatro vezes o preço do grafite amorfo (USGS, 2018).

O grafite de veios (lump) ou granulado é o mais raro, mais valioso e com a melhor qualidade de grafite natural.

O grafite natural é extraído de poços abertos e minas subterrâneas, porém, a produção e operação a céu aberto é a preferida por apresentar menor custo (USGS, 2018).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, no Brasil em 2015, o consumo aparente de grafite natural ficou na ordem de 61.482 toneladas (BRASIL, 2018).

A China é o principal produtor de grafite natural, com 68% da produção mundial, sendo aproximadamente 70% da produção de grafite amorfo e cerca de 30% do tipo flake (USGS, 2018). A Índia contribui com 11% da produção seguida pelo Brasil, Coreia do Norte e Canadá. Esses países detêm cerca de 92% da produção mundial (PEREIRA, 2007). Durante 2017, a China produziu 67% do grafite do mundo.

Tanto os EUA quanto a União Europeia classificaram o grafite como “*critical mineral*” para a segurança nacional e industrial, baseado nos dados de aumento da demanda de 2000 a 2011 correspondentes a 67%. Vale ressaltar os

grandes avanços nas pesquisas para implementação de veículos elétricos que demandam 25-50 kg de grafite por bateria (CARVALHO et al., 2014).

A Tabela 1 apresenta o valor médio de mercado para os diferentes tipos de grafite nos últimos cinco anos.

Tabela 1. Valor médio de importação para os diferentes tipos de grafite.

Tipo de grafite	Preço médio em dólares por tonelada				
	2013	2014	2015	2016	2017
Flake	1330	1270	1710	1460	1400
Lump	1720	1670	1800	1880	1840
Amorfo	375	360	454	509	392

Fonte: USGS, 2018.

1.2.2 A produção de grafite sintético

O aumento da demanda e do custo de grafite natural têm justificado os estudos de novas formas de obtenção de grafite sintético a fim de atender a demanda de mercado.

O primeiro método de produção de grafite sintético data de meados dos anos 1890 por Edward Goodrich Acheson. O processo consistiu no aquecimento em forno elétrico, de carboneto de silício (carborundum) a altas temperaturas. O silício vaporiza-se a cerca de 4.150°C e o carbono grafitico quase puro é formado (ASBURY CARBONS, 2006).

Pó de grafite sintético também pode ser produzido por aquecimento do coque de petróleo em pó acima da temperatura de grafitização (3.000°C). Nesta temperatura os átomos de carbono adquirem mobilidade necessária para reorganizar-se em uma rede cristalina de grafite (ASBURY CARBONS, 2006).

A formação de carbono grafitico a partir de um precursor de carbono amorfo requer movimento dos átomos em três dimensões, situação em que a substância precursora passa por uma fase líquida ou fluida durante o tratamento térmico (mesofase) (ASBURY CARBONS, 2006).

As regiões ricas em carbono de hibridização sp^2 aromático são chamadas de unidades estruturais básicas e essas regiões em forma de disco vão se polimerizando em domínios ainda maiores da mesofase (ASBURY CARBONS, 2006).

Após a reorganização, o tratamento térmico final resulta na indexação das camadas de grafeno (ASBURY CARBONS, 2006).

Dentre as propostas de mecanismo para formação de grafite altamente cristalino a partir de material amorfo encontra-se a hipótese de que a presença de impurezas como óxidos de ferro, alumínio e silício e também certos sais favorecem a formação de núcleos que desencadeiam o processo de grafitação.

No procedimento comercial normal o forno é preenchido com uma mistura de coque e areia. Quando uma temperatura próxima de 1500°C é alcançada, inicia-se a reação entre a areia e o coque para produzir o carboneto de silício. Com o aumento da temperatura forma-se uma atmosfera de vapor de carboneto de silício que favorece a conversão de carbono em grafite.

1.2.3 Grafite de kish, considerações e demanda de mercado

A produção mundial de grafite sintético é da ordem de 1,5 milhões de toneladas. Esse grafite tem propriedades similares ao natural, e é caracterizado pela pureza mais elevada e mais baixa cristalinidade em relação à correlata natural, propriedades desejáveis na fabricação de eletrodos de fornos elétricos a arco e baterias alcalinas (MME, 2009).

Como dito anteriormente, kish é o termo utilizado para o grafite sintético recolhido junto à escória no processo de beneficiamento do minério de ferro (LAVERTY et al., 1994; NICKS et al., 1995).

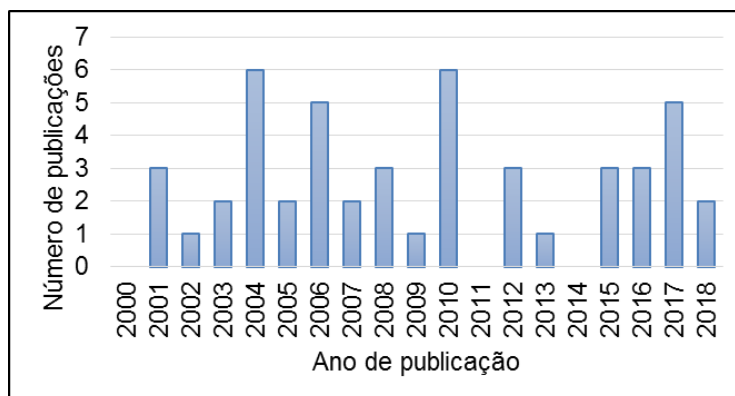
Segundo o Mineral Commodity Summaries (USGS, 2018) a recuperação de grafite em flocos de alta qualidade a partir da siderurgia é tecnicamente viável, porém não é praticada atualmente devido à disponibilidade do material natural.

Neste sentido, a produção de grafite sintético a partir de um processo siderúrgico não é algo inédito, porém, de grande importância uma vez que o aumento da demanda por aço com reduzidos teores de enxofre acarreta uma produção cada vez maior de subprodutos.

O reaproveitamento do grafite neste caso, não acarretará apenas redução do consumo de matérias-primas naturais, de energia e emissões gasosas, mas, sobretudo consistirá em uma nova fonte de recurso já que a grafite natural não é um recurso renovável e assim, suas reservas são limitadas.

Em busca direta com o termo graphite kish, de 2000 a 2018, na base de dados Web of Science em outubro de 2018, foram encontradas 48 publicações (Gráfico 01), um número reduzido, mesmo em se tratando de material promissor.

Gráfico 1- Número de publicações por ano de acordo com a base de dados Web of Science, com o termo graphite kish.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 2 apresenta descrição destes artigos publicados no contexto de obtenção, purificação e aplicação do grafite de kish.

Tabela 2. Artigos encontrados na literatura sobre obtenção, purificação e aplicação do grafite de kish de acordo com a base de dados Web of Science.

Contexto	Título da publicação	Ano
Formação: efeitos da moldagem por compressão	✓Effect of Pressure on Graphite Morphology and Mechanical Properties of Squeeze Cast Hyper-Eutectic Grey Cast Iron	2018
Comparação entre materiais grafíticos	✓Natural Graphite Sheet Heat Sinks: A Review of the Material Properties, Benefits, and Challenges	2018
Aplicação: funcionalização de grafeno	✓White-Light Photoassisted Covalent Functionalization of Graphene Using 2-Propanol	2017
Purificação: iodação	✓One-Pot Purification and Iodination of Waste Kish Graphite into High-Quality Electrocatalyst	2017
Aplicação: baterias	✓Kish Graphite Flakes as a Cathode Material for an Aluminum Chloride-Graphite Battery	2017
Aplicação: produção de Cr_3C_2	✓Conversion of MAX phase single crystals in highly porous carbides by high temperature chlorination	2017
Aplicação: produção de grafeno	✓Raman spectroscopy and imaging of Bernal-stacked bilayer graphene synthesized on copper foil by chemical vapour deposition: growth dependence on temperature	2017
Aplicação: produção de grafeno	✓Optical lithography technique for the fabrication of devices from mechanically exfoliated two-dimensional materials	2016
Aplicação: efeito da desordem estrutural	✓Effect of structural disorder on quantum oscillations in graphite	2016
Aplicação: baterias	✓A kish graphitic lithium-insertion anode material obtained from non-biodegradable plastic waste	2016
Aplicação: produção de grafeno	✓Effect of Superparamagnetic Fe_3O_4 Nanoparticles on Schottky Barriers of Graphene	2015
Aplicação: produção de grafeno	✓Tight-binding parameters of graphite determined with angle-resolved photoemission spectra	2015

Aplicação: produção de grafeno	✓Preparation of Kish graphite-based graphene nanoplatelets by GIC (graphite intercalation compound) via process	2015
Propriedades: magnetoresistência	✓Role of particle size on the magnetoresistance of nano-crystalline graphite	2013
Propriedades: oxidação	✓Geometric effects control isothermal oxidation of graphite flakes	2012
Aplicação: funcionalização de grafeno	✓Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates	2012
Caracterização: defeitos estruturais	✓Identification of structural defects in graphitic materials by gas-phase anisotropic etching	2012
Aplicação: funcionalização	✓Floating two-dimensional solid monolayer of C-60 on graphite	2010
Propriedades: magnetoresistência	✓Negative c-axis magnetoresistance in graphite	2010
Propriedades: elétrica	✓Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence	2010
Propriedades: capacitância magnética	✓Graphene-like magneto-oscillations in graphite capacitor	2010
Aplicação: produção de grafeno	✓Growth kinetics and defects of CVD graphene on Cu	2010
Aplicação: produção de grafeno	✓Large Area Graphene Layer Synthesis	2010
Aplicação: produção de grafeno	✓Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers	2009
Caracterização: estrutura	✓Improvement of display-type spherical mirror analyzer for real space mapping of electronic and atomic structures	2008
Caracterização: estrutura	✓Low-energy excitations in graphite studied by ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy	2008
Purificação: flotação	✓Kish beneficiation by flotation	2008
Aplicação: supercondutor	✓Superconducting proximity effect in niobium/graphite complex systems	2007
Propriedades: elétrica	✓The investigation of transport properties of mesoscopic graphite in high magnetic field	2007
Caracterização: estrutura	✓High-resolution angle-resolved photoemission study of kish graphite	2006
Aplicação: novos materiais	✓Advanced eco-materials processing from by-products	2006
Comparação entre materiais grafiticos	✓Low temperature synthesis of graphite from iron carbide	2006
Caracterização: estrutura	✓Fermi surface and edge-localized states in graphite studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy	2006
Caracterização: estrutura	✓Anomalous electronic states in graphite studied by angle-resolved photoemission spectroscopy	2006
Comparação entre materiais grafiticos	✓STS observations of landau levels at graphite surfaces	2005
Aplicação: supercondutor	✓Parallel upper critical field of niobium/graphite bilayers	2005
Aplicação: supercondutor	✓Superconducting transition temperature of niobium/graphite bilayers	2004
Comparação entre materiais grafiticos	✓Characterization of airborne and bulk particulate from iron and steel manufacturing facilities	2004
Propriedades: magnetoresistência	✓Positive and negative linear magnetoresistance of graphite	2004
Aplicação: sensor	✓Kish graphite as a magnetic field sensor	2004
Comparação entre materiais grafiticos	✓Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures	2004
Comparação entre materiais grafiticos	✓Characteristics of the absorption and the emission of hydrogen in palladium nanoparticles encapsulated into graphite at 1.0 MPa hydrogen pressure	2004
Propriedades: comportamento metálico	✓Reentrant metallic behavior of graphite in the quantum limit	2003
Propriedades, caracterização e aplicação	✓Graphite with fullerene and filamentous carbon structures formed from iron melt as a lithium-intercalating anode	2003
Propriedades: comportamento metálico	✓Reentrant metallic behavior of graphite in the quantum limit	2003
Propriedades: ferromagnetismo	✓Ferromagnetism in oriented graphite samples	2002
Aplicação: Metais como catalisadores	✓Structure and electronic properties of Grafoil heated with transition metals	2001

Com relação ao número de patentes depositadas foi realizada uma busca em junho de 2019, levando-se em consideração aplicações e processos de beneficiamento do grafite de kish nos bancos de dados do INPI, Espacenet, Web of Science e Lens.

As palavras-chave utilizadas na busca, suas traduções para o inglês e resultados encontrados por base de dados são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Palavras-chave utilizadas nas buscas de patentes e resultados encontrados de acordo com a base de dados.

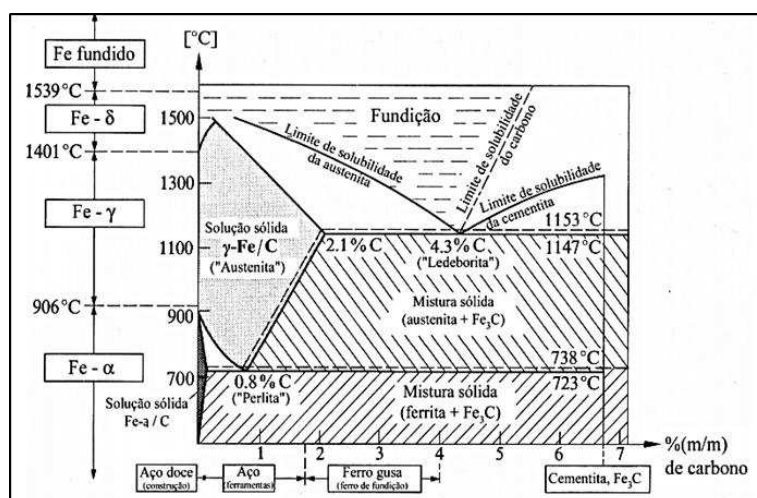
Palavras chave		Número de resultados encontrados por base de dados			
Português	Inglês	INPI	Espacenet	Web of Science	Lens
Grafite kish	Kish graphite	0	1743	153	1626
Aplicação grafite kish	Application grafite kish	0	1	0	0
Purificação de grafite kish	Graphite purification kish	1	84	0	87

A necessidade de beneficiamento do material pode ser justificada tanto pela geração de renda por algo tido como despesa quanto por um problema legal amparado pela Lei 12.305 (BRASIL, 2010), que trata da política nacional de resíduos sólidos e tem a logística reversa como uma de suas premissas.

A logística reversa do pó de grafite gera um novo sistema produtivo que envolve novas empresas especializadas em coleta, purificação e negociação desse coproduto.

1.3 DIAGRAMA DE FASES FERRO-CARBONO

Pelo diagrama de fases ferro-carbono (Diagrama 1) pode-se inferir como ferro fundido a liga de ferro-carbono com concentração de carbono igual ou superior a 2%. Deve-se considerar sobretudo a concentração de silício, uma vez que, se encontra próxima ou superior à de carbono na liga e o fato justifica a classificação de ferro fundido como a liga ternária Fe-C-Si.

Diagrama 1- Diagrama de fases ferro-carbono.

Fonte: ISENMANN, 2018.

Uma análise superficial deste diagrama já é suficiente para entendermos os fatores que influenciam nas características do grafite formado no processo: composição química e temperatura que está diretamente relacionada com a velocidade de resfriamento.

A fase metaestável de cementita ou carboneto de ferro (Fe_3C) consiste em um material de estrutura cristalina ortorrômbica, que se apresenta como um composto duro e quebradiço e aparece geralmente na forma de lâminas.

Quando o ferro fundido passa por um processo de resfriamento muito rápido, não há tempo suficiente para a decomposição da cementita formando ferrita e como consequência, tem-se um comprometimento do processo de grafitação e neste caso, forma-se o ferro branco (ISENMANN, 2018).

Segundo a literatura (SÁ, 2004; MATTA JÚNIOR, 2009; COMIN, 2013) silício e alumínio agem como elementos grafitizantes, já que favorecem o aparecimento da ferrita e consequentemente a decomposição da cementita.

1.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DO GRAFITE DE KISH

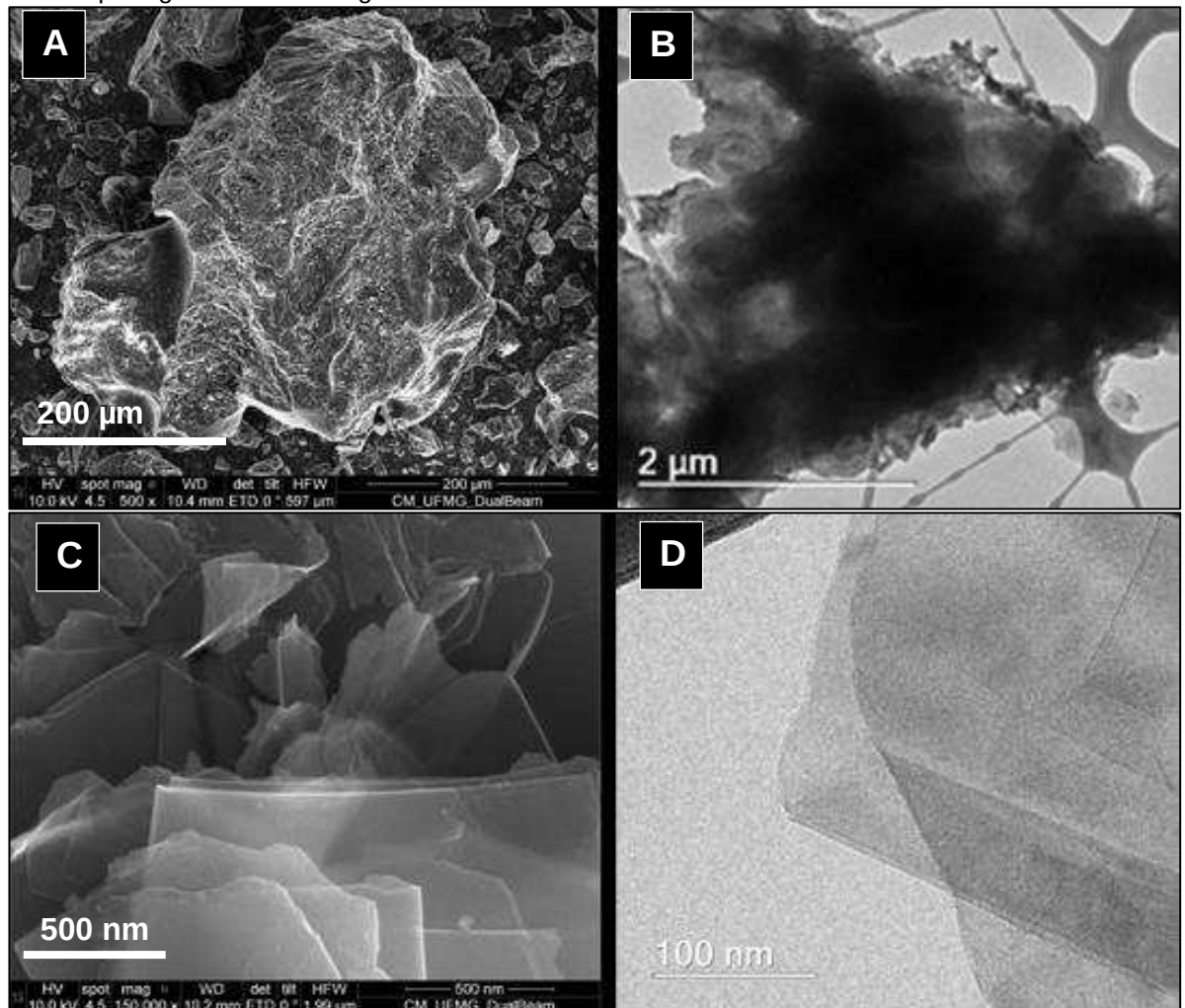
Os mecanismos de formação do grafite de kish no processo de dessulfuração da gusa não se encontram muito claros na literatura, porém Liu & JR (1991) sugerem que o processo seja muito parecido com o proposto por Acheson, com uma nucleação heterogênea envolvendo um núcleo em forma de disco composto por óxidos, particularmente silicatos.

Vale ressaltar que durante o processo de beneficiamento, o ferro líquido se encontra saturado de carbono adicionado sob a forma de coque, cuja definição remete a um carbono não-grafítico sólido, produzido pela pirólise de matéria orgânica que passou, ao menos em parte, por um estado líquido ou cristal líquido durante a carbonização (TASCÓN, 2007).

Com o resfriamento da solução supersaturada este excesso de carbono sai da solução como flocos de grafite que flutuam na superfície do ferro (LAVERTY et al., 1994; NICKS et al., 1995).

Neste sentido, tem-se como matéria prima o coque, uma forma de carbono amorfo, ou seja, que não apresenta uma ordem de longa distância, podendo apresentar uma estrutura ordenada apenas a distância média ou curta e como produto final tem-se material grafítico com alta cristalinidade (Imagem 2).

Imagem 2- Em A e B tem-se imagens do coque obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) respectivamente e em C e D imagens obtidas para grafite de kish segundo mesmas técnicas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Estudos têm demonstrado que quanto mais lento o resfriamento, maior o rendimento de grafite e maior o valor agregado já que se formarão flocos maiores (LAVERTY et al., 1994; NICKS et al., 1995).

Liu & JR (1991) simularam em laboratório o processo de formação do grafite utilizando variáveis como temperatura de resfriamento e exposição a diferentes tipos de atmosfera, de inerte a oxidante. Os materiais produzidos foram recolhidos para análise morfológica por MEV.

Os autores observaram a formação de dois tipos distintos de grafite que estariam relacionados tanto à exposição ao oxigênio quanto ao tempo de resfriamento.

No primeiro caso, o grafite formado com exposição direta ao ar e resfriamento rápido, apresentou-se de forma mais fina e ramificada como se vários flocos pequenos se unissem formando um floco maior e esse tipo de formação sustenta a teoria de que se formam flocos por aglomeração. Esse material é denominado grafite de kish de refrigeração rápida. Segundo os autores, estas condições seriam esperadas durante a limpeza da superfície do metal quente do alto-forno.

O segundo tipo, denominado grafite de kish de resfriamento lento, apresentou-se de forma mais densa com a sobreposição de várias placas bem agrupadas e as condições de obtenção foram: menor exposição ao ar e resfriamento lento. Na indústria, essas condições estariam presentes com formação sob uma camada de escória ou no carro de transferência.

Outra análise foi feita com relação à participação do enxofre na dinâmica do resfriamento. Os autores concluíram que em níveis intermediários, o enxofre corrobora para um resfriamento lento do material e aumento da nucleação. No trabalho, foi observado que com o aumento do teor de enxofre de 0,10 a 0,40% a formação de grafite na superfície do enxofre foi reforçada. O efeito foi justificado com base na atividade do enxofre na superfície, reduzindo a tensão superficial do ferro líquido e devido à energia interfacial entre o ferro líquido e grafite, que favorece a formação de grafite na superfície do banho.

Acima de 0,40% de enxofre, tem-se uma restrição ao crescimento das células eutéticas levando a um resfriamento mais rápido. Além disso, o enxofre retarda a dissolução do carbono no ferro fundido.

1.5 PURIFICAÇÃO DO GRAFITE DE KISH

Estudos envolvendo separação por densidade tendo como princípio de elutriação o ar e a água, separação magnética, flotação de espuma, elutriação de espuma e classificação hidráulica são descritos na literatura (LAVERTY et al., 1994; NICKS et al., 1995).

Laverty et al. (1994), apresentam para elutriação a ar, colunas (tubos de plástico) verticais de 4,0 m de altura e fluxo de ar ascendente fornecido por ventiladores de sucção utilizados como limpadores industriais. A velocidade de sucção foi mantida entre 0,9 a 4,6 m/s sendo o fluxo de ar controlado por um medidor de vazão.

Os autores perceberam que ao aumentar a velocidade aumentou-se também a quantidade de produto obtido, porém, muito material grosseiro e contaminantes foram arrastados junto.

A equipe realizou testes com saídas que permitiram a separação granulométrica e perceberam que grande parte do grafite poderia ser encontrado nas primeiras frações onde se utilizou mesh menor que 100. Assim, concluíram que o uso da aeração seria útil para retirar a porção mais fina composta particularmente por óxidos e flocos muito pequenos de grafite sem grande valor comercial.

Embora essa fração correspondesse a aproximadamente 47% da amostra em análise, cerca de 28% seria grafite. A Tabela 4 foi extraída e adaptada de Laverty et al. (1994), e demonstra os resultados obtidos em velocidade de 2,4 m/s.

Tabela 4. Distribuição em massa e análise química por separação granulométrica.

Malha	Fração (% m/m)	Análise Química (% m/m)			
		C	Ca	Fe	SiO ₂
20	4,3	88,4	1,2	6,4	1,5
40	9,5	75,3	3,6	10,2	2,2
50	10,1	52,8	7,9	18,0	5,2
60	7,6	46,5	8,8	22,2	7,4
80	15,0	39,8	8,2	25,8	4,6
100	6,2	36,9	9,5	31,2	4,6
140	12,2	29,2	11,3	31,2	4,6
200	9,6	21,6	15,3	29,1	4,7
Resíduo	25,5	20,5	24,8	16,5	4,9

Fonte: Adaptada de LAVERTY et al., 1994.

Os autores concluíram que a maior parcela de grafite encontrava-se entre mesh 6 e 20 (abertura entre 3,36 mm e 0,841mm). Como o material ainda continha muitos contaminantes agregados, os mesmos complementaram o processo de separação utilizando em seguida separação magnética e flotação.

A separação magnética não se mostrou eficiente uma vez que permitiu separar o ferro da parte não magnética, mas a grafite que era o material de interesse, permaneceu distribuída entre os dois produtos. Por análise microscópica os autores perceberam que os flocos continham pequenas esferas de ferro incorporadas e por isso foram atraídas pelo ímã.

Nos experimentos de flotação Wakamatsu & Numatai (1991) avaliaram a dependência dos ângulos de contato do grafite em água com variação do pH de 1 a 10. Neste trabalho, observa-se que os ângulos de contato variam muito pouco no pH de 2 a 9, tendo uma redução drástica em pH 1 e 10.

Neste caso, pode-se depreender que para o processo de flotação um pequeno ajuste de pH se apresenta como fator significativo uma vez que a solução obtida do resíduo em água apresenta pH próximo a 12, quando o ângulo de contato terá uma redução brusca, assim como a capacidade de flutuação de grafite.

No processamento de grafite natural é utilizado o processo de flotação tendo como auxiliares uma variedade de óleos não polares, como querosene e óleo combustível em combinação com espumas como óleo de pinho ou álcool superior.

O pH é ajustado para próximo de 8 e adiciona-se silicato de sódio para agir como dispersante, aumentando assim a seletividade (WAKAMATSU & NUMATAI, 1991).

Laverty et al. (1994) utilizaram uma máquina de flotação Denver. A velocidade do rotor foi definida em 800 rpm para minimizar o atrito entre os flocos de grafite que poderiam danificar a estrutura dos mesmos. Metil isobutilcarbinol (MIBC) e querosene foram adicionados para maximizar o processo.

A flotação de espuma foi eficaz na produção de um concentrado rico em carbono e pobre em contaminantes. Porém, parte do grafite total não foi recuperável por estar agregado às partículas de ferro. Como os resultados foram muito bons, a equipe testou o processo de separação por flotação com o material

obtido em mesh acima de 100 na separação por ar. E mesmo neste caso os resultados foram muito bons.

Nos testes foram utilizados 1.100 mL de H₂O, 200 g de grafite e variou-se a quantidade de MIBC e querosene adicionados. Os melhores resultados foram obtidos com 4 gotas de MIBC sem adição de querosene e agitação por 15 segundos. Também foram testadas elutriação em coluna e separação por equipamento classificador Whirlsizer.

O beneficiamento físico de kish resultou em um concentrado de grafite com um teor de carbono de 70%. Os contaminantes podem ser descritos como grãos discretos aprisionados dentro dos flocos de grafite ou como compostos intercalados entre os planos de grafite.

Esse material já apresenta algumas aplicações, porém, a maioria dos usos de grafite flake exige uma pureza mínima de 85% e as aplicações de alto valor demandam por material com purezas igual ou superior a 95%.

A purificação química envolvendo a lixiviação ácida foi a escolhida para teste no trabalho de Laverty et al. (1994) por ser uma maneira prática de remover contaminantes do concentrado preservando o tamanho do floco.

No primeiro teste foi utilizado ácido sulfúrico, porém como o cálcio foi reprecipitado como gesso (CaSO₄ • 2H₂O) no grafite, essa técnica foi descontinuada.

Em seguida, realizaram a lixiviação com HCl e a forma mais eficiente foi simulando um misturador de concreto, porém, no experimento foram utilizadas garrafas pet inclinadas e com giro de aproximadamente 25 rpm.

Esta configuração com agitação, permitiu que o H₂S gerado escapasse diminuindo o atrito excessivo.

A estequiometria ácida foi calculada com base no alumínio (Al) que forma íons trivalentes e Ca, Fe, Mg e Mn reagindo para formar íons bivalentes, sendo utilizado 120% de HCl.

A distribuição na adição consistiu em 65% do total adicionado no primeiro estágio e 35% no segundo estágio, sendo cada estágio com 2 h.

Estas condições permitiram obter um produto com 95 a 97% de carbono. Esta pureza é suficiente para muitas aplicações. Entretanto, alguns usos de pequeno volume exigem maior pureza, mas o valor agregado suporta o custo de processamento adicional.

A fim de remover silicatos e sílica, remanescentes do processo anterior, foi utilizado ácido fluorídrico 120% da estequiometria em uma densidade de sólidos de 33% foi suficiente para produzir um produto de 99% C. A estequiometria foi baseada em SiO_2 reagindo para formar H_2SiF_6 .

Os contaminantes finais neste processo consistiram em, 0,4% de SiO_2 e 0,1% de Fe. Os outros contaminantes, como Al, Ca e Mg, ficaram na faixa de 200 a 700 ppm.

As condições otimizadas de lavagem do grafite foram 1,5 mL de H_2O (por estágio) por grama de material molhado em operação de lavagem em contracorrente de quatro estágios.

Sobre as amostras obtidas pelo grupo, foram fornecidas para mais de 20 usuários industriais de grafite e os resultados iniciais para uma ampla variedade de aplicações foi que o material apresenta qualidade igual ao mineral natural.

1.6 PURIFICAÇÃO DO GRAFITE NATURAL

A produção nacional de grafite natural, do tipo flake cristalino, com teor de carbono variando de 5,0 a 18,0% (BRASIL, 2007) é detida segundo o anuário mineral brasileiro (2010), pelas empresas Nacional de grafite LTDA (83,43%), Extrativa metalquímica (16,12%), Mineração grafite pedra azul (0,26%) e Grafita MG LTDA (0,19%).

O minério de grafite natural após lavrado é concentrado em produtos cujo teor de carbono fixo variam de 65,5 a 99,9%.

As principais impurezas encontradas junto ao grafite natural são: silicatos, silimanita, óxidos de ferro, pirrotita, biotita, granada, caolinita, alumina e minerais sulfetados (MME, 2009).

A granulometria e o grau de pureza solicitados pelos clientes ditarão as etapas de purificação do minério bruto. A concentração do grafite praticado no Brasil não difere muito do convencional utilizado em todo o mundo (MME, 2009).

O processamento se inicia com britagem e moagem que ocorrem em moinhos de barras e bolas que possibilitam atingir a granulometria desejada. Em alguns casos, é empregada a separação magnética como auxiliar no processo.

Em seguida, o minério é submetido a um processo de flotação onde são empregados coletores de baixa polaridade a exemplo querosene e óleo

combustível. Como espumantes são praticados óleo de pinho ou álcool (MME, 2009).

A adição de silicato de sódio auxilia na seletividade do processo, evitando a flotação da ganga silicatada. São obtidos concentrados com teores entre 80 e 95% de carbono, com emprego de estágios de remoagem e flotação em multi-estágios (MME, 2009).

Para obtenção de concentrado de carbono superior, é comum o emprego da lixiviação. Após esta fase, o concentrado de grafite passa por lavagem, filtragem e secagem e quando necessário é submetido novamente aos estágios de peneiramento e moagem, em moinhos de martelo ou a jato, para adequação da granulometria às exigências do mercado (MME, 2009).

Percebe-se que muito do que foi testado para purificação do grafite de kish já é empregado na purificação do grafite natural, com exceção às etapas de britagem e moagem que não são necessárias para o grafite de kish.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desse projeto é caracterizar por diferentes técnicas o resíduo siderúrgico rico em grafite (grafite de kish) proveniente do processo de refino do aço, analisar processos de separação e purificação e propor a respectiva análise de viabilidade técnica e econômica.

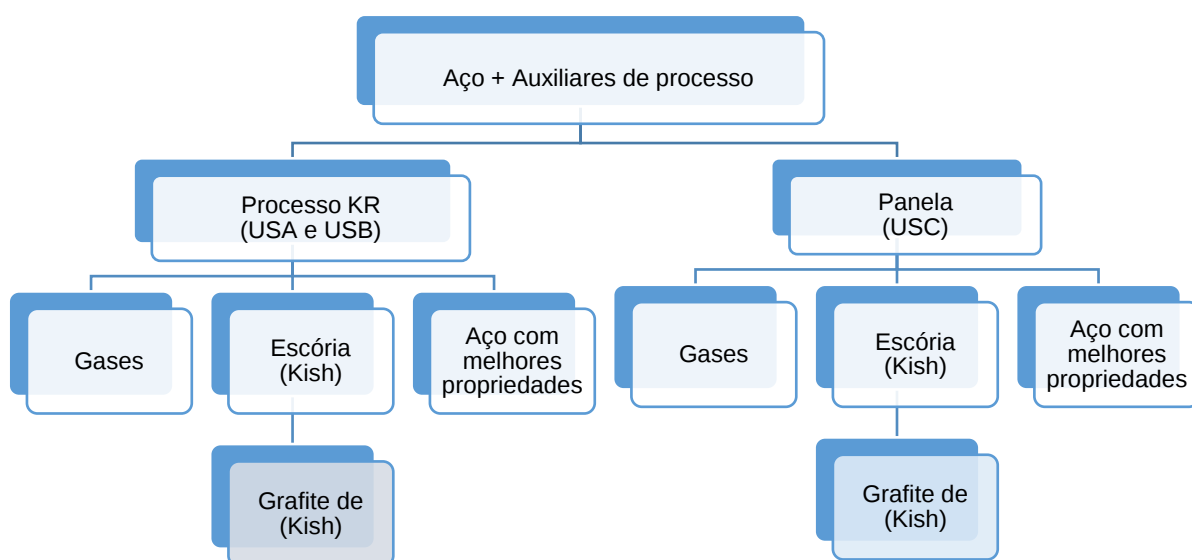
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a separação granulométrica, em diferentes frações, do resíduo siderúrgico proveniente de três usinas;
- Caracterizar as frações por meio de diferentes técnicas tais como difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise elementar (CHN), espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), termogravimetria (TG e TG-MS), área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Comparar o grafite de kish encontrado, com o coque e o grafite natural comercial;
- Avaliar diferentes técnicas de purificação do grafite de kish propostas na literatura e comparar o rendimento e qualidade entre elas;
- Realizar a análise de viabilidade técnica e econômica do aproveitamento do grafite de kish.

3. METODOLOGIA

O esquema abaixo (Esquema 3) tem como objetivo demonstrar de forma simplificada a origem das amostras recebidas.

Esquema 3- Apresentação simplificada do processo de refino secundário com obtenção do grafite de kish.



Fonte: Arquivo pessoal.

O grafite de kish, como já citado anteriormente é formado no processo de refino secundário do aço. Essa operação tem como objetivo reduzir os teores de enxofre conferindo ao aço melhores propriedades mecânicas.

Como subprodutos desse processo, tem-se gases como CO e CO₂ e uma mistura sólida heterogênea rica em carbonatos, silicatos, sulfetos, metais e material gráfitico que recebe o nome de escória kish.

O material gráfitico é denominado grafite de kish e pode ser encontrado junto à escória ou acumulado em vários locais da aciaria, como piso e deck na área de dessulfuração, lixeiras, coletores do processo e ciclones coletores de pó.

As amostras recebidas foram coletadas em locais e usinas distintas, sendo a coleta no telhado do reator Kanbara para as usinas A e B e próximo à panela e ciclone coletor de pó para a usina C.

3.1 CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO RESÍDUO SIDERÚRGICO

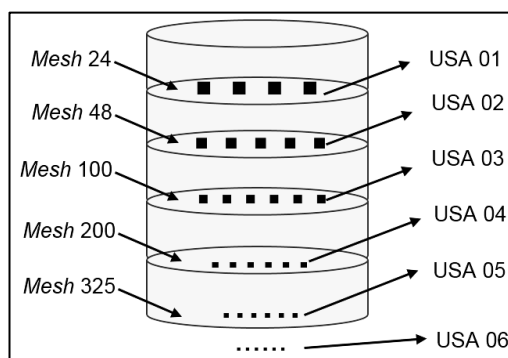
Primeiramente, as amostras foram submetidas à separação mecânica a seco utilizando peneiras granulométricas.

Para tal, utilizou-se peneiras com as seguintes dimensões de abertura por polegada (mesh): 24, 48, 100, 200 e 325.

As peneiras foram encaixadas (Figura 8) e submetidas a vibração manual em movimento circular por aproximadamente 2 minutos.

Em seguida, o material retido em cada peneira foi recolhido e codificado.

Figura 8- Representação do modo como foram encaixadas as peneiras e codificação atribuída por fração.



Fonte: Arquivo pessoal.

As frações foram nomeadas de 1 a 6, sendo a fração 1 equivalente à separação em peneira de mesh 24 (Figura 14) e assim sucessivamente. Toma-se como exemplo a identificação USA 01 como sendo a fração da usina A separada em peneira de mesh 24. A fração denominada USA 06 refere-se ao material passante pela peneira de mesh 325 que foi recolhido em bandeja plástica de polipropileno.

Para comparação dos resultados foram utilizadas amostras do grafite natural comercial Graflake 98100 proveniente da empresa Nacional de Grafite, que foi nomeado aqui como GFC (grafite flake comercial).

O coque utilizado pelas três usinas no início do processo tem a mesma procedência, porém esta informação não será repassada por se tratar de sigilo industrial. A amostra testada foi nomeada neste trabalho como CCP (carbono coque padrão).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram empregadas técnicas de caracterização de maneira combinada e complementar.

A descrição das análises realizadas por fração das amostras se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Descrição de métodos de caracterização realizados por fração.

Fração	Método usado na caracterização									
	DRX	Raman	IV	CHN	FRX	TG	TG-MS	BET	MEV	MET
USA 01	x	x	x	x	x		x		x	x
USA 02	x	x	x	x	x		x		x	
USA 03	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
USA 04	x	x	x	x	x		x		x	
USA 05	x	x	x	x			x		x	
USA 06	x	x	x	x	x		x		x	x
USB 01	x	x	x	x					x	x
USB 02	x	x	x	x					x	
USB 03	x	x	x	x				x	x	x
USB 04	x	x	x	x					x	
USB 05	x	x	x	x					x	
USB 06	x	x	x	x					x	x
USC 01	x	x	x	x						
USC 02	x	x	x	x						
USC 03		x		x						
USC 04				x						
USC 05				x						
USC 06				x						
GFC	x	x		x		x		x	x	x
CCP	x	x		x		x			x	x

Fonte: Arquivo pessoal.

Todas as frações das usinas A e B foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do Infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar (CHN).

A fim de complementar os resultados, foram selecionadas algumas frações dessas usinas para análise em microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Análise superficial BET.

Como o montante de rejeito produzido pela usina A é superior às demais e a quantidade de amostra recebida também foi superior, realizou-se para todas as frações termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS) e a

fim de caracterizar melhor a fração inorgânica foi realizada a fluorescência de raios X (FRX), com exceção da fração 5.

As caracterizações feitas para o grafite natural comercial (GFC) cedido pela empresa Nacional de Grafite e para o coque (CCP) fornecido pela siderúrgica e utilizado nas usinas no início do processo serviram de padrão nas comparações das amostras.

Com relação à usina C, foi recebido uma quantidade muito pequena de amostra, a fim de se realizar apenas uma caracterização preliminar. Neste sentido, todas as frações foram analisadas por CHN. As frações de 01 a 03 por espectroscopia Raman e apenas as frações 01 e 02 por DRX e IV.

A seguir, encontram-se descritas as metodologias, equipamentos e locais de realização das análises, e uma breve revisão no que tange os fundamentos e utilidade de cada técnica.

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X fornece informações sobre a estrutura cristalina do material. É baseada na relação de fase entre duas ou mais ondas por espalhamento.

Com a incidência de um feixe de raios X com um único comprimento de onda sobre o material, tem-se um espalhamento em todas as direções e como se tem muitos átomos espalhando, essa radiação acaba sendo anulada. Caso a radiação incida com ângulos específicos em determinados planos cristalográficos, ocorre uma interferência construtiva nas ondas e essa interferência conhecida como difração de raios X pode ser descrita pela lei de Bragg (Equação 6).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

Onde:

n = múltiplo inteiro do comprimento de onda

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes

d = espaçamento interplanar

θ = ângulo de difração

Por essa lei, conhecendo-se o comprimento de onda dos raios X é possível determinar os espalhamentos interplanares e identificar os planos que causam a difração.

Os difratogramas obtidos também permitem calcular o tamanho médio dos cristais ao longo do eixo interlamelar (L_c), ou a altura média de empilhamento, utilizando a equação de Scherrer (Equação 7), porém esse método só é válido se o tamanho dos cristais se encontrar entre 20 e 500 Å (MORAIS, 2002).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

Onde:

d = diâmetro médio das partículas

k = é a constante que depende da forma das partículas e no caso, 0,89 é o valor para L_c de grafite (SMANIOTTO, 2015)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ = ângulo de difração

β = largura a meia altura do pico de difração

Em cristais, tem-se como padrões de difração picos agudos, porém esses tornam-se alargados à medida que o tamanho do cristal diminui.

Os difratogramas de raios X das amostras de grafite recebidas e utilizadas como precursores foram obtidos em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu, utilizando-se radiação Cu-Ka ($\lambda = 1,5418$ Å) e com o ângulo de difração (2θ) na faixa de 10 a 70°, com modo de varredura contínuo, velocidade de varredura de 4°.min⁻¹, passo de amostragem 0,05° e tempo predefinido de 0,75 (seg).

As análises foram realizadas na Sala 164, na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

As identificações foram feitas via programa Search Match versão 2.0, que possui banco de dados fornecido por IUCr journals, Crystallography Open Database e American Mineralogist.

3.2.2 Análise Termogravimétrica e TG-MS

A termogravimetria constitui uma técnica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e tempo. Permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, estabelecendo a faixa de temperatura em que elas mantêm sua composição química estável e constante (DENARI & CAVALHEIRO, 2012).

É possível avaliar também a temperatura em que a substância começa a se decompor através de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição.

Quando acoplada à espectrometria de massas, são medidas as massas molares de átomos ou compostos pela conversão em íons carregados, já que ao contrário das moléculas e átomos neutros, os íons são de mais fácil manipulação com relação ao movimento e direção no momento da análise.

Para a análise, o primeiro passo é a ionização, quando o excesso da energia fornecido poderá causar ruptura da molécula em fragmentos específicos. Em seguida, o analisador de massa separa e analisa íons e moléculas através do sinal massa-carga. Por fim, a detecção acontecerá por leitura da corrente iônica gerada devido aos íons separados por massa. O detector amplia e converte os sinais no espectro de massas (RIBEIRO, 2009).

Os dados foram registrados tendo como termobalança o equipamento Netzsch modelo STA 449F3 acoplada ao espectrômetro de massa Netzsch Aeolos modelo QMS403C.

Foi utilizado atmosfera de argônio com fluxo de 30 mL/min. A razão de aquecimento foi de 5 °C/min até 900 °C em cadinho de alumina.

As curvas foram obtidas no laboratório 145, do Departamento de Química da UFMG.

A análise termogravimétrica do GFC e CCP foram realizadas no equipamento Shimadzu - DTG60.

Foram realizadas duas análises, sendo utilizado para a primeira, fluxo de ar sintético e para segunda, nitrogênio. Para ambas a vazão foi de 50 mL/min e a razão de aquecimento 10 °C/min até 990 °C em cadinho de alumina.

Para a fração 3 da usina A, o equipamento Shimadzu - DTG60H foi utilizado com fluxo de ar sintético, vazão de 50 mL/min e razão de aquecimento 10 °C/min até 900 °C em cadinho de alumina.

As análises do GFC e CCP foram realizadas na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG e da USA 03, na sala 143 do prédio principal do Departamento de Química da UFMG.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As técnicas de microscopia eletrônica envolvem a irradiação de elétrons sobre uma amostra, obtendo-se sinais provenientes dos elétrons transmitidos ou irradiados, permitindo por interpretação destes sinais analisar a morfologia de sólidos (SMANIOTTO, 2015).

A imagem observada no MEV é resultado da variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e os que atingem o detector. Como o sinal elétrico recebido é sincronizado com o sistema de deflexão do feixe primário, denominado varredura, obtém-se as informações que convertidas, formarão a imagem.

Como consequência da possível reabsorção do elétron emitido pela amostra, regiões que se encontram na direção do detector aparecerão de forma mais clara que aquelas que se encontram escondidas.

As amostras foram fixadas na fita dupla face de carbono sem preparação preliminar. Utilizou-se para captura das imagens um Microscópio de Feixe Duplo - FEI Quanta FEG 3D, na tensão de 10 keV e ampliações de 50 a 100.000 vezes.

As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica é baseada no princípio da difração já comentado anteriormente para difração de raios X. Porém, no caso da MET, a interação dos elétrons com o material é muito mais forte que no caso dos raios X.

O princípio básico é o registro do número de elétrons que atravessam a amostra e assim, nas regiões que não satisfazem a Lei de Bragg não haverá difração e a imagem se apresentará de forma clara. Por outro lado, se o feixe

encontra uma região cristalina, ocorrerá desvio da trajetória dos elétrons e a região apresentar-se-á de modo escuro. Os contrastes nas imagens são dependentes então da espessura, densidade, difração e campos elásticos de tensão.

A imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado na superfície. Ocorre neste caso uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição (PADILHA, 2004).

As imagens foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI operando a 200 kV.

As amostras foram dispersas em isopropanol e posteriormente colocadas em um banho de ultrassom por 10 minutos. Esse tratamento é necessário para romper os aglomerados do material.

Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo (Lacey carbon) e deixada em repouso para completa evaporação do solvente.

As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

As técnicas de espectroscopia são baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria quando se incide sobre ela uma radiação específica.

Através dos registros de componentes da radiação absorvidos e/ou espalhados que são baseados no princípio de que a matéria armazena energia em valores específicos, ou seja, energia quantizada, obtém-se o espectro correspondente ao registro gráfico dos componentes absorvidos e/espalhados em função da energia da radiação incidente.

Na espectroscopia Raman são analisadas as vibrações moleculares, porém, não implica na absorção de radiação, mas sim em seu espalhamento. Para tal, emprega-se uma fonte monocromática de radiação (laser) geralmente no visível (FARIA et al., 2002; LOPES, 2005).

Essa radiação incidente interage com os elétrons mais externos das substâncias e nesse processo pode haver ou não transferência de energia.

Se ocorrer transferência de energia, o processo é conhecido como espalhamento inelástico ou espalhamento Raman. A substância neste caso pode ficar em um estado excitado quando a radiação é espalhada ou, se ela já estiver nesse estado, a radiação espalhada terá uma energia maior que a incidente. Se o espalhamento é elástico ou espalhamento Rayleigh, a radiação espalhada terá a mesma energia incidente (FARIA et al., 2002; LOPES, 2005).

O espectro Raman é, portanto, um registro da intensidade da radiação espalhada dada pela diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada, também denominada deslocamento Raman.

A grande vantagem desta técnica é a possibilidade de registro em regiões tanto abaixo de 400 cm^{-1} , onde aparecem as vibrações de espécies inorgânicas, quanto da região de frequências maiores características de compostos orgânicos (FARIA et al., 2002).

As análises foram realizadas em equipamento Bruker SENTERRA, comprimento de onda de excitação de 532 nm (laser verde) e potência de 5 mW. A leitura foi realizada em número de 10 co-adições e tempo de integração de 10 segundos cada. O microscópio óptico foi o OLYMPUS BX51 e a objetiva de 50X.

As curvas foram obtidas das médias dos valores apresentados nas co-adições. As análises foram realizadas no laboratório 141, do Departamento de Química da UFMG.

3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho se baseia na capacidade dos grupos de átomos em absorver ou emitir energia na região do infravermelho, normalmente na forma de radiação eletromagnética.

Os modos vibracionais envolvendo pares ou grupos de átomos ligados podem ser excitados a estados energéticos mais elevados pela absorção de radiação de frequência apropriada.

Neste caso, a frequência da radiação infravermelha incidente é variada e avaliada quanto à quantidade de radiação absorvida ou transmitida pela amostra.

Os espectros obtidos são utilizados para a identificação de grupos funcionais específicos covalentemente ligados (SMANIOTTO, 2015).

Utilizou-se para análise o espectrofotômetro Frontier da PerkinElmer, operando na região de 4000 a 650 cm^{-1} e 4 acumulações por espectro. As amostras foram trituradas e analisadas puras.

As curvas foram obtidas no laboratório de águas e solos do Departamento de Química da UFV- Campus Florestal.

3.2.7 Análise Elementar (CHN)

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi feita em analisador elementar CHN Perkin-Elmer- CHN PE2400 (2400 CHN Elemental Analyzer). Para a análise, as amostras foram queimadas em atmosfera de oxigênio e os testes realizados em triplicata.

As análises foram realizadas na infraestrutura do Departamento de Química, UFMG.

3.2.8 Área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Esta técnica é empregada para avaliar as características superficiais das amostras. Permite avaliar a área específica, o diâmetro de poros, a distribuição do tamanho dos poros e o volume de poros por meio de isotermas de adsorção física de moléculas gasosas como N_2 e CO_2 (SMANIOTTO, 2015).

As análises foram feitas por adsorção de nitrogênio segundo o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Utilizou-se para as medidas o equipamento Quantachrome AUTOSORB 1 e para o tratamento dos dados o software AsiQwin. Para análise uma massa de 100 mg de cada amostra foi pesada e submetida à degaseificação a vácuo em temperatura constante de 250°C, por quatro horas e em seguida submetidas ao fluxo de nitrogênio gasoso à temperatura de 77 K.

As curvas foram obtidas no laboratório 145 do Departamento de Química da UFMG.

3.2.9 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria por fluorescência de raios-X é uma técnica qualitativa e quantitativa, não destrutiva, que se baseia nas transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas do tipo raios-X ou radiação gama (OLIVEIRA, 2011).

Os elétrons absorvem parte da energia incidente e ao retornar ao estado fundamental emitem energia de forma específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (OLIVEIRA, 2011).

Neste processo, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem.

Utilizou-se para análise o equipamento da marca Shimadzu modelo EDX 720. Os dados foram obtidos na empresa Pedras Congonhas LTDA.

3.3 BENEFICIAMENTO DAS AMOSTRAS

Para a purificação das amostras foram adaptadas e avaliadas metodologias propostas na literatura (LIU & JR, 1991; LAVERTY et al., 1994, LIMA, 2018), consistindo em separação granulométrica, separação magnética, lavagem em água, flotação, lavagem em água com ultrassom, calcinação e tratamento ácido.

A amostra proveniente da usina A foi escolhida devido a quantidade de material disponível, montante de material gerado por essa usina cujos dados são sigilosos, resultados satisfatórios na caracterização que foram inclusive muito próximos aos apresentados pela usina B que utiliza o mesmo processo de dessulfuração.

A eficiência dos testes avaliados foi verificada via calcinação e determinação gravimétrica da fração inorgânica final, uma vez que quanto menor o percentual de inorgânicos, maior o percentual de carbono na amostra e maior o valor comercial da mesma.

As amostras foram visualizadas no microscópio óptico OPTON e aproximação de 40X a fim de verificar possíveis mudanças microscópicas no aspecto das mesmas.

3.3.1 Separação magnética

Realizou-se o teste com aproximadamente 2g de amostra bruta proveniente da usina A e ímã de ferrite em formato cilíndrico, retirado de autofalante convencional.

Primeiramente a amostra foi colocada sobre uma folha de papel. Em seguida, aproximou-se o ímã da amostra por 1 minuto mantendo uma distância aproximada de 1 cm entre o ímã e a amostra.

O material retido pelo ímã foi recolhido manualmente em um papel alumínio e por regra de três simples calculou-se o percentual de material com propriedade magnética.

3.3.2 Separação granulométrica

A separação granulométrica da amostra bruta foi realizada a seco utilizando peneira de mesh 100 que foi submetida a vibração manual em movimento circular por aproximadamente 2 minutos.

O material passante foi recolhido em bandeja de polipropileno e reservado. A fração retida na peneira, foi nomeada como USA-SG como referência à amostra da usina A submetida a separação granulométrica (SG). Essa nova codificação tem como objetivo diferenciar esta fração que foi separada apenas em peneira de mesh 100 das frações obtidas e caracterizadas anteriormente.

Essa fração foi analisada e utilizada como ponto de partida para as demais técnicas de beneficiamento e o emprego de uma única peneira foi baseado na redução de tempo e gastos no possível processo industrial.

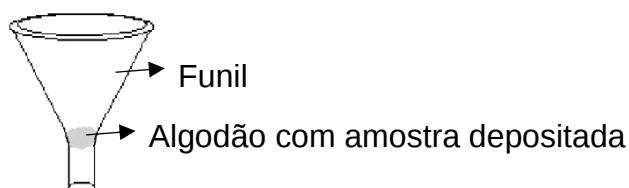
Avaliando-se os resultados da separação granulométrica na caracterização da amostra (item 4.2.1.1, pág. 61) concluiu-se que esta fração armazena quantidade considerável de grafite e percentual de inorgânicos intermediária, sendo, portanto, significativa.

3.3.3 Lavagem em água

Para teste de lavagem foram utilizados, aproximadamente 1 g da amostra USA-SG e lavagem em triplicata com 50 mL de água. O teste foi realizado também em triplicata.

Para retenção do material foi realizada a seguinte montagem (Figura 9).

Figura 9- Montagem utilizada para lavagem e retenção do material.



Fonte: Arquivo pessoal.

3.3.4 Flotação

Para o teste de flotação foram utilizados aproximadamente 1 g da amostra USA-SG em 50 mL de água.

O teste foi realizado de três formas diferentes e em cada um deles por triplicata.

No primeiro caso a amostra foi deixada em repouso com 50 mL de água por 7 dias, sem agitação. Em seguida, o material foi filtrado e avaliado.

No segundo teste, o material foi deixado em agitação magnética por 1 hora sem ajuste de pH.

No terceiro caso, foram realizados três testes com adições de H_2SO_4 de concentração 98% m/m, variando o percentual em massa adicionado, sendo 1%, 3% e 5% m/m.

A fim de reter o material foi realizada a mesma montagem mostrada na Figura 9.

Para as amostras acidificadas, realizou-se a lavagem do material com três porções de 50 mL de água.

3.3.5 Lavagem em água com ultrassom

A aproximadamente 1 g da amostra USA-SG foram adicionados 50 mL de água e o sistema foi submetido ao ultrassom por 1 hora, realizando-se intervalos de 1 minuto a cada 15 minutos.

O teste foi realizado em triplicata.

3.3.6 Lixiviação ácida

O teste foi realizado de duas formas distintas, sendo em cada caso por triplicata.

No primeiro teste, aproximadamente 1 g do material USA-SG foi colocado em água e sob agitação foram feitas adições de HCl de concentração 1 mol/L até pH 1, observando-se o aspecto da amostra em cada variação de 1 unidade de pH.

No segundo caso, antes da adição de HCl de concentração 1 mol/L até pH 1, as amostras foram calcinadas em mufla a 500°C por 1 hora e deixado resfriar em dessecador à temperatura ambiente por 24 horas.

Optou-se por utilizar o HCl diluído em contrapartida ao concentrado pela facilidade de manuseio pelo material diluído em planta industrial.

Nos dois casos após atingir-se o pH igual a 1, as amostras foram lavadas com três porções de 50 mL de água, a fim de retirar o conteúdo ácido e a fração inorgânica solúvel. Após lavagem o material foi seco em dessecador à temperatura ambiente.

3.4 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO INORGÂNICA

Em triplicata, amostras de aproximadamente 1g de material beneficiado foram calcinadas utilizando o forno tubular horizontal bipartido Sanches 2730 e programação de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C com manutenção desta temperatura por 150 min.

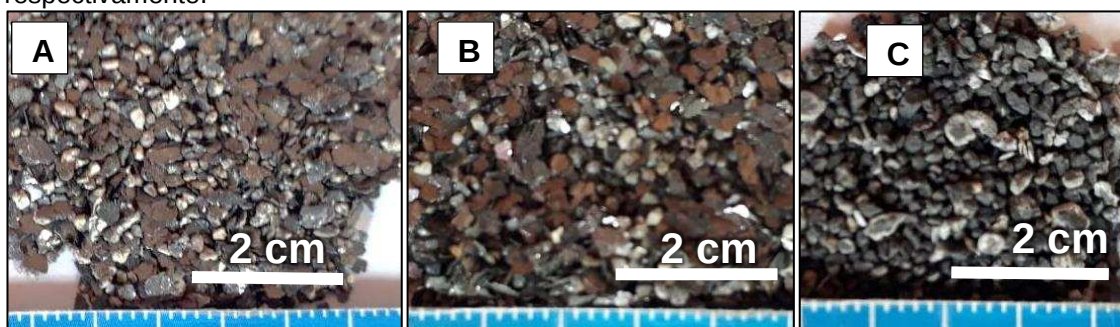
Ao final do processo e cessado o resfriamento natural das amostras, estas foram pesadas e a massa final registrada e utilizada para calcular o percentual de material remanescente correspondente à fração inorgânica de cada amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CODIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO RESÍDUO SIDERÚRGICO

As amostras se apresentaram heterogêneas como flocos prateados de brilho metálico, com tamanho variável submilimétrico a milimétrico (Figura 10).

Figura 10- Imagens representado aspecto das amostras provenientes das usinas A, B e C respectivamente.



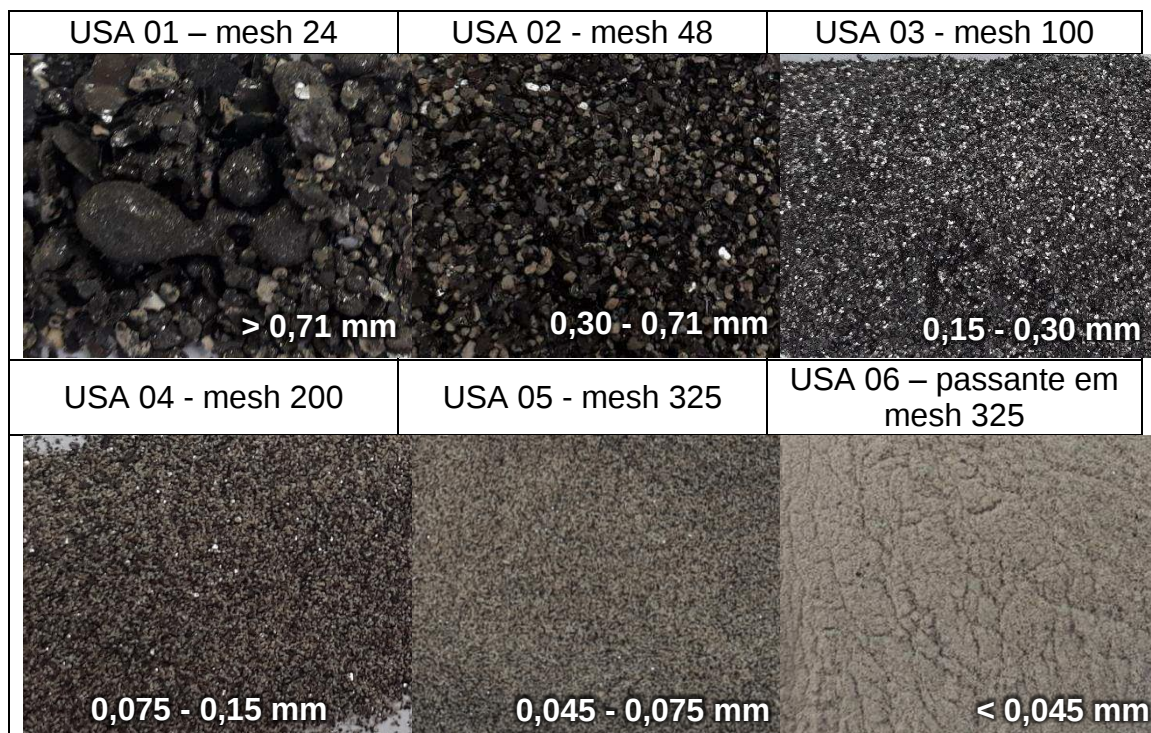
Fonte: Arquivo pessoal.

A separação mecânica a seco teve como objetivo segregar as partículas mais grossas das partículas mais finas presentes na amostra.

Como foram utilizadas peneiras com abertura por polegada (mesh): 24, 48, 100, 200 e 325, obteve-se 6 frações para cada usina, numeradas de 1 a 6, sendo a fração 1 equivalente à separação em peneira de mesh 24 e assim sucessivamente (Figura 11).

Toma-se como exemplo a identificação USA 01 como sendo a fração da usina A separada em peneira de mesh 24. As frações denominadas como USA 06 e USB 06 referem-se ao material passante pela peneira de mesh 325 para usinas A e B, respectivamente. Lembrando que quanto maior o número de abertura por polegada, mais fino o grão a ser separado.

Figura 11- Aspecto das frações da usina A, após separação granulométrica.



Fonte: Arquivo pessoal.

É perceptível a variação da cor das frações de uma tonalidade cinza escuro a cinza claro. Essa coloração pode ser inferida como a coloração escura proveniente do material grafítico e a coloração mais clara da fase inorgânica presente na amostra.

O resultado foi muito parecido para as três usinas e por isso optou-se por apresentar imagens apenas das frações da usina A.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fim de auxiliar a análise, os resultados das caracterizações serão apresentados por usina e ao final serão feitas considerações comparando-se os resultados das mesmas.

4.2.1 Usina A

Como dito anteriormente, a quantidade de amostra recebida da usina A foi superior à das demais usinas e uma vez que nos foi informado que o montante

de material gerado por esta usina e outras usinas secundárias que realizam um processo muito similar é significativo para um possível reaproveitamento do material, optou-se por realizar uma caracterização mais detalhada para frações desta usina.

O processo de dessulfuração empregado é o KR. A amostra recebida foi coletada no telhado e nas proximidades do reator.

4.2.1.1 Separação granulométrica

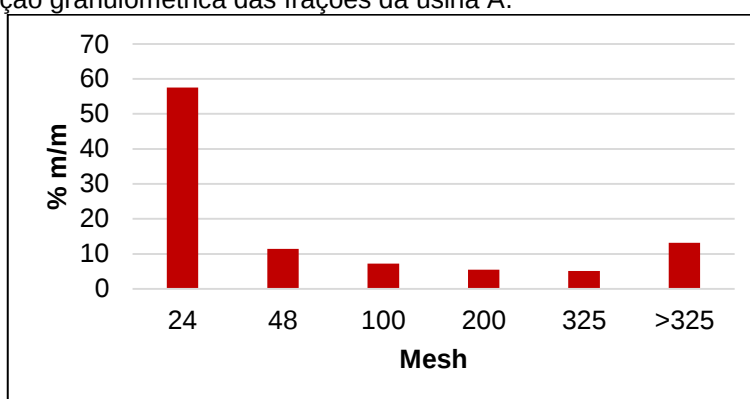
A Tabela 6 e o Gráfico 2 apresentam a distribuição em massa por tamanho de partícula obtida com utilização de peneiras manuais.

Tabela 6. Distribuição em %m/m por tamanho de partícula.

Fração	Malha Mesh	Abertura mm	% m/m
USA 01	24	0,71	58
USA 02	48	0,30	11
USA 03	100	0,15	7
USA 04	200	0,075	5
USA 05	325	0,045	5
USA 06	> 325	< 0,045	13

Fonte: Arquivo pessoal.

Gráfico 2- Distribuição granulométrica das frações da usina A.



Fonte: Arquivo pessoal.

As partículas maiores, mesh 24, 48 e 100, contabilizaram aproximadamente 76% do material.

Visualmente estas frações são também as que contêm maior quantidade de material gráfico e o aspecto do material residual é de um pó claro com poucos pontos escuros e brilhantes.

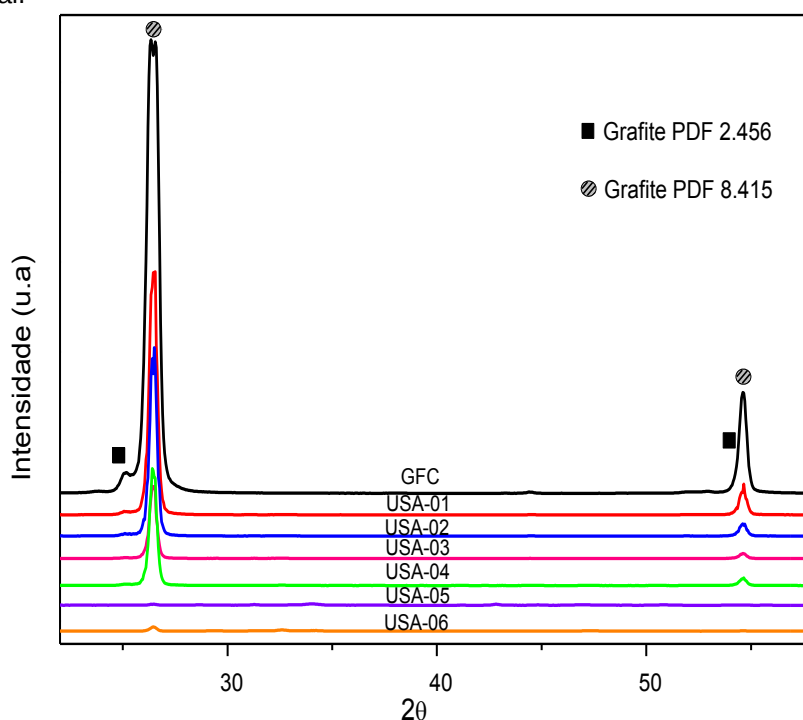
4.2.1. 2 Difração de raios X (DRX)

No difratograma de raios X para as frações da usina A (Figura 12) observa-se um pico dominante em aproximadamente 26° característico da estrutura hexagonal do grafite, correspondendo à reflexão do plano (002) e um segundo pico em aproximadamente 55° também característico da estrutura hexagonal.

Como os picos se apresentam de modo estreito, conclui-se que as amostras apresentam alta cristalinidade, corroborando com os dados encontrados na literatura (LAVERTY et al., 1994; LIU & JR, 1991) e para este caso, sendo inclusive superior à cristalinidade do grafite natural.

A melhor cristalinidade implica em melhor condutividade térmica e elétrica, que são propriedades importantes em um grande número de utilizações finais para o grafite (LAVERTY et al., 1994).

Figura 12- Difratogramas obtidos das frações da amostra da usina A em comparação com o grafite comercial.



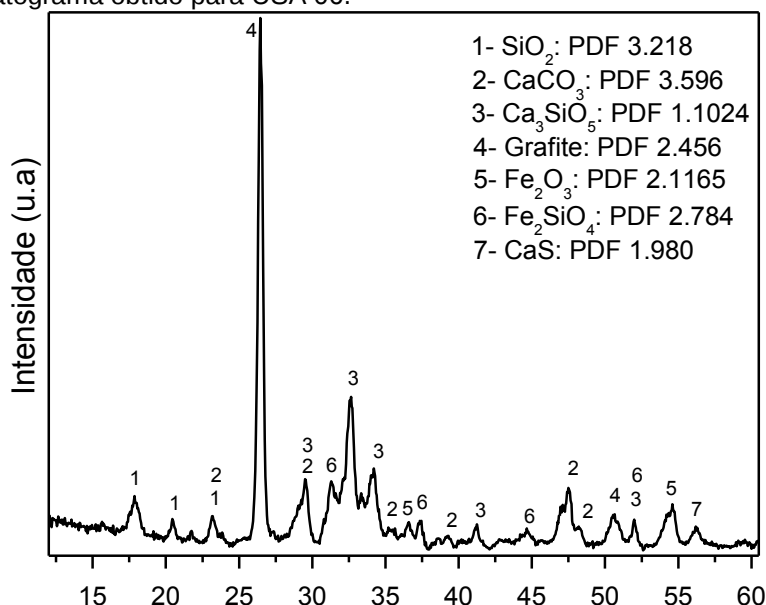
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se também que da amostra USA 01 para a USA 06 a intensidade dos picos de difração do grafite vão gradativamente diminuindo indicando um decréscimo da quantidade de grafite nas amostras.

A Figura 13 apresenta o difratograma expandido da fração 6 da usina A. Observa-se ainda um pico importante de grafite somado com picos referentes a fases como CaCO_3 , Ca_3SiO_5 , Fe_2O_3 , Fe_2SiO_4 e SiO_2 , (fichas PDF 3.596, 1.1024, 2.1165, 2.784 e 3.218, respectivamente).

Como esta fração é a que apresenta maior percentual de material inorgânico infere-se que seja representativa para identificação das fases presente no rejeito. Estas fases dependem diretamente do material de partida utilizado como auxiliar de processo, como discutido anteriormente a escolha destes está diretamente ligada ao tipo de processo de dessulfuração empregado pela indústria.

Figura 13- Difratograma obtido para USA 06.



Fonte: Arquivo pessoal.

O tamanho médio de cristalito na direção perpendicular aos planos de grafeno (L_c) foi obtido a partir do valor inverso da largura à meia altura do pico (002) da estrutura cristalina hexagonal do grafite, utilizando a equação de Scherrer com a constante $K = 0,89$.

A deconvolução do pico 002 foi feita no programa ORIGIN 8.0, através de fitting Lorentzian na região entre 2θ igual a 20 e 40, permitindo a determinação exata do pico (002) e o cálculo da largura à meia altura. Os valores encontrados encontram-se descritos na Tabela 7.

Tabela 07. Relação do tamanho médio do cristalito por fração da amostra para o pico em aproximadamente 26° (plano 002).

Fração	Tamanho médio do cristalito em nm
USA 01	25
USA 02	28
USA 03	27
USA 04	25
USA 05	23
USA 06	24
Média	25

Fonte: Arquivo pessoal.

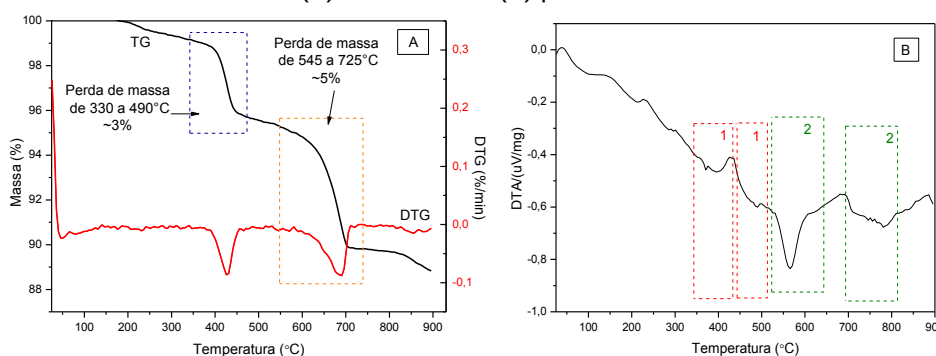
Esse valor é consideravelmente superior ao valor obtido para o GFC que foi de 19 nm.

Segundo Bertholdo (2001) impurezas químicas tais como Fe e outros metais de transição podem infringir desordem na estrutura do grafite influenciando no tamanho do cristalito ao longo do plano basal e também na distância interplanar. O mesmo justifica esta variação pelo enfraquecimento da interação entre os átomos de carbono interplanares e consequentemente entrada de impurezas em alguns sítios tanto no plano basal como entre os planos do grafite. A presença destes átomos funcionando como dopantes pode influenciar na condutividade do grafite.

4.1.1.3 Termogravimetria acoplada a um detector de massas (TG-MS)

As Figuras 14 e de 17 a 20 mostram curvas de TG em atmosfera inerte para as frações da usina A para comparação com o GFC e CCP. Esta análise tem como objetivo avaliar principalmente desidratação e descarbonatação.

Figura 14- Curvas de TG e DTG (A) e curva DTA (B) para USA 01 em atmosfera inerte.



Fonte: Arquivo pessoal.

Em A, observa-se uma perda contínua de massa entre 200°C e 350° C, possivelmente associada à desidratação dos silicatos e liberação de gases aprisionados (ARAÚJO et al., 2015; MARTINI, 2015) que podem ser observados como pequenos picos endotérmicos na curva de DTA.

De modo significativo têm-se duas perdas de massa, a primeira entre 330 e 490°C com redução de 3% em massa, que segundo a literatura (MAT OS, 2017; ARAÚJO et al., 2015; MARTINI, 2015) pode ser atribuída a decomposição de Ca(OH)_2 (MARTINI, 2015) e MgCO_3 com formação de CaO e liberação de H_2O e/ou formação de MgO com liberação de CO_2 (ARAÚJO et al., 2015). O pico mais intenso localiza-se em aproximadamente 430°C e na curva DTA pode ser identificado pela presença de dois picos endotérmicos.

De acordo com a estequiometria da reação para decomposição de MgCO_3 , pode-se inferir que o percentual de MgCO_3 na amostra corresponderia a 5,73%.

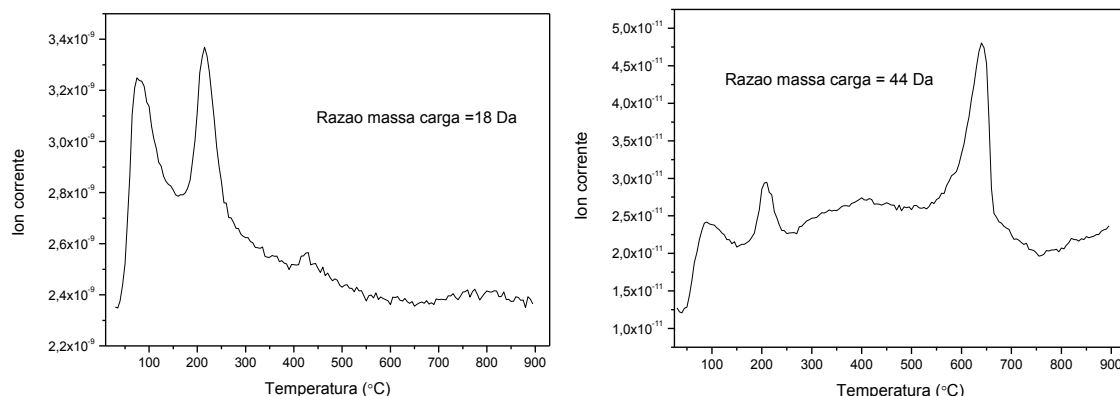
A segunda perda ocorre entre 545 e 725°C, com perda de 5% em massa e pode ser atribuída a decomposição de Mg(OH)_2 com formação de MgO e liberação de H_2O e/ou CaCO_3 com formação de CaO e liberação de CO_2 (MATOS, 2017; ARAÚJO et al., 2015; MARTINI, 2015) e podem ser identificados na curva de DTA como dois picos endotérmicos de maior intensidade com contribuição de picos endotérmicos de menor intensidade.

De acordo com a estequiometria da reação pode-se inferir que o percentual de CaCO_3 na amostra corresponderia a 11,37%.

Podemos deduzir com os resultados, que aproximadamente 82,9% em massa da amostra é de materiais termicamente estáveis.

Os gases liberados no processo foram analisados por um espectrômetro de massas e o registro das razões massa carga (m/z) iguais a 18 Da que corresponde provavelmente à massa de H_2O e 44 Da compatível com CO_2 , geraram as curvas Multi Ion Detection (MID) mostradas na Figura 30 (ARAÚJO et al., 2015).

Figura 15- Curvas MID obtidas a partir da análise por espectrometria de massas para USA 01.



Fonte: Arquivo pessoal.

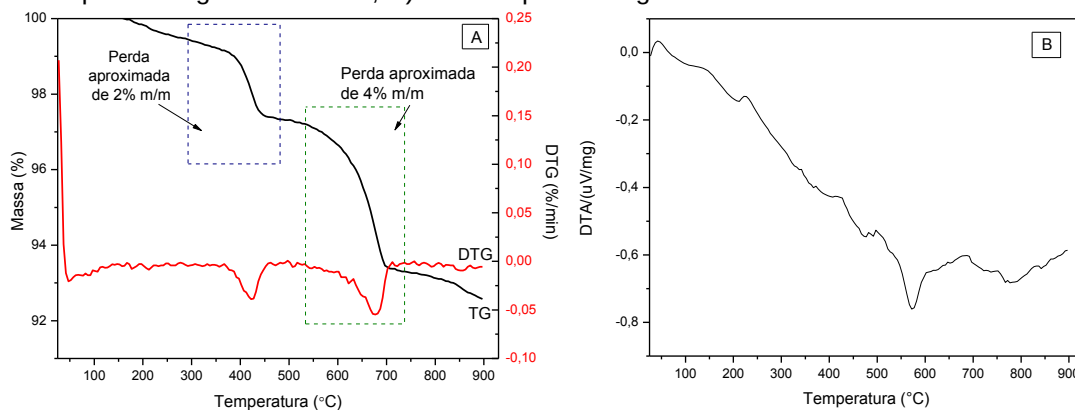
Observa-se para razão m/z referente a 18 Da característica para H_2O , um pico entre 90 e 120°C correspondente à evaporação da água presente como umidade na amostra. Um segundo pico entre 200 e 300°C que conta com colaboração de picos com menor intensidade, seria característico da desidratação dos silicatos. O pico em 420° é correspondente na literatura à decomposição do $Mg(OH)_2$.

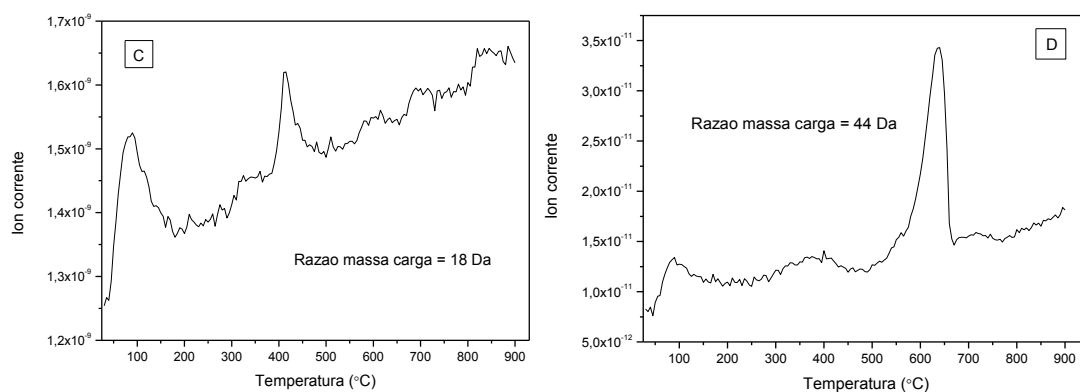
Para a curva referente a razão m/z 44 Da, característico de CO_2 , os picos observados em temperatura inferior a 200°C devem estar relacionados à liberação do gás aprisionado na amostra.

Já os picos observados entre 330 e 430°C, o de maior intensidade em 650°C, e finalizando com picos de menor intensidade entre 730 e 850°C, deve-se à decomposição dos carbonatos presentes na amostra.

As Figuras 16 a 20 apresentam as curvas para as demais frações da usina A.

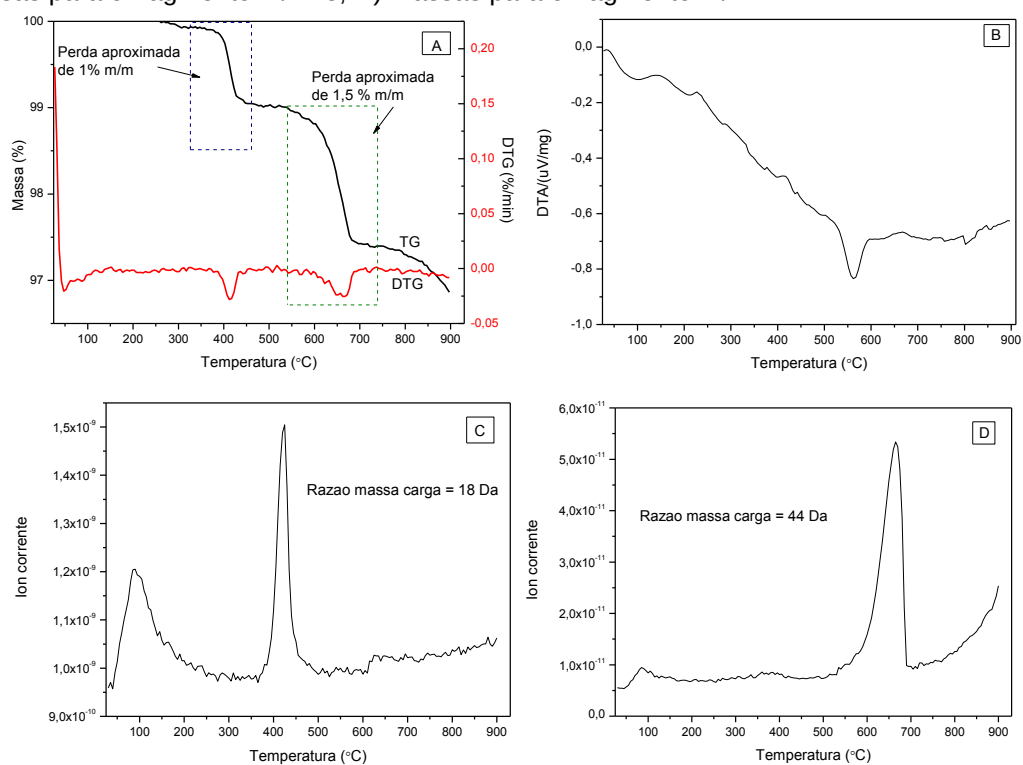
Figura 16- Análise TG-MS para a fração USA 02: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.





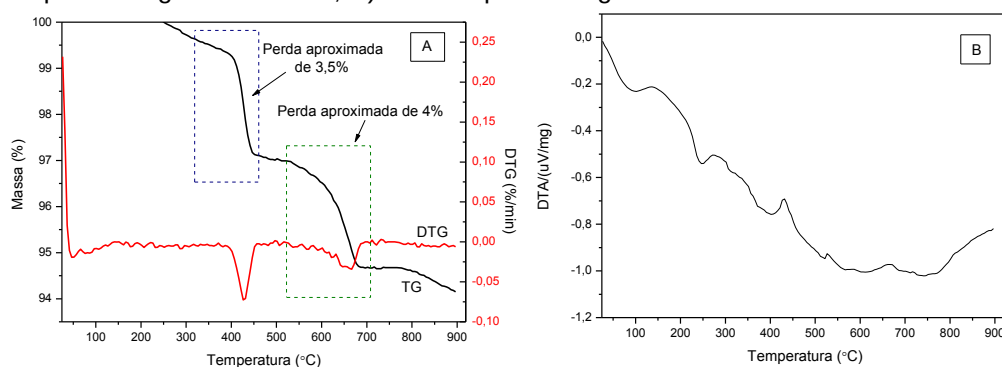
Fonte: Arquivo pessoal.

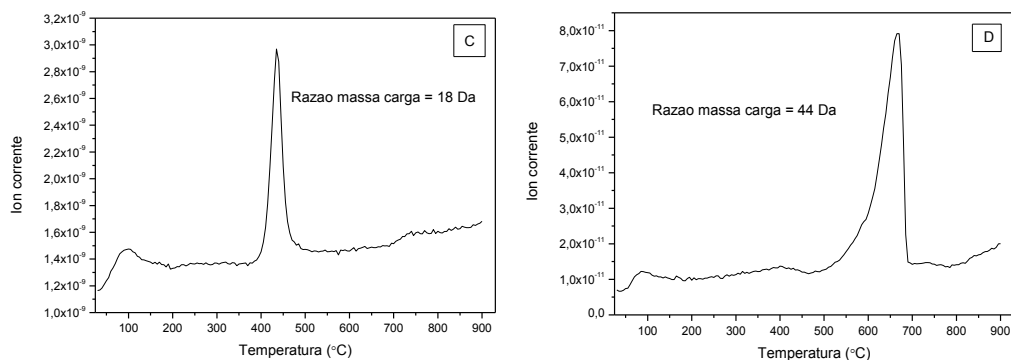
Figura 17- Análise TG-MS para a fração USA 03: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.



Fonte: Arquivo pessoal.

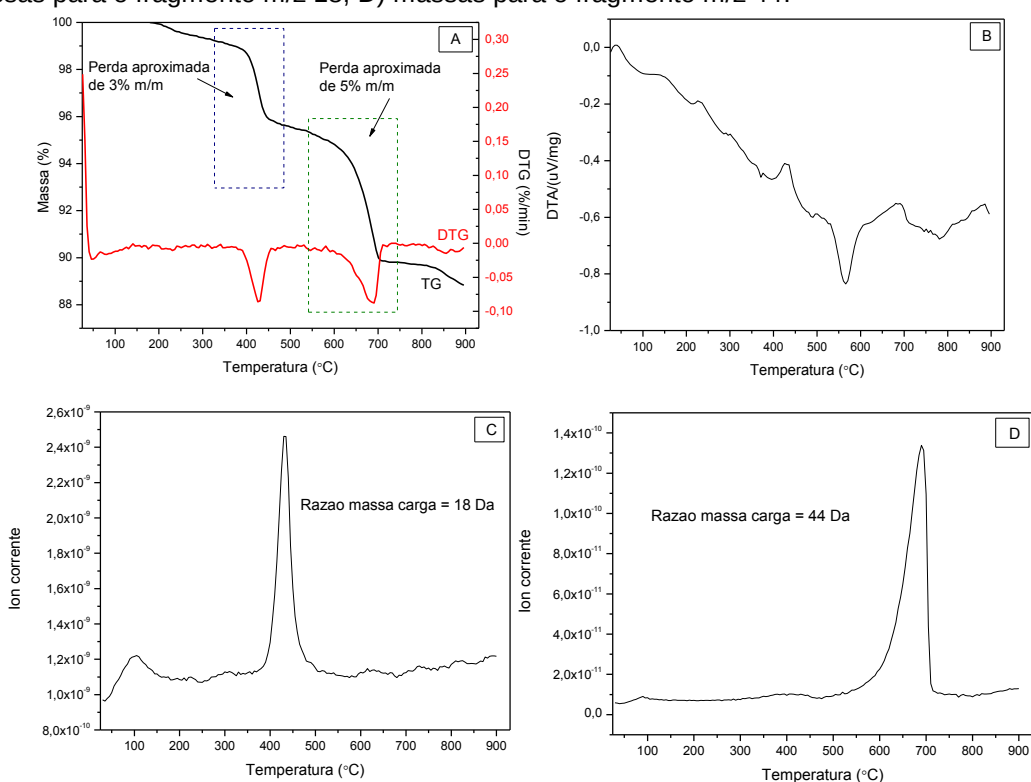
Figura 18- Análise TG-MS para a fração USA 04: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.





Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 19- Análise TG-MS para a fração USA 05: A) curva termogravimétrica; B) curva DTA; C) massas para o fragmento m/z 18; D) massas para o fragmento m/z 44.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados para frações de 1 a 5 podem ser resumidos segundo a Tabela 8.

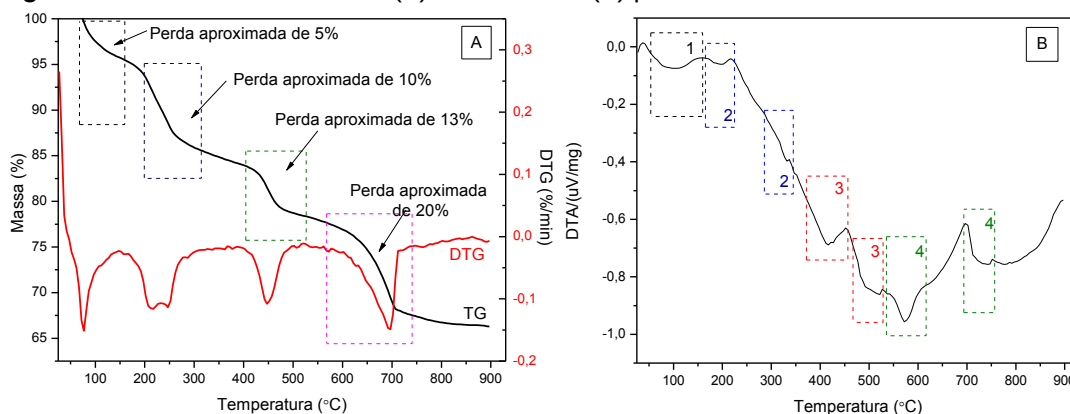
Tabela 8. Relação percentual de perda e fração termicamente estável para as frações da usina A.

Fração	Percentual perda entre 330 e 490°C (%)	Percentual perda entre 545 e 725°C (%)	Fração termicamente estável (%)
USA 01	3	5	82,9
USA 02	2	4	87,8
USA 03	1	1,5	94,7
USA 04	3,5	4	84,2
USA 05	3	5	82,9

Pode-se perceber que os resultados para as diferentes frações foram muito parecidos e por isso as discussões se resumem às apresentadas anteriormente para USA 01.

Os resultados para USA 06 foram um pouco diferentes e vale relembrar que nesta fração se encontra a maior proporção de inorgânicos.

Figura 20- Curvas de TG e DTG (A) e curva DTA (B) para USA 06.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tem-se primeiramente uma perda de 5% em massa entre 90 e 120°C, referente a desidratação da amostra. Na curva referente a DTA observa-se um pico endotérmico referente à evaporação da água. Acredita-se que esta fração retenha mais água quando comparado com as frações anteriores, justamente pela presença significativa de compostos inorgânicos higroscópicos como CaO, CaCO₃, MgO, Al₂O₃ e silicatos.

Uma segunda perda, correspondendo a 10% em massa, é identificada entre 150°C e 300°C, e deve estar associada à desidratação dos silicatos e liberação de gases aprisionados (ARAÚJO et al., 2015; MARTINI, 2015). Na curva referente a DTA são observados picos endotérmicos de menor intensidade referentes a esse processo.

Já o terceiro patamar com 13% de perda entre 370 e 500°C pode ser atribuído a decomposição de Ca(OH)₂ (MARTINI, 2015) e MgCO₃ (ARAÚJO et al., 2015). Indicados com número 3 na Figura 20-B observam-se os picos endotérmicos da decarbonatação e desidroxilação descritos.

O quarto e último bloco localiza-se entre 580 e 730°C e conta com redução de 20% em massa. Refere-se à decomposição de Mg(OH)₂ e/ou CaCO₃ (MATOS, 2017; ARAÚJO et al., 2015; MARTINI, 2015). Na curva referente a

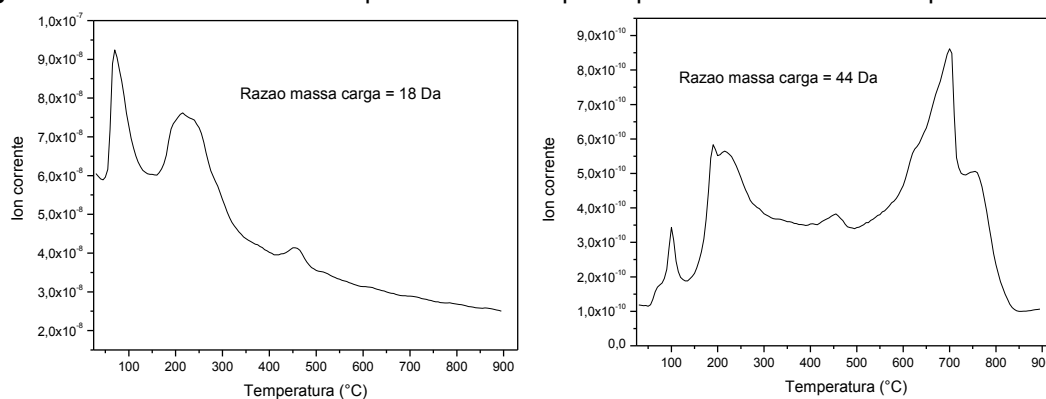
DTA, esses picos endotérmicos são indicados com número 4 (Figura 20-B) e caracterizam a descarbonatação e desidroxilação.

Considerando que se trate da decomposição de CaCO_3 e analisando a estequiometria da reação pode-se inferir que o percentual de CaCO_3 na amostra corresponderia a aproximadamente 45%.

Podemos deduzir com os resultados que aproximadamente 30% em massa da amostra é de materiais termicamente estáveis.

Os gases liberados no processo foram analisados por um espectrômetro de massas obtendo-se m/z iguais a 18 Da e 44 Da.

Figura 21- Curvas MID obtidas a partir da análise por espectrometria de massas para USA 06.



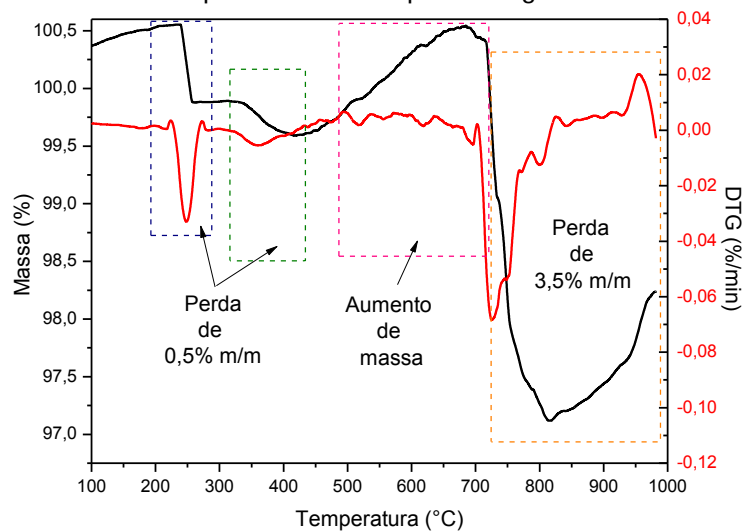
Fonte: Arquivo pessoal.

Para razão m/z referente a 18 Da, mais uma vez os picos entre 90 e 120°C foram atribuídos à evaporação da água presente como umidade na amostra. Da mesma forma, o segundo pico entre 200 e 300°C foi interpretado como desidratação dos silicatos. O pico em 420° é correspondente na literatura à decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Para a curva referente a razão 44 Da, característico de CO_2 , os picos observados em temperatura inferior a 200°C devem estar relacionados à liberação do gás aprisionado na amostra. Os picos observados entre 330 e 430°C, em 650°C e entre 730 e 850°C, devem-se à decomposição dos carbonatos presente na amostra.

A Figura 22 a seguir refere-se à curva termogravimétrica obtida para o GFC em atmosfera inerte.

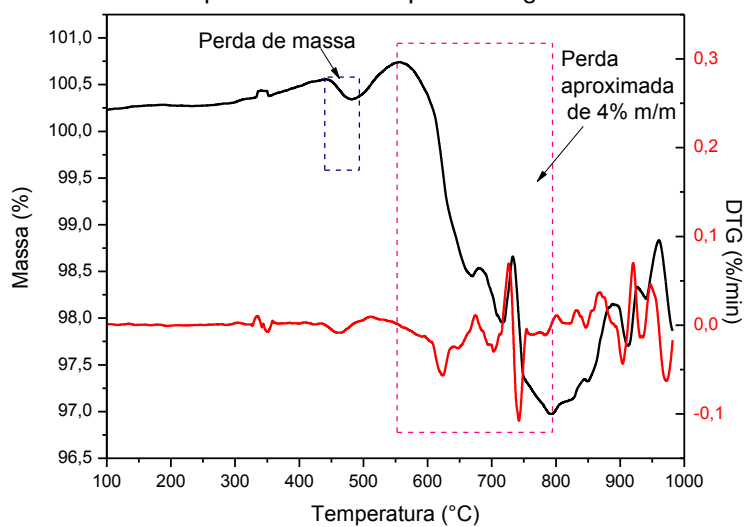
Figura 22- Curvas de TG e DTG para GFC obtida por termogravimetria em atmosfera inerte.



Fonte: Arquivo pessoal.

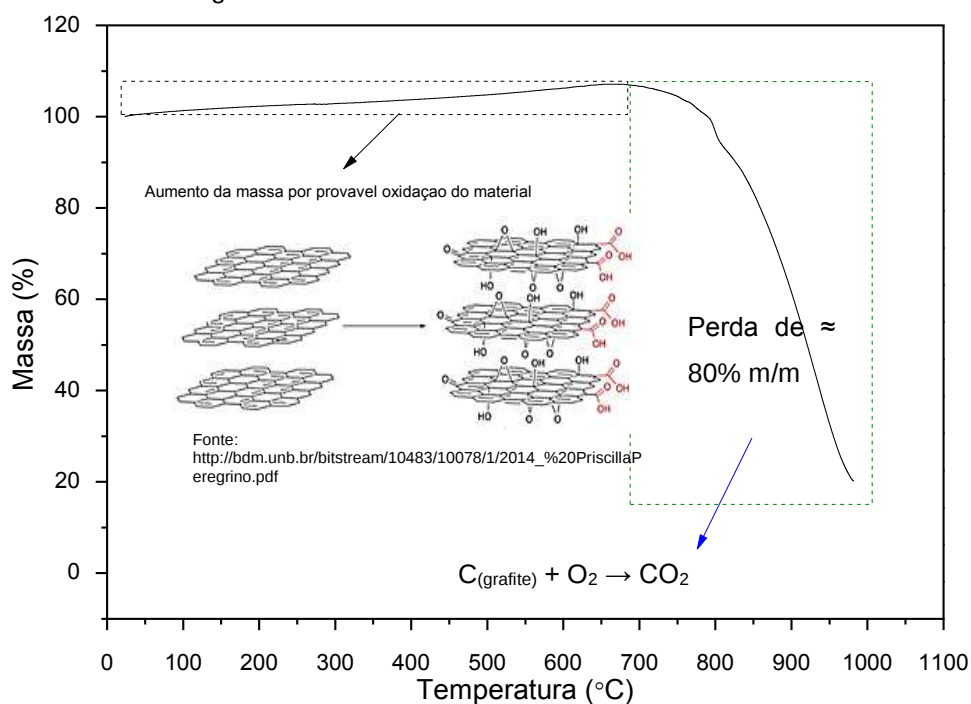
Inicialmente são observadas oscilações que podem ser atribuídas provavelmente ao erro do equipamento.

Figura 23- Curvas de TG e DTG para CCP obtida por termogravimetria em atmosfera inerte.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para atmosfera oxidante têm-se resultados completamente diferentes uma vez que ocorrerão reações entre os materiais contidos na amostra e componentes do ar atmosférico.

Figura 24- Curva termogravimétrica do GFC em atmosfera oxidante.

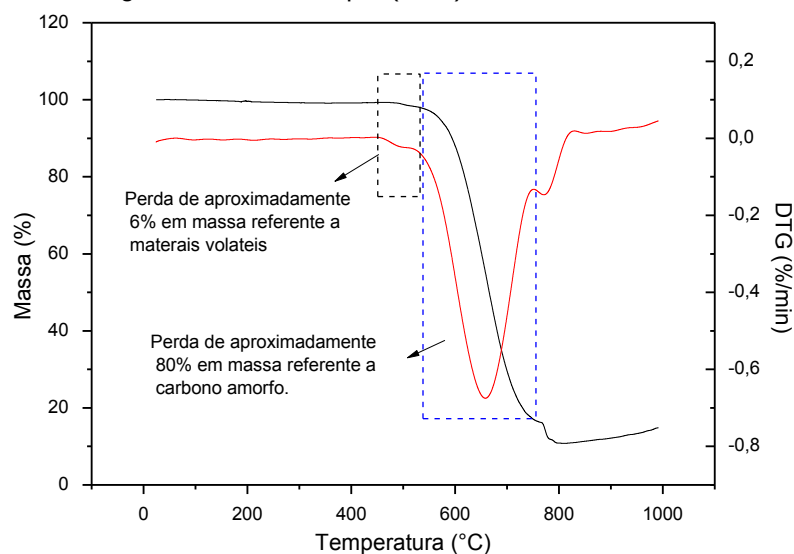
Fonte: Arquivo pessoal.

Para o GFC em atmosfera oxidante, primeiramente observa-se um aumento da massa amostrada em aproximadamente 10% e esse aumento deve-se à provável oxidação do material, que como apresenta caráter aromático, ocorre nas bordas das lâminas e em alguns casos pode levar ao rompimento das interações de Van der Waals com consequente separação das lâminas de grafeno.

A perda de massa inicia-se próximo a 750°C, característica de material altamente organizado. A redução de aproximadamente 80% em massa ocorre entre esse valor e 980°C restando ao final do processo aproximadamente 20% de amostra que pode ser atribuída a materiais inorgânicos presentes como contaminantes. Infere-se assim que o material comercial apresenta alto grau de cristalinidade e um percentual de carbono próximo a 90%.

Quanto ao coque utilizado no início do processo de beneficiamento do minério, pela análise da curva termogravimétrica (Figura 25), pode-se depreender tratar-se de material com menor grau de cristalinidade, uma vez que há perdas de 6% em massa já em 450°C e uma segunda perda de aproximadamente 80% é registrada entre 550 e 750°C. Restando a 800°C apenas 10% de material.

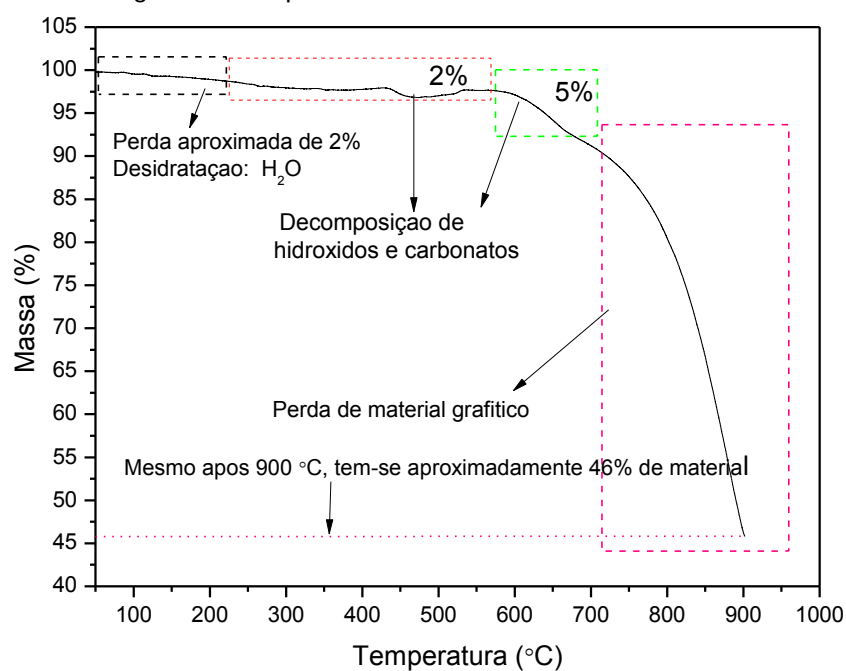
Figura 25- Curva termogravimétrica do coque (CCP) em atmosfera oxidante.



Fonte: Arquivo pessoal.

Já para a USA 03 (Figura 26), os resultados inferem que o grafite apresenta partículas maiores e com alta cristalinidade uma vez que o material exigiu temperaturas acima de 700°C para oxidação, corroborando com o resultado da DRX.

Figura 26- Curva termogravimétrica para USA 03 em atmosfera oxidante.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tem-se inicialmente entre 90 e 200°C perda aproximada de 2% em massa correspondente à evaporação da água presente como umidade e desidratação dos silicatos.

Entre 200 e 550°C tem-se a decomposição de Ca(OH)_2 e MgCO_3 correspondendo também a aproximadamente 2% m/m.

A próxima perda entre 550 e 730°C com redução de 5% em massa pode ser atribuída à decomposição de Mg(OH)_2 e CaCO_3 .

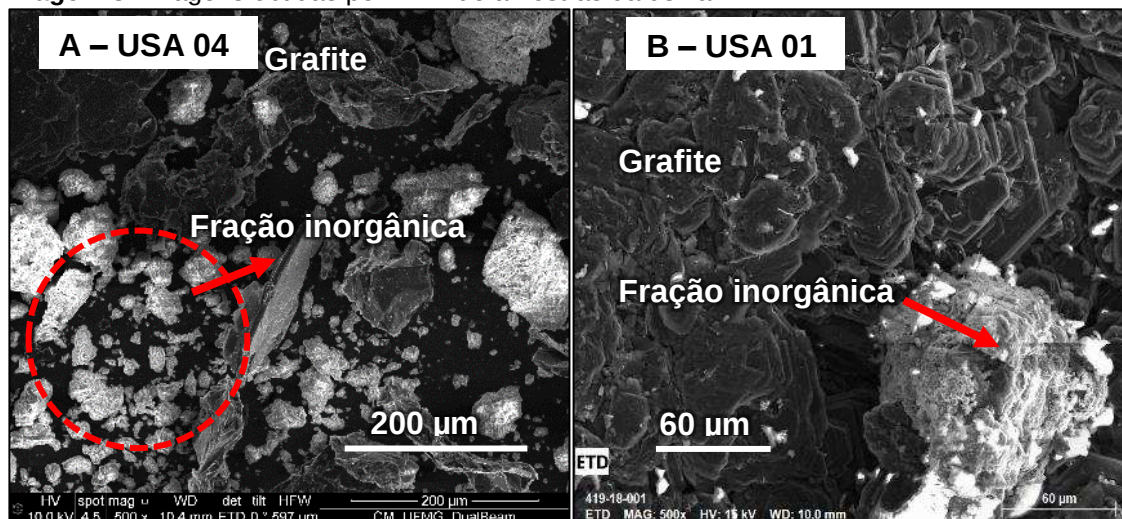
A queima do material gráfitico inicia-se próximo a 730°C, característica de material altamente organizado. A redução de aproximadamente 45% em massa ocorre entre esse valor e 900°C restando ao final do processo aproximadamente 46% de amostra que pode ser atribuída a material gráfitico que não queimou por completo e inorgânicos presentes.

O teste foi realizado até 900°C por limitação do equipamento, porém percebe-se que o material não se queimou por completo.

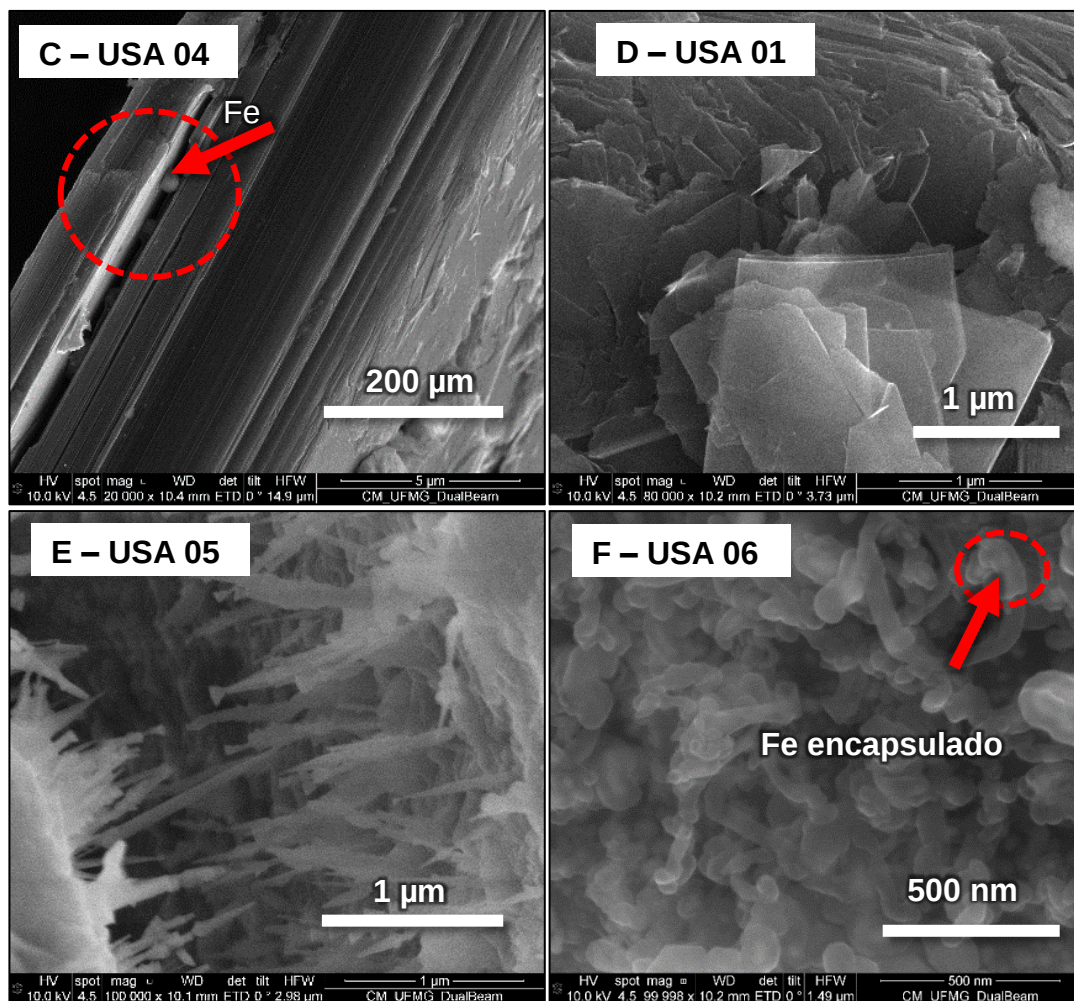
4.1.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV para as frações da usina A (Imagem 3), permitem uma avaliação sobre o formato das partículas identificado como lamelar.

Imagem 3- Imagens obtidas por MEV de amostras da usina A.



Fonte: Arquivo pessoal.



Fonte: Arquivo pessoal.

Em A, observa-se diversos materiais junto ao grafite o que pode ser justificado pelo fato de tratar-se de um rejeito que não foi submetido a processo de purificação.

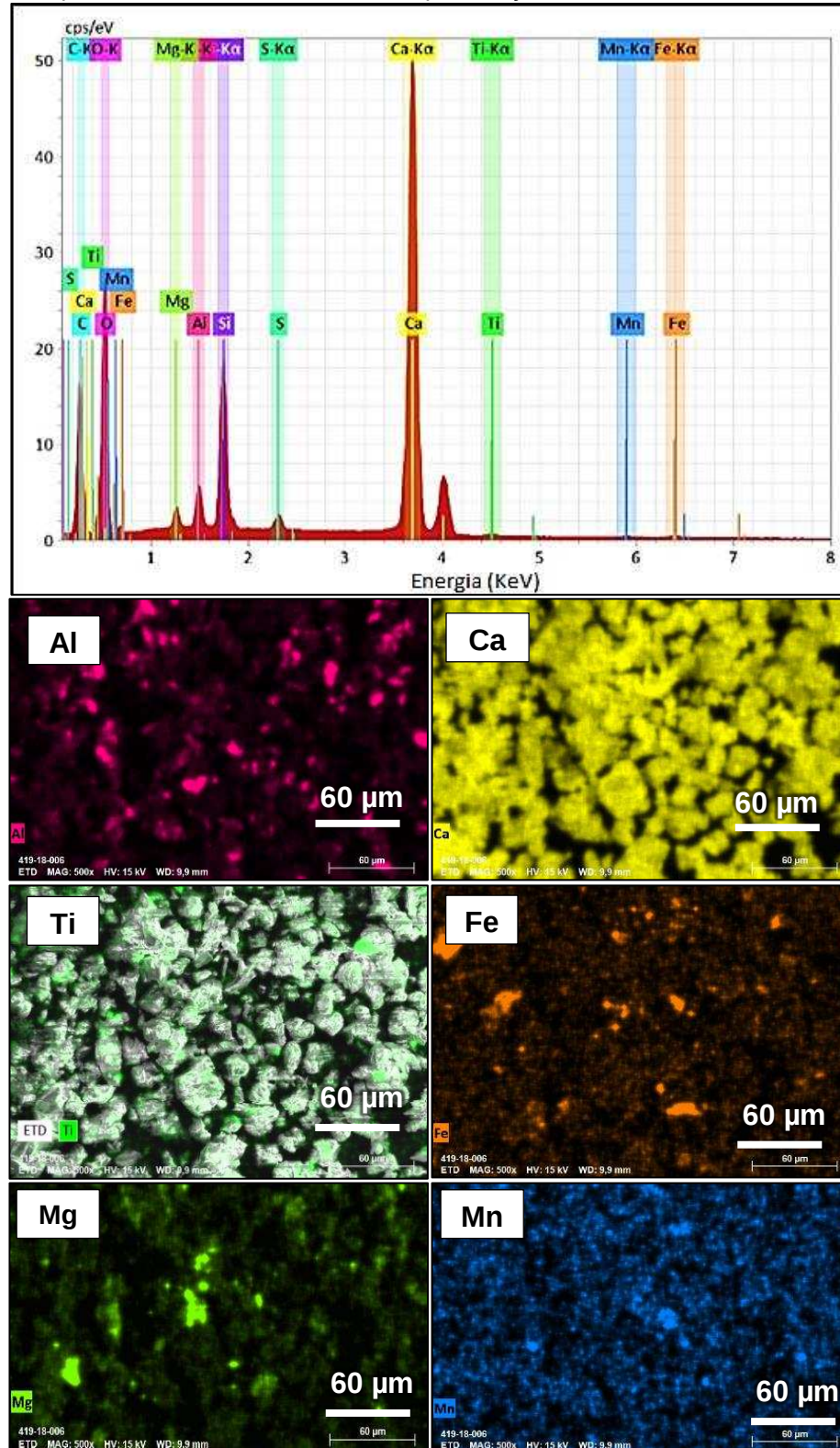
Já em C, é visível a presença de material encapsulado e a alta organização das bordas das lâminas que pode ser confirmado na figura D. Em E, observa-se a presença de material com característica acicular entre algumas lâminas. Na imagem F é possível perceber a presença de filamentos com material encapsulado, sugerindo crescimento de fibras de carbono na superfície do grafite de kish.

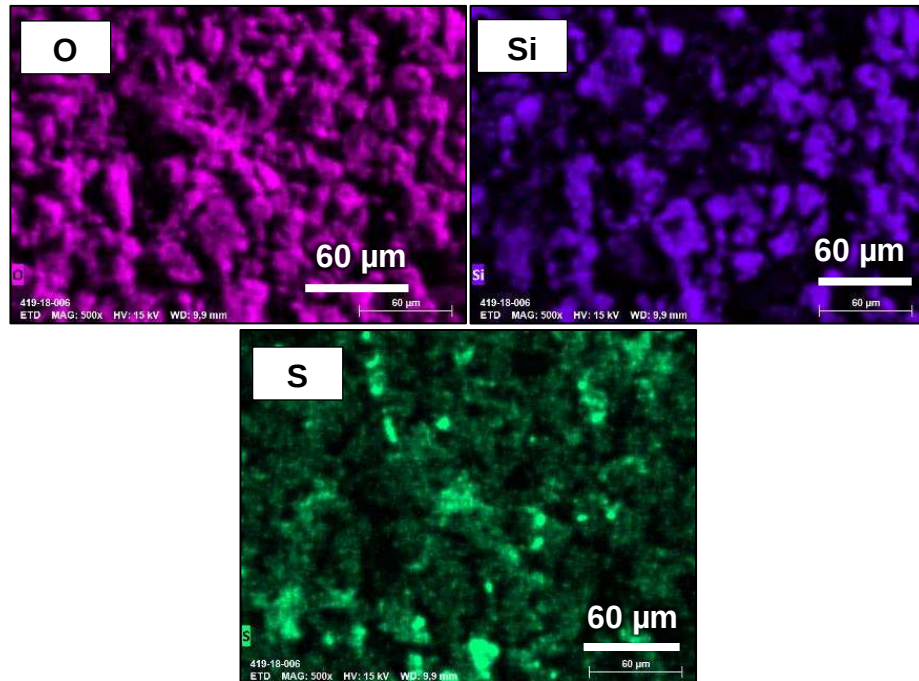
Por EDS (Espectrometria de energia dispersiva de raios X) foi possível avaliar a presença de outros materiais junto ao grafite.

A Figura 27 apresenta o EDS e o mapa de distribuição dos elementos para fração USA 06, uma vez que esta fração carrega maior percentual de

material inorgânico. Porém, os resultados para as demais frações foram muito similares a esta.

Figura 27- Espectro de EDS e MAPAS obtidos para fração USA 06.



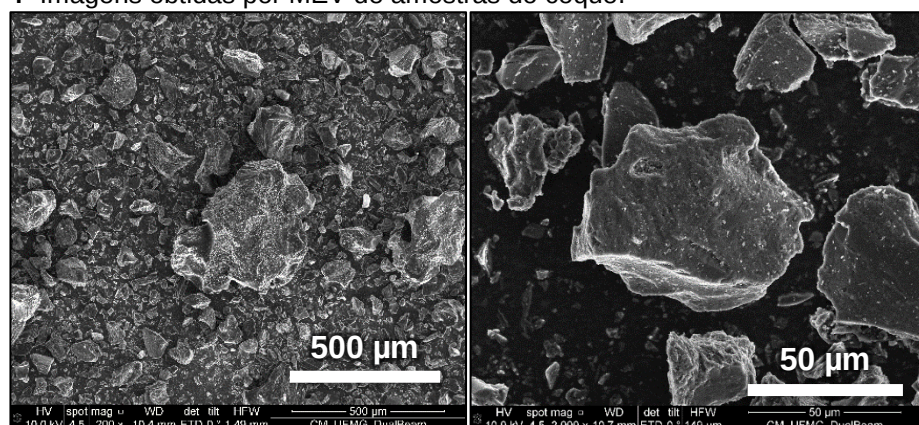


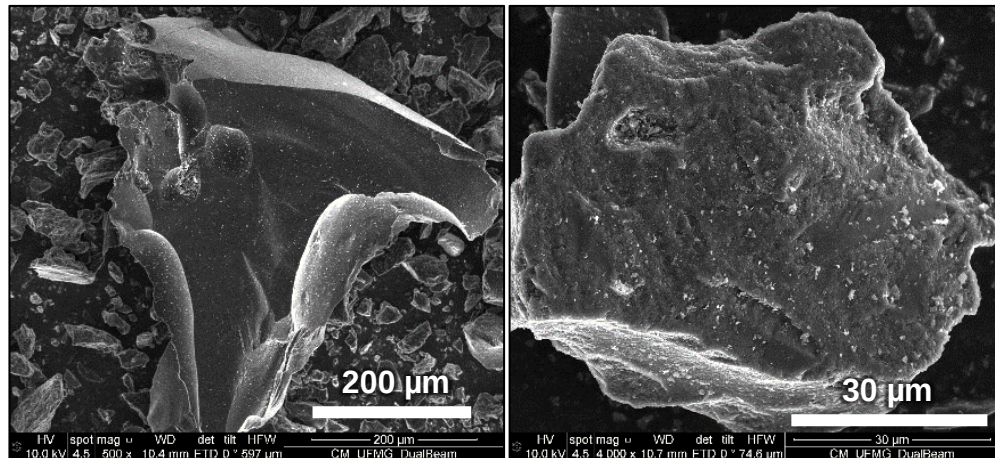
Fonte: Arquivo pessoal.

Os elementos identificados por EDS (alumínio, cálcio, titânio, ferro, magnésio, manganês, oxigênio, silício e enxofre) complementam os resultados das difrações de raios X, uma vez que por esta última podem ser identificadas apenas as fases cristalinas presentes na amostra e como EDS se baseia na energia dos fótons emitidos e a interpretação dos espectros é por base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raíes que as produziu, é possível localizar, um número significativamente maior de elementos (DEDAVID et al., 2007).

Como comparativo tem-se as imagens obtidas para o coque e para o grafite comercial (Imagens 4 e 5, respectivamente).

Imagem 4- Imagens obtidas por MEV de amostras do coque.

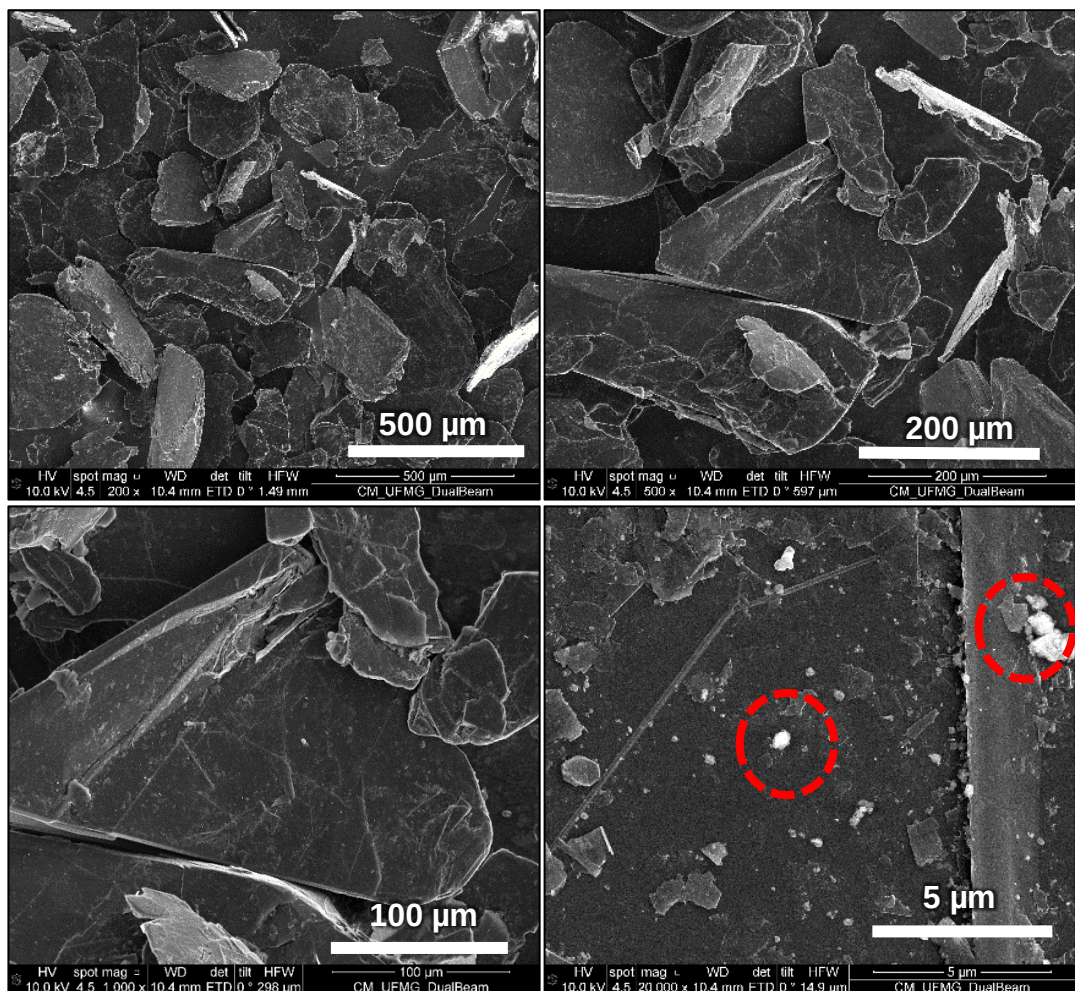




Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se uma distribuição heterogênea com relação ao tamanho das partículas e também quanto ao formato dos grãos. Muito diferente dos aspectos observados para o material gráfico obtidos das usinas.

Imagem 5- Imagens obtidas por MEV de amostras de GFC.

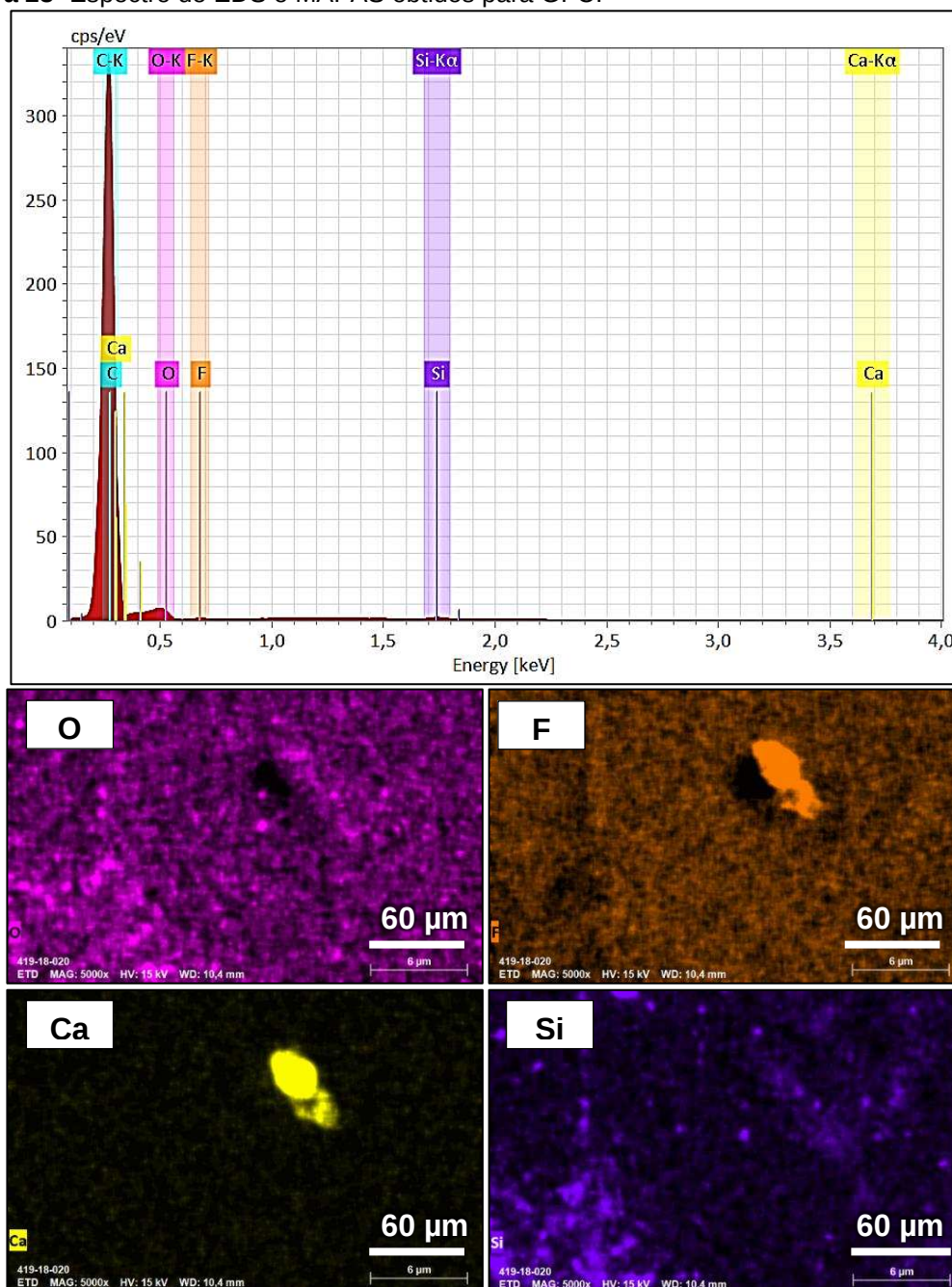


Fonte: Arquivo pessoal.

As bordas das lâminas são altamente organizadas e uniformes e o tamanho das lâminas heterogêneo.

O material comercial apresentou uma pequena quantidade de material como impureza que foram identificados com a utilização do EDS, como cálcio, flúor e silício (Figura 28).

Figura 28- Espectro de EDS e MAPAS obtidos para GFC.



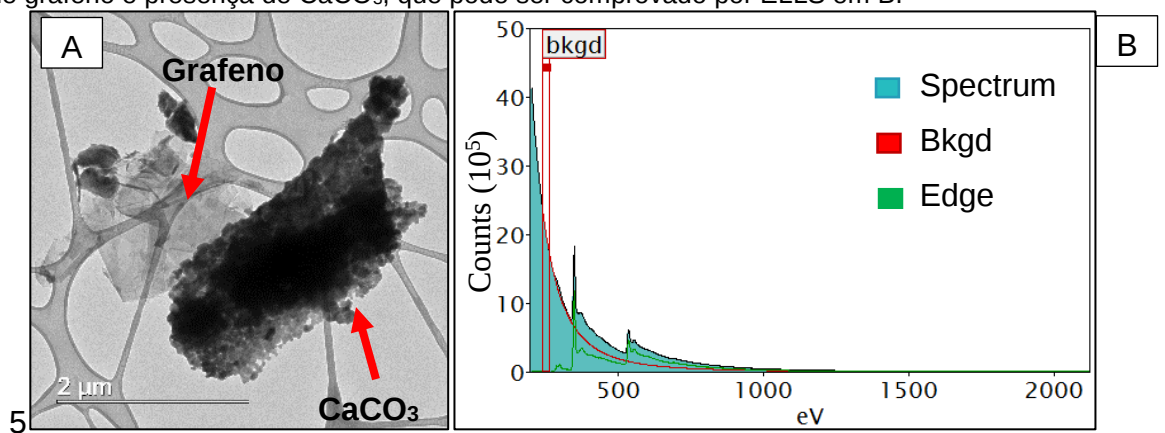
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se bastante semelhança entre as imagens do material comercial e do grafite de kish proveniente da usina A.

4.1.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

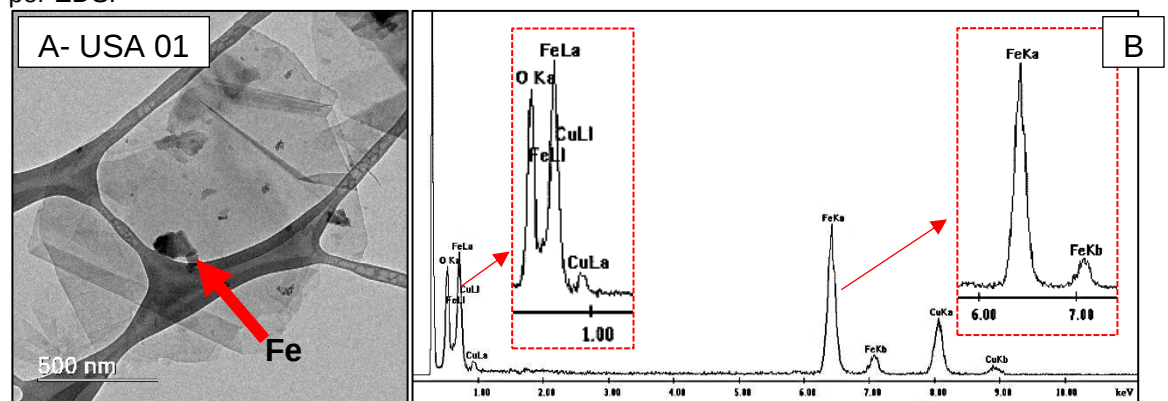
As imagens de MET obtidas indicam que a amostra se apresenta sob a forma de flocos homogêneos da ordem de alguns micrômetros de largura. O contraste é muito pronunciado nas regiões onde se encontram as impurezas. Nas regiões gráficas tem-se aspecto claro, o que indica a baixa espessura do material.

Figura 29- Em A tem-se a imagem obtida por MET da amostra USA 06 com destaque para folhas de grafeno e presença de CaCO_3 , que pode ser comprovado por EELS em B.



Na Figura 29, em A, tem-se uma mistura de grafeno e material inorgânico que foi identificado por Espectroscopia de perda de energia dos elétrons (Electron Energy-Loss Spectroscopy- EELS) que avalia a distribuição de energia de um feixe “monoenergético”. Após interação com a amostra e através de comparação do espectro obtido (Figura 29- B) com um banco de dados, o material foi identificado como CaCO_3 .

Figura 30- Em A tem-se folhas de grafeno com material encapsulado e em B, o espectro obtido por EDS.

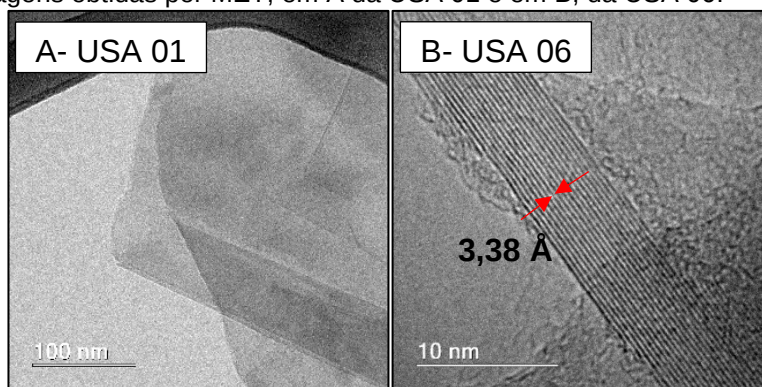


Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 30 mostra em A, material metálico encapsulado entre as folhas de grafeno e em B, espectro obtido por EDS com identificação do material como ferro metálico.

Na Imagem 6, em A é nítida a organização das bordas. Em B, tem-se a apresentação das folhas de grafeno empilhadas, responsáveis pela formação do grafite. A média de distância interlamelar obtida foi de 3,38 Å, valor que corrobora com os resultados de difração de raio X.

Imagem 6- Imagens obtidas por MET, em A da USA 01 e em B, da USA 06.

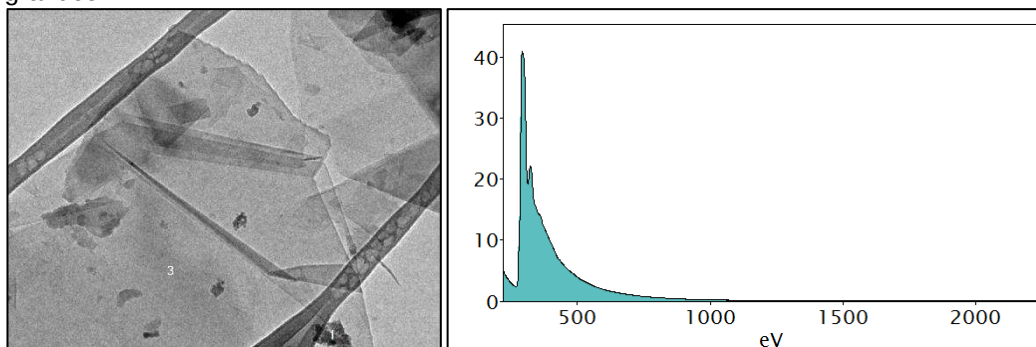


Fonte: Arquivo pessoal.

Utilizando o valor 3,4 Å como distância média interlamelar, é possível estimar o número de lamelas empilhadas, pela equação $(\frac{L_c}{d}) + 1$ (BOTAS et al., 2013), encontrando um valor aproximado de 77. Isto indica que o material se apresenta na forma de agregados contendo camadas empilhadas.

As frações foram analisadas por EELS (Figura 31) e os resultados demonstraram que o material contém grafite altamente cristalino, segundo banco de dados.

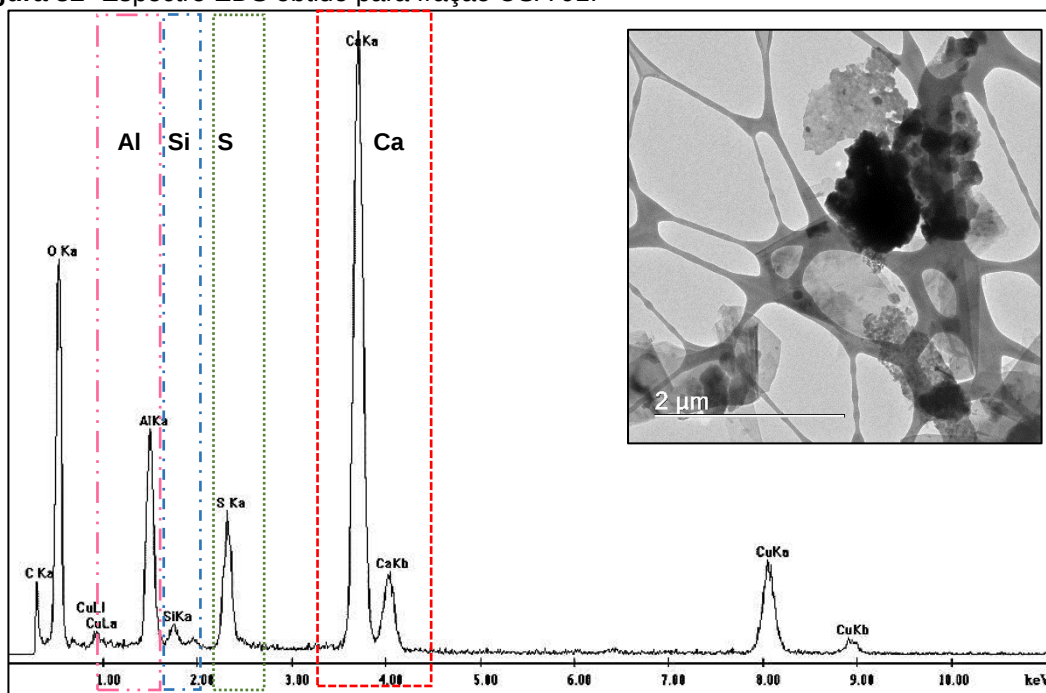
Figura 31. Espectro EELS obtido por MET da USA 01 para caracterização de possível material gráfitico.



Fonte: Arquivo pessoal.

A fração USA 01 foi analisada por EDS a fim de se identificar as frações não gráficas presentes na amostra. Porém como a amostra se mostrou muito heterogênea, dificulta a escolha de amostras representativas, fato que pode ser comprovado com a ausência de ferro metálico, cujo espectro foi apresentado anteriormente. Foram identificados nesta fração: alumínio, silício, enxofre e cálcio (Figura 32).

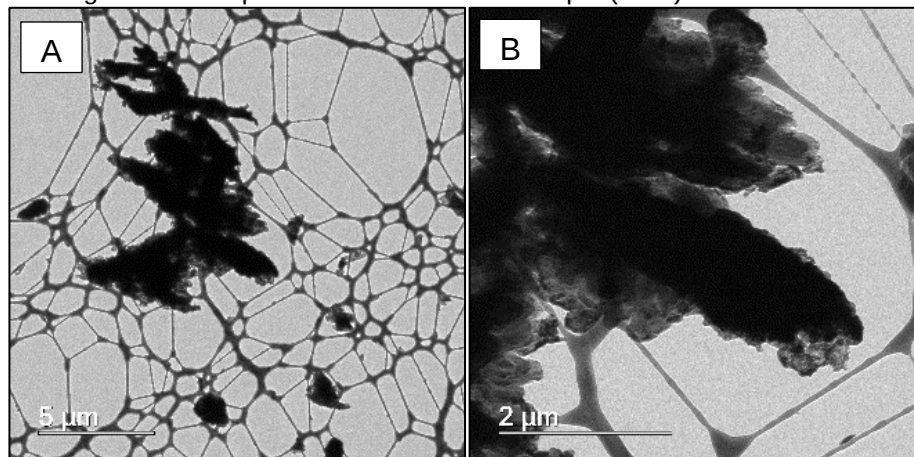
Figura 32- Espectro EDS obtido para fração USA 01.

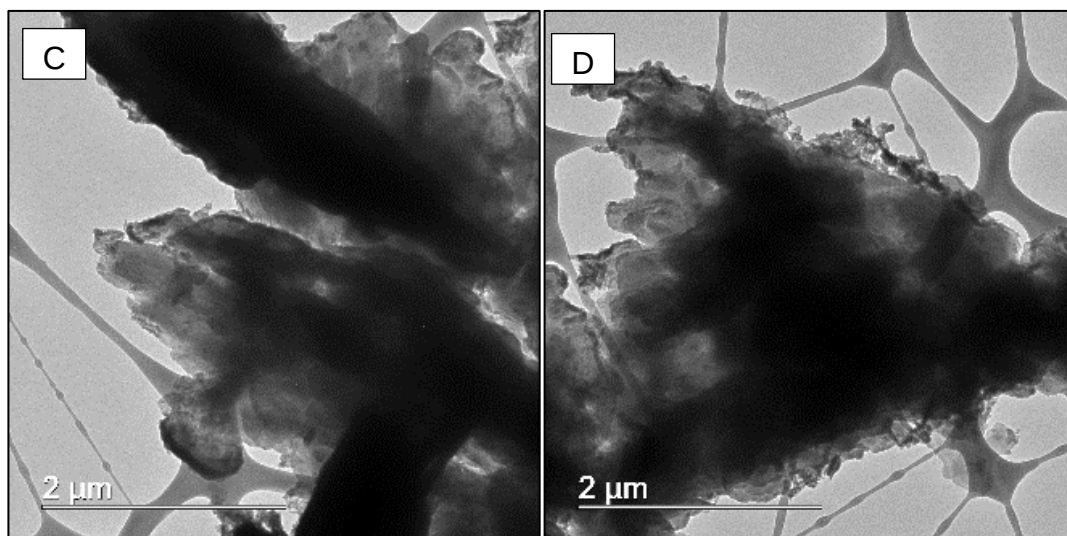


Fonte: Arquivo pessoal.

As Imagens 7 e 8 apresentam os resultados para o CCP e para GFC, respectivamente.

Imagem 7- Imagens obtidas por MET da amostra de coque (CCP).



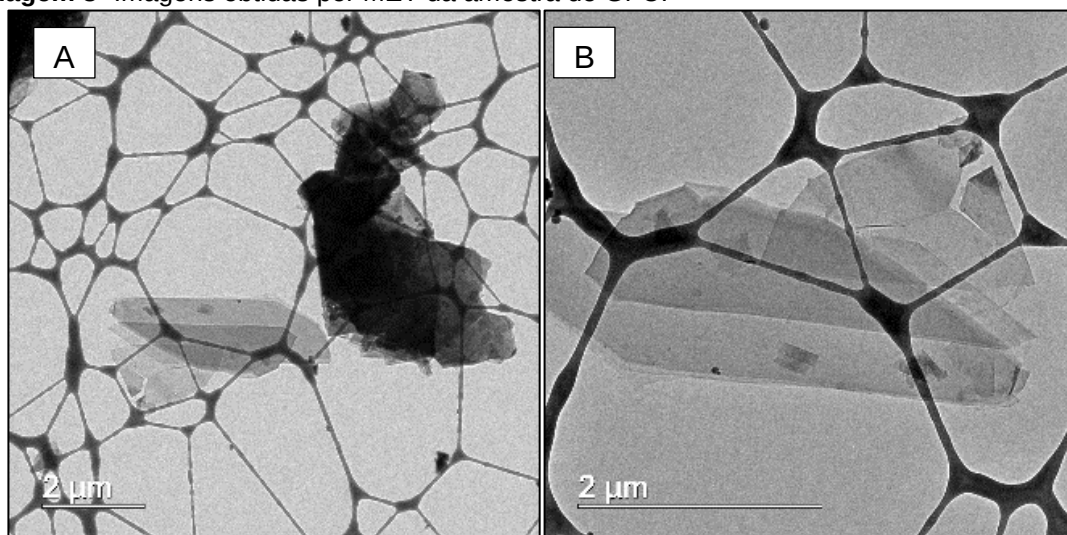


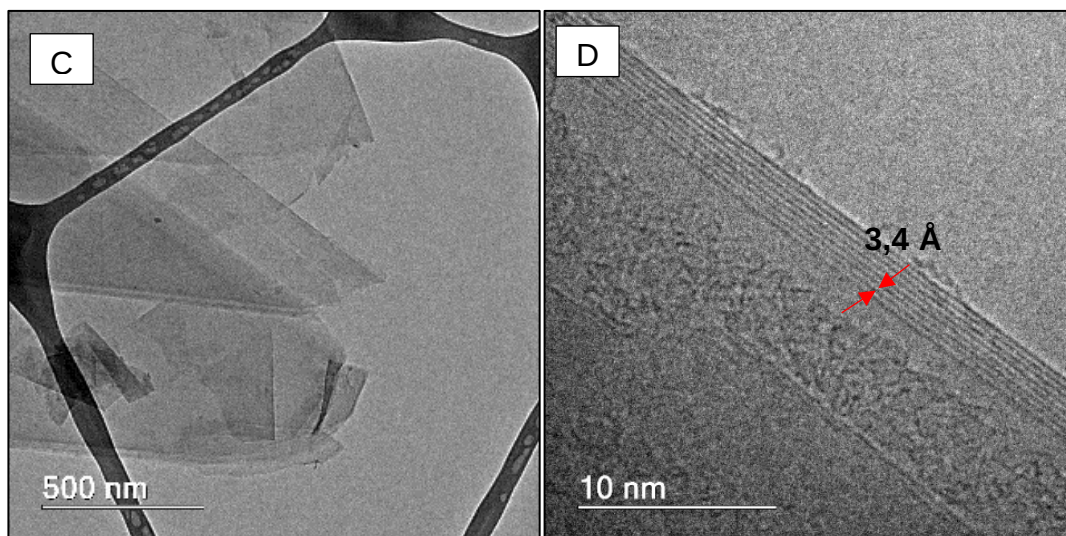
Fonte: Arquivo pessoal.

Como pôde ser notado, têm-se características bem diferentes entre os materiais das usinas e o coque que pode ser considerado como um aglomerado de carbono amorfo.

Com relação ao GFC (Imagem 8), as bordas são altamente organizadas e não foram encontradas impurezas significativas na amostra. O aspecto das folhas é muito similar ao encontrado nas frações da usina A e a distância interlamelar média encontrada foi de 3,4 Å.

Imagem 8- Imagens obtidas por MET da amostra de GFC.



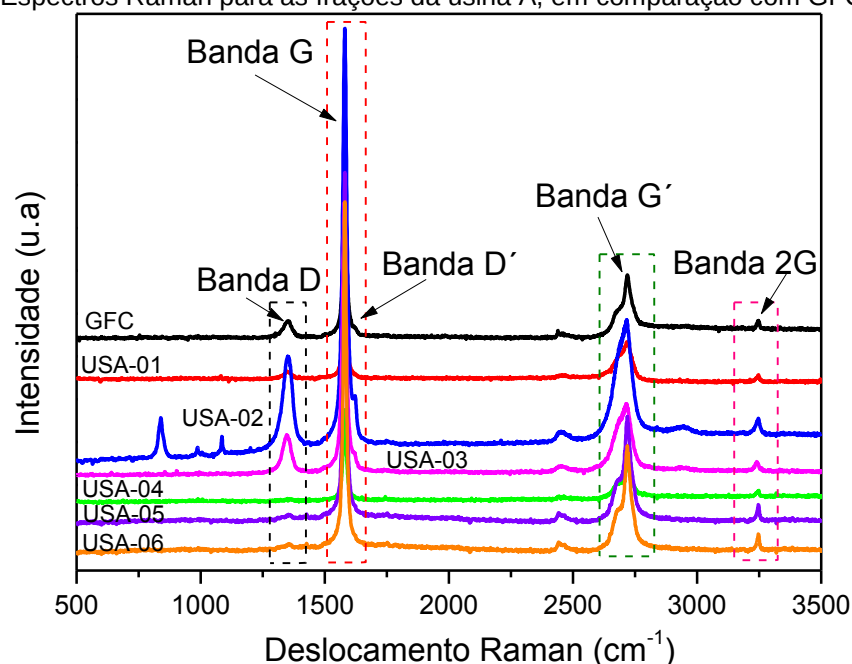


Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.1.6 Espectroscopia de espalhamento Raman

Por espectroscopia Raman podem ser observadas (Figura 33) as bandas D, G, D', G' e 2G, todas características de material gráfitico. A banda G ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) é atribuída às vibrações de estiramento ou vibração de extensão das ligações carbono-carbono sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias. Devido à forte ligação C-C e à pequena massa do carbono, essa banda tem alta frequência nos materiais gráfiticos (HAMMES, 2016) e como o pico se apresenta de forma estreita, infere-se que o grafite encontrado em todas as frações da usina A, apresenta alta cristalinidade.

As bandas D ($1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$) e D' ($1600-1630\text{ cm}^{-1}$), devem-se ao modo vibracional induzido pelos defeitos da zona de contorno. A banda D pode inclusive sofrer uma mudança na sua frequência quando variamos a energia do laser incidente, ou seja, ela é uma banda dispersiva (HAMMES, 2016). Quanto menor a intensidade dessa banda melhor a qualidade da amostra. Juntamente com as bandas G' e 2G as bandas D e D' representam a desordem da estrutura devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho das partículas.

Figura 33- Espectros Raman para as frações da usina A, em comparação com GFC.

Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que a banda do grafite de kish se sobrepõe de modo satisfatório à linha referente ao GFC, logo a organização estrutural de ambos deve ser muito próxima.

A relação entre as intensidades dos sinais das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$) para as frações e para o GFC encontra-se registrada na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9. Características das bandas e relação $\frac{I_D}{I_G}$ para frações da usina A e GFC.

Fração	Posição da banda G	Posição da banda D	Largura da banda G	Largura da banda D	$\frac{I_D}{I_G}$
USA 01	1577,3	1346,0	103,02	70,6	0,07
USA 02	1577,1	1358,1	145,8	139,1	0,23
USA 03	1578,7	1347,3	147,3	80,6	0,07
USA 04	1578,4	1348,8	138,0	60,6	0,03
USA 05	1576,8	1338,6	158,4	94,4	0,35
USA 06	1578,1	1354,8	167,3	42,7	0,09
GFC	1578,6	1348,9	175,6	122,9	0,10

Observa-se que os valores para posição das bandas foram muito próximos para as diferentes frações de amostra da usina A e GFC, porém, com

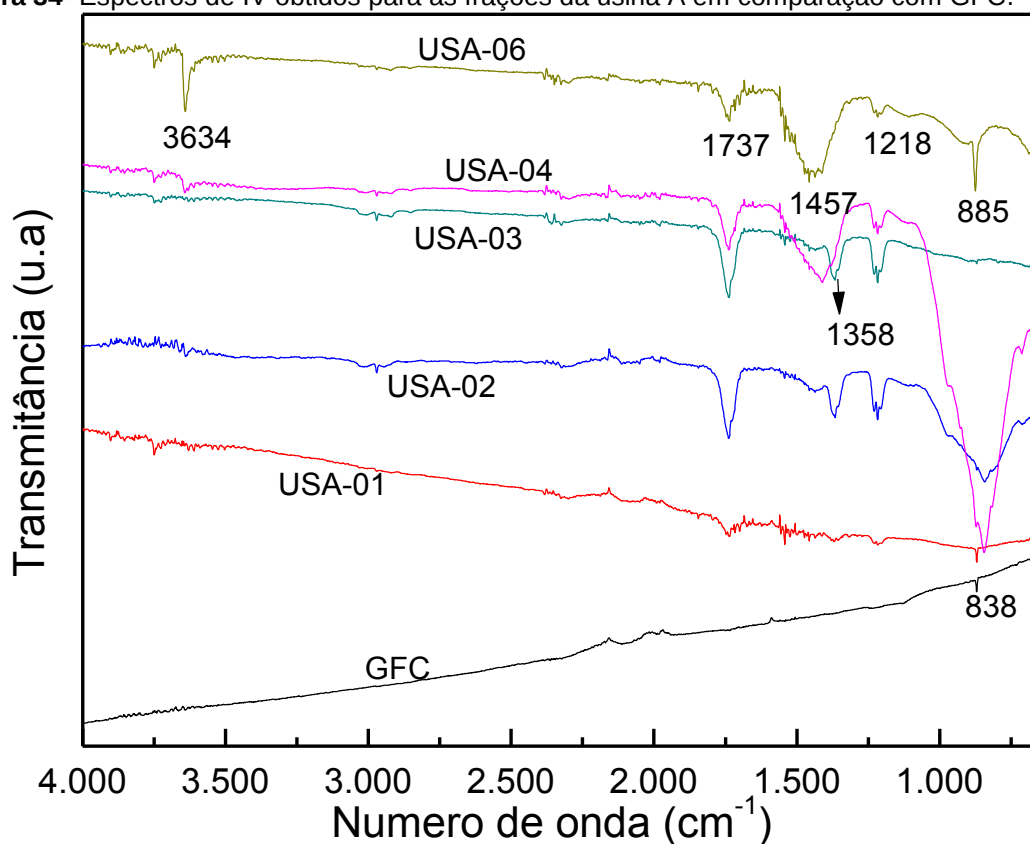
relação à largura das bandas observa-se um maior valor para GFC e há mesmo que ligeiramente uma maior desorganização desse material (BERTHOLDO, 2001).

Os picos Raman referem-se às vibrações moleculares atribuídas às vibrações de carbono, sendo deformações angulares e axiais, ou seja, estiramentos e dobras no plano e fora do plano (PASSONI, 2017). Como os valores são próximos infere-se que se trata de um carbono grafite altamente organizado e com poucas deformações estruturais causadas pelas impurezas.

4.1.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A Figura 34 apresenta os espectros obtidos para as frações referentes à usina A em comparação com o espectro obtido sob as mesmas condições para o GFC.

Figura 34- Espectros de IV obtidos para as frações da usina A em comparação com GFC.



Fonte: Arquivo pessoal.

Destacam-se as bandas em aproximadamente 3630 cm^{-1} correspondente ao grupo OH (estiramento); em 1737 cm^{-1} do C=O (estiramento) característico de grupo carbonato; $1429\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$ banda característica de carbonato em calcita, 1440 cm^{-1} e 1457 cm^{-1} equivalente a C=C de caráter aromático (estiramento); 1358 cm^{-1} das ligações -C=C- conjugadas; 1218 cm^{-1} C=O (estiramento) característico de grupo carbonato, 860 cm^{-1} banda fraca característica de H em anel aromático (deformação) e 885 cm^{-1} banda característica de carbonato de magnésio (SOLOMONS e FRYHLE, 2012; UFRJ, FAIA, 2018).

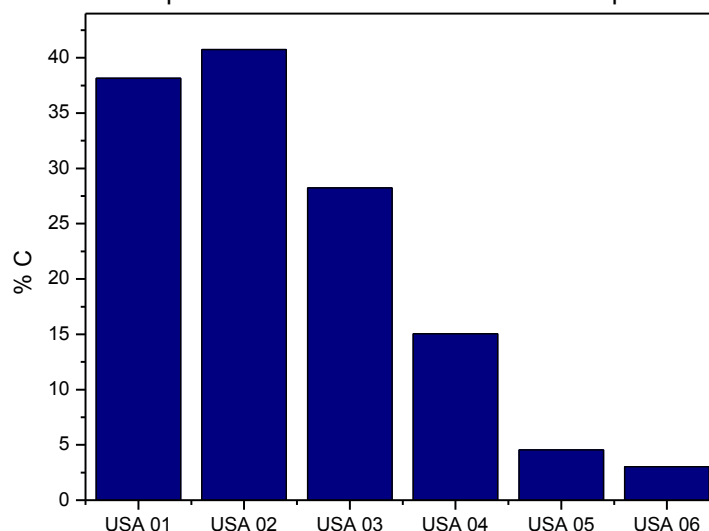
Com os resultados infere-se que o GFC não apresenta grupos substituídos característicos do processo de oxidação. Porém, as frações da usina A apresentaram grupos oxigenados que podem ser atribuídos aos carbonatos presentes junto ao grafite.

Percebe-se que à medida que a granulometria do material diminui a presença destes grupos torna-se mais evidente, o que pode ser justificado pelo maior percentual de óxido e carbonatos nestas frações.

4.1.1.8 Análise elementar (CHN)

A média dos valores obtidos como resultados de análise estão apresentados no Gráfico 3.

Gráfico 3- Resultados obtidos por análise elementar do %m/m de C para as frações da usina A.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se pelos resultados que os percentuais de carbono diminuíram de acordo com as frações, sendo as frações de maior granulometria as que apresentaram maiores percentuais de carbono.

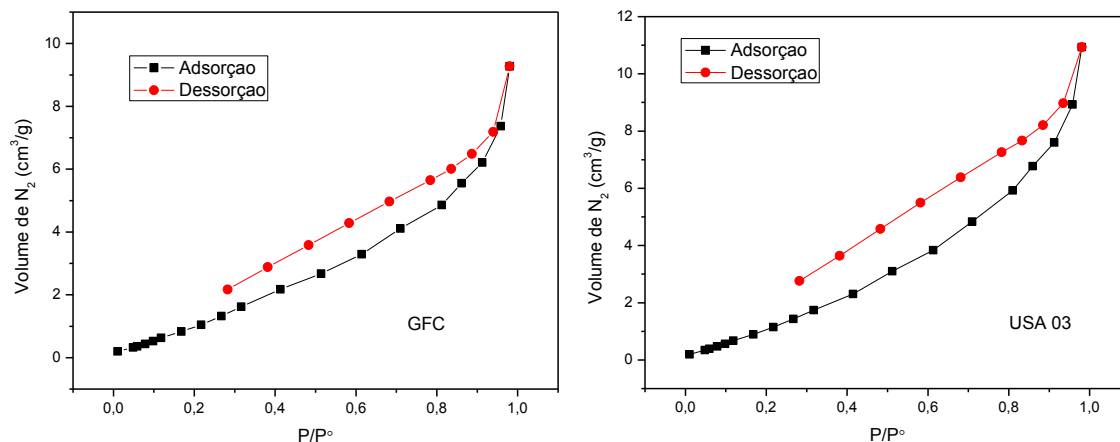
Pela análise do gráfico conclui-se que aproximadamente 80% em massa de carbono encontra-se nas frações retidas em mesh inferiores a 100, ou seja, frações de maior granulometria, o que embasaria a escolha industrial por peneiras de mesh 100 para separação granulométrica preliminar.

4.1.1.9 Área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Foi selecionada a fração USA 03 para teste comparativo com o grafite comercial. Optou-se por essa fração, por apresentar percentual intermediário de grafite e fração inorgânica.

A Figura 35 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 para a fração USA 03 e GFC.

Figura 35- Isotermas de adsorção de N_2 para a fração USA 03 e GFC.



Fonte: Arquivo pessoal.

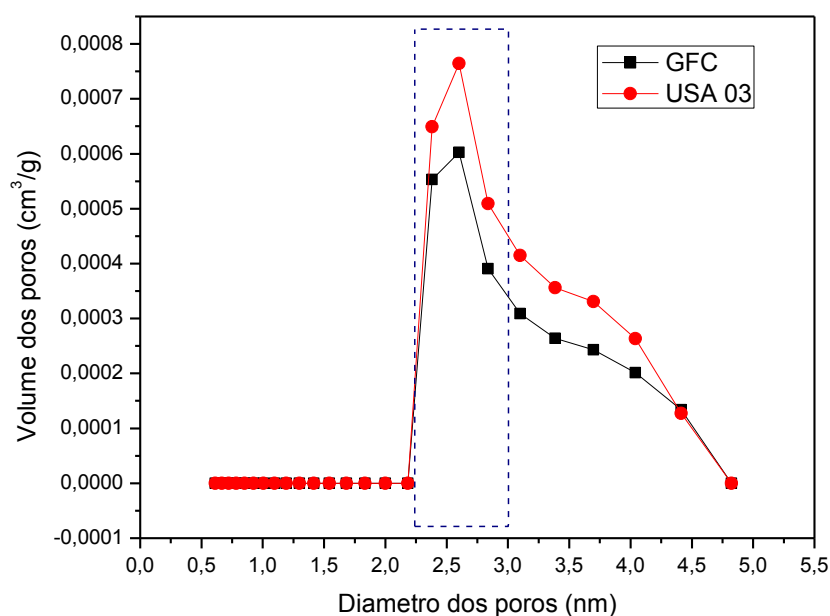
O tipo de isoterma de cada amostra depende do tamanho dos poros no processo de adsorção. As isotermas obtidas podem ser enquadradas segundo IUPAC (THOMMES et al., 2015), como tipo V, levando-se em consideração a estrapolação da curva a pressões próximas de 0.

Esse tipo de isoterma é característico de sistemas com interações fracas entre adsorvente e adsorvato, onde o adsorvente apresenta mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm).

A classificação de acordo com o diâmetro dos poros pode ser descrita como microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm). As análises se baseiam em estudos de adsorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição e na largura estatística das camadas de moléculas de N_2 adsorvidas nas paredes dos poros (CALPA, 2011).

É possível observar na Figura 36 certa similaridade entre as amostras. Pode-se inferir nos dois casos que o maior volume dos poros têm diâmetro entre 2 e 3 nm, ou seja, mesoporos.

Figura 36. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH e DFT, para as amostras USA 03 e GFC.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 10 apresenta a relação entre área superficial, volume e diâmetro dos poros.

Tabela 10. Área superficial, volume e diâmetro dos poros para as diferentes amostras.

Amostra	Área (m^2/g)	Diâmetro dos poros (nm)	Volume dos poros (cm^3/g)
GFC	8	2,6	0,007
USA-03	8	2,6	0,009

4.1.1.10 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de FRX expressa diretamente a composição e concentração de cada átomo a que o detector seja sensível em unidades de concentração percentual.

Observa-se na Tabela 11 que ferro, cálcio e silício são os constituintes em maior proporção.

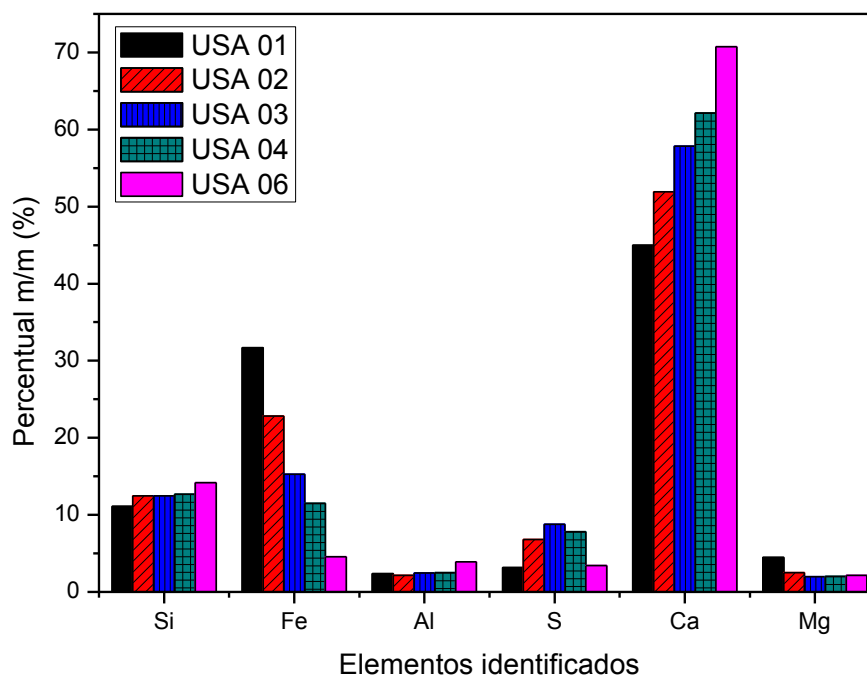
Tabela 11. Dados de concentrações referentes as proporções de elementos nas frações da amostra da usina A, de acordo com resultado apresentado na análise por FRX.

Elemento	% m/m por fração da amostra				
	USA 01	USA 02	USA 03	USA 04	USA 06
Si	11,10	12,46	12,46	12,67	14,19
Fe	31,70	22,84	15,26	11,50	4,55
Al	2,39	2,14	2,45	2,48	3,90
S	3,17	6,82	8,77	7,80	3,44
Ca	45,00	51,91	57,86	62,13	70,74
Ti	-	-	0,31	0,26	0,24
Mn	1,74	0,99	0,67	0,59	0,49
K	0,21	0,17	0,00	0,28	0,00
Mg	4,49	2,49	1,97	2,04	2,16
Sr	0,11	0,18	0,20	0,21	0,23
Cr	0,08	0,01	0,06	0,04	0,04

Pelo Gráfico 4 observa-se que para USA 01 o ferro apresentou-se de modo significativo e isso pode ser atribuído ao fato de esta ser a fração com maior granulometria.

Por sua vez, a USA 06 que corresponde a fração mais fina onde podem ser encontradas maiores proporções da fração inorgânica, cálcio e silício tem sua participação mais significativa.

Gráfico 4. Elementos de maiores proporções identificador por FRX para as diferentes frações da usina A.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados foram condizentes com os apresentados pelas demais técnicas, divergindo apenas de estrôncio e cromo que não foram identificados por DRX, MEV ou MET, mas que aqui aparecem como quantidades ínfimas.

4.1.2 Usina B

Para dessulfuração, a usina B também utiliza o KR. A justificativa para caracterização intermediária desta amostra foi de que o montante gerado é significativo, porém, como se sabe, mesmo utilizando o mesmo tipo de reator as condições do processo como temperatura, pressão, escolha dos auxiliares de processo e qualidade dos mesmos, influenciarão nas características do produto final.

A amostra recebida foi coletada no telhado e nas proximidades do reator.

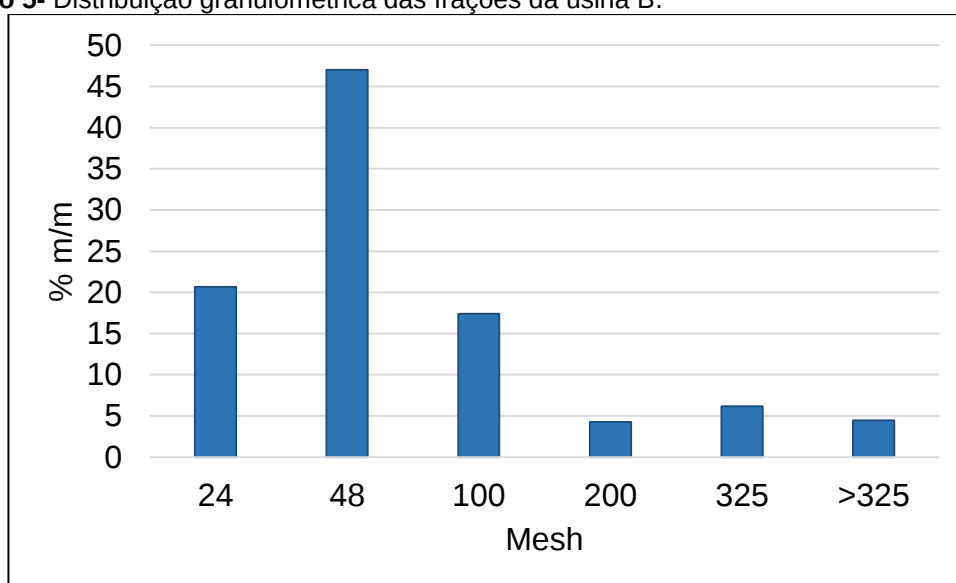
4.1.2.1 Separação granulométrica

A Tabela 12 e o Gráfico 5 apresentam a distribuição em massa por tamanho de partícula obtida com a utilização de peneiras manuais.

Tabela 12. Distribuição em %m/m por tamanho de partícula para frações da usina B.

Fração da amostra	Malha Mesh	Abertura mm	% m/m
01	24	0,71	21
02	48	0,30	47
03	100	0,15	17
04	200	0,075	4
05	325	0,045	6
06	> 325	< 0,045	4

Fonte: Arquivo pessoal.

Gráfico 5- Distribuição granulométrica das frações da usina B.

Fonte: Arquivo pessoal.

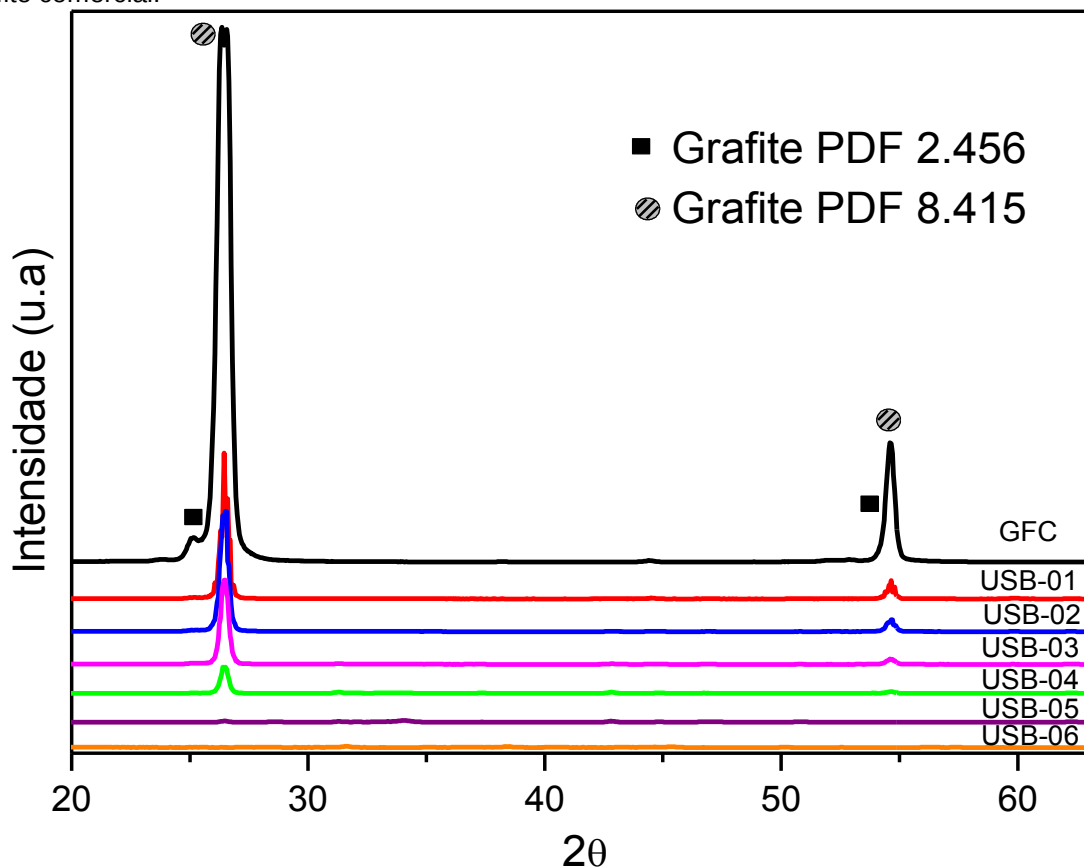
As partículas maiores, mesh 24, 48 e 100, contabilizaram aproximadamente 85% do material.

Visualmente estas frações são também as que contêm maior quantidade de material gráfico e o aspecto do material residual é de um pó claro com poucos pontos escuros e brilhantes.

4.1.2. 2 Difração de raios X (DRX)

Assim como verificado para usina A, no difratograma de raios X para as frações da usina B (Figura 37) observa-se como dominante o pico em aproximadamente 26° que se apresenta de modo estreito, caracterizando material de alta cristalinidade.

Figura 37- Difratomogramas de raios X obtidos das amostras da usina B em comparação com o grafite comercial.



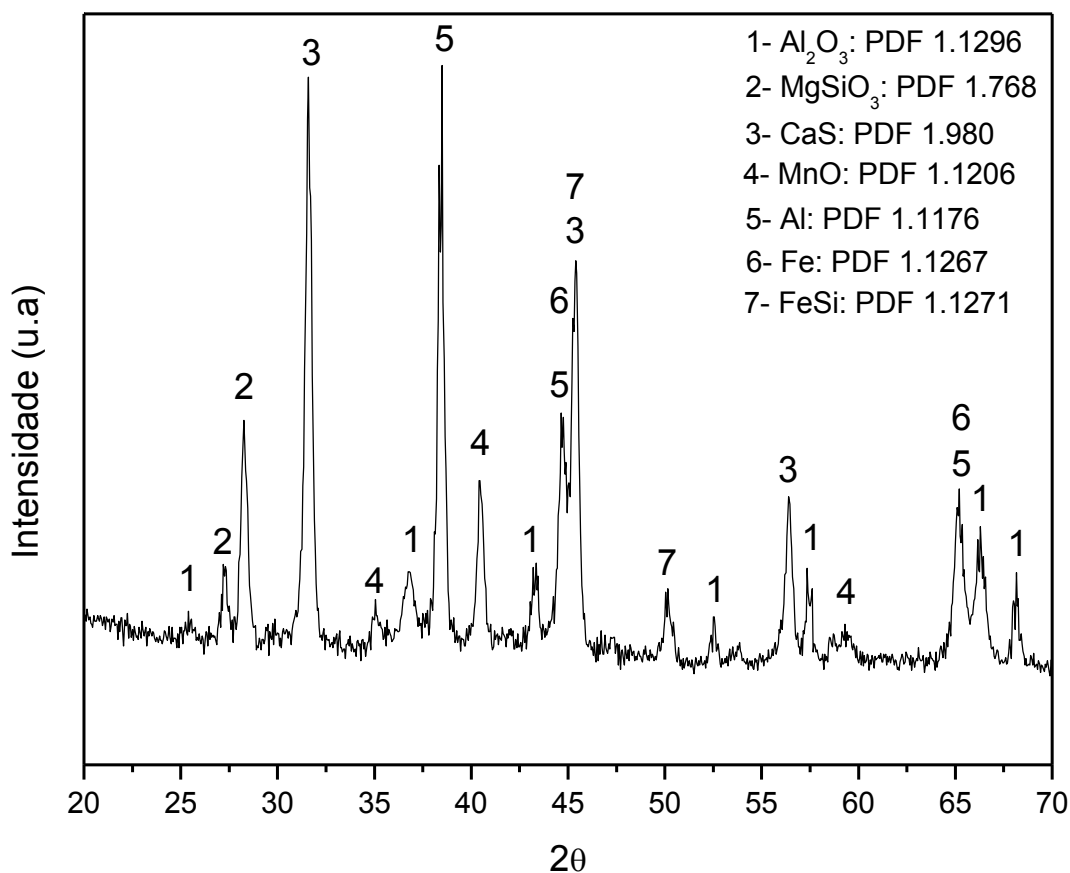
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que da amostra USB 01 para a USB 06 a intensidade dos picos de difração do grafite vão gradativamente diminuindo indicando um decréscimo da quantidade de grafite nas amostras. Para USB 05 e USB 06 os mesmos picos não aparecem claramente no gráfico, mas com a aproximação é possível observá-los.

A Figura 38 apresenta o difratograma para USB 06. Como esta fração é a que apresenta maior percentual de material inorgânico infere-se que seja representativa para identificação das fases presente no rejeito.

Estas fases dependem diretamente do material de partida utilizado como auxiliar de processo, como discutido anteriormente, a escolha destes está diretamente ligada ao tipo de processo de dessulfuração empregado pela indústria.

Figura 38- Difratoograma obtido para USB 06.



Fonte: Arquivo pessoal.

Foram identificados Al_2O_3 , MnO , MgSiO_3 , CaS , Fe , Al e FeSi (fichas PDF 1.1296, 1.1206, 1.768, 1.980, 1.1267, 1.1176, 1.1271 respectivamente). Não foi identificada a fase de grafite para esta fração, o que coincide com o observado visualmente, já que não foram percebidos pontos cinza metálico na fração.

O tamanho médio de cristalito na direção perpendicular aos planos de grafeno (L_c) foi obtido a partir do valor inverso da largura à meia altura do pico (002) da estrutura cristalina hexagonal do grafite, utilizando a equação de Scherrer com a constante $K = 0,89$.

A deconvolução do pico 002 foi feita no programa ORIGIN 8.0, através de fitting Lorentzian na região entre 2θ igual a 20 e 40, permitindo a determinação exata do pico 002 e o cálculo da largura à meia altura. Os valores encontrados encontram-se descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Relação do tamanho médio do cristalito por fração da amostra para o pico em aproximadamente 2θ (plano 002).

Fração	Tamanho médio do cristalito em nm
USB 01	26
USB 02	29
USB 03	29
USB 04	27
USB 05	26
USB 06	27
Média	26

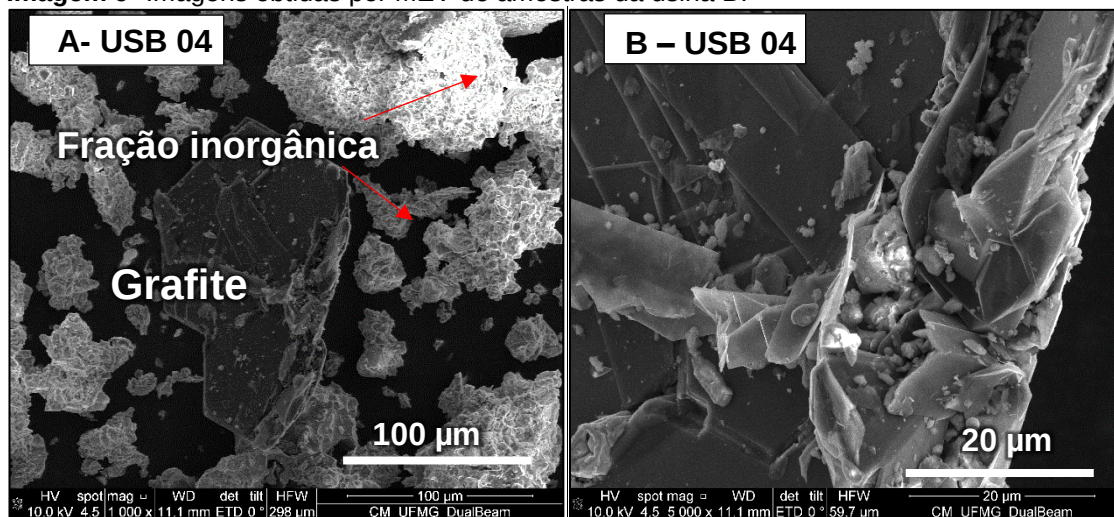
Fonte: Arquivo pessoal.

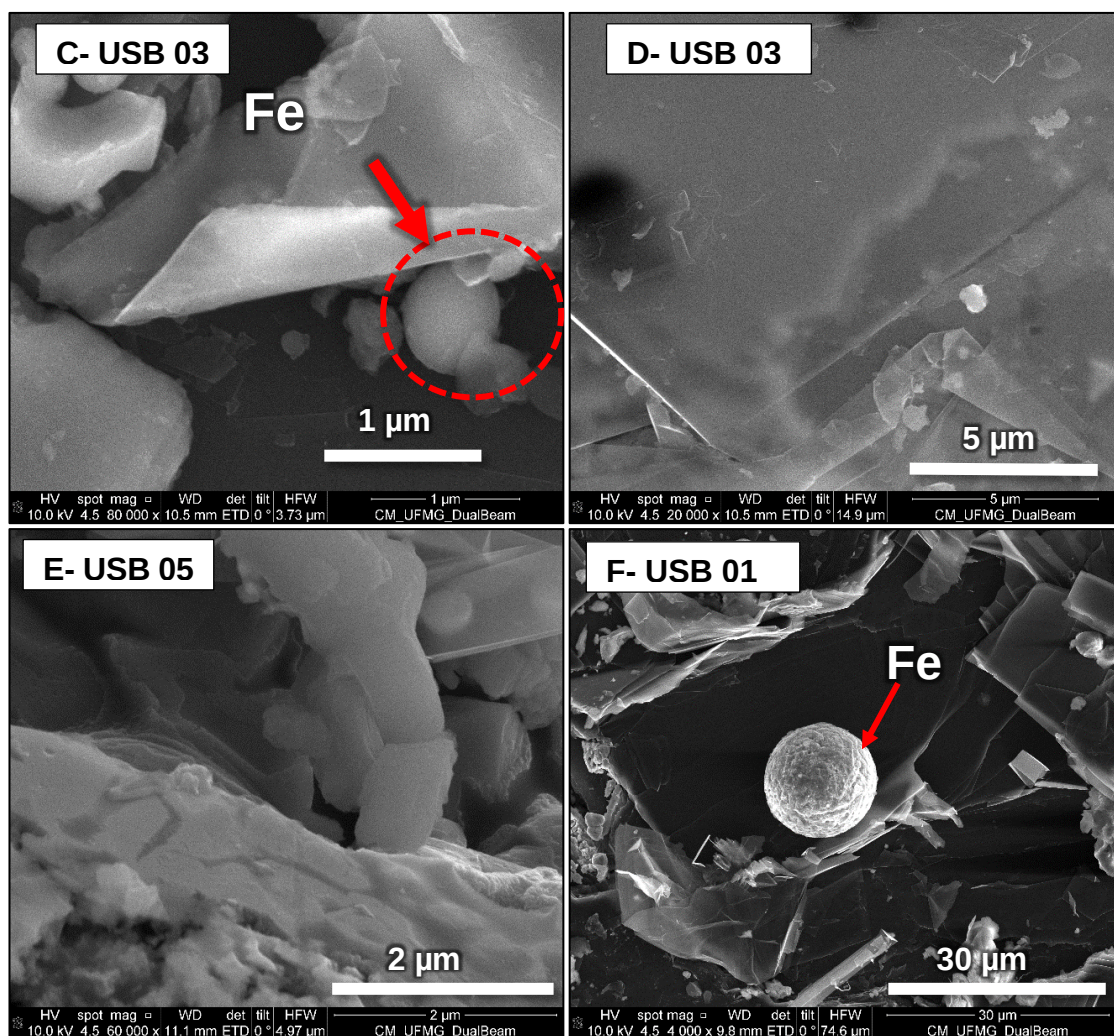
Esse valor é consideravelmente superior ao valor obtido para o GFC que foi de 19 nm e as considerações são as mesmas já realizadas para usina A.

4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV para as frações da usina B (Imagem 9) permitem identificar o formato lamelar das folhas dos materiais.

Imagem 9- Imagens obtidas por MEV de amostras da usina B.





Fonte: Arquivo pessoal.

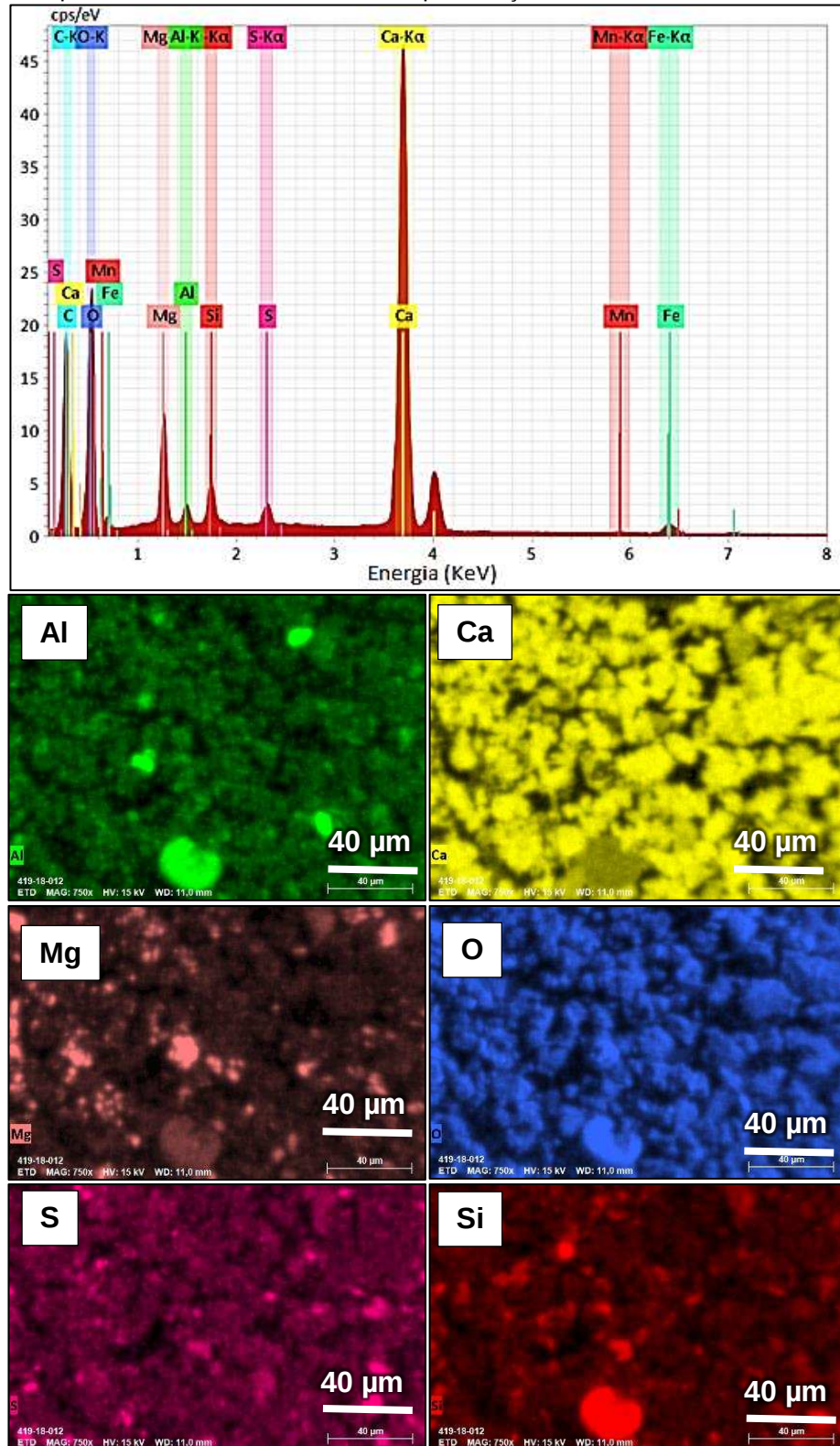
Os resultados obtidos para as amostras da usina B foram bastante similares aos obtidos para as frações da usina A. Em A e B, observa-se diversos materiais junto ao grafite o que pode ser justificado pelo fato de tratar-se de um rejeito que não foi submetido a nenhum processo de purificação.

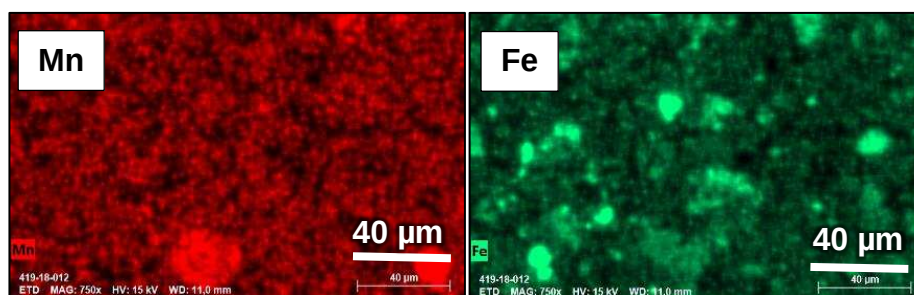
Já em C e F, é visível a presença de ferro metálico na forma de pequenas esferas, que foi identificado por EDS. Em D observa-se a alta organização das bordas das lâminas. Em E, observa-se a presença de material encapsulado entre as lâminas.

Por EDS foi possível avaliar quais materiais são encontrados junto ao grafite.

A Figura 39 apresenta o EDS e o MAPA para fração USB 06, uma vez que esta fração carrega maior percentual de material inorgânico. Porém, os resultados para as demais frações foram muito similares a esta.

Figura 39- Espectro de EDS e MAPAS obtidos para fração USB 06.





Fonte: Arquivo pessoal.

Os elementos identificados complementam os resultados das difrações de raios X, uma vez que pôde ser identificada a presença de carbono nesta fração e na difração não foi possível identificar. Isto pode ser inferido ao fato de se tratar de uma fração heterogênea e a quantidade usada ser muito pequena.

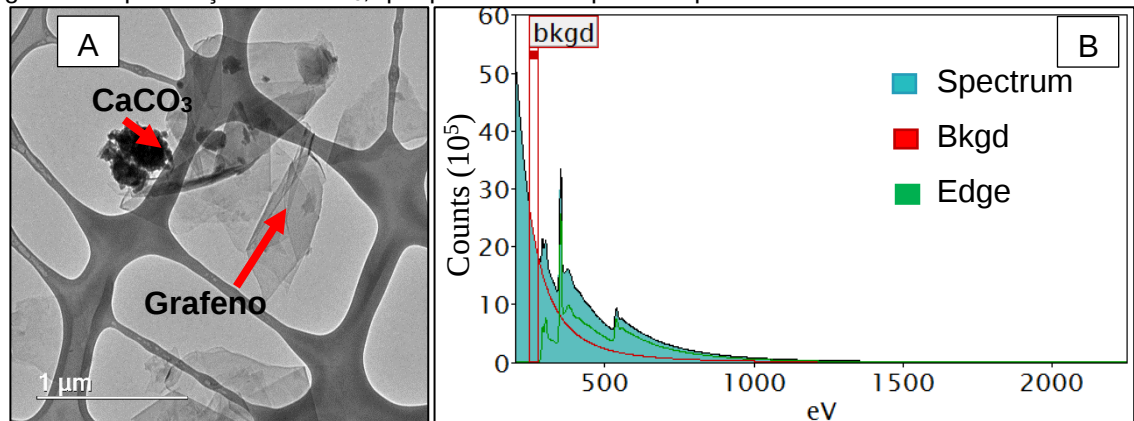
Outro ponto a ser destacado é que na DRX podem ser identificadas apenas as fases cristalinas presentes na amostra e como EDS se baseia na energia dos fótons emitidos e a interpretação dos espectros é por base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raia que as produziu, é possível localizar, um número significativamente maior de elementos (DEDAVID et al., 2007).

4.1.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET obtidas indicam que a amostra se apresenta sob a forma de flocos homogêneos da ordem de alguns micrômetros de largura. O contraste é muito pronunciado nas regiões onde se encontram as impurezas. Nas regiões gráficas tem-se aspecto claro, o que indica a baixa espessura do material.

Na Figura 40, em A, tem-se uma mistura de grafeno e material inorgânico que foi identificado por EELS como CaCO_3 . O espectro EELS obtido é apresentado em B.

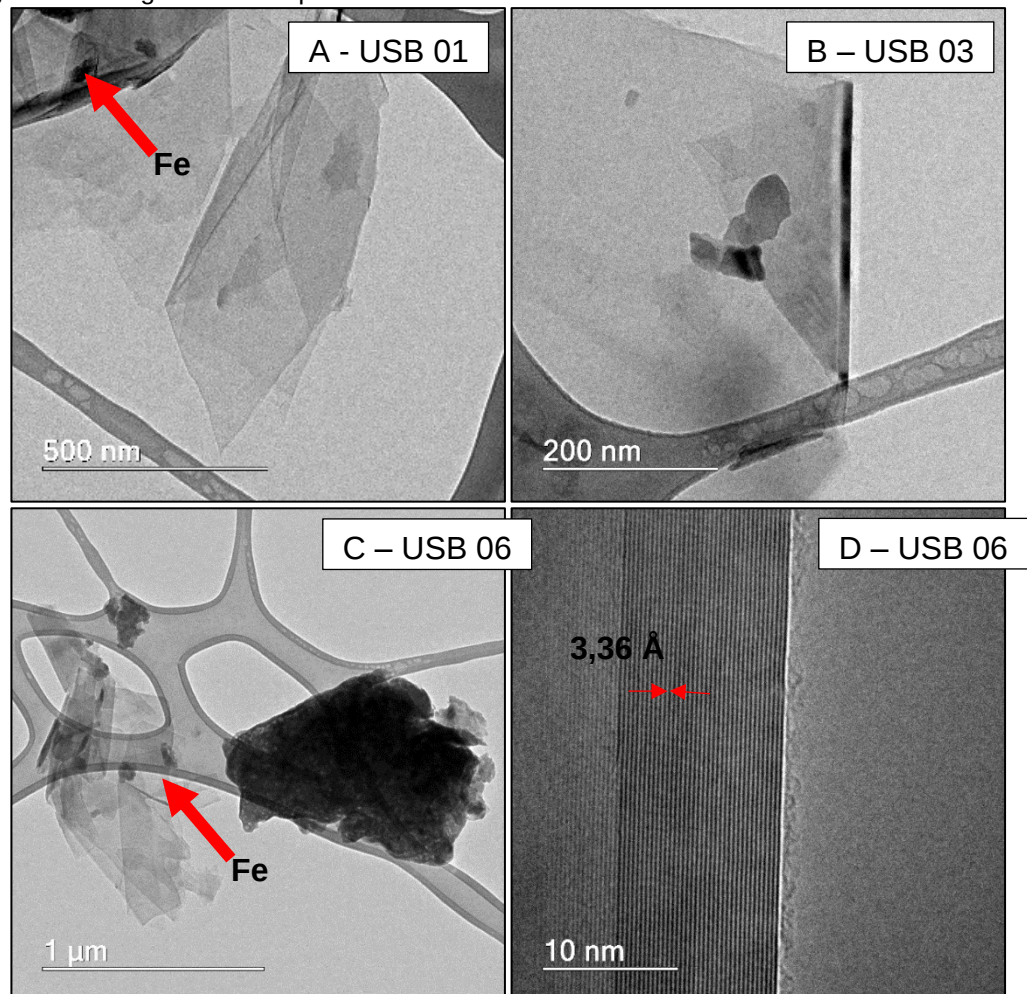
Figura 40- Em A tem-se imagens obtidas por MET para USB 01, com destaque para folhas de grafeno e presença de CaCO_3 , que pode ser comprovada por EELS em B.



Fonte: Arquivo pessoal.

Já na Imagem 10, em A e em C é nítida a organização das bordas. Em B, tem-se a apresentação das folhas de grafeno que empilhadas, são responsáveis pela formação do grafite. Em D a média de distância interlamelar obtida foi de 3,36 Å.

Imagem 10- Imagens obtidas por MET de amostras da usina B.

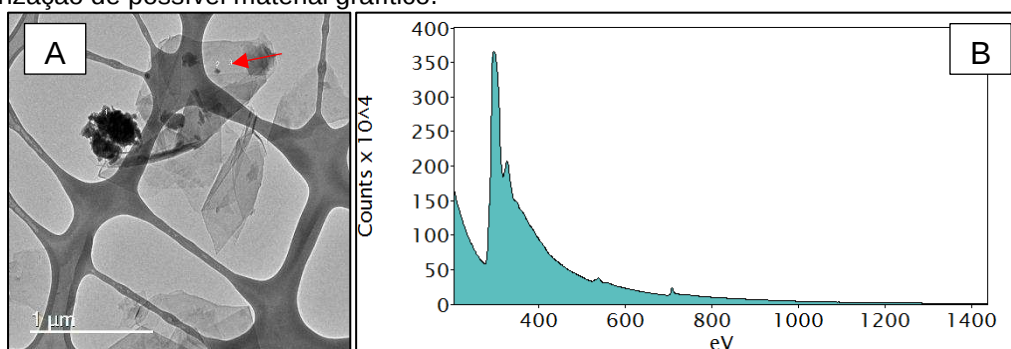


Fonte: Arquivo pessoal.

O número de lamelas empilhadas, grosseiramente estimado pela equação $(\frac{L_c}{d}) + 1$ (BOTAS et al., 2013), foi de 81 folhas. Isto indica que o material se apresenta na forma de agregados contendo camadas empilhadas.

As frações foram analisadas por EELS (Figura 41) e os resultados sugerem que o material contém grafite altamente cristalino.

Figura 41- Em A marcação da região e em B, espectro EELS obtido por MET da USB 01 para caracterização de possível material grafítico.



Fonte: Arquivo pessoal.

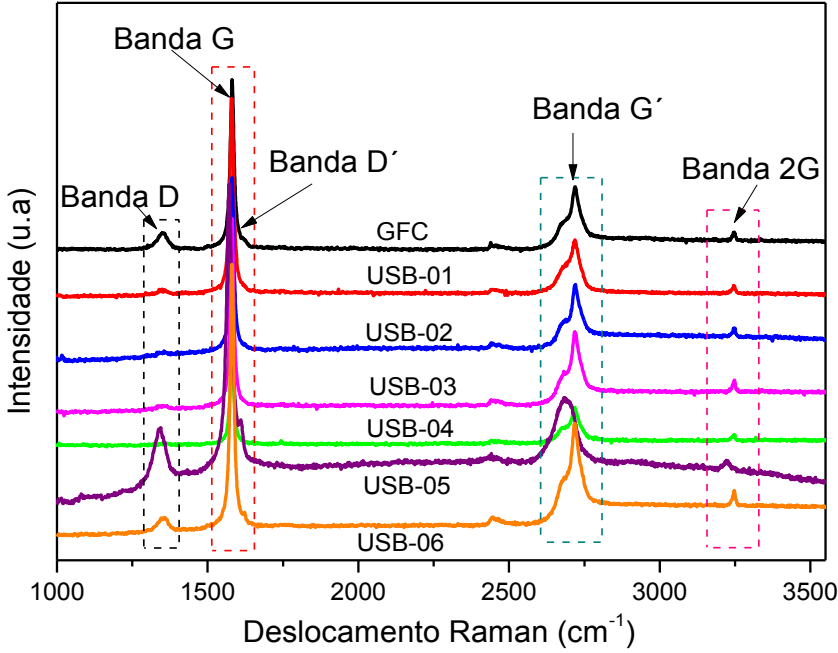
O espectro obtido para EELS (Figura 41-B) foi identificado segundo banco de dados como proveniente de material grafítico altamente cristalino.

4.1.2.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

Por espectroscopia Raman podem ser observadas (Figura 42) as bandas D e G, D', G' e 2G. Como o pico referente à banda G se apresenta de forma estreita, infere-se que o grafite encontrado em todas as frações da usina B, apresenta alta cristalinidade.

Assim como ressaltado anteriormente, as bandas D (1300-1400 cm^{-1}) e D' (1600-1630 cm^{-1}), devem-se ao modo vibracional induzido pelos defeitos da zona de contorno. Quanto à banda D, a menor intensidade dessa banda está relacionada a melhor qualidade da amostra. Juntamente com as bandas G' e 2G as bandas D e D' representam a desordem da estrutura devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho das partículas.

Figura 42- Espectros Raman para as frações da usina B, em comparação com GFC.



Fonte: Arquivo pessoal.

A relação entre $\frac{I_D}{I_G}$ para as frações da usina B encontra-se registrada na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14. Características das bandas e relação $\frac{I_D}{I_G}$ para frações da usina B e GFC.

Fração	Posição da banda G	Posição da banda D	Largura da banda G	Largura da banda D	$\frac{I_D}{I_G}$
USB 01	1573,3	1347,4	170,7	59,6	0,02
USB 02	1579,9	1355,4	129,3	69,2	0,03
USB 03	1569,2	1354,7	151,8	55,15	0,02
USB 04	1575,6	1359,7	168,5	71,9	0,08
USB 05	1571,2	1342,2	145,1	90,6	0,43
USB 06	1572,9	1345,7	170,4	48,7	0,02
GFC	1578,6	1348,9	175,6	122,9	0,10

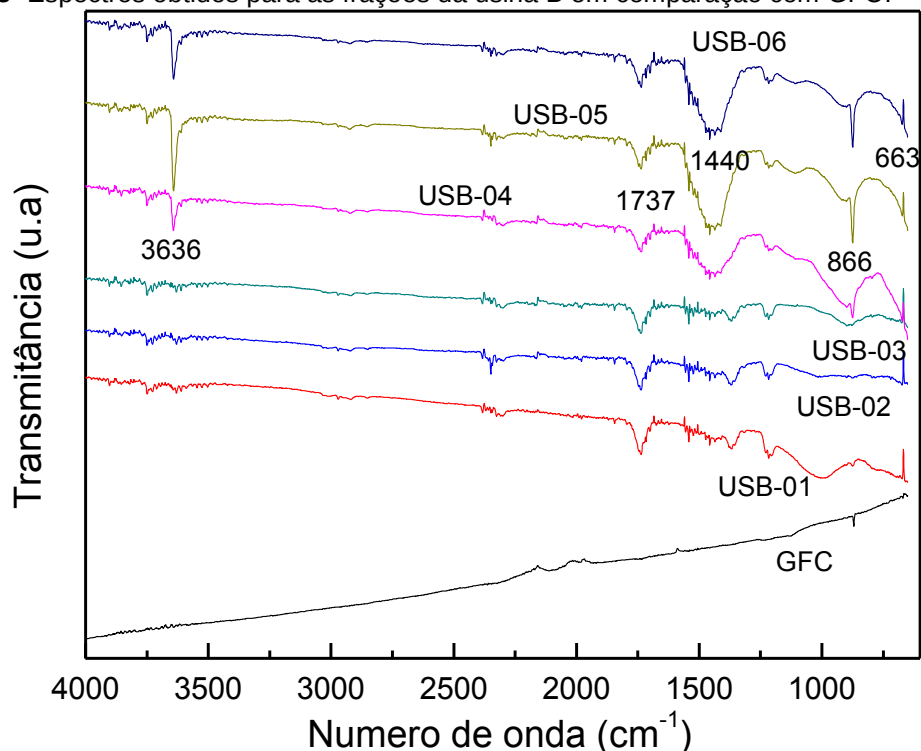
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que os valores para posição das bandas foram muito próximos para as diferentes frações de amostra da usina B e GFC, porém, com relação à largura das bandas observa-se um maior valor para GFC e há mesmo que ligeiramente uma maior desorganização desse material (BERTHOLDO, 2001).

4.1.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A Figura 43 apresenta os espectros obtidos para as frações referentes à usina B em comparação com o espectro obtido sob as mesmas condições para o GFC.

Figura 43- Espectros obtidos para as frações da usina B em comparação com GFC.



Fonte: Arquivo pessoal.

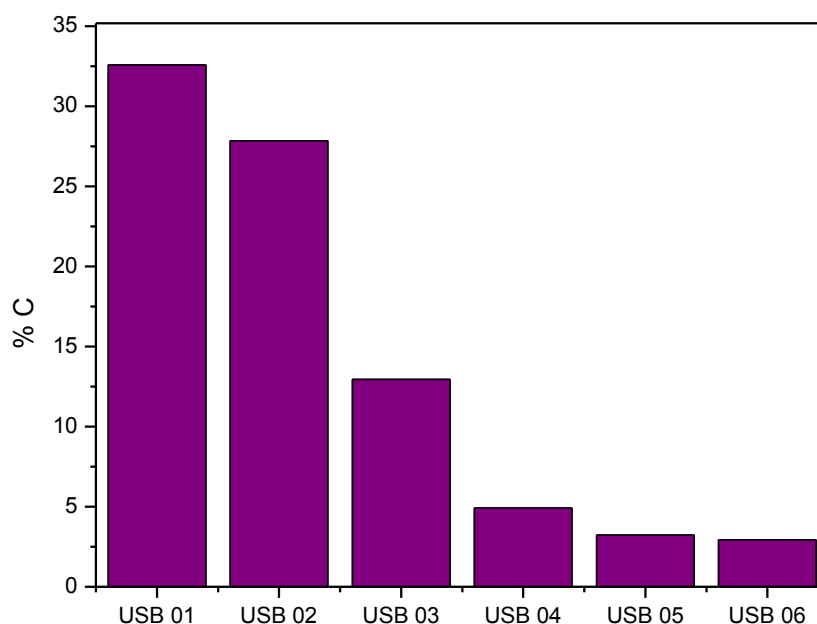
Destaca-se que os resultados foram muito similares ao encontrado para as frações da usina A, valendo assim uma mesma análise com bandas em aproximadamente 3630 cm^{-1} (grupo OH estiramento); 1737 cm^{-1} (C=O estiramento) característico de grupo carbonato; 1429-1492 cm^{-1} (carbonato em calcita), 1440 cm^{-1} e 1457 cm^{-1} (C=C de caráter aromático, estiramento); 1358 cm^{-1} (-C=C- conjugadas); 1218 cm^{-1} (C=O estiramento) característico de grupo carbonato, 860 cm^{-1} (H em anel aromático, deformação) e 885 cm^{-1} (carbonato de magnésio) (SOLOMONS e FRYHLE, 2012; UFRJ, FAIA, 2018).

Percebe-se que à medida que a granulometria do material diminui a presença de grupos oxigenados torna-se mais evidente, o que pode ser justificado pelo maior percentual de óxidos e carbonatos nestas frações.

4.1.2.7 Análise elementar (CHN)

A média dos valores obtidos como resultados de CHN para as frações da usina B estão apresentados no Gráfico 6.

Gráfico 6- Resultados de análise elementar em %m/m para frações da usina B.



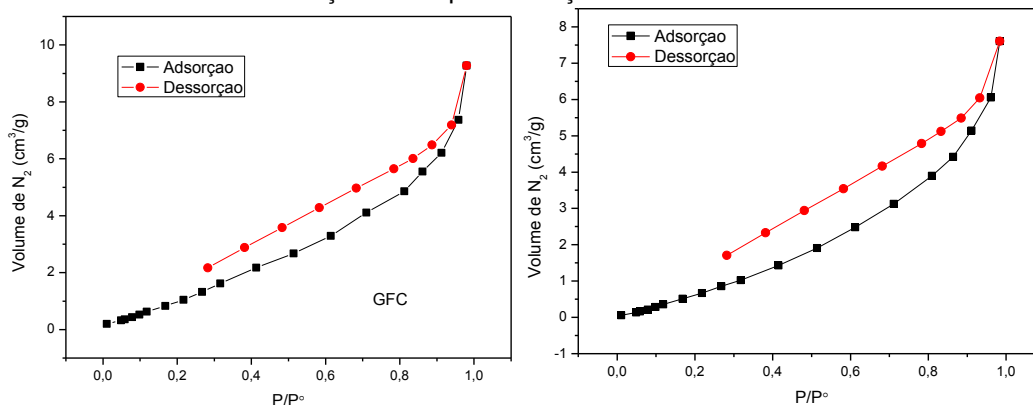
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se pelos resultados que os percentuais de carbono diminuíram de acordo com a fração, sendo a fração de maior granulometria a que apresentou maior percentual de carbono.

Pela análise do gráfico conclui-se de forma similar ao encontrado para a usina A, que a maior parte da massa de carbono (aproximadamente 75%) encontra-se nas frações retidas em mesh superior a 100 (frações de 1 a 3) o que embasaria a escolha industrial por peneiras de mesh 100 para separação granulométrica preliminar.

4.1.2.8 Área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

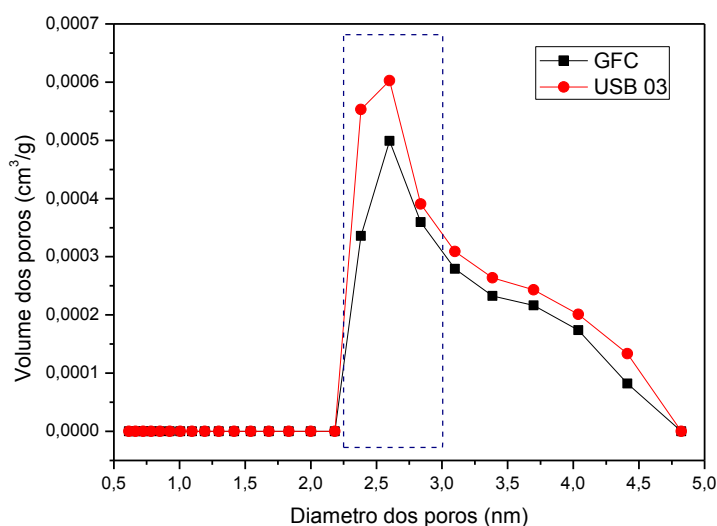
Foi selecionada a fração USB 03 para teste comparativo com o grafite comercial (Figura 44) e a justificativa para escolha foi a mesma apresentada para usina A, sendo percentual intermediário de grafite e fração inorgânica.

Figura 44- Isotermas de adsorção de N₂ para a fração USB 03 e GFC.

Fonte: Arquivo pessoal.

Como observado na análise para usina A, as isotermas podem ser enquadradas segundo IUPAC (THOMMES et al., 2015), como tipo V, levando-se em consideração a extrapolação da curva a pressões próximas de 0, apresentando o adsorvente mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm).

Com relação à distribuição de tamanho de poros, é possível observar na Figura 45 certa similaridade entre as amostras de GFC e USB 03. Pode-se inferir nos dois casos que o maior volume dos poros têm um diâmetro entre 2 e 3 nm.

Figura 45- Distribuição de tamanho de poros, obtida pelos métodos BJH e DFT, para as amostras USB 03 e GFC.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 15 apresenta a relação entre área superficial, volume e diâmetro dos poros.

Tabela 15. Área superficial, volume e diâmetro dos poros para GFC e USB 03.

Amostra	Área (m ² /g)	Diâmetro dos poros (nm)	Volume dos poros (cm ³ /g)
GFC	8	2,6	0,007
USB-03	6	2,6	0,006

Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.3 Usina C

Para dessulfuração, a usina C utiliza o processo em painelas, porém, não conseguimos informação sobre a forma de injeção dos auxiliares de processo e por isso os resultados foram bem diferentes do observado para as usinas A e B.

Sobre esta amostra, foi recebida apenas uma pequena fração e por isso foram realizadas apenas caracterizações preliminares.

A justificativa para esta caracterização encontra-se na comparação do material gerado por diferentes condições do processo como temperatura, pressão, escolha dos auxiliares de processo e qualidade dos mesmos, que influenciarão nas características do produto final.

A amostra recebida foi coletada nas proximidades da panela e no ciclone coletor de pó.

4.1.3.1 Separação granulométrica

A Tabela 16 apresenta a distribuição em massa por tamanho de partícula obtida com utilização de peneiras manuais.

Tabela 16. Distribuição em %m/m por tamanho de partícula para as diferentes frações da usina C.

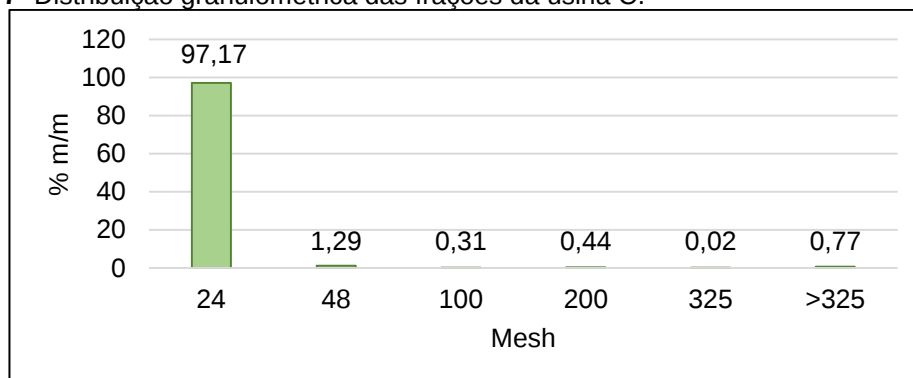
Fração	Malha Mesh	Abertura mm	% m/m
USC 01	24	0,71	98,71
USC 02	48	0,30	1,31
USC 03	100	0,15	0,32
USC 04	200	0,075	0,24
USC 05	325	0,045	0,45
USC 06	> 325	< 0,045	0,79

Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser percebido pelo Gráfico 7, a maioria do material ficou retido em mesh 24. A quantidade contida nas peneiras de mesh superior a 100 foi muito

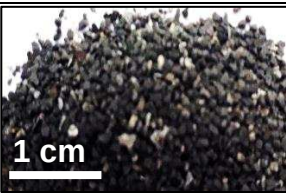
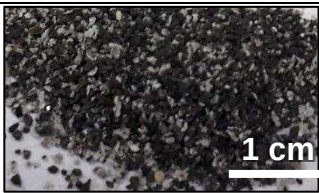
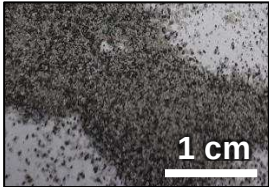
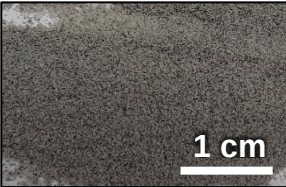
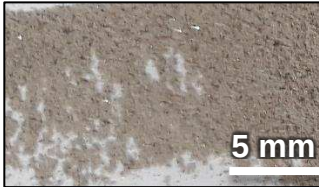
pequena o que limitou o número de técnicas de caracterização por fração e por isso, como ressaltado anteriormente, realizou-se apenas uma caracterização preliminar.

Gráfico 7- Distribuição granulométrica das frações da usina C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 17. Característica das frações da usina C.

Identificação	USC 01	USC 02	USC 03
			
Imagem da amostra	USC 04	USC 05	USC 06
			

Fonte: Arquivo pessoal.

Visualmente estas frações apresentam algumas diferenças quando comparadas às frações obtidas para usinas A e B, apresentando aspecto opaco com aglomerados metálicos nas frações 01 e 02. Apenas nas frações de 03 a 06 são percebidos flocos parecidos com o grafite das demais usinas.

4.1.3. 2 Difração de raios X (DRX)

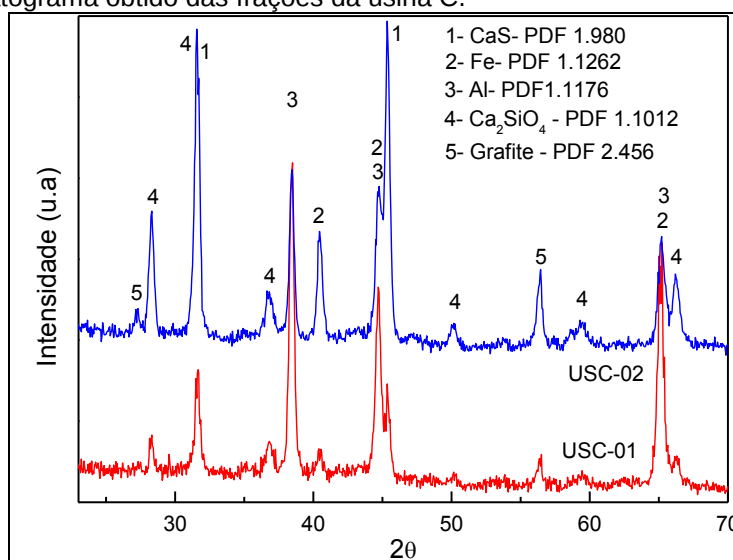
Devido à quantidade de amostra, apenas as frações 01 e 02 foram analisadas por difração de raios X.

É possível observar pelo difratograma apresentado (Figura 46) que a qualidade do material gráfitico presente nesta amostra é inferior à do material obtido nos processos das usinas A e B, já que ocorre um deslocamento dos picos em 26° e 55° , além do alargamento e diminuição significativa na intensidade desses picos.

A usina C não utiliza o reator Kanbara como processo de dessulfuração, sendo o método empregado para tal, panela sem agitação.

Acredita-se que os auxiliares de processo e o tempo de resfriamento do material sejam diferentes aos exercitados no reator Kanbara e isso pode ter interferido na formação do material gráfitico.

Figura 46- Difratograma obtido das frações da usina C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Foram identificados CaS, Fe, Al e CaSiO_4 (fichas PDF 1.980, 1.1262, 1.1176 e 1.1012, respectivamente).

O tamanho médio de cristalito na direção perpendicular aos planos de grafeno (L_c) foi obtido a partir do valor inverso da largura à meia altura do pico (002) da estrutura cristalina hexagonal do grafite, utilizando a equação de Scherrer com a constante $K = 0,89$.

A deconvolução do pico 002 foi feita no programa ORIGIN 8.0, através de fitting Lorentzian na região entre 2θ igual a 20 e 40, permitindo a determinação exata do pico 002 e o cálculo da largura à meia altura. Os valores encontrados encontram-se descritos na Tabela 18.

Tabela 18. Relação do tamanho médio do cristalito por fração da amostra da usina C para o pico em aproximadamente 26° (plano 0 02).

Fração da amostra	Tamanho médio do cristalito em nm
01	21
02	22

Fonte: Arquivo pessoal.

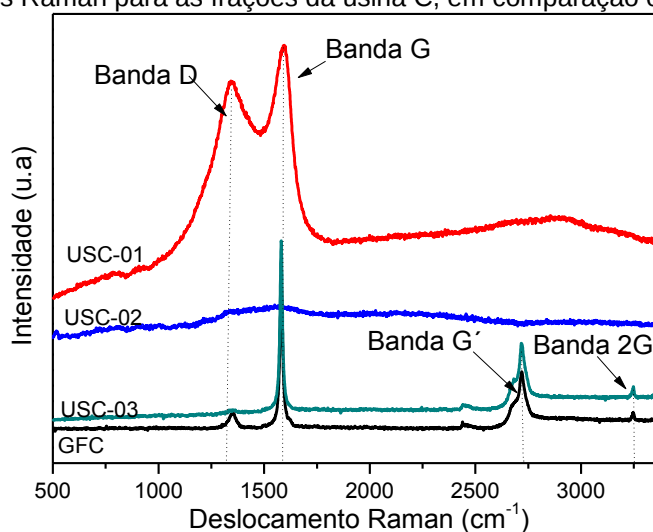
Valor um pouco superior ao obtido para o GFC que foi de 19 nm.

4.1.3.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Foram caracterizadas por espectroscopia Raman, as frações de 1 a 3. Por esta técnica podem ser observadas (Figura 47) as bandas D e G, D', G' e 2G. Como o pico referente a banda G ($1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) não se apresenta de forma estreita, infere-se que o material encontrado nas frações 01 e 02 da usina C, não apresenta alta cristalinidade. Para a fração 03, puderam ser identificados os picos típicos de material gráfico cristalino.

Assim como ressaltado anteriormente, as bandas D ($1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) e D' ($1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$), devem-se ao modo vibracional induzido pelos defeitos da zona de contorno e estão relacionadas com um processo de ressonância dupla dos átomos sp^2 nos anéis e quanto à banda D, menor intensidade dessa banda está relacionada à melhor qualidade da amostra. Juntamente com as bandas G' e 2G as bandas D e D' representam a desordem da estrutura devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho das partículas.

Figura 47- Espectros Raman para as frações da usina C, em comparação com GFC.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que a banda do grafite de Kish da fração 03, se sobrepõe de modo satisfatório à linha referente ao GFC, logo a organização estrutural de ambos deve ser muito próxima. Porém, para as frações 01 e 02, os resultados demonstram uma qualidade inferior do material grafitico obtido por dessulfuração em panela sem agitação. A banda G neste caso, não se apresenta de maneira tão intensa e as bandas D e D', G' e 2G que representam a desordem da estrutura denotam intensidade significativa.

A relação entre $\frac{I_D}{I_G}$ para as frações da usina C encontra-se registrada na Tabela 19 a seguir.

Tabela 19. Características das bandas e relação $\frac{I_D}{I_G}$ para frações da usina C e GFC.

Fração	Posição da banda G	Posição da banda D	Largura da banda G	Largura da banda D	$\frac{I_D}{I_G}$
USC 01	1481,1	1284,9	151,6	185,9	1,6
USC 02	1469,7	1272,4	159,6	138,5	1,3
USC 03	1501,5	1310,3	137,27	70,27	0,6
GFC	1578,6	1348,9	175,6	122,9	0,1

Fonte: Arquivo pessoal.

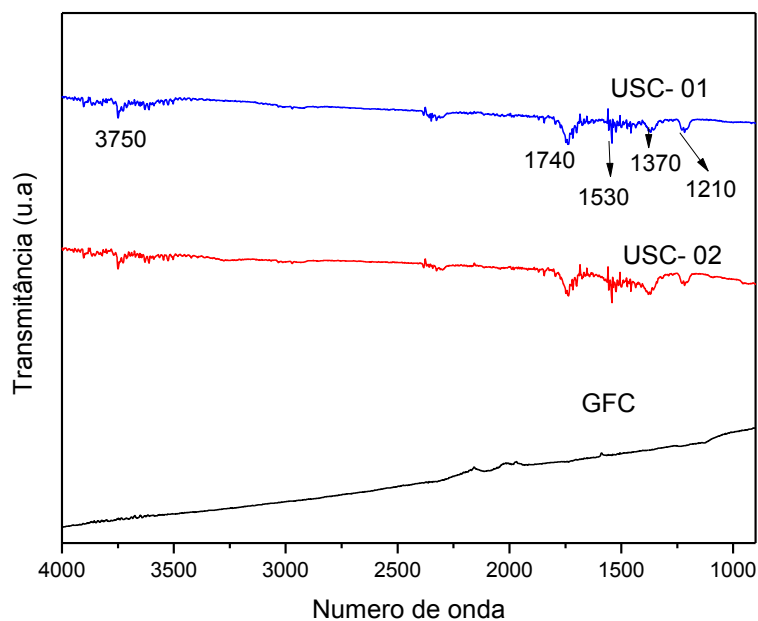
Observa-se um maior valor para largura das bandas nessas frações quando comparado às frações das outras usinas e ao GFC relacionando maior desorganização desse material (BERTHOLDO, 2001).

4.1.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A Figura 48 apresenta os espectros obtidos para as frações 01 e 02 referentes à usina C em comparação com o espectro obtido sob as mesmas condições para o GFC.

Como observado para as usinas A e B, destacam-se as bandas em aproximadamente 3730 cm^{-1} (OH - estiramento); 1740 cm^{-1} (C=O - estiramento) característico de grupo carbonato; 1530 cm^{-1} (C=C de caráter aromático - estiramento); 1370 cm^{-1} (-C=C- conjugadas); 1210 cm^{-1} (C=O - estiramento) característico de grupo carbonato (SOLOMONS e FRYHLE, 2012; UFRJ, FAIA, 2018).

Figura 48- Espectros obtidos para as frações da usina C em comparação com GFC.

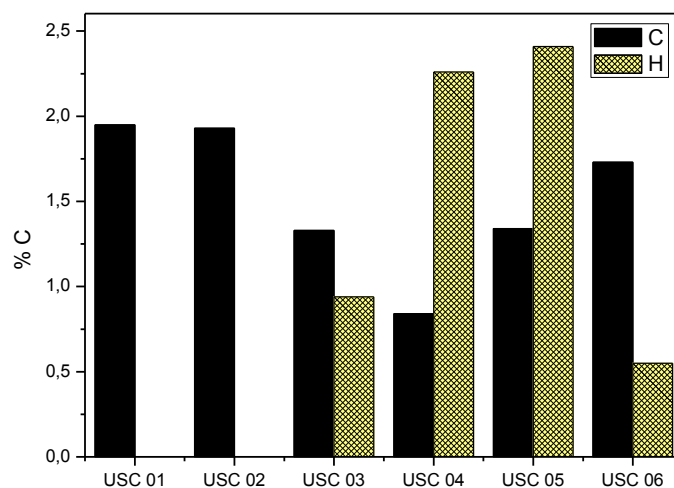


Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.3.5 Análise elementar (CHN)

A média dos valores obtidos como resultados de CHN para as frações da usina C estão apresentados no Gráfico 8.

Gráfico 8- Resultados obtidos em %m/m de carbono e hidrogênio por análise elementar das frações da usina C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se pelos resultados de CHN da amostra da usina C no Gráfico 70, baixos valores percentuais de carbono (inferior a 3%) que diminuem das frações de 01 a 04 e aumentam novamente nas frações 05 e 06. As frações de

3 a 6 apresentam também percentual considerável de hidrogênio. Como na técnica utiliza-se uma fração muito pequena da amostra e as frações desta usina se apresentaram de forma muito heterogênea, acredita-se esse ser um grande erro associado.

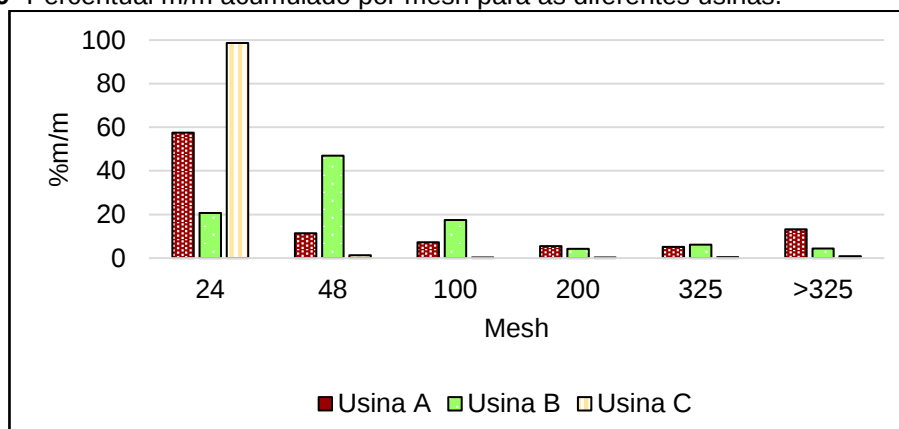
Esses resultados demonstram que o resíduo não apresenta percentual considerável de grafite como as usinas anteriores o que pode ser atribuído ao processo de dessulfuração que é diferente.

4.1.4 Alguns aspectos relevantes da caracterização das três usinas

A fim de ressaltar os pontos divergentes observados na caracterização das três usinas, faz-se neste tópico um pequeno compilado dos resultados.

Primeiramente, com relação às frações granulométricas, tem-se maior massa concentrada nas frações até mesh 100 e neste aspecto destaca-se as particularidades da usina C, quando quase 100% da amostra se concentra em mesh 24 (Gráfico 9).

Gráfico 9- Percentual m/m acumulado por mesh para as diferentes usinas.

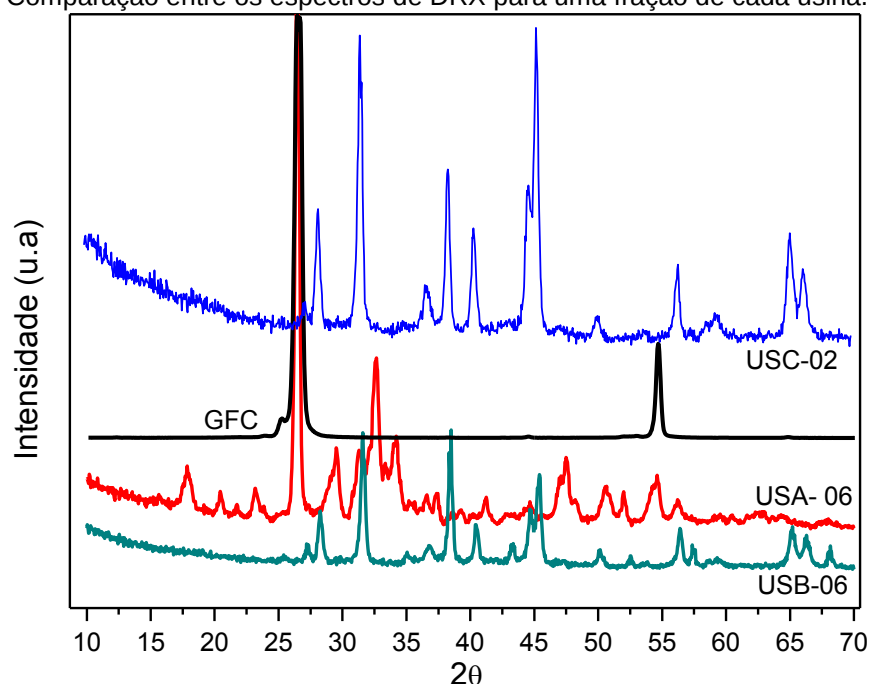


Fonte: Arquivo pessoal.

Para a difração de raios X, utilizou-se a fração 6 das usinas A e B e a fração 02 para usina C, já que são as amostras de menor granulometria analisadas, onde predominam materiais inorgânicos. Neste caso é possível observar claramente os pontos de divergência das amostras (Figura 49).

Como se trata de um material residual infere-se que as usinas utilizem diferentes condições e fundentes como auxiliares no processo de dessulfuração.

Figura 49- Comparação entre os espectros de DRX para uma fração de cada usina.



Fonte: Arquivo pessoal.

Conclui-se com esta análise que para diferentes métodos de dessulfuração, que exigem condições particulares quanto à temperatura do processo e resfriamento, assim como adição de diferentes auxiliares de processo, influenciam diretamente na característica do resíduo final obtido.

As usinas A e B que utilizam o mesmo processo, apresentaram características muito próximas para os produtos finais, tendo-se presente grafite de alta cristalinidade cuja proporção em massa é significativa nas frações mais grosseiras, ou seja até mesh 100.

4.2. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO

Para testes de purificação foi utilizada amostra proveniente da usina A por disponibilidade de material.

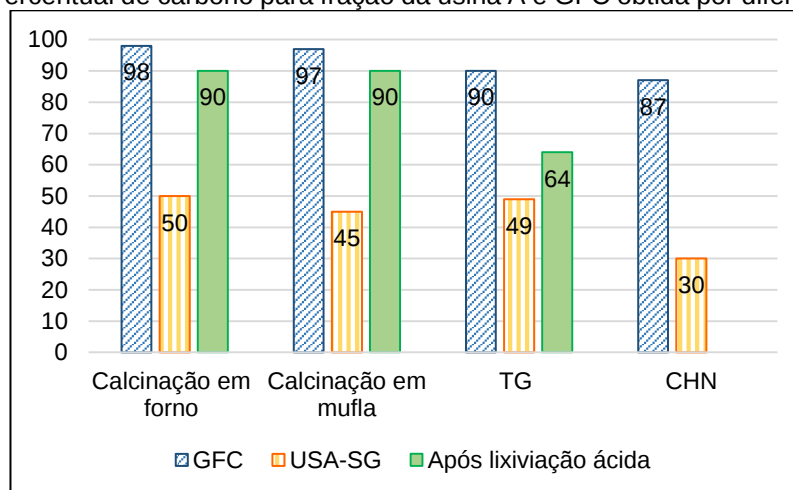
Foram testados em triplicata, diferentes métodos de purificação apresentados na literatura (LIMA, 2018; LAVERTY et al., 1994; LIU & JR, 1991), descritos a seguir: separação magnética, separação granulométrica, lavagem em água, flotação, lavagem em água com ultrassom e lixiviação ácida.

Com o beneficiamento do material tem-se uma redução no percentual de inorgânicos da amostra e esses dados foram avaliados através da queima do

material em forno horizontal tubular na ausência de fluxo de gás e por microscopia óptica.

O percentual de carbono para a fração USA-SG e USA-SG após lixiviação ácida, em comparação com GFC foi relacionado por diferentes métodos como apresentado no Gráfico 10.

Gráfico 10- Percentual de carbono para fração da usina A e GFC obtida por diferentes métodos.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se pelo Gráfico 10 que mesmo se tratando de uma mesma amostra, foram obtidos diferentes percentuais de carbono de acordo com o método utilizado. Isso pode ser justificado pelas limitações de cada método.

Para calcinação em forno, utilizou-se 1g de material em triplicata, um aquecimento gradual de 10°C/min até temperatura de 900°C e manteve-se a mesma por 150 min. O teste foi realizado em triplicata e os dados apresentados referem-se à média dos valores obtidos.

Como o forno é aberto nas laterais tem-se mantida a disponibilidade de oxigênio. Esses fatores descritos, contribuíram para que se obtivesse um valor de carbono para o GFC muito próximo ao informado pelas especificações do material comercial. Acredita-se, portanto, que esta seja a técnica mais significativa para determinação de carbono presente nas amostras.

Por calcinação em mufla, utilizou-se 1g do material, temperatura de 900°C e manutenção desta por 2 horas. A escolha da temperatura e do tempo foi realizada a partir de testes intermediários para eleição das condições que fornecessem um valor de carbono para o GFC próximo ao informado nas especificações do material comercial. Os testes foram realizados em triplicata e

os dados apresentados referem-se à média dos valores obtidos. As condições testadas e percentual de carbono obtido encontram-se descritos na Tabela 20.

Tabela 20. Percentual de carbono obtido para GFC a partir de diferentes condições de queima em mufla.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	carbono para GFC (% m/m)
700	3	67
800	2	55
900	2	97

Como artifício para aumentar a disponibilidade de oxigênio internamente, optou-se por abrir o aparelho a cada 15 min., porém, sempre que a abertura era feita, ocorria um resfriamento do material e aliado à limitação a presença de oxigênio dentro da mufla acredita-se que tenha contribuído para que se obtivesse um percentual de carbono um pouco mais baixo se comprado ao forno.

Com relação à TG utilizou-se 3 mg de amostra em cadinho de alumina, fluxo de ar sintético de 50 mL/min e um aquecimento de 10°C/min até 900°C e por limitações do aparelho essa temperatura foi mantida por apenas 1 min.

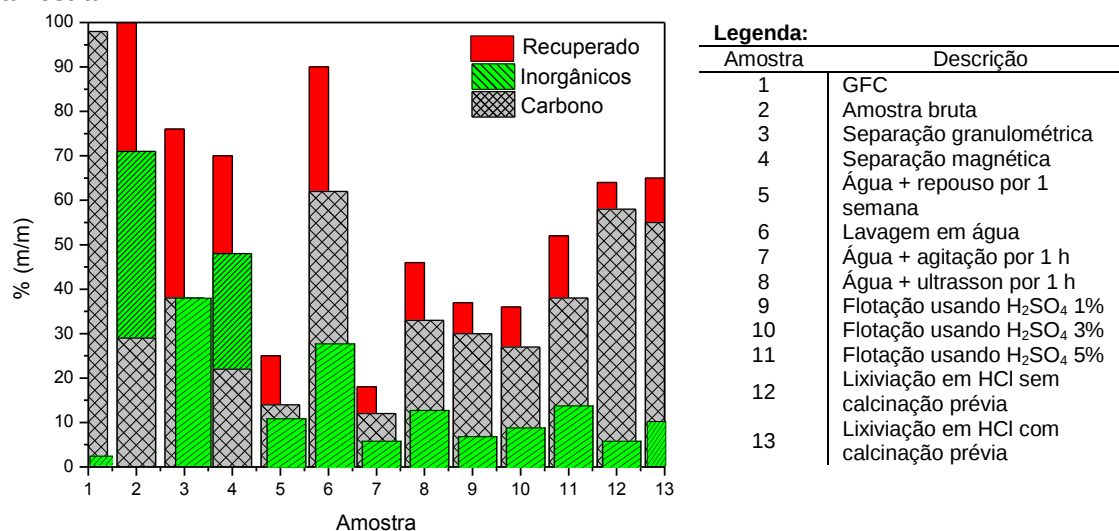
Acredita-se que podem ter contribuído para diferença de valores encontrado, o tempo de manutenção da temperatura que pode ser dito como insuficiente para queima do material.

Com relação à divergência do valor para USA-SG, que foi superior ao valor encontrado por mufla, vale ressaltar que a amostra sendo muito heterogênea dificulta a seleção de uma parcela representativa.

Por CHN atribui-se a divergência de valores se comparado às demais técnicas, à quantidade de amostra utilizada (2 mg) dada heterogeneidade da amostra e ao tempo de combustão.

O Gráfico 11 mostra os resultados obtidos da comparação entre GFC e a amostra USA submetida aos diferentes métodos, com relação ao percentual de amostra recuperado e ao % das frações inorgânica e de carbono em cada caso.

Gráfico 11- Relação entre percentual da fração recuperada, carbono e inorgânica por fração de amostra.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.1 Considerações sobre a realização de cada teste

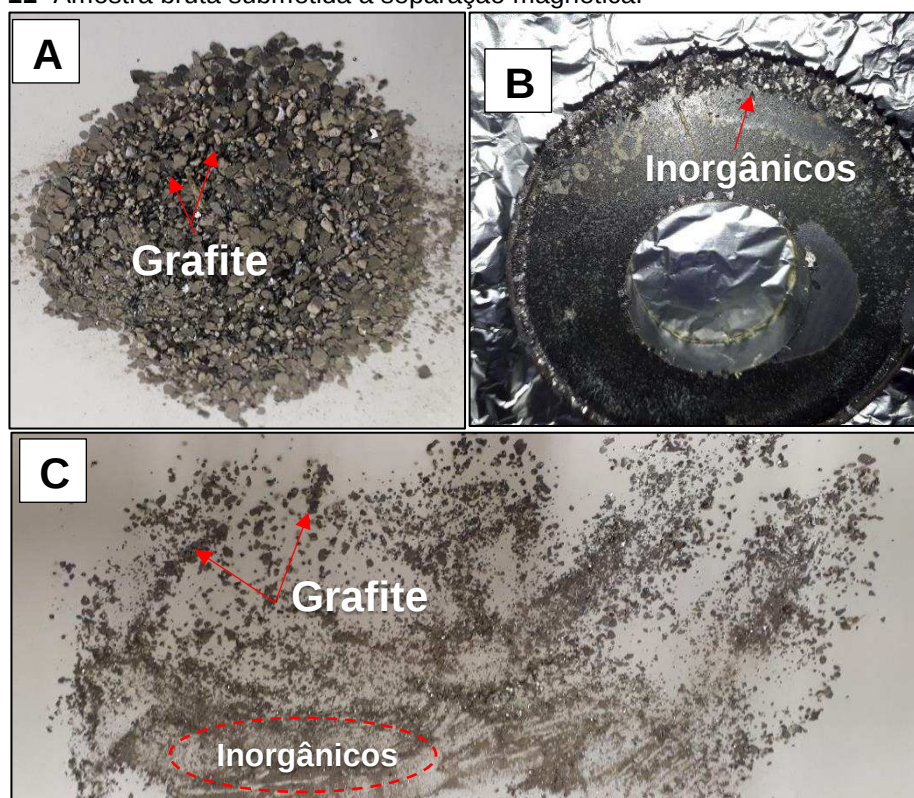
4.2.1.1 Separação magnética

O material recuperado pelo ímã consistiu em 70% em massa, porém, observa-se pelas imagens obtidas (Imagem 11) que ainda permanecem impurezas junto à fração magnética e também grafite junto ao material não magnético.

Uma vez que a quantidade de ferro encapsulado será responsável pelas propriedades magnéticas e a ideia seria recolher maior percentual de grafite possível, possuindo ou não ferro encapsulado, acredita-se que esta não seja uma técnica interessante para a indústria.

Na Imagem 11-A tem-se o aspecto da amostra inicial, em B fração magnética contendo também impurezas e em C fração não magnética contendo grafite.

Imagem 11- Amostra bruta submetida à separação magnética.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.1.2 Separação granulométrica

Como industrialmente a utilização de diversas peneiras é algo que agregaria custos, optou-se para separação o mesh 100, com recuperação de 76% m/m de material.

A escolha desta peneira baseou-se nos resultados da literatura (LIU & JR, 1991; LAVERTY et al., 1994) e nas observações feitas durante a análise de dados das caracterizações.

Essa fração obtida foi escolhida e utilizada como ponto de partida para os demais testes, exceto para separação magnética.

4.2.1.3 Flotação

A técnica de flotação baseia-se na diferença de afinidade e de densidade entre as partículas constituintes da amostra. Para tal, utilizou-se a água como mediador.

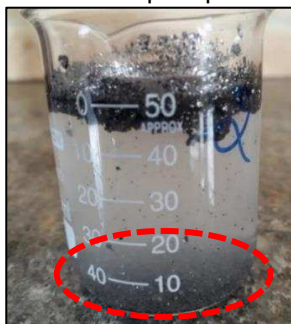
O grafite apresenta natureza hidrofóbica por ser composto de átomos de carbono unidos por ligações covalentes formando folhas empilhadas unidas por dipolo induzido. A baixa polaridade do material justifica sua hidrofobicidade.

A flotação é utilizada para purificação do grafite natural e neste caso utiliza-se o metil isobutilcarbinol (MIBC), querosene ou outros óleos para aumentar a eficiência de flotação. Porém, neste trabalho estes materiais não foram adicionados, uma vez que a proposta foi avaliar técnicas simples e acessíveis que gerariam menor percentual de resíduos.

A adição de H_2SO_4 teve como objetivo retardar o processo de gelificação da fração inorgânica formada principalmente por óxido e carbonatos de cálcio. Pela formação do sulfato de cálcio acreditava-se que ocorreria um retardo no processo de formação de hidróxido com consequente retenção de grafite.

Porém, esta adição interferiu muito pouco e muito grafite continuou retido junto ao sólido precipitado (Imagem 12). Por esse motivo, e pelas dificuldades em se tratar o resíduo gerado em larga escala industrialmente, acredita-se não ser satisfatória a adição de ácido nesta etapa.

Imagem 12- Retenção de grafite junto ao material precipitado.



Fonte: Arquivo pessoal.

Outra forma de se avaliar a flotação consistiu em deixar o material em água destilada e repouso por uma semana. Observou-se pouca alteração e por isso, como o tempo é algo crítico na indústria, descarta-se também essa metodologia.

Neste sentido, o teste realizado mais viável industrialmente é com adição de amostra em água e manutenção sob agitação por 1 hora. Porém, este processo tem alguns pormenores que devem ser destacados como a quebra de alguns flocos devido ao atrito e o gasto energético com a agitação.

Em todos os testes, o grafite sobrenadante foi retirado com auxílio de uma espátula e deixado secar em dessecador por 24 horas. Após esse período, o

material foi pesado e calculado o percentual em massa recuperado que é apresentado na Tabela 21.

Tabela 21. Percentual em massa recuperado por diferentes métodos de flotação.

Teste	Recuperado (%m/m)
Água agitação 1 hora	18
Água (1 semana)	25
Flotação usando H ₂ SO ₄ 1%	37
Flotação usando H ₂ SO ₄ 3%	36
Flotação usando H ₂ SO ₄ 5%	52

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.1.4 Lavagem em água com ultrassom

Com relação à lavagem em água com ultrassom, deve-se levar em consideração o coeficiente de atenuação, que descreve a energia transferida de uma onda sonora para o meio, via processos de absorção e espalhamento. A absorção converte energia acústica irreversivelmente em aquecimento via atrito.

As vibrações ultrassônicas penetram em diferentes regiões de um sistema multifásico e atingem áreas de interface levando a ruptura dos agregados de partículas sólidas. Esse fenômeno ocorre sob o efeito de oscilações cavitacionais de bolhas e choque de ondas.

A utilização da técnica de ultrassom com intervalos a cada 15 minutos visou reduzir o rompimento excessivo da estrutura de grafite.

O grafite sobrenadante foi retirado com auxílio de uma espátula e deixado secar em dessecador por 24 horas. Após esse período, o material foi pesado e calculado o percentual em massa recuperado que foi de 46%.

4.2.1.5 Lixiviação ácida

Os primeiros testes foram realizados sem calcinação prévia, porém, com a adição de HCl de concentração 1 mol/L foi sentido um forte odor de ovo podre sugerindo liberação de H₂S e por isso a calcinação teve como objetivo volatilizar os compostos de enxofre presentes antes do teste de purificação com HCl.

Após lavagem, pesagem e secagem, encontrou-se um percentual m/m de 64% para lixiviação em HCl sem calcinação prévia e de 65% para lixiviação em HCl com calcinação prévia.

O percentual de carbono e voláteis determinado neste último caso pode ser justificado uma vez que pela calcinação prévia, parte dos voláteis serão perdidos restando assim maior percentual de inorgânicos nesta fração final.

4.2.2 Análise da eficiência dos processos através do teor de carbono-voláteis obtido por calcinação

Para avaliação, aproximadamente 1g de cada material obtido após processo de purificação, foi calcinada utilizando forno tubular horizontal bipartido e programação de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C com manutenção desta temperatura por 150 min.

Ao final do processo e cessado o resfriamento natural das amostras, estas foram pesadas e a massa final registrada.

Utilizando-se regra de três simples foi possível calcular o percentual de carbonos-voláteis de cada amostra.

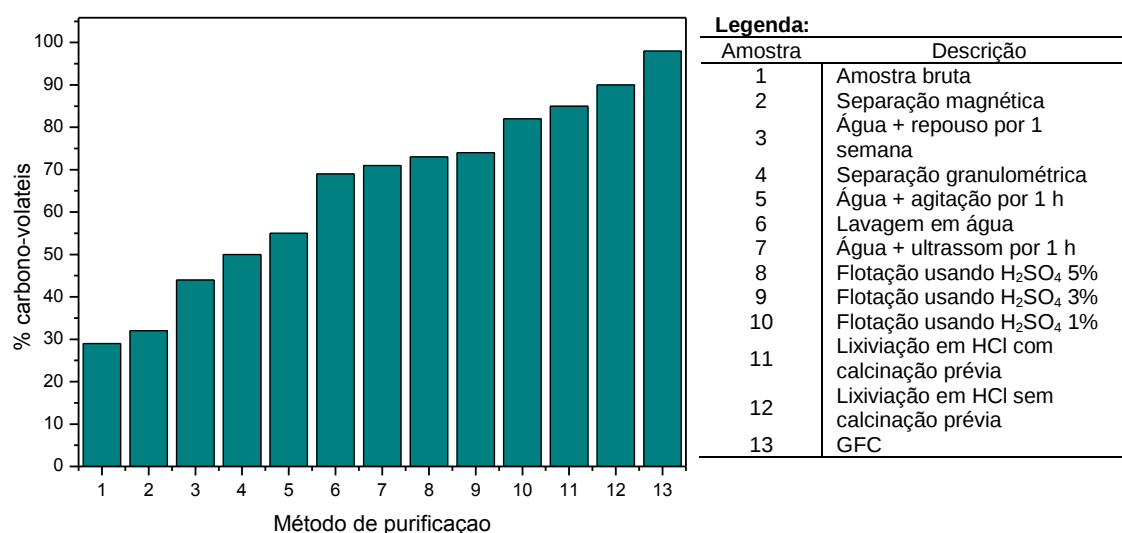
Os resultados dos percentuais de inorgânicos e carbono-voláteis para os diferentes métodos de purificação, desconsiderando-se as perdas no processo de purificação e obtidos por calcinação no forno tubular horizontal, estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Percentuais de inorgânicos e carbono-voláteis para frações dos diferentes métodos de purificação desconsiderando-se as perdas no processo de purificação.

Amostra	% m/m carbono-voláteis	% m/m inorgânicos
Amostra bruta	29	71
Separação magnética	32	68
Água + repouso por 1 semana	44	56
Separação granulométrica	50	50
Água + agitação por 1 h	55	45
Lavagem em água	69	31
Água + ultrassom por 1 h	71	29
Flotação usando H ₂ SO ₄ 5%	73	27
Flotação usando H ₂ SO ₄ 3%	74	26
Flotação usando H ₂ SO ₄ 1%	82	18
Lixiviação em HCl com calcinação prévia	85	15
Lixiviação em HCl sem calcinação prévia	90	10
GFC	98	2

A Figura 50 mostra os resultados obtidos da comparação entre GFC e grafite de kish submetido aos diferentes métodos, com relação ao percentual de carbono-voláteis.

Figura 50- Resultados de % carbono-voláteis obtidos por calcinação após aplicação dos métodos de purificação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que com a lixiviação ácida foi possível obter um material com 90% m/m de carbono, que já apresenta inúmeras aplicações industriais como citado por Laverty et al. (1994), incluindo produção de refratários, células combustíveis, lubrificantes, lápis, gaxetas e baterias.

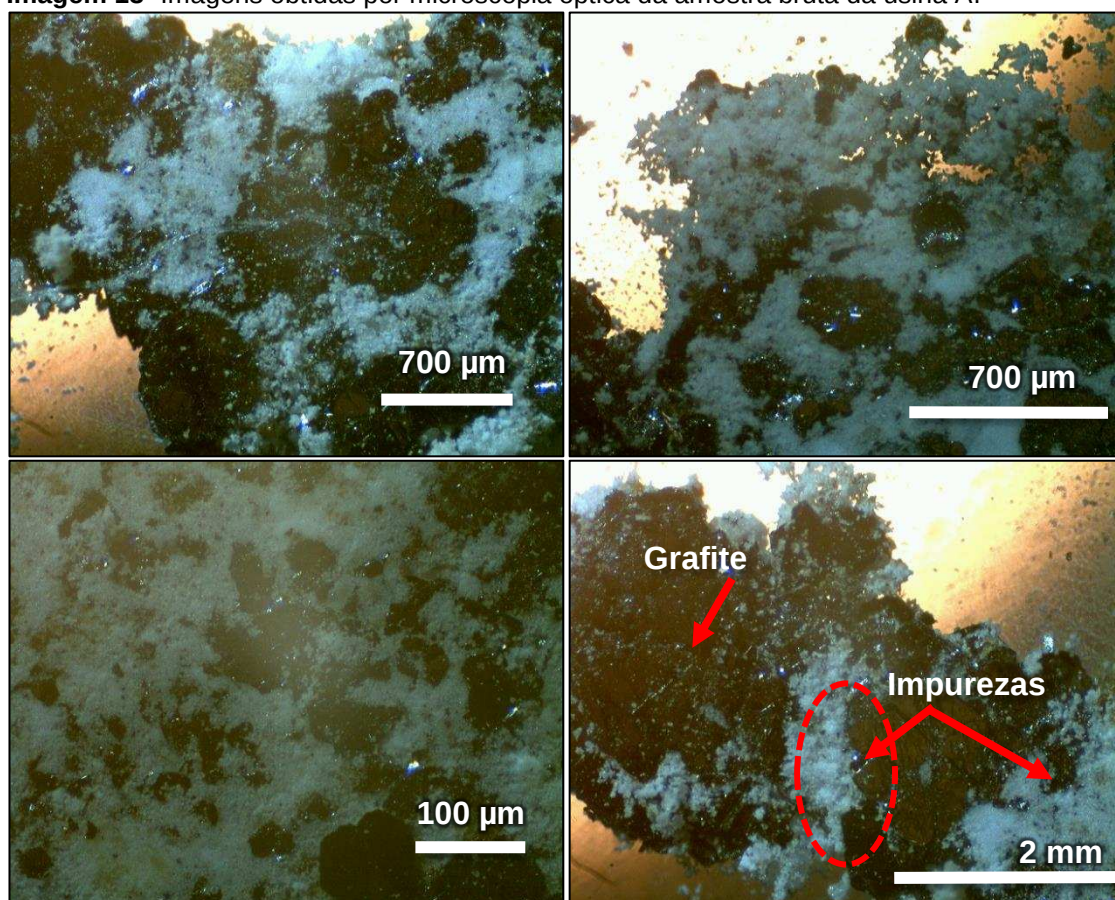
Vale ressaltar que não foi utilizado ácido concentrado o que é interessante para a indústria por facilitar a aplicação e armazenamento.

4.2.3 Análise da eficiência dos processos através da análise por microscopia óptica

4.2.3.1 Amostra bruta

Observa-se pelas imagens obtidas (Imagem 13) em microscópio óptico que existem muitos materiais (grãos claros) junto à amostra de grafite (parte escura da amostra).

Imagem 13- Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra bruta da usina A.

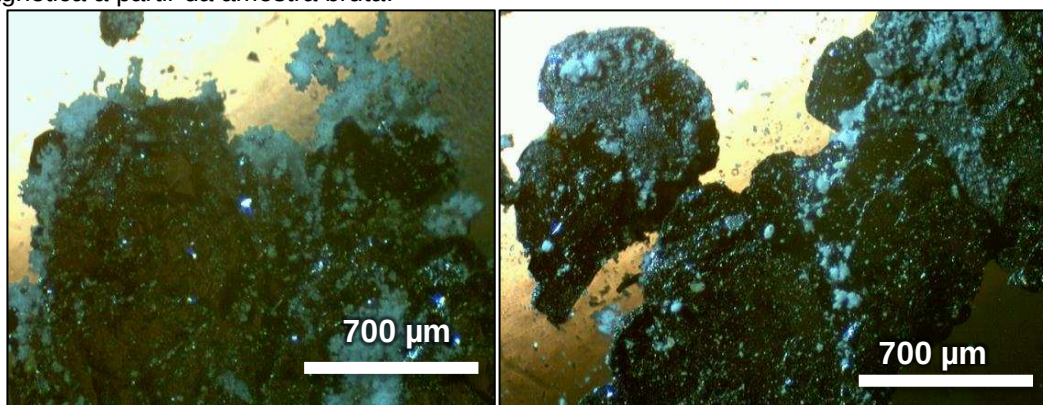


Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3.2 Separação magnética

Por microscopia é evidente a fração inorgânica impregnada junto ao grafite obtido via separação magnética a partir da amostra bruta (Imagem 14).

Imagem 14- Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra adquirida por separação magnética a partir da amostra bruta.



Fonte: Arquivo pessoal.

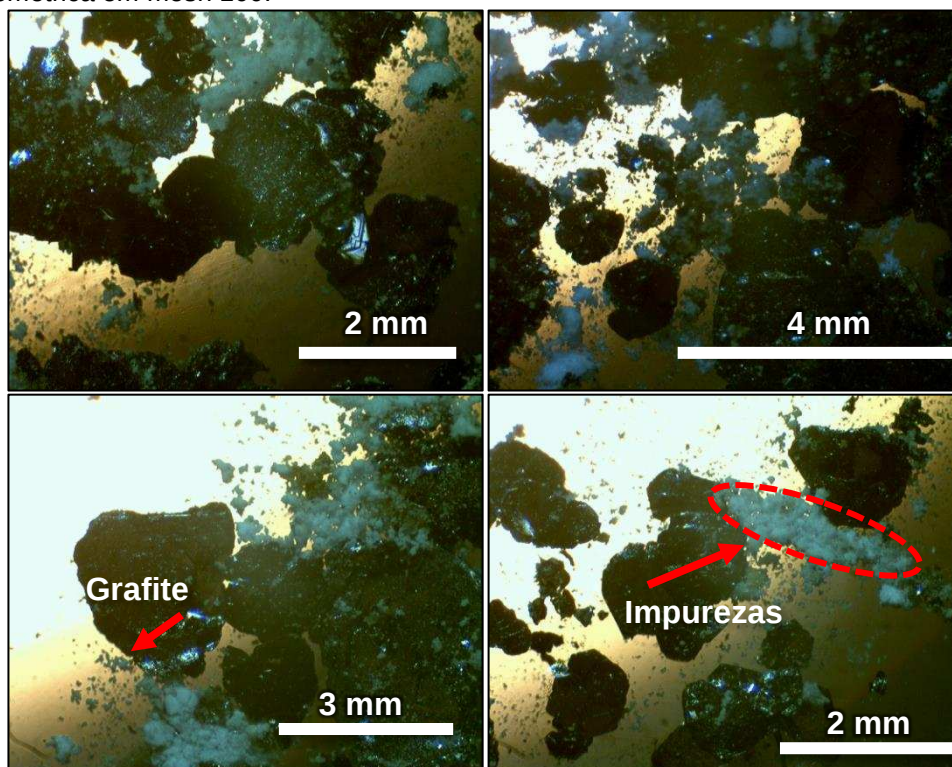
Os resultados observados corroboram com os obtidos por MEV e MET, uma vez que por estas técnicas foi possível identificar partículas de ferro impregnadas entre as lâminas de grafite, o que justifica a magnetização.

Esse efeito estará diretamente relacionado à impregnação de ferro nas frações e isso pode ocorrer tanto junto à grafite quanto ao restante da escória, justificando os resultados da separação magnética e tornando essa técnica pouco viável industrialmente.

4.2.3.3 Separação granulométrica

Pelas imagens (Imagem 15) é possível perceber que a fração inorgânica junto ao material ainda é significativa.

Imagem 15- Imagens obtidas por microscopia da amostra da usina A submetida à separação granulométrica em mesh 100.

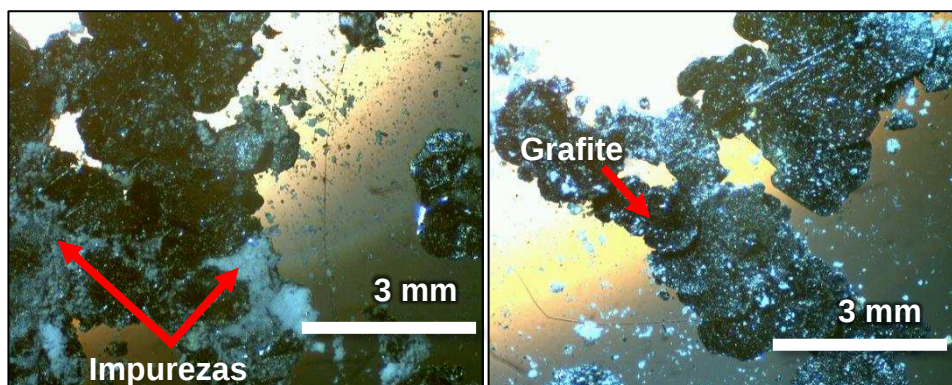


Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3.4 Lavagem em água

Analisando as imagens (Imagem 16) percebe-se que mesmo após lavagem em água ainda permanecem muitas impurezas junto ao grafite.

Imagem 16- Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra USA-SG após lavagem em água.

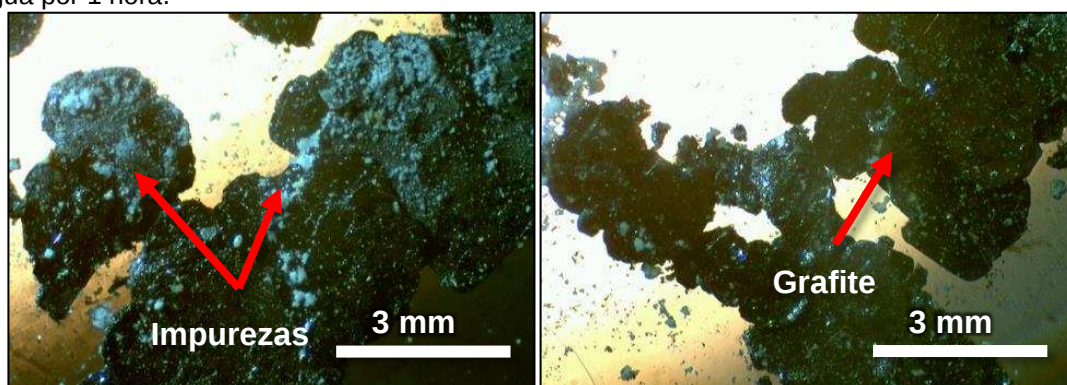


Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3.5 Flotação

A Imagem 17 mostra os resultados obtidos por microscopia óptica após submeter a amostra USA-SG à agitação em água por 1 hora.

Imagem 17. Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra USA-SG após agitação em água por 1 hora.



Fonte: Arquivo pessoal.

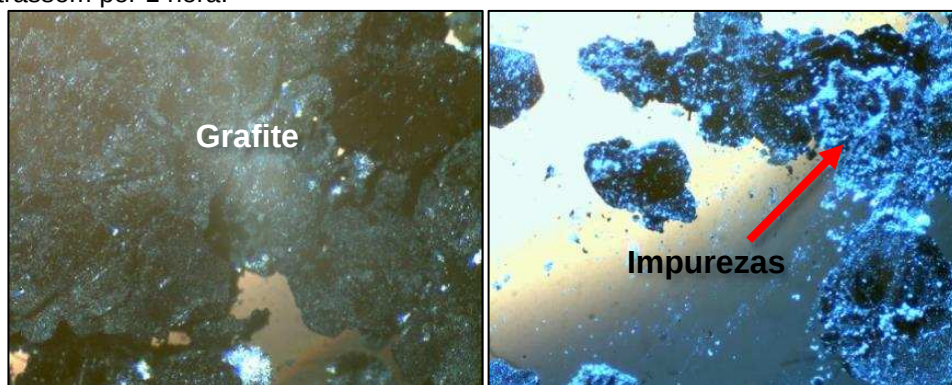
Como dito anteriormente, a utilização de ácido sulfúrico teria como objetivo reduzir os efeitos da geleificação e como isto não ocorreu não foram feitas imagens desse material.

Quanto a amostra deixada em repouso por uma semana, os resultados da calcinação foram muitos próximos ao material deixado em agitação. Como o tempo e espaço físico são problema na indústria descartou-se também esta metodologia e por isso não foram feitas imagens.

4.2.3.6 Lavagem em água com ultrassom

A Imagem 18 mostra imagens obtidas por microscopia óptica do aspecto do material ao final de 1 hora de exposição.

Imagem 18- Imagens obtidas por microscopia óptica da fração USA-SG após lavagem em água com ultrassom por 1 hora.



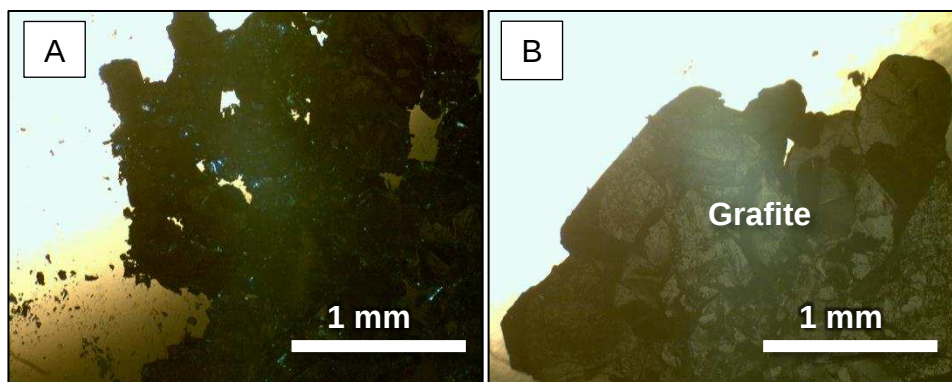
Fonte: Arquivo pessoal.

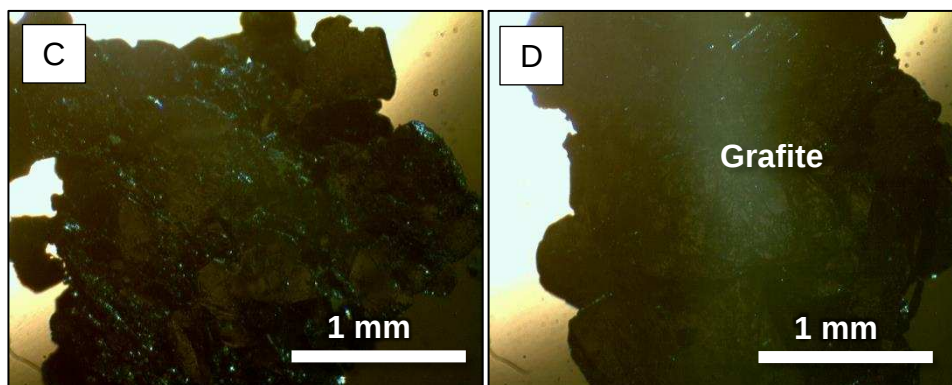
Observa-se pelas imagens obtidas que ainda permanecem muitas impurezas junto ao grafite, mas se comparado com a amostra bruta tem-se uma redução significativa.

4.2.3.7 Lixiviação ácida

A Imagem 19 mostra os resultados obtidos por microscopia óptica após lixiviação ácida com HCl até pH 1 da amostra USA-SG.

Imagem 19- Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra USA-SG após lixiviação ácida com HCl. Em A e B tem amostras lixiviadas sem calcinação prévia e, em C e D, após calcinação prévia.





Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se pelas imagens que os resultados obtidos com e sem calcinação foram muito próximos e não permanecem impurezas significativas junto ao grafite.

É necessário levar-se em consideração que esta é a técnica de mais difícil utilização pela indústria, dada geração de efluentes que irão requerer tratamentos posteriores.

4.2.4 Considerações sobre a purificação

Com os dados apresentados pode-se afirmar ser possível obtenção de grafite com alto percentual de pureza após submissão da amostra aos mesmos métodos de purificação já praticados para o grafite natural.

Levando-se em consideração a alta cristalinidade e qualidade da amostra de grafite de kish comparável ao GFC, considera-se o material residual obtido pelo processo KR promissor e com a possibilidade de ser empregado como alternativa ao material comercial.

Em alguns casos de aplicação, como para produção de baterias, a presença de metal encapsulado aumenta a condutibilidade do grafite e por isso, acredita-se que o material poderá apresentar uma performance superior ao encontrado no mercado atualmente.

5. ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA

5.1 PROBLEMA

Atualmente o Brasil não é autossuficiente em grafite, sendo importado no ano de 2015, cerca de 518 toneladas, totalizando US\$ 1,4 milhões; 9,5% superior à quantidade importada em 2014 (BRASIL, 2016).

A produção de grafite natural tem sofrido ligeira queda e por outro lado, a projeção do consumo aparente até 2030 é aumentar cerca de 6,50% ao ano (MME, 2009).

O aumento das possibilidades de aplicabilidade, como a produção de baterias que demandam em média de 25-50 kg de grafite (CARVALHO et al., 2014) com mercado estimado em 100.000 t/ano e a produção de asfalto eletricamente condutor, para aquecimentos de pistas de alguns aeroportos e pontes em regiões frias (MME, 2009) são fatores que tem contribuído para o aumento da demanda.

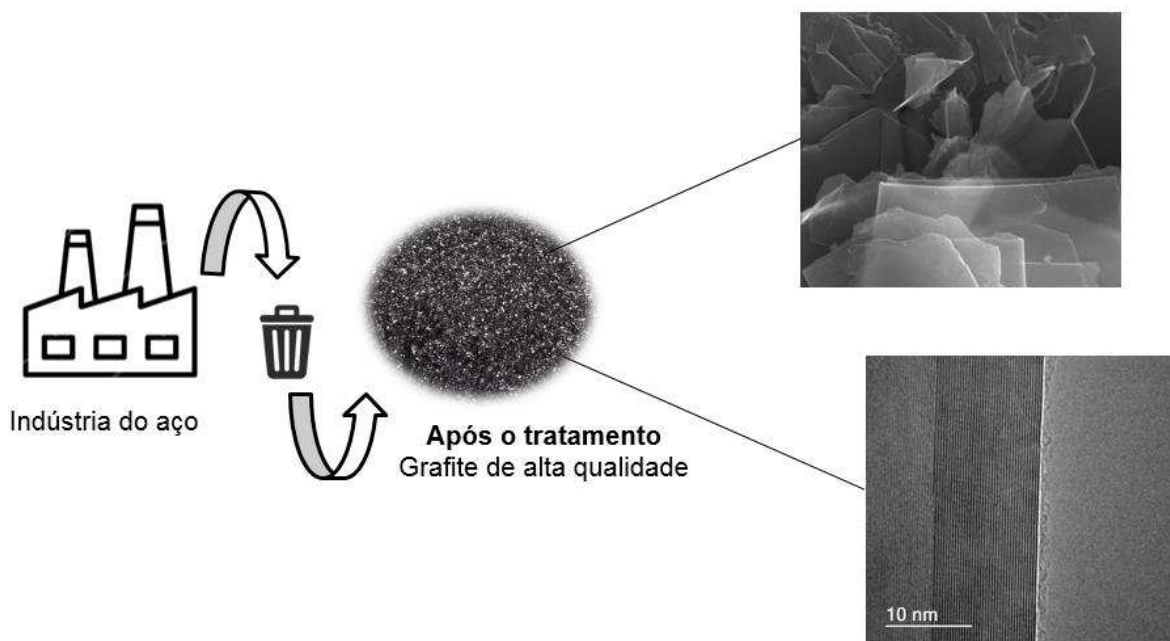
Por outro lado, a demanda por aço tem aumentado e com ela a produção de resíduos que constituem cerca de 600 kg/t de aço produzido. Desse total, foram reaproveitados 86% em 2017.

Para as escórias de aciaria, foram vendidos 36% em 2017 e reutilizados internamente, 23%. A principal aplicação da escória (50% em 2017) foi como base para a pavimentação de vias e estradas. Parte da escória ainda é acumulada em pátios das empresas até serem encaminhadas a aterros (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017).

Nossos levantamentos prévios sugerem que aproximadamente 30% desse material seja grafite, ou seja, 156 kg/t de aço produzido.

Os dados relatados no decorrer do trabalho mostraram que o grafite de kish apresenta qualidade igual/superior (Figura 51) ao grafite natural, mesmo antes de ser submetido aos processos adequados de purificação e por isso, diante dos números apresentados, deduz-se que o grafite de kish seja uma oportunidade de comercialização.

Figura 51- Representação simplificada do reaproveitamento do grafite de kish.



Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 PROPRIEDADE INTELECTUAL

Não é o objetivo deste trabalho propor um modelo de negócios para este material. A proposta é apenas apresentar aspectos relevantes no que tange o aproveitamento do mesmo, que se mostrou promissor a suprir a demanda de mercado de grafite de alta cristalinidade.

A pesquisa sobre propriedade intelectual foi utilizada como ferramenta para se avaliar como o material tem se apresentado no cenário atual e assim, adquire extrema importância. A busca foi realizada em junho de 2019, levando-se em consideração aplicações e processos de beneficiamento do grafite de kish e foi efetuada nos bancos de dados do INPI, Espacenet, Web of Science e Lens.

As palavras-chave utilizadas na busca, suas traduções para o inglês e resultados encontrados por base de dados são apresentadas na Tabela 3, página 35.

Apesar do grande número de resultados para os termos isolados, observa-se que a maioria refere-se a aplicações do grafite sendo limitados os resultados referentes ao beneficiamento e caracterização do material.

A maioria das patentes é antiga e mesmo envolvendo um interesse estratégico, haja visto o potencial econômico do produto no contexto do setor e

a similaridade do processo de beneficiamento com o grafite natural, acredita-se que a implementação do negócio não tenha se concretizado dada a disponibilidade de grafite natural que ainda supre as demandas de mercado.

Durante as pesquisas, descobrimos que os países que mais retornaram resultados de patentes com as palavras-chave escolhidas foram Estados Unidos, China, Austrália, Canadá e Japão.

Percebe-se que mesmo sendo o 9º maior produtor de aço do mundo, o Brasil não se destaca no que tange o aproveitamento do grafite de kish e isso pode estar relacionado com a alta produção de grafite natural.

5.3 PROPOSTA ÚNICA DE VALOR E VANTAGEM COMPETITIVA

A proposta única de valor pode ser resumida como apresentação ao mercado de um grafite de qualidade igual/superior ao grafite natural, mas que apresente menor custo.

Dentre as vantagens competitivas do grafite de kish pode-se destacar o intenso apelo ambiental, baixo custo para obtenção do material que é de fácil acesso e de grande disponibilidade, simplicidade operacional para purificação que atualmente já vem sendo empregada para o grafite natural não necessitando extensas alterações nas plantas já existentes, mercado consumidor com demanda assegurada e margem de lucro alta.

Levando-se em consideração que o grafite natural também é submetido a processos de purificação e concentração muito parecidos com os despendidos para o grafite de kish e que para obtenção este último dispensaria a etapa de extração, acredita-se que o custo do produto final seja inferior ao praticado no mercado para a espécie natural.

Entre as características desejadas do produto, destacam-se o tamanho dos flocos e a cristalinidade. Em geral, o grafite sintético é caracterizado pela pureza mais elevada e mais baixa cristalinidade que o grafite natural, propriedades necessárias às várias aplicações como na fabricação dos eletrodos de fornos elétricos a arco e baterias.

Com a crescente demanda por grafite para produção de baterias e células combustíveis, esse certamente poderia ser enumerado como o mercado

principal deste produto, sendo encontrado na Tabela 2, página 33, descrições da literatura com testes do material para este fim.

A matriz SWOT pode ser vista na Tabela 23.

Tabela 23. Matriz SWOT para grafite de kish.

Forças	Oportunidades
Preço. Custo operacional. Disponibilidade de material. Qualidade.	Crescimento da demanda por grafite. Recuperação de resíduos gerados.
Fraquezas	Ameaças
Alterações significativas no preço devido a logística. Dependência da produção de aço. Formato, granulometria e composição irregulares.	Produtos que possam substituir o grafite nas aplicações. Redução drástica no preço do grafite natural.

As maiores reservas de grafite natural se encontram no sudeste, assim como as indústrias que beneficiam este material. Por outro lado, também é no sudeste que se encontram as principais aciarias (Figura 52) e isso facilitaria o traslado reduzindo o custo com frete.

Figura 52- Produção de aço no Brasil.



Fonte: <https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/sustentabilidade/industria-do-aco-investiu-r-36-bi-em-acoes-de-protecao-ambiental-em-tres-anos/>

Levando-se em consideração que é no sudeste que se encontram as principais montadoras de automóveis do Brasil e em Minas Gerais será instalada a primeira fábrica de baterias de lítio-enxofre do mundo, pode-se concluir que mercado e produto se encontram bem próximos.

As maiores ameaças à implementação do produto no mercado é a proposta de novas tecnologias, que substituam o grafite em baterias e apresentem características sustentáveis e o aumento de taxas e licenças requeridas por órgãos legisladores para obtenção de rejeitos podendo atrasar entregas e constância nas atividades.

A Tabela 24 resume as comparações com relação a diferentes parâmetros, para o grafite natural, grafite sintético e grafite de kish.

Tabela 24. Comparação entre grafite natural, grafite sintético e grafite kish, para diferentes parâmetros.

Parâmetro	Grafite de Kish	Grafite Natural	Grafite sintético
Qualidade	😊	😊	😊
Custo	😊	😐	😐
Sustentabilidade	😊	😞	😞

Com relação à qualidade, verifica-se pelos testes realizados que o grafite de kish apresenta qualidade similar ao material comercial.

Para custo de mercado, embora não tenham sido encontrados relatos de comercialização do material, por dispensar a etapa de extração e britagem presentes inicialmente no processo para obtenção da correlata natural e levando-se em consideração a utilização dos mesmos processos de beneficiamento, acredita-se que o material possa ser comercializado a um custo inferior se comparado ao praticado atualmente para o grafite natural.

Quanto ao apelo sustentável, por se tratar de um material residual que não demanda alto impacto ambiental para sua extração, o grafite de kish se destacaria como produto verde.

Desta forma, atribui-se ao grafite de kish uma excelente alternativa ao mercado de grafite, especialmente em aplicações que demandem alta condutibilidade, uma vez que o material mesmo após processo de purificação

poderá apresentar partículas metálicas encapsuladas entre as lâminas e estas partículas poderão atuar como dopante aumentando a condutibilidade do material.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho o grafite de kish foi estudado em comparação ao grafite flake natural tendo em vista que o Brasil é o 9º maior produtor de aço do mundo e atualmente não mobiliza esforços para reaproveitamento deste material. Provavelmente este fato pode estar relacionado com a alta produção de grafite natural.

Outro aspecto relevante a se apresentar é o fato de que a demanda por grafite de alta cristalinidade tem aumentado nos últimos anos e por outro lado as minas de grafite natural tem sua produção limitada por se tratar de um recurso natural não renovável.

Dentre as vantagens do grafite de kish pode-se destacar o intenso apelo ambiental, baixo custo para obtenção do material que é de fácil acesso e de grande disponibilidade, simplicidade operacional para purificação que atualmente já vem sendo empregada para o grafite natural não necessitando extensas alterações nas plantas já existentes, mercado consumidor com demanda assegurada e margem de lucro alta.

O material cuja origem é sigilosa foi caracterizado por MEV, MET, espectroscopia na região do IV, espectroscopia Raman, espectrometria por fluorescência de raios X, DRX, CHN, TG, TG-MS e BET.

Durante as caracterizações os resultados do grafite de kish foram comparados aos do grafite natural e observou-se alta semelhança entre os materiais e em alguns casos como na espectroscopia Raman, o grafite de kish apresentou cristalinidade superior ao correlato natural.

Foram observadas por MEV e MET, partículas de ferro encapsuladas entre as lâminas de grafite que poderiam atuar como dopante do material aumentando sua condutibilidade em aplicações como cátodo de baterias.

Avaliando-se metodologias já empregadas no beneficiamento do grafite natural para purificação do grafite de kish, foi possível obter um material com %m/m de carbono de 90% que já apresentaria diversas aplicações industriais como produção de refratários, materiais lubrificantes, célula combustível e baterias.

Com uma breve análise de viabilidade conclui-se que o grafite de kish seja uma excelente alternativa ao mercado de grafite, especialmente em aplicações que demandem alta condutibilidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, Wilton Pacheco; LIMA, Mônica Marques Caetano; SOLIMANI, Luciana Cerqueira Souza. **Escória de aciaria LD para uso como corretivo agrícola**. 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas. Rio de Janeiro. Ago. 2015.

ARRIVABENE, Lúcio Flávio; JUNIOR, Luiz Alberto Baptista Pinto; OLIVEIRA, José Roberto de; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares; ESPINOSA, Denise Crocce Romano. **Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito**. Revista Escola de Minas. Vol. 65. Nº 2. Ouro Preto. Abr./Jun. 2012.

ASBURY CARBONS. **An Introduction to Synthetic Graphite**. Departamento de Serviços Técnicos do Asbury Graphite Mills Inc. 2006. Disponível em: <https://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>. Acesso em: 21/08/2018.

BERTHOLDO, Roberto. **Síntese e caracterização de de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. 2001. 154f. Dissertação (Mestrado) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Maio de 2001.

BOTAS, Cristina.; ÁLVAREZ, Patrícia.; BLANCO, Clara.; SANTAMARÍA, Ricardo.; GRANDA, Marcos.; GUTIÉRREZ, M. Dolores.; RODRÍGUES-REINOSO, Francisco.; MENÉNDEZ, Rosa. **Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide**. Carbon. Vol.52. P.476-485. 2013.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Sumário Mineral Brasileiro - 2016**. Coordenadores: Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília, 2018. ISSN 0101 2053. Disponível em: < <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016> > Acesso em: 05/11/2018.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02/08/2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências**. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm > Acesso em: 22/08/2018.

CALPA, Leydi del Rocío Silva. **Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC- Rio. RJ, 2011.

CARVALHO, Marco Túlio Naves de; VILELA, Francisco Teixeira; DIAS, Paulo Henrique Amorim; LOMBELLO, Julio Cesar. Serviço Geológico do Brasil –

CPRM. **A Província Mineral do Norte de Minas Gerais**. Simexmin 2014. Disponível em: <<http://www.adimb.com.br/simexmin2014/pdfs/14/10H40%20MARCO%20TULO%20NAVES.pdf>>. Acesso em: 17/02/2018

CASTRO, Mário Andrean Macedo; COSTA, Fiana Gomes da; BORBA, Suellen Cristina; NETO, Elias Fagury; RABELO, Adriano Alves. **Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de blocos de solo-cimento formulados com coprodutos siderúrgicos**. Matéria (Rio J.) Vol. 21. Nº 03. Rio de Janeiro Jul/Set. 2016.

CHEN, Ying-Liang; KO, Ming-Sheng; CHANG, Juu-En; LIN, Chun-Ta. **Recycling of desulfurization slag for the production of autoclaved aerated concrete**. Construction and Building Materials. Nº 158. P. 132–140. 2018.

CNI. Confederação Nacional das Indústrias. **A indústria do aço no Brasil**. Instituto Aço Brasil. Brasília, 2012.

COMIN, Guilherme Schroder. **Estudo do efeito do cobre e do estanho na formação da perlita e nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular**. 2013. 49f. Trabalho de conclusão de curso (TCC) – Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Caxias do Sul, RS, 2013.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. EDIPUCRS. Porto Alegre, 2007.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Universidade de São Paulo – USP- IQSC. São Carlos. 2012.

DEUS, Angélica Cristina Fernandes; BULL, Leonardo Theodoro. **Eficiência de escórias de siderurgia na cultura do feijoeiro em sistema de semeadura direta**. Ciência Rural. Vol. 43. Nº 10. Santa Maria. Out. 2013.

DNPM- Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário mineral brasileiro**. 2010. Coordenadores: Paulo Guilherme Tanus Galvão, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho e Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília, 2010. ISSN 0100 - 9303. Disponível em: < <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/anuario-mineral-brasileiro-2010>> Acesso em: 11/06/2019

FABIANE, Mopeli; MADITO, Moshawe Jack; BELLO, Abdulhakeem; MANYALA, Ncholu. **Raman spectroscopy and imaging of Bernal-stacked bilayer graphene synthesized on copper foil by chemical vapour deposition: growth dependence on temperature**. Journal of Raman Spectrosc. Vol. 48. Nº 5. Jan. 2017.

FAIA, Cristiana Carla Moreira. **Determinação de componentes de tintas através de FTIR**. 2018. 62f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia química da Faculdade de engenharia da universidade do Porto, FEUP. Porto, Portugal, 2018.

FARIA, Dalva Lúcia A.; AFONSO, Marisa C.; EDWARDS, Howell G.M. **Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais**. Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia. Nº 12. P. 249-267. 2002.

FERREIRA, Eduardo Bellini Ferreira; ZANOTTO, Edgar Dutra. **Nano vitrocerâmica de escória de aciaria**. Química Nova. Vol. 25 Nº 5. São Paulo. Set./Out. 2002.

FONSECA, Ivana Machado; PRADO, Renato de Mello; VIDAL, Analisa de Aquino; NOGUEIRA, Thiago Assis Rodrigues. **Efeito da escória, calcário e nitrogênio na absorção de silício e na produção do capim-marandu**. Bragantia. Vol. 68. Nº.1. Campinas. 2009.

FREITAS, Suzy Magaly Alves Cabral de. **Escória de Aciaria: Caminhos para uma Gestão Sustentável**. 2018. 128f. Dissertação (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2018.

HAMMES, Ingrid. **Produção de grafeno com poucas camadas a partir de filmes de carbono amorfo sobre substratos isolantes a temperatura ambiente**. 2016. 90f. Dissertação (Doutorado) – Departamento de Física da Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, RJ, 2016.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade**. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: http://www.acobrasil.org.br/site2015/downloads/relatorio_sustentabilidade_2013_v3.pdf. Acesso em: 03/04/2019.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/A%C3%A7o%20Brasil%20%C2%BB%20Completo.pdf>. Acesso em: 03/04/2019.

ISENMANN, Armin. **Processos Industriais** - Módulo Aço, Parte 1. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Campus Timóteo, CEFET-MG. 2018. Disponível em: http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:artigotecnico:quimica:alto_for_no_e_aciaria_08_2018.pdf. Acesso em: 20/10/2018.

JUNG-CHUL, An; HYE, Jeong Kim; IKPYO Hong. **Preparation of Kish graphite-based graphene nanoplatelets by GIC (graphite intercalation compound) via process**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 26. Nº 25. Jun. 2015.

KIRMSE, Odair José. **Estudo do comportamento metalúrgico do Reator Kambara através de modelagem Física**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Abril de 2006.

KUMARI, T.Sri Devi; JEBARAJ, Adriel J.J.; RAJ, T. Antony; KUMAR, T. Prem; JEYAKUMAR, D.. **A kish graphitic lithium-insertion anode material obtained from non-biodegradable plastic waste**. Energy. Vol. 95. Nº 15. Jan. 2016.

LAVERTY, P. D.; NICKS, L. J.; WALTERS, L. A. **Recovery of flake graphite from steelmaking kish**. Report of investigations. RI 9512. United states department of the interior. 1994.

LAZARINOS, José Giovanni Concha. **Tratamento de Revestimentos Gastos de Cuba Eletrolítica da Indústria de Alumínio**. 2007. 151f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC- Rio. RJ, 2007.

LEMOS, Leandro Rocha. **Maximização da eficiência de dessulfuração do gusa líquido num reator Kanbara**. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, Março de 2011.

LIMA, Haysler Apolinário Amoroso. **Beneficiamento do resíduo gerado durante o tratamento do ferro gusa**. Depositante: Haysler Apolinário Amoroso Lima. BR 10 2017 007879 5 A2. Depósito: 11 abr. 2017. Concessão: 30 out. 2018.

LIU, Shengli, JR, Carl R. Lopen. **Kish, a source of crystalline graphite**. Carbon. Vol. 29. Nº 8. P. 1119- 1124. 1991.

LIU, Shengli, JR., Carl R. Loper. **The formation of kish graphite**. Revista Carbon. Vol. 29. Nº 4/5. p. 547-555. 1991.

LOPES, Francisco Nascimento. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: pinturas rupestres**. 2005. 99f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.

LUNDSTEDT, Anna; PAPADAKIS, Raffaello; LI, Hu; HAN, Yuanyuan; JORNER, Kjell; BERGMAN, Joakim; LEIFER, Klaus; GRENNBERG, Helena; OTTOSSON, Henrik. **White-Light Photoassisted Covalent Functionalization of Graphene Using 2-Propanol**. Small methods. Vol. 1 Nº 11. Nov. 2017.

MACHADO, Alexandre Teixeira. **Estudo Comparativo dos Métodos de Ensaio para Avaliação da Expansibilidade da Escória de Aciaria**. 2000. 135f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP. Nov. 2000.

MAGALHÃES, Marcio Osvaldo Lima; SOBRINHO, Nelson Moura Brasil do Amaral; MAZUR, Nelson. **Uso de resíduos industriais na remediação de solo contaminado com cádmio e zinco**. Ciência Florestal. Vol. 21. Nº 2. Santa Maria. Abr./Jun. 2011.

MARTINI, Matheus. **Avaliação do potencial de expansão de agregados siderúrgicos através da Difractometria de Raio X e Método de Rietveld**. 2015. 175f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo - USP- Lorena, SP. Mar. 2015.

MATOS, J. R. **Aplicações da termogravimetria**. Set. 2017. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4115041/mod_resource/content/1/TG-DTG-aplica%C3%A7%C3%B5es%20-%20GABRIELb.pdf. Acesso em: 26/05/2019.

MATTA JÚNIOR, Aristides Correa. **Influência dos elementos de liga Cu-Ni-Mo nas propriedades mecânicas e na austemperabilidade do ADI**. 2009. 143f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, 2009.

MME- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral, SGM. **Relatório Técnico 41- Perfil da Grafita**. Setembro, 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf/e5341ed6-cc72-47f1-b3a4-eca894a2cb80. Acesso em: 17/02/2018

MORAIS, Carlos Felipe de Sousa Moraes. **Implantação da ferramenta “disponibilidade” no desgaseificador à vácuo da CSN**. 2015. 45f. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Departamento de Engenharia Engenharia Metalúrgica e da Universidade Federal do Ceará, UFC. Fortaleza, Ceará, 2015.

MORAIS, Evandro Augusto. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, 2002.

NICKS, L. J.; NEHL, F. H.; CHAMBERS, M. F. **Recovering Flake Graphite from Steelmaking Kish**. JOM. Vol. 47. Nº 06. P. 48-51. 1995.

OLIVEIRA, Edgar Adrian. **Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC- Rio. RJ, 2011.

PADILHA, Angelo Fernando. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. 2004. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf. Acesso em: 07/01/2018

PASSONI, Douglas de Jesus. **Análise de óleos lubrificantes utilizando dados do espectro Raman**. 2017. 154f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2017.

PEREIRA, Ana Carolina Callegario; AMARAL SOBRINHO, Nelson Moura Brasil do; MAZUR, Nelson; VALCARCEL, Ricardo; SANTOS, Fabiana Soares dos. **Escória de aciaria na redução da solubilidade e lixiviação de manganês em áreas contaminadas**. Ciência Rural. Vol. 44. Nº 02. Santa Maria. Fev. 2014.

PEREIRA, Sandio. **Grafite: Produção X Demanda**. 12º Congresso Brasileiro de Mineração – BH -25/09/2007. Nacional de grafite. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00000939.pdf>>. Acesso em: 17/02/2018

POLAT, Emre O; BALCI, Osman; KAKENOV, Nurbek; UZLU, Hasan Burkay; KOCABAS, Coskun; DAHIYA, Ravinder. **Synthesis of Large Area Graphene for High Performance in Flexible Optoelectronic Devices**. Scientific Reports. Vol. 5. Nº 16744. Nov. 2015.

POLISSENI, Antônio Eduardo. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica micronizada como material cimentício**. 2005. 251f. Dissertação (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, RS, 2005.

PWC. **Siderurgia no Brasil**. 2013. Disponível em: <<https://www.pwc.com.br/pt/publicacoes/setores-atividade/assets/siderurgia-metalurgia/metal-siderurgia-br-13a.pdf>> Acesso em: 18/04/2018

PREZOTTII, Luiz Carlos; MARTINS, André Guarçoni. **Efeito da escória de siderurgia na química do solo e na absorção de nutrientes e metais pesados pela cana-de-açúcar**. Revista Ceres. Vol.59. Nº 4. Viçosa. Jul./Ag. 2012.

RAMOS, Rodrigo Alves. **Caracterização do pó de aciaria elétrica e estudo da viabilidade de processos de aproveitamento**. 2013. 54f. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Departamento de Engenharia Engenharia Metalúrgica e da Universidade Federal do Ceará, UFC. Fortaleza, Ceará, 2013.

RIBEIRO, Marcílio Pelicano. **Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução do gás sulfídrico**. 2009. 110f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

RIZZI, Fábio Gonçalves; GRILLO, Felipe Fardin; ESPINOSA, Denise Crocce Romano; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. **Caracterização da poeira gerada no processo de reciclagem da poeira de aciaria elétrica**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. Vol. 10. Nº 3. São Paulo. Jul./Set. 2013.

SÁ, André Ricardo de Souza. **Influência do alumínio nas propriedades mecânicas e na austemperabilidade do ADI**. 2004. 100f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, MG, 2004.

SALES, Camila Mendonça Romero. **Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático antraceno**. 2015. 131f. Dissertação (Doutorado) – Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF – Campos dos Goytacazes - RJ, 2015.

SAMPAIO, João Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida; DUTRA, Achilles Junqueira Bourdot. **Grafita**. Rochas e Minerais industriais – CETEM. 2008. 2ª Edição. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1113/1/24.GRAFITA.pdf>. Acesso em: 17/10/2019

SANTOS, Isabela Faria. **Redução da quantidade de resíduos destinados a aterro industrial em uma empresa siderúrgica**. 2013. 64f. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP, Lorena, 2013.

SCHEID, Adriano. **Siderurgia - A Elaboração do Aço**. DEMEC. Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM049/Aula%201.pdf>. Acesso em: 25/03/2019

SILVA, José Nazareno Santos. **Siderurgia**. IFPA - Campus Belém, Belém, 2011. Disponível em: http://redeetec.mec.gov.br/images/stories/pdf/eixo_ctrl_proc_indust/tec_metal/siderurgia/161012_siderurgia.pdf. Acesso em: 17/10/2019

SILVA, Marcos Antônio da. **Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo**. 2012. 115f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Junho de 2012.

SILVA, Míriam Cooper. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de zinco**. 2006. 139f. Dissertação (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, RS, 2006.

SMANIOTTO, Alessandra. **Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos**. 2015. 158f. Dissertação (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craing B. **Química Orgânica**. Volume 1. 10ª edição. Rio de Janeiro. LTC, 2012.

TASCÓN, Juan M. D. **Materiales de carbono: estructuras y formas**. Instituto Nacional del Carbón, CSIC. Óptica Pura y aplicada. Vol. 40. Nº 2. p. 149-159. 2007.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry. Vol. 9-10. Nº87. P. 1051–1069. 2015.

UFRJ, Departamento de Química Inorgânica. **Banco de Espectros no Infravermelho**. Disponível em: http://www.dqi.iq.ufrj.br/IR_carbonatos.html. Acesso em: 12/01/2019

UNFER, Ricardo Kirchhof. **Processos de Fabricação de Aço através Siderurgia**. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/unfer/materiais/Siderurgia.pdf>. Acesso em: 25/03/2019

USGS. Federal source for science about the Earth, its natural and living resources, natural hazards, and the environment. **Mineral Commodity Summaries**. 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>>. Acesso em: 21/08/2018

USIMINAS. **Usiminas retoma produção do Alto-Forno 1 em Ipatinga**. 2018. Disponível em: <http://www.usiminas.com/blog/usiminas-retoma-producao-do-alto-forno-1-em-ipatinga/>. Acesso em: 30/03/2019.

WAKAMATSU, T; NUMATAI, Y. **Flotation of graphite**. Minerals Engineering. Vol. 4. Nº 7-11. P. 975-982. 1991.

WANG, Shutao; KRAVCHYK, Kostiantyn V.; KRUMEICH, Frank; KOVALENKO, Maksym V.. **Kish Graphite Flakes as a Cathode Material for an Aluminum Chloride–Graphite Battery**. ACS Applied Materials & Interfaces. Vol. 9. Nº 34. 2017.

ZHANG, Rui; CHEN, Tao; BUNTING, Andrew; CHEUNG, Rebecca. **Optical lithography technique for the fabrication of devices from mechanically exfoliated two-dimensional materials**. Microelectronic Engineering. Vol.154. Nº 25 Mar. 2016.