

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

Estudo de Reciclagem da Carepa através de Briquetes Autorredutores para uso em Forno
Elétrico a Arco

Maurício Covceвич Bagatini

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

Estudo de Reciclagem da Carepa através de Briquetes Autorredutores para uso em Forno
Elétrico a Arco

Maurício Covcevich Bagatini

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2011

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia - área de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Victor Zymła (École Centrale Paris)

Prof. Dr. Cyro Takano (USP)

Dr. José Henrique Noldin Júnior (TecnoRed)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus
meus pais, amigos e orientadores,
que me incentivaram na realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Antônio Cezar Faria Vilela pela confiança em mim depositada desde o início dessa tese, pela oportunidade de crescimento profissional e orientação acadêmica.

Também sou muito grato ao professor Eduardo Osório por ter proporcionado a realização dos meus estudos na École Centrale Paris e por compartilhar das suas experiências acadêmicas no Laboratório de Siderurgia.

É com muita satisfação que expresso aqui o meu profundo reconhecimento ao professor Victor Zymla, pela notável contribuição concedida para a minha formação acadêmica, pelo tempo dedicado nesse trabalho e pelo companheirismo.

Reconheço com grande satisfação o auxílio do bolsista de iniciação científica Bruno Flores durante a execução desse trabalho, bem como pela contribuição dos bolsistas Michel Gaier e Ismael Flores. Agradeço também aos demais integrantes do Lasid que colaboraram de alguma forma para execução dessa tese.

Meus agradecimentos aos órgãos do governo, CAPES e CNPq, pela concessão das bolsas de estudo no Brasil e no exterior. Meu reconhecimento também a empresa Renova, pela iniciativa e financiamento de parte da pesquisa que originou esse trabalho.

Gostaria de agradecer também ao professor Jean-Bernard Guillot, diretor do LGPM – École Centrale Paris, pela oportunidade de estudo na École Centrale Paris. Também sou grato aos demais integrantes do LGPM pela receptividade e cooperação no desenvolvimento do estudo lá realizado.

Meus sinceros agradecimentos ao professor Cyro Takano, que participou da banca de qualificação e de defesa da presente tese, contribuindo sempre com sugestões pertinentes ao bom desenvolvimento do estudo.

Agradeço ao Dr. José Henrique Noldin Júnior por se dispor a participar da banca de defesa da tese com valiosas contribuições e pelo interesse demonstrado no trabalho desde os encontros da ABM.

Faço aqui também meu reconhecimento às pessoas que participaram de diversas formas para o meu êxito durante esse período de doutorado:

Ao colega Vinícios Barcellos que me acompanhou desde o início dessa caminhada sendo sempre prestativo para os diversos momentos em que precisei do seu auxílio.

Aos amigos Gabriel e Bruno Arendt, Pablo Calieron, Paulo Ricardo e Ana Cristina da Costa, Pablo Chagas e todos os demais conterrâneos de Palmeira das Missões pelo seguro estímulo e companheirismo.

A Melissa Mello que contribuiu para a realização das diversas etapas que se sucederam nestes anos de tese.

Aos meus familiares pelo incentivo e carinho, em especial ao apoio incondicional da minha Mãe.

“A vida é como andar de bicicleta.

Para manter o equilíbrio, é preciso se manter em movimento.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIX
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIV
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 – CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DE REDUÇÃO DA CAREPA	4
1.1 Introdução.....	4
1.2 Revisão Bibliográfica	4
1.2.1 Características Químicas dos Óxidos de Ferro.....	5
1.2.2 Geração da Carepa.....	6
1.2.3 Aspectos Morfológicos de Formação Carepa.....	8
1.2.4 Características Químicas e Físicas da Carepa	12
1.2.5 Reciclagem da Carepa nas Usinas Siderúrgicas.....	13
1.2.6 Redução dos Óxidos de Ferro por CO.....	15
1.3 Materiais e Métodos	28
1.3.1 Amostragem da Carepa	28

1.3.2 Análises de Caracterização da Carepa.....	28
1.3.3 Redução da Carepa por Termogravimetria.....	33
1.4 Resultados e discussão	38
1.4.1 Caracterização Química.....	38
1.4.2 Caracterização Morfológica	42
1.4.2 Redução da Carepa por Termogravimetria.....	46
1.4.3 Aspectos Morfológicos após a Redução.....	54
1.4.4 Cinética de Redução da Carepa por Monóxido de Carbono	57
1.5 Conclusões.....	61
 CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS CARBONOSOS PARA A CONFECCÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES.....	 62
2.1 Introdução.....	62
2.2 Revisão Bibliográfica	62
2.2.1 Materiais Carbonosos para Uso em Autorredução.....	63
2.2.2 Gaseificação do Carvão.....	65
2.2.4 Carvão Vegetal.....	67
2.2.5 Geração de Finos Carvão Vegetal no Rio Grande do Sul	68
2.3 Materiais e métodos.....	70
2.3.1 Análise Elementar e Imediata.....	70
2.3.2 Gaseificação dos Redutores ao CO ₂	71
2.3.3 Ensaio Preliminares de Autorredução.....	71
2.3.4 Caracterização do Redutor Escolhido	72
2.4 Resultados e discussão	76
2.4.1 Caracterização Química.....	76

2.4.4 Caracterização do Carvão Vegetal	86
2.5 Conclusões.....	97
CAPÍTULO 3 - ELABORAÇÃO E ESTUDO DAS MISTURAS AUTORREDUTORAS ...	98
3.1 introdução	98
3.2 revisão Bibliográfica	98
3.2.1 Fundamentos da Autorredução.....	99
3.2.2 Aspectos Termodinâmicos	100
3.2.3 Mecanismos da Autorredução	103
3.2.4 Aspectos Cinéticos	104
3.3 Materiais e Métodos	111
3.3.1 Elaboração da Mistura Autorredutora	111
3.3.2 Caracterização térmica da mistura autorredutora	114
3.3.3 Avaliação da Cinética de Autorredução em Atmosfera Oxidante.....	114
3.4 Resultados e Discussão.....	116
3.4.1 Composição Química da Mistura	116
3.4.2 Caracterização térmica da mistura autorredutora	116
3.4.3 Ensaio de Autorredução em Atmosfera Oxidante	120
3.4.4 Análise Cinética.....	124
3.5 Conclusões.....	128
CAPÍTULO 4 - ESTUDO DOS AGLOMERADOS AUTORREDUTORES	129
4.1 introdução	129
4.2 revisão Bibliográfica	130
4.2.1 Aglomeração como Ferramenta Ambiental.....	130

4.2.2 Briquetes Autorredutores.....	132
4.2.3 Autorredução em Aglomerados.....	133
4.2.4 Aspectos Morfológicos do Ferro Formado.....	135
4.2.5 Transferência de calor	136
4.3 Materiais e Métodos	144
4.3.1 Elaboração de Briquetes Autorredutores.....	144
4.3.2 Ensaios em Macrotermobalança.....	147
4.2.3 Medidas do Gradiente de Temperatura	149
4.2.4 Ensaios Interrompidos em Forno Mufla.....	152
4.2.5 Síntese dos Ensaios Realizados com os Briquetes	156
4.4 Resultados e Discussão.....	157
4.4.1 Características dos Briquetes Produzidos.....	157
4.4.3 Ensaios em Macrotermobalança.....	160
4.4.4 Medida do Gradiente de Temperatura.....	165
4.4.5 Ensaios Interrompidos em Forno Mufla.....	171
4.5 Conclusões.....	180
5. DISCUSSÃO FINAL	182
CONCLUSÕES GERAIS	196
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	199
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	200
Apêndice A.....	209
Apêndice B	209

Apêndice C.....	211
Anexo A.....	212
Anexo B.....	212
Anexo C.....	213

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Sistema ferro-oxigênio (Bogdandy e Engell, 1971)	5
Figura 1.2 - Decapagem e previsão das mudanças de temperatura em três regiões de uma placa de aço-carbono em laminação em escala industrial (Krzyzanowski et al., 2010).....	7
Figura 1.3 - Comparação das constantes de taxa de oxidação ao ar entre o ferro e um aço baixo carbono (Chen e Yuen, 2003).....	9
Figura 1.4 - Efeito do teor de silício e da temperatura inicial de resfriamento sobre a espessura da carepa formada (Chen e Yuen, 2003).....	11
Figura 1.5 - Diagrama de transformação da wustita na carepa (Chen e Yuen, 2003).....	12
Figura 1.6 - Diagrama de Oxidação-redução (Lucio, 1981).	17
Figura 1.7 - Diferentes etapas de uma reação gás-sólido (Wagner, 2008).....	19
Figura 1.8 - Seção transversal de uma partícula densa (a) e outra porosa (b) de óxidos de ferro parcialmente reduzidas (Lu, 1999).....	20
Figura 1.9 - Domínio de obtenção dos dois tipos de núcleos. Triângulos: denso; círculos: poroso e denso; quadrado: poroso. A região em cinza agrupa os quadrados (El Moujahid e Rist, 1988).....	22
Figura 1.10 - Esquema do crescimento do ferro metálico: (a) formação da camada de ferro e (b) formação de <i>whiskers</i> (Lu, 1999).	23
Figura 1.11 - Foto da termobalança (a) e esquema com os equipamentos periféricos (b).....	33
Figura 1.12 - Cadinho de alumina utilizado nos testes em termobalança.	35
Figura 1.13 - Arranjo das amostras de carepa nos cadinhos de alumina: (a) finos e (b) plaquetas.	36
Figura 1.14 - Difratoograma com a indicação das fases encontradas na carepa.	39
Figura 1.15 - Distribuição granulométrica parcial e acumulada da carepa.	42
Figura 1.16 - (a) Morfologia da carepa a olho nu e (b) figura esquemática das dimensões das partículas.	43

Figura 1.17 - Microestrutura observada em microscópio óptico com as fases indicadas (a) e em microscópio eletrônico de varredura com a análise elementar por EDS (b).	43
Figura 1.18 - Curva de distribuição dos poros e da cada amostra.	46
Figura 1.19 - Variação de massa e do grau de oxidação (O/Fe) para o ensaio de redução/oxidação da carepa entre 0,3 e 0,6 mm a 1100°C.	47
Figura 1.20 - Curva de perda de massa de uma plaqueta de carepa em dois estágios de redução.	49
Figura 1.21- Fração reagida da carepa fina ao CO para diversas temperaturas.	50
Figura 1.22 - Fração reagida da carepa com 90%CO-10%CO ₂ para diversas temperaturas.	51
Figura 1.23 - Curvas de redução da carepa com mistura 90%CO-10%CO ₂ para duas diferentes granulometrias a 1000°C.	52
Figura 1.24 - Curvas de redução da carepa com mistura 90%CO-10%CO ₂ para duas diferentes granulometrias a 1100°C.	53
Figura 1.25 - Micrografias das plaquetas de carepa parcialmente reduzidas em misturas de 90%CO-10%CO ₂ . (a) 18% de redução a 900°C, (b) 24% de redução a 1000°C, (c) 50% de redução a 1100°C e (d) 100% de redução a 1100°C.	55
Figura 1.26 - Carepa parcialmente reduzida pela mistura gasosa de 90%CO-10%CO ₂ : (a) ferro poroso na carepa reduzida a 1100°C e (b) <i>whiskers</i> de ferro na carepa reduzida a 1000°C.	56
Figura 1.27 - Dois tipos de ferro encontrados na carepa parcialmente reduzida: ferro poroso (a - MO e c - MEV) e <i>whiskers</i> de ferro (b - MO e d - MEV).	57
Figura 1.28 - Dados cinéticos da redução dos finos de carepa com CO puro.	59
Figura 1.29 - Dados cinéticos da redução dos finos de carepa pela mistura 90%CO-10%CO ₂ .	59
Figura 1.30 - Diagrama de Arrhenius para a redução ao CO (apenas fina) e com mistura 90%CO-10%CO ₂ (fina e grossa).	60
Figura 2.1 - Diagrama de Boudouard para pressão total de 1 atm (Oliveira, 2010).	66
Figura 2.2 - Forno de carbonização no interior do RS (Buzin et al., 2009).	68

Figura 2.3 - (a) Peneiramento e (b) descarte dos finos de carvão vegetal (Buzin, 2009).....	69
Figura 2.4 - Ilustração dos cadinhos utilizados nos ensaios de (a) gaseificação dos redutores e de (b) redução da mistura carepa/redutor.....	72
Figura 2.5 - Curvas de fração reagida ao CO ₂ do carvão vegetal (CV), carvão mineral (CM) e coque de petróleo (CP) à 900°C.....	78
Figura 2.6 - Curvas de fração reagida ao CO ₂ do carvão vegetal (CV), carvão mineral (CM) e coque de petróleo (CP) à 1000°C.....	78
Figura 2.7 - Dados cinéticos da gaseificação ao CO ₂ do carvão vegetal.....	79
Figura 2.8 - Dados cinéticos da gaseificação ao CO ₂ do carvão mineral.....	80
Figura 2.9 - Dados cinéticos da gaseificação ao CO ₂ do coque de petróleo.....	80
Figura 2.10 - Diagrama de Arrhenius para as constantes cinéticas dos três redutores.....	81
Figura 2.11- Curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para as misturas autorredutoras compostas com diferentes redutores.....	82
Figura 2.12 - Curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para as misturas autorredutoras compostas dos diferentes redutores.....	83
Figura 2.13 - Aspectos morfológicos da carepa parcialmente reduzida por carvão vegetal (a e c) e coque de petróleo (b e d).....	85
Figura 2.14 - Distribuição granulométrica dos finos de carvão vegetal.....	87
Figura 2.15 - Curva de distribuição dos poros de três amostras de finos de carvão vegetal....	87
Figura 2.16 - Imagens obtidas com microscópio óptico dos finos de carvão vegetal. Poros (regiões escuras) e matriz carbonosa (regiões claras).....	89
Figura 2.17 - Aquecimento dos finos de carvão vegetal em atmosfera de N ₂	92
Figura 2.18 - Análise dos gases gerados durante o aquecimento dos finos de carvão vegetal em atmosfera de N ₂	92
Figura 2.19 - Fração de reação em função do tempo a 800°C para amostras de diferentes faixas granulométricas.....	94
Figura 2.20 - Fração de reação em função do tempo a 900°C para amostras de diferentes faixas granulométricas.....	94

Figura 2.21 - Fração de reação em função do tempo a 1000°C para amostras de diferentes faixas granulométricas.....	94
Figura 2.22 - Diagrama de Arrhenius para a gaseificação dos finos de carvão vegetal com diferentes granulometrias.	95
Figura 3.1 - (a) Esquema da redução dos óxidos de ferro com tecnologias clássicas e (b) por autorredução (D'Abreu. 2008).	99
Figura 3.2 - Relação C/O em função da quantidade de carbono estequiométrico e percentual de CO nos gases de saída para a redução da hematita (D'Abreu, 2008).	101
Figura 3.3 - Etapas da autorredução de óxidos de ferro pelo carbono (D'Abreu et al. 2008).	104
Figura 3.4 - Relação C/O em função da quantidade de carbono estequiométrico e percentual de CO nos gases de saída para a redução da wustita.	112
Figura 3.5 - Distribuição granulométrica dos finos de carvão vegetal empregados na mistura.	113
Figura 3.6 - (a) Termobalança Linseis com a representação das entradas de ar na câmara de aquecimento, (b) ilustração da vista superior do cadinho parcialmente coberto e (c) cadinho utilizado nos ensaios de autorredução em atmosfera oxidante.	115
Figura 3.7 - Ensaio termogravimétrico da mistura aquecida a 1050°C comparada aos cálculos teóricos de variação de massa.	117
Figura 3.8 - Curvas de fração reagida de carbono e oxigênio durante a autorredução em atmosfera inerte.	120
Figura 3.9 - Curvas de variação de massa da mistura autorredutora para três temperaturas de isoterma em condições oxidantes.	120
Figura 3.10 - Representação das possíveis reações decorrentes do aquecimento da mistura autorredutora em atmosfera oxidante.	122
Figura 3.11 - Curvas de variação de massa da mistura autorredutora para três temperaturas de isoterma em condições oxidantes e cadinho parcialmente coberto.	123
Figura 3.12 - Fração reagida para a etapa de autorredução nos ensaios realizados em condições oxidantes e cadinho parcialmente coberto.	124

Figura 3.13 - Representação dos dados experimentais pelo modelo escolhido e obtenção das constantes cinéticas (k) de autorredução em diferentes temperaturas de isoterma.	126
Figura 3.14 - Diagrama de Arrhenius para a autorredução da mistura em condições oxidantes, considerando-se a temperatura de isoterma nominal e a temperatura média no período de autorredução.	127
Figura 4.1 - Briquetadora de rolos (Carvalho e Brink, 2004).	133
Figura 4.2 - Sequência de eventos que ocorrem durante o aquecimento de uma pelota autorredutora (Gudenau et al., 2005).	135
Figura 4.3 - Condutividade térmica do ferro e seus óxidos em função da temperatura (Akyama et al., 1992).	137
Figura 4.4 - Vista superior da localização dos termopares no cadinho vazado (a) e os perfis de temperatura nos diferentes pontos de medida (b) (Sun e Lu, 1993).	139
Figura 4.5 - Esquema de um Forno Elétrico a Arco. Fonte: Introdução aos Processos de Refino Primário nos Fornos Elétricos a Arco, ABM, 2006.	143
Figura 4.6 - Distribuição granulométrica da carepa após cominuição.	144
Figura 4.7 - Briquetes produzidos em escala industrial.	146
Figura 4.8 - Esquema dos componentes de funcionamento da macrotermobalança. (1) Balança, (2) forno, (3) reator, (4) briquete, (5) leito de alumina para a homogeneização do gás, (6) termopar, (7) entrada de gás, (8) saída de gás e (9) computador.	148
Figura 4.9 - Foto da macrotermobalança utilizada no estudo.	148
Figura 4.10 - Figura esquemática do posicionamento dos termopares (distância da superfície em mm) a partir das vistas superior, lateral e frontal.	150
Figura 4.11 - (a) Sistema da porta móvel acoplada à grelha sustentadora do briquete e (b) os três termopares em contato com as diferentes regiões de medida previstas.	151
Figura 4.12 - Forno mufla Nabertherm P320 com o sistema de porta móvel acoplado.	151
Figura 4.13 - (a) Forno mufla e (b) cadinho utilizado na realização dos ensaios.	152

Figura 4.14 - Forno mufla Jung LF0916 de alta temperatura.....	154
Figura 4.15 - Procedimento seguido para os ensaios de autorredução em alta temperatura: (a) posicionamento do briquete no forno, (b) retirada do briquete do forno sobre a chapa refratária, (c) introdução do briquete no recipiente de resfriamento e (d) adição de nitrogênio líquido sobre o briquete.	155
Figura 4.16 - Seção transversal dos três tipos de briquete.	157
Figura 4.17 - Curva de distribuição dos poros dos briquetes 1 e 2.	159
Figura 4.18 - Ensaio termogravimétrico em macrotermobalança realizados para os briquetes 1, 2 e 3.	160
Figura 4.19 - Análise dos gases resultantes dos ensaios termogravimétricos realizados em macrotermobalança com as pressões parciais de CO do equilíbrio relativo à reação de Boudouard e de redução da wustita.	161
Figura 4.20 - Fragmento do briquete resultante de um teste com 39% de perda de massa em macrotermobalança.	163
Figura 4.21 - Análise de carbono para diferentes regiões do briquete e de perda de massa. .	163
Figura 4.22 - Carepa parcialmente reduzida contida no briquete após ensaio em macrotermobalança.	165
Figura 4.23 - Medidas de temperatura em diferentes regiões do briquete e da parede do forno durante aquecimento a 950°C.	166
Figura 4.24 - Medidas de temperatura da superfície dos briquetes 1, 2 e 3 durante aquecimento a 950°C.	168
Figura 4.25 - Medidas de temperatura da região intermediária dos briquetes 1, 2 e 3 durante aquecimento a 950°C.	169
Figura 4.26 - Medidas de temperatura do núcleo dos briquetes 1, 2 e 3 durante aquecimento a 950°C.....	169
Figura 4.27 - Diferença de temperatura entre a superfície e o núcleo dos briquetes 1, 2 e 3 nos aquecimentos de 950°C.....	170
Figura 4.28 - Fração reagida de carbono nos briquetes em função do tempo e da temperatura.	173

Figura 4.29 - Representação dos dados experimentais pelo modelo escolhido e obtenção das constantes cinéticas (k) de autorredução.	174
Figura 4.30 - Diagrama de Arrhenius para a autorredução do briquete do tipo 1.	174
Figura 4.31 - Perfil térmico do forno durante o aquecimento do briquete nos ensaios de alta temperatura.	175
Figura 4.32 - Análise visual da (a) seção longitudinal e (b) transversal do B1 após os testes de alta temperatura (33% de perda de massa) e os valores de metalização das diferentes camadas.	179
Figura 5.1 – Comparação das taxas de redução da carepa com outros óxidos de ferro para etapas iniciais de fração reagida (em torno de 0,2). (a) Murayama et al. (1977) - pelotas de 6 mm de FeO, (b) Dutta e Gosh (1993) - partículas abaixo de 0,15 de FeO, (c) Turkdogan e Vinters (1972) - hematita abaixo de 0,4 mm, (d) Carepa de 0,3 a 0,6 mm e (e) Carepa de 1 - 2,5 mm.	184
Figura 5.2 - Comparação da taxa de gaseificação ao CO ₂ de diversos redutores. (a) Carvão vegetal do presente estudo, (b) carvão de coco (Turkdogan, 1972), (c) coque de petróleo (Tyler e Smith, 1975) e Grafita (Turkdogan e Vinters, 1969).	185
Figura 5.3 – Comparação das taxas de redução da carepa (CP), gaseificação do carvão vegetal (CV), mistura autorredutora I (utilizada nos briquetes) e mistura autorredutora II (carepa abaixo de 0,15 mm e carvão vegetal entre 0,074 e 0,044 mm).	187
Figura 5.4 - Esquema proposto para posicionar o presente estudo em comparação a casos da literatura.	189
Figura 5.5 – (a) Gráfico de variação da temperatura em função do raio do briquete em diferentes tempos de aquecimento, (b) Gráfico de variação da temperatura em função da fração de volume aquecida e (c) Ilustração esquemática do deslocamento da frente de volatilização e de redução na seção transversal do briquete para diferentes instantes de tempo.	192
Figura 5.6 – Ilustração esquemática do (a) briquete durante o aquecimento e (b) após 15 minutos em alta temperatura (versão modificada de Buzin, 2009).	194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Massa molecular, relação atômica e densidade do ferro e seus óxidos.....	6
Tabela 1.2 - Sistema cristalino dos óxidos de ferro e variação de massa durante a redução (Turkdogan, 1980).....	16
Tabela 1.3 - Condições de ensaio aplicadas para cada objetivo buscado através dos testes em termobalança.....	37
Tabela 1.4 - Análise elementar por espectroscopia de emissão atômica.....	38
Tabela 1.5 - Resultado quantitativo das fases ferrosas da carepa encontradas através da espectroscopia Mössbauer.....	40
Tabela 1.6 - Composição química estimada da carepa em % de massa.....	41
Tabela 1.7 - Valores de porosidade, densidade aparente e densidade real para três amostras de carepa.....	45
Tabela 2.1 - Resultados das análises imediata e elementar (% em massa), expressos em base seca.....	76
Tabela 2.2 - Valores de porosidade, densidade real e densidade aparente para três amostras de finos de carvão vegetal.....	88
Tabela 2.3 - Elementos majoritários presentes nas cinzas dos finos de carvão vegetal determinados via FRX.....	90
Tabela 3.1 - Trabalhos publicados sobre autorredução com Materiais Carbonosos (versão estendida e modificada de Donskoi et al., 2003).....	109
Tabela 3.2 - Composição química do melão. Tabela 3.3 - Composição química da cal.....	113
Tabela 3.4 - Composição em massa (%) das matérias-primas e da mistura. C_{fix} = carbono fixo, MV = matéria volátil, U = umidade, C_{fix}/O_{Fe} = razão molar de carbono fixo sobre o oxigênio associado ao ferro.....	116
Tabela 4.1 - Composição química simplificada da mistura de resíduos utilizada no B3.....	145
Tabela 4.2 - Características propostas para os diferentes tipos de briquete.....	145

Tabela 4.3 - Composição dos briquetes utilizados no estudo (%).....	146
Tabela 4.4 – Síntese dos ensaios de aquecimento realizados com os briquetes.....	156
Tabela 4.5 - Composição estimada em percentual de massa dos briquetes. C_{fix} = carbono fixo, MV = matéria volátil, U = umidade, $C_{\text{fix}}/O_{\text{Fe}}$ = razão molar de carbono fixo sobre o oxigênio associado ao ferro.	157
Tabela 4.6 - Valores das densidades (aparente e real) e porosidade para os briquetes 1 e 2.	158
Tabela 4.7 - Resultados de metalização e de carbono dos briquetes em função da temperatura e do tempo de isoterma.	172
Tabela 4.8 - Dados da perda de massa estimada, medida e relativa para os ensaios interrompidos em forno mufla.	176
Tabela 4.9 - Análise química via úmida para os briquetes 1, 2 e 3 antes e após os ensaios de alta temperatura.	177
Tabela 5.1 – Tabela esquemática das reações e comportamento de redução para as diferentes fases da carepa.	183
Tabela 5.2 – Síntese dos ensaios de aquecimento realizados com os briquetes.....	190

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

atm - atmosfera

BOF – Basic Oxygen Furnace

°C - temperatura em Celsius

C_{fixo} - carbono fixo

CIENTEC - Fundação da Ciência e Tecnologia

cm^3 – centímetros cúbicos

Cz – cinzas

d - diâmetro

d_i - diâmetro interno

d_e - diâmetro externo

DRX - Difração de raios-x

e – espessura

E_a – energia de ativação

EDS – Energy Dispersed X-ray Detector

eq. – equilíbrio

exp - exponencial

F – fração reagida

FEA – Forno Elétrico a Arco

FRX - Fluorescência de raios-x

G - Energia livre

G^0 - Energia livre Padrão

g – grama

H - Entalpia

h - altura

ICP - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma

ISO - International Standardization Organization

J - joule

k – constante cinética

K – temperatura em graus kelvin

l – comprimento

LD – conversor a oxigênio

LGPM - Laboratoire de Génie de Procédés et Matériaux

ln – logaritmo natural

m - metros

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

mm – milímetros

MO – Microscopia Óptica

MV - matéria volátil

NBR - Norma Brasileira Registrada

Nl - normal litro

p - pressão

P. F. - perda ao fogo

R – constante dos gases

RDI – Reduction Degradation Index

RS - Rio Grande do Sul

S - Entropia

s - segundos

t - tempo

t – tonelada

U – unidade

Δ – variação

\propto - proporcional

μm - micrômetros

RESUMO

A presente tese teve como objetivo fornecer subsídios teóricos e experimentais com vistas à reciclagem da carepa gerada em usinas *mini-mills* através de briquetes autorredutores para uso em FEA. Para atingir os objetivos vislumbrados, o trabalho foi estruturado em quatro principais tópicos: estudo de caracterização e de redutibilidade da carepa, escolha e caracterização do redutor para uso nos briquetes, elaboração e caracterização da mistura e ensaios de laboratório para avaliação do desempenho dos briquetes autorredutores.

Os estudos de caracterização da carepa indicaram que este resíduo é constituído principalmente de wustita e se apresenta estratificada em três camadas: camada externa fina e porosa composta de hematita e magnetita, camada intermediária de wustita densa e camada interna de wustita porosa. A cinética de redução da carepa foi investigada em termobalança no intervalo de temperatura entre 830 e 1200°C com CO puro e mistura 90%CO-10%CO₂. A energia de ativação aparente encontrada nesses ensaios variou de 71 a 80 kJ/mol e as observações microscópicas demonstraram que a redução da carepa segue um modelo topoquímico.

A escolha do agente redutor para compor o briquete se deu através de ensaios de gaseificação ao CO₂ e de autorredução em termobalança com três tipos de material carbonoso. A partir desses ensaios observou-se a seguinte ordem decrescente de reatividade e respectivas energias aparentes de ativação: Carvão Vegetal ($E_a = 237$ kJ/mol), Carvão Mineral ($E_a = 214$ kJ/mol) e Coque de Petróleo ($E_a = 335$ kJ/mol). Em virtude da maior reatividade do Carvão Vegetal frente aos demais, este redutor foi escolhido para uso nos briquetes.

A mistura utilizada na confecção dos briquetes autorredutores teve como constituintes principais a carepa, os finos de carvão vegetal e aglomerantes (melaço e cal). Ensaios de caracterização em termobalança com atmosfera oxidante e aquecimento rápido indicaram uma perda de massa de cerca de 40%, referente às etapas de secagem, desvolatilização e autorredução da mistura. Nesses ensaios, observou-se elevadas taxas de perda de massa da mistura e uma notável complexidade dos fenômenos envolvidos, com reações simultâneas de combustão, autorredução e de oxidação do ferro, prevalecendo uma ou outra, dependendo da temperatura e da fração reagida de amostra. Através de procedimentos que buscaram reduzir a

complexidade dos fenômenos envolvidos nas condições oxidantes, foi possível estimar que a energia de ativação aparente de autorredução está entre 62 e 69 kJ/mol.

Os briquetes produzidos em escala industrial foram submetidos a ensaios isotérmicos e não-isotérmicos de alta temperatura. Tais ensaios buscaram determinar os gradientes térmicos no interior do briquete, a energia de ativação aparente e o desempenho cinético do aglomerado em condições de temperatura que se aproximam da prática industrial. A partir das constatações concernentes às taxas das reações químicas individuais (redução e gaseificação), às medidas do perfil de temperatura no interior dos aglomerados, à energia de ativação estimada para o briquete (93 kJ/mol) e ao modelo de redução encontrado nos ensaios de alta temperatura, acredita-se que tanto a cinética de redução da carepa como a transferência de calor sejam obstáculos limitantes da cinética global dos briquetes em estudo. Finalmente, os resultados de metalização obtidos nos testes de alta temperatura dão indícios da possibilidade de uso destes briquetes em FEA.

Palavras-chave: Carepa, Carvão Vegetal, Autorredução, Forno Elétrico a Arco.

ABSTRACT

This dissertation aimed to provide theoretical and experimental basis for recycling of mill scale generated in mini-mill plants through the use of self-reducing briquettes in EAF. To reach these goals, the work was structured around four main topics: characterization and reducibility study of scale, choice and characterization of the reductant to use in briquettes, elaboration and characterization of the mixture and laboratory tests to performance evaluation of self-reducing briquettes.

The characterization studies of mill scale have indicated that this waste is composed mainly of wustite and is stratified into three layers with different morphologies: fine porous external layer composed of hematite and magnetite, intermediate layer of dense wustite and inner layer of porous wustite. The kinetics of scale reduction was investigated in thermobalance in a temperature range from 830 to 1200°C with pure CO and a mixture of 90% CO and 10% CO₂. The apparent activation energy obtained in these tests ranged from 71 to 80 kJ/mol and the microscopic observations showed that the mill scale reduction corresponds to a topochemical model.

The choice of the reductant for composing the briquette was made through tests of gasification with CO₂ and of self-reduction in thermobalance with three different carbonaceous materials. From the results, it was observed the following decreasing reactivity order and the related apparent activation energy: Charcoal ($E_a = 237$ kJ/mol), Mineral Coal ($E_a = 214$ kJ/mol) and Petroleum Coke ($E_a = 335$ kJ/mol). Due to the higher reactivity of Charcoal in relation to the others, this reducer was chosen to be used in the briquettes.

The main constituents of the mixture used in the manufacture of self-reducing briquettes were scale, charcoal and binders (melasse and lime). The characterization tests in thermobalance with oxidizing atmosphere and rapid heating indicated a mass loss of about 40%, referring to the stages of drying, devolatilization and self-reduction of the mixture. During these tests, it were observed high rates of mixture loss mass and a remarkable complexity of the phenomena, with simultaneous combustion, self-reduction and iron oxidation reactions, where their importance changes according to temperature and fractional reaction of the sample. Through the procedures that aimed to reduce the complexity of the

related phenomena in oxidant conditions, it was possible to estimate that the self-reduction apparent activation energy ranges between 62 to 69 kJ/mol.

The briquettes produced in the industrial plant were submitted to isothermal and non-isothermal tests of high temperatures. Such tests aimed to determine the thermal gradients into the briquette, the apparent activation energy and kinetic performance of the agglomerate in temperature conditions similar to the ones used in industrial practice.

Based on the findings concerning the individual rates of chemical reactions (reduction and gasification), the measures of the temperature profile inside the briquettes, the activation energy estimated (93 kJ/mol) and the reduction model found in high-temperature tests, it is assumed that both the kinetics of mill scale reduction and heat transfer limit the overall kinetic rates of these briquettes. Finally, the results of metallization obtained in the tests conducted at high temperatures indicate the possibility of using these briquettes into the EAF.

Key-words: Mill scale, charcoal, self-reduction, Electric Arc Furnace.

INTRODUÇÃO

O Brasil está hoje entre os dez maiores produtores de aço no mundo e esta vocação siderúrgica tende a se manifestar ainda mais com a concretização de projetos que visam a expansão do setor no país. Se de um lado a ampliação do setor siderúrgico envolve benefícios econômicos para a nação, de outro, promove certos riscos relacionados à escassez de matérias-primas e ao meio ambiente. Para que esse aumento de produção se realize com êxito, é imprescindível a adoção de medidas estratégicas no sentido de manter o crescimento de forma sustentável.

Nas diversas etapas de fabricação do aço em uma usina siderúrgica, são geradas quantidades expressivas de resíduos sólidos com naturezas distintas. Entre estes resíduos estão aqueles com potencial de reciclagem na própria usina e outros que apresentam baixos teores de ferro e/ou carbono que, portanto, devem ser destinados a outros fins. Possibilitar a reciclagem ou direcionar sustentavelmente os resíduos sólidos gerados nas usinas siderúrgicas é um dos grandes desafios do setor.

Durante o lingotamento e a conformação mecânica, o aço é submetido a gradientes térmicos em condições oxidantes que originam a formação de uma camada superficial de óxidos de ferro denominada carepa. Essa camada superficial é removida do aço e tratada como resíduo sólido nas usinas siderúrgicas. Normalmente, nas usinas integradas, a carepa é utilizada como matéria-prima nas plantas de sinterização. No caso da região sul do Brasil, onde há somente usinas semi-integradas do tipo *mini-mills*, que operam fornos elétricos a arco, não ocorre a reciclagem desse resíduo na própria planta.

A fabricação de aglomerados (pelotas ou briquetes) autorredutores tem se mostrado como uma alternativa tecnológica para a reciclagem de resíduos siderúrgicos ricos em ferro. A tecnologia de autorredução consiste, essencialmente, na mistura íntima de óxidos de ferro com agentes redutores que, em altas temperaturas, promove uma elevada pressão parcial de gás redutor no interior do aglomerado e elevadas velocidades de redução.

A baixa granulometria dos constituintes requerida para a confecção de briquetes autorredutores permite a utilização de fontes alternativas de carbono para a função de agente redutor. No interior do estado do Rio Grande do Sul (RS) é produzido carvão vegetal, visando atender o mercado de preparação de alimentos (em especial o tradicional “churrasco”).

Durante as etapas de produção e processamento do carvão vegetal, cerca de 10% do total produzido (equivalente a cerca de 800 t/mês) (Buzin, 2009) é considerado como “finos” e não apresenta mercado consumidor. Portanto, a fabricação de aglomerados autorredutores também pode ser uma rota para o aproveitamento dos finos residuais de carvão vegetal gerados no RS.

Frequentemente, os estudos de autorredução visam o uso desses aglomerados em altos-fornos, reatores de redução direta ou reatores de tecnologias emergentes para a produção de ferro primário, como é o caso do processo brasileiro TECNORED. Entretanto, pesquisas relacionadas à reciclagem de resíduos ferrosos via aglomerados autorredutores em Fornos Elétricos a Arco (FEA) são ainda bastante restritas, embora seja de interesse desse tipo de usina.

A principal característica que diferencia o forno elétrico a arco dos reatores de redução é a presença de uma atmosfera oxidante e o curto tempo de fusão durante o processamento da carga. Dessa forma, a utilização de briquetes autorredutores em aciarias equipadas com FEAs é bastante desafiadora, pois uma vez que os óxidos não sejam reduzidos em tempo hábil, a sua fusão ocasionará um aumento do consumo energético no processo e uma possível queda de rendimento metálico. Para viabilizar o carregamento dessa nova matéria-prima em FEAs, é de suma importância desenvolver um briquete com elevada cinética de autorredução, de forma que este atinja altos graus de metalização antes da sua fusão.

Portanto, a elaboração e o uso de briquetes autorredutores em FEA requerem uma série de estudos experimentais que ofereçam dados suficientes para estimar a composição ideal do aglomerado bem como o seu desempenho. As limitações de uso de aglomerados autorredutores na prática industrial normalmente estão relacionados aos fenômenos de cinética química, de transferência de calor e de resistência mecânica.

A presente tese teve como objetivo fornecer subsídios teóricos e experimentais com vistas à reciclagem da carepa gerada em usinas *mini-mills* através do uso de briquetes autorredutores em FEA. O estudo se concentrou na avaliação das propriedades relacionadas à cinética química das reações de autorredução e à transferência de calor nos aglomerados, uma vez que a resistência mecânica é de menor importância quando se busca a aplicação em FEAs.

O trabalho se divide em quatro capítulos com temas específicos, os quais buscam suprir as demandas necessárias para atingir o objetivo geral do estudo. O capítulo 1 teve o objetivo de caracterizar e avaliar o comportamento de redução carbotérmica da carepa gerada

numa planta siderúrgica equipada com aciaria elétrica. No capítulo 2, foi feita a escolha do agente redutor para uso nos briquetes, onde, a partir de análises químicas e cinéticas, os finos de carvão vegetal foram comparados a outros materiais carbonosos alternativos. O capítulo 3 se voltou para a elaboração e avaliação do comportamento da mistura autorredutora em alta temperatura, com vistas à introdução em FEA. No capítulo 4 é apresentado o estudo de três tipos de briquete realizado a partir de testes de laboratório que tiveram o propósito de caracterizar e avaliar o potencial de uso desses aglomerados em FEA.

Finalmente, a discussão geral do estudo buscou comparar os aspectos de maior importância com os dados da literatura e entrelaçar os resultados dos quatro capítulos de modo a elucidar os fenômenos que interagem na cinética de autorredução dos briquetes em questão.

A carência de estudos de redutibilidade da carepa, a necessidade de criar um emprego sustentável para os finos da indústria do carvão vegetal do RS e a particularidade relacionada ao uso de aglomerados autorredutores em forno elétrico a arco, são os principais fatores que motivaram a execução da presente tese.

O trabalho teve a colaboração das empresas Renova Beneficiamento de Resíduos Industriais (Localizada no município de Arujá no estado de São Paulo) e Gerdau Aços Especiais – Usina Charqueadas (localizada no município de Charqueadas no Rio Grande do Sul).

CAPÍTULO 1 – CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DE REDUÇÃO DA CAREPA

1.1 INTRODUÇÃO

A literatura é bastante rica em estudos voltados para a caracterização dos aspectos químicos e morfológicos da carepa, com vistas aos fenômenos que afetam a sua formação e influência nos processos de conformação. No entanto, estudos de redutibilidade com vistas à reciclagem deste resíduo nas usinas siderúrgicas são menos frequentes, sobretudo para o caso daquelas geradas em usinas mini-mills que não possuem reatores de redução.

Nesse estudo foi utilizada a carepa proveniente de uma usina siderúrgica semi-integrada que corresponde a cerca de 2 e 3% do aço produzido. Atualmente, este material é tratado como resíduo sólido nas dependências da planta e é destinado à indústria cimenteira e/ou aterros.

Inicialmente, se fez a caracterização química, física e morfológica da carepa com vistas a sua reciclagem via briquetes autorredutores. Após a caracterização do resíduo, estudou-se as suas propriedades de redutibilidade com monóxido de carbono, visto que nesse trabalho se previu a utilização de um material carbonoso como agente redutor.

A caracterização e a avaliação do comportamento de redução da carepa tiveram o objetivo de fornecer subsídios para a elaboração dos briquetes autorredutores e auxiliar na interpretação dos resultados obtidos com estes aglomerados. A particularidade da carepa gerada em cada usina e o fato de a literatura ser bastante restrita com relação aos estudos de redução deste tipo de óxidos de ferro, foram também motivadores no desenvolvimento deste item da tese.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aspectos relacionados à formação da carepa, as características elementares dos óxidos de ferro e seus aspectos fundamentais de redução são abordados na revisão bibliográfica desse capítulo.

1.2.1 Características Químicas dos Óxidos de Ferro

De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases Fe-O mostrado na figura 1.1, três tipos de óxido existem em temperaturas acima de 570°C: wustita (Fe_{1-y}O), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). A solubilidade do oxigênio no ferro sólido é muito pequena (0,01% em massa) e pode ser negligenciada.

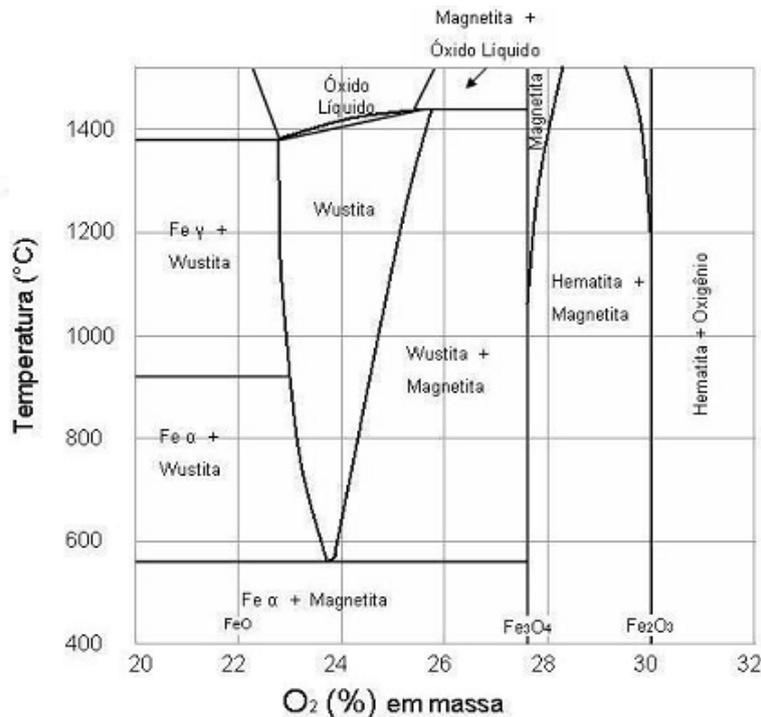


Figura 1.1 - Sistema ferro-oxigênio (Bogdandy e Engell, 1971)

A hematita é encontrada no sistema cristalino cúbico ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em temperaturas abaixo de 400°C e, acima dessa, com sistema romboédrico ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esse é o óxido mais rico em oxigênio, com 30,06% em massa desse elemento. A magnetita (Fe_3O_4) se apresenta sob o sistema cristalino de espinélio cúbico e contém 27,64% em massa de oxigênio na sua estrutura. A wustita (Fe_{1-y}O) se cristaliza no sistema cúbico e é considerada como um composto não estequiométrico, devido a sua deficiência em ferro. A letra y na sua fórmula química denota a proporção de vacâncias do íon ferro na rede, sendo que esse composto pode conter entre 23,1 e 25,6% em massa de oxigênio, não respeitando a relação atômica O/Fe igual a 1, que corresponderia a 22,3%. A wustita é estável somente em temperaturas acima de 570°C e a sua composição varia de acordo com a atividade do ferro ou a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa, com a qual o óxido está em equilíbrio. No entanto, é bastante comum

encontrar essa fase em temperaturas abaixo de 570°C, pois essa é uma fase relativamente fácil de resfriar e obtê-la na sua forma meta estável (Pelton e Bale, 1999). A tabela 1.1 apresenta a massa molecular, a razão atômica O/Fe e a densidade de cada um desses óxidos de ferro (Bogdandy e Engell, 1971).

Tabela 1.1 - Massa molecular, relação atômica e densidade do ferro e seus óxidos.

	Massa molecular	Relação atômica O/Fe	Densidade (g/cm ³)
Fe	55,85	0	7,86
Fe _{0,95} O	69,05	1,056	5,73
Fe ₃ O ₄	231,55	1,333	5,17
Fe ₂ O ₃	159,7	1,5	5,24

1.2.2 Geração da Carepa

Normalmente nas usinas siderúrgicas, o aço é solidificado através do processo de lingotamento contínuo e conformado por meio de laminadores constituídos de cilindros rolantes. Nas condições de alta temperatura e atmosfera oxidante em que ocorrem estas operações, se tem a formação de uma camada de óxidos na superfície do metal, denominada carepa (Chen e Yuen, 2003 e Krzyzanowski et al., 2010).

A carepa gerada no processo de lingotamento contínuo é resultado do resfriamento do aço na presença de ar atmosférico. O contato entre essa atmosfera de natureza oxidante com o metal em temperaturas elevadas promove a formação de óxidos sobre o aço solidificado, que são removidos, em grande parte, durante o processo de conformação mecânica (Krzyzanowski et al., 2010).

No procedimento de conformação mecânica, o aço pré-aquecido tem sua seção reduzida através de rolos laminadores. Este processo normalmente é composto de três etapas principais: reaquecimento, laminação e resfriamento. Durante o reaquecimento, que ocorre em condições de atmosfera oxidante, é formada uma camada de óxidos de alguns milímetros sobre o aço (ou sobre os óxidos já formados durante a solidificação). Essa carepa é denominada como carepa primária e se desprende do aço no início da etapa de conformação. A geração da carepa secundária ocorre quando o material é deformado continuamente nos

cilindros de laminação e é normalmente removida do aço por jatos d'água situados em cada um dos passes (ou em passes seletivos) de conformação. A camada de óxidos gerada sobre o aço durante e após a etapa de acabamento é classificada como carepa terciária. Enquanto ocorre o resfriamento da bobina ou rolo, ainda se pode ter a formação da carepa, dependendo da disponibilidade de oxigênio para reagir com o aço semi-acabado (Chen e Yuen, 2003).

Embora o presente trabalho seja conduzido com carepas provenientes de tarugos, a figura 1.2 foi utilizada para ilustrar as etapas de decapagem e as diferenças de temperatura em três regiões de uma placa de aço laminada em numa sequência de 12 passes. O gráfico parte da temperatura de reaquecimento da placa (1250°C), em seguida se tem a remoção da carepa primária e, após uma série de passes de laminação, a carepa secundária se forma sobre a superfície do aço. Posteriormente a uma segunda decapagem, o aço é submetido aos passes finais de conformação (Krzyzanowski et al., 2010).

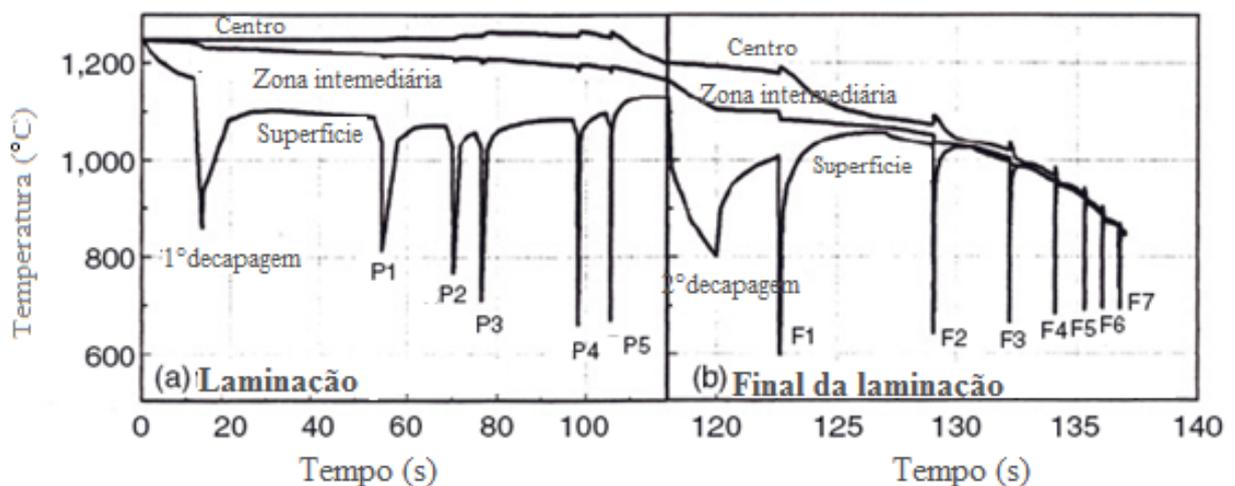


Figura 1.2 - Decapagem e previsão das mudanças de temperatura em três regiões de uma placa de aço-carbono em laminação em escala industrial (Krzyzanowski et al., 2010).

A literatura é bastante rica em estudos relacionados à carepa formada durante a conformação mecânica do aço (Chen e Yuen, 2003, Krzyzanowski et al., 2010, Basabe e Szpunar, 2008, Lima Júnior et al., 2010, Adolfi et al., 2006). As propriedades químicas e morfológicas deste produto da oxidação têm grande influência nos parâmetros de processo utilizados (condições de temperatura e força nas etapas de conformação, desgaste de ferramentas etc...), na qualidade do produto final (acabamento superficial, propriedades mecânicas etc...) e na proteção do aço solicitado ao trabalho em altas temperaturas.

1.2.3 Aspectos Morfológicos de Formação Carepa

O diagrama apresentado na figura 1.1 é válido somente para condições de equilíbrio, enquanto que nas condições práticas de trabalho, os fatores cinéticos devem exercer grande influência sobre a carepa formada.

A oxidação do aço consiste essencialmente na difusão do ferro em direção ao exterior e do oxigênio em direção ao interior do material. Tem sido mostrado que a formação da wustita e magnetita são controladas principalmente pela difusão dos cátions do metal em direção ao exterior, enquanto que a formação da hematita ocorre essencialmente por meio da difusão do oxigênio do ar para o interior do aço (Chen e Yuen, 2003).

De modo geral, as carepas são constituídas de duas ou três camadas. A carepa formada acima de 700°C, normalmente, se apresenta estratificada em três camadas distintas de hematita, magnetita e wustita. A razão de espessura entre estas camadas tem valores típicos em torno de 1:4:95. Esta proporção de fases reflete o fato de que o coeficiente de difusão de ferro na wustita é muito maior que na magnetita e os coeficientes de difusão do oxigênio e ferro na hematita são extremamente pequenos. A espessura relativa das camadas de magnetita e hematita aumenta abaixo de 650°C, mas a camada de wustita é sempre maior acima de 580°C. Em temperaturas abaixo de 570°C, a wustita não é estável e a carepa formada se apresenta dividida em apenas duas camadas, uma interna espessa de magnetita e outra externa e relativamente fina de hematita.

Tipicamente, a carepa apresenta uma grande quantidade de poros distribuídos na camada interna e até mesmo vazios de quase 1mm de comprimento, que estão associados aos fenômenos de difusão do oxigênio e ferro durante o seu resfriamento.

A estrutura da carepa também pode variar das estruturas “clássicas” citadas acima, quando se tem a separação entre a carepa e o substrato de ferro, que resulta em menores taxas de oxidação e camadas de magnetita e hematita mais espessas (Krzyzanowski et al., 2010).

É indicado na literatura que a cinética de oxidação do ferro normalmente segue um regime parabólico, explicado pelo fato do controle da reação ser exercido pela difusão no interior dos óxidos. Ainda, a presença de elementos de liga e as impurezas contidas no aço podem influenciar o comportamento de oxidação bem como a morfologia desenvolvida na carepa, o que torna a compreensão destes fenômenos não tão óbvia quanto para a oxidação do ferro puro. A figura 1.3 compara os valores das constantes cinéticas obtidas para a oxidação

do ferro puro e um aço SAE-AISI 1006 no intervalo de temperatura entre 700 e 1250°C. Nota-se que ambas constantes de taxa são parabólicas, no entanto, os valores de constante cinética obtidos para o aço são inferiores aos do ferro (Chen e Yuen, 2003).

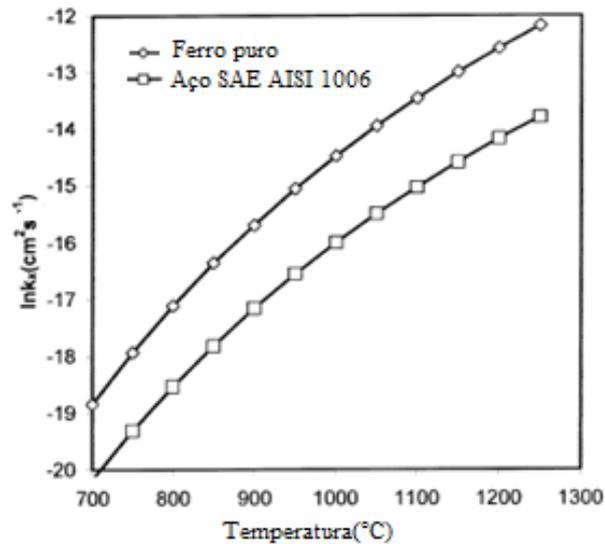


Figura 1.3 - Comparação das constantes de taxa de oxidação ao ar entre o ferro e um aço baixo carbono (Chen e Yuen, 2003).

A constituição química e morfológica e a espessura da carepa para os aços são bastante variáveis e resultam essencialmente da combinação dos seguintes fatores: composição do aço, temperatura inicial de resfriamento, taxa de resfriamento, tempo de oxidação e concentração de oxigênio da atmosfera (Chen e Yuen, 2003, Krzyzanowski et al., 2010, Basabe e Szpunar, 2008, Lima Júnior et al., 2010, Adolphi et al., 2006). A seguir é descrito como alguns destes fatores afetam a formação da carepa.

O carbono pode aumentar ou diminuir a taxa de oxidação. Normalmente a descarburização é observada em temperaturas acima de 700°C, particularmente para aços contendo altos teores de carbono. A formação da carepa e a descarburização simultânea do aço tem sido estudada e se verificou que, durante a oxidação do aço, o carbono reage com o oxigênio do ar formando CO. Adicionalmente, o CO produzido deve reduzir os óxidos da carepa e produzir CO₂ (Chen e Yuen, 2003). Porém, em alguns casos a liberação destes gases pode ocasionar a formação de microtrincas na interface aço/carepa facilitando o contato do ar com o metal e aumentando a taxa de oxidação. Assim, também é assumido na literatura, que a formação de óxido e dióxido de carbono na interface carepa/metal é responsável pela perda de

adesão da carepa no substrato de aço. Se a pressão do gás gerado não for suficiente para causar a ruptura da interface, então o gás formará vazios na estrutura interna da carepa que irão impedir a difusão dos íons de ferro. Em baixas temperaturas (menores que 700°C), normalmente se tem a formação de uma carepa aderente e consistente, devido à menor taxa de oxidação do carbono comparativamente a do ferro. Em virtude de o carbono praticamente não ter solubilidade com ferro e oxigênio juntos, este elemento é expelido devido a mais rápida oxidação do ferro e deve permanecer na interface carepa/aço, ocasionando um enriquecimento de carbono na superfície do substrato metálico (Krzyzanowski et al., 2010).

Além do carbono, os aços contêm alguns elementos de liga e outros considerados impurezas oriundos do processo de fabricação. Cada um desses elementos se comporta de forma diferente durante a oxidação do aço. Geralmente, a presença de cromo, alumínio e silício, os quais são menos nobres que o ferro (oxidam mais facilmente), promove certa resistência à oxidação do ferro devido à formação de finas camadas protetoras. Porém este efeito de proteção é insignificante para pequenas quantidades destes elementos. Já os elementos residuais como cobre e níquel, menos nobres que o ferro, são usualmente acumulados na interface carepa/metal e tem pouco efeito sobre a oxidação do aço (Chen e Yuen, 2003).

Na figura 1.4 pode ser observada a influência do teor de silício e da temperatura de início de resfriamento sobre a espessura da carepa. Para um aço com alto teor de silício (0,2 %), observa-se uma diminuição notável da espessura da carepa, particularmente para altas temperaturas de início de resfriamento. A formação da fase faialita (Fe_2SiO_4) na interface é indicada como responsável pela formação desta carepa mais fina. Verifica-se também nessa figura que, a espessura da carepa aumentou com a temperatura inicial de resfriamento, para ambos os aços testados.

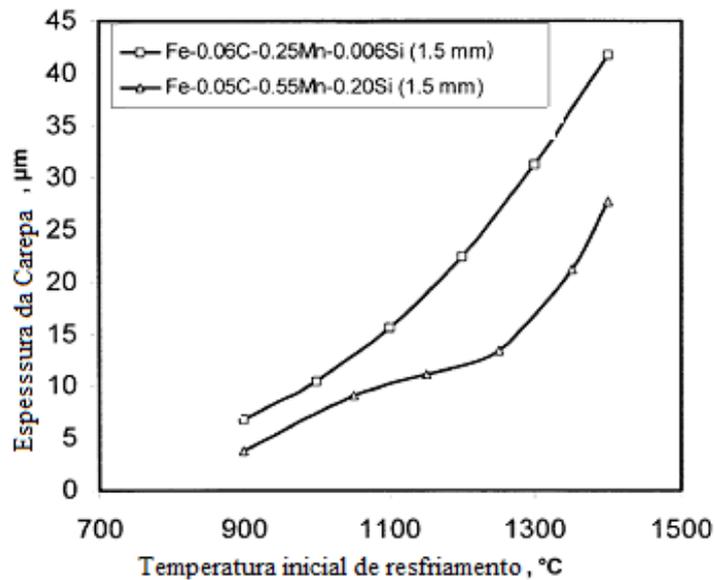


Figura 1.4 - Efeito do teor de silício e da temperatura inicial de resfriamento sobre a espessura da carepa formada (Chen e Yuen, 2003).

Chen e Yuen (2002) estudaram o crescimento e o desenvolvimento da estrutura da carepa em diferentes taxas de resfriamento para aços com baixo teor de carbono. Verificou-se um aumento de espessura da carepa para menores taxas de resfriamento. A estrutura da carepa formada em amostras resfriadas em taxas acima de 15°C/min foi bastante similar, sendo constituída de uma fina camada de hematita sobre a superfície, uma camada intermediária relativamente espessa de magnetita e uma camada interna espessa de wustita. Entretanto, quando a taxa de resfriamento foi reduzida (para cerca de 5°C/min.), observou-se uma camada formada por magnetita e ferro entre camada de magnetita e wustita, ao passo que a região interna foi ocupada pela camada de wustita contendo precipitados de magnetita.

A decomposição da wustita abaixo de 570°C tem sido alvo de estudo de muitos pesquisadores. O gráfico da figura 1.5 mostra uma tendência de curvas em C quando se considera a temperatura e o tempo de resfriamento em função das possibilidades de transformação da wustita sobre o substrato de aço (Chen e Yuen, 2003). Quando se tem altas taxas de resfriamento, a camada de wustita retida abaixo de 570°C aumenta expressivamente, enquanto que para lentas taxas a quantidade de wustita encontrada é bem menor (Chen e Yuen, 2004).

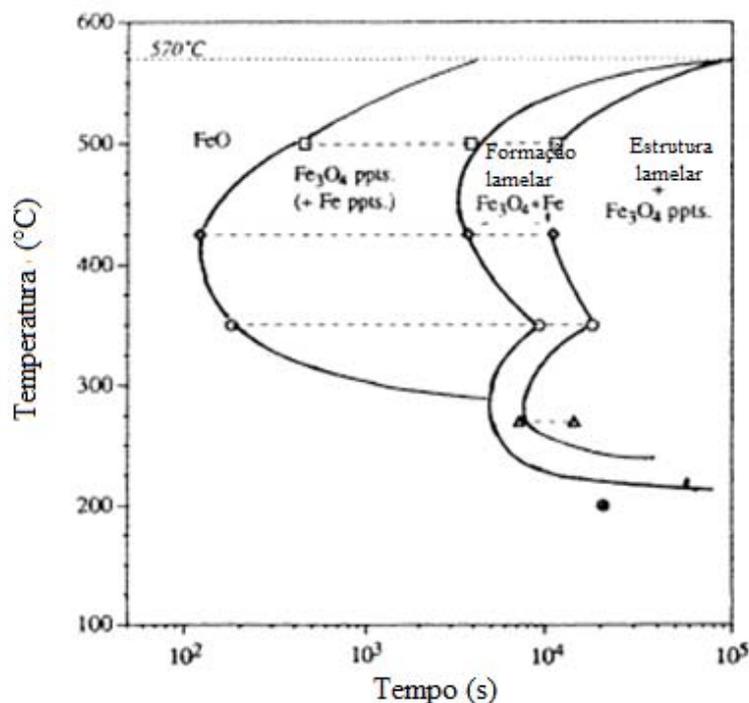


Figura 1.5 - Diagrama de transformação da wustita na carepa (Chen e Yuen, 2003).

Basabe e Szpunar (2008) avaliaram o efeito da concentração de oxigênio no ar sobre a morfologia da carepa em aço baixo carbono. Esses autores constataram que para um aumento de oxigênio livre na atmosfera de 1 a 5%, a taxa de oxidação aumentou. Adicionalmente, se verificou o crescimento da camada interna porosa da carepa com o aumento de oxigênio livre, tempo de oxidação e temperatura.

1.2.4 Características Químicas e Físicas da Carepa

De acordo com a literatura, a composição química da carepa tem sido determinada principalmente através das análises instrumentais de espectroscopia de emissão atômica, difratometria de raios-x (DRX) e espectroscopia Mössbauer. De modo geral, a aplicação dessas técnicas de análise tem mostrado que os óxidos de ferro são os constituintes majoritários da carepa (Balajee et al., 1995, Dukelow et al., 1995C, Cunha et al., 2006, Jie et al., 2008, Umadevi et al., 2009, Hussiny e Shalabi, 2010, Basabe e Szpunar, 2008 Júnior et al., 2010).

Comparativamente aos demais resíduos siderúrgicos, a carepa é considerada rica em ferro, com teores que variam em torno de 70%. A literatura indica que o óxido de ferro

wustita é a fase mais abundante (em massa), seguida da magnetita e da hematita. A composição química da carepa se completa com os elementos de liga e impurezas provenientes do aço, porém em quantidades menos importantes. Tais elementos normalmente estão presentes na forma óxidos, sobretudo aqueles menos nobres que o ferro (Chen e Yuen, 2004, Umadevi et al., 2009, Basabe e Szpunar, 2008, Balajee et al., 1995, Dukelow et al., 1995). Ainda, grande parte das carepas geradas em usinas siderúrgicas apresenta quantidades variáveis de umidade e óleo, e em alguns casos, podem ser classificada como resíduo perigoso – Classe I, pela NBR 10004:2004 (Cunha et al., 2006).

Com a maior parcela de sua granulometria abaixo de 2 e acima de 0,2mm, a carepa é considerada um resíduo relativamente grosseiro (Balajee et al., 1995). A densidade da carepa, determinada por Cunha et al. (2006) a partir de métodos empíricos utilizando balão volumétrico e água, apresentou valores entre 5,3 e 5,4 g/cm³. A densidade teórica também foi estimada por esses autores e o valor encontrado foi de 5,5 g/cm³. Estes valores são próximos daqueles de densidade teórica dos óxidos de ferro apontados pela literatura (vide tabela 1). Diversos trabalhos direcionados ao estudo da morfologia da carepa mostram, a partir de imagens em microscópios, a presença de poros, concentrados mais expressivamente na camada interna da carepa (Adolfi et al., 2006, Jie et al., 2008, Basabe e Szpunar, 2008).

1.2.5 Reciclagem da Carepa nas Usinas Siderúrgicas

Segundo Umadevi (2009), a carepa gerada nas usinas siderúrgicas corresponde a aproximadamente 2% do total de aço produzido. O teor de ferro contido é um forte indicativo do potencial de reciclagem deste resíduo, que pode trazer uma série de benefícios para indústria do ferro e aço, principalmente pela conservação dos recursos naturais e economia de energia. Segundo Mackellar (1998) e Hussiny e Shalabi (2011), estes ganhos se refletiriam também em rendimentos econômicos. Viabilizar a reciclagem na própria planta é ainda mais atraente, uma vez que se tem maior compatibilidade entre a composição química do resíduo e a carga utilizada no processo, eliminação dos riscos de transporte para longas distâncias, entre outros benefícios citados por Godinskii (2003).

Atualmente, em usinas que dispõem de alto-forno, a carepa tem sido reciclada como matéria-prima ferrosa nas plantas de sinterização. No entanto, a quantidade de carepa adicionada à mistura do sinter é bastante limitada, devido à queda de produtividade e da

qualidade do aglomerado causados pelo aumento do teor de FeO (que ocasiona a diminuição da redutibilidade) e de óleo. Tais limitações têm incentivado o descobrimento de outras rotas viáveis para a reciclagem da carepa (Umadevi et al., 2009 e Cunha et al., 2006).

Umadevi et al. (2009) realizaram um estudo visando reciclar a carepa a partir da fabricação de pelotas para uso no reator de redução Corex. As pelotas foram produzidas com um percentual de 10 a 40% de carepa cominuída em granulometria 95% passante a 0,149 mm (100 mesh) e 65% abaixo de 0,044 mm (325 mesh). Entre os resultados obtidos, se observou que o aumento de carepa na mistura ocasionou um acréscimo das propriedades de RDI (< 6,3mm) e RDI (< 0,5mm) e um decréscimo de redutibilidade. Os autores concluíram que com a adição de 10% em massa de carepa na mistura, se tem uma pelota com as propriedades químicas, físicas e metalúrgicas desejadas para o uso no alto-forno.

Em outra linha de estudo, uma série de trabalhos já foi realizado visando à introdução de briquetes de resíduos siderúrgicos em conversores a oxigênio (BOF). Baladge et al. (1995) indicaram em um trabalho realizado na Inland Steel Company, que um briquete constituído de 45% carepa, 35% lama e 25% pó de conversor BOF, é rotineiramente adicionado nos conversores que compõem a aciaria da siderúrgica. Segundo os autores, a taxa de consumo era de aproximadamente 3,5 t/corrida (1,8% da carga) no conversor 2 e 6 t/corrida (2,5%) no conversor 4. Nessa mesma linha, Dukelow et al. (1995) estudaram a implementação de briquetes obtidos a partir de diferentes combinações de resíduos sólidos da National Steel Corportation dos Estados Unidos, entre eles a carepa. Este estudo também teve como objetivo a adição dos briquetes no conversor da usina. Entretanto, nesse trabalho não foi estabelecida a quantidade ótima de briquete a ser introduzida na carga.

Cunha (2006), em sua monografia, caracterizou e buscou alternativas de uso da carepa. Nesse estudo também se buscou a adição de briquetes de carepa em conversores LD, porém, com o intuito principal de aumentar a desfosforação do banho de aço. Os resultados obtidos foram considerados como não satisfatórios pelos autores, uma vez que não se presenciou mudanças de composição química relevantes na escória do forno.

Reis (2008) utilizou a carepa de laminação, em conjunto com a lama de alto-forno e óxidos de ferro provenientes das linhas de decapagem do aço, para a fabricação de pelotas autorredutoras. Foram avaliadas as alternativas para a reciclagem das pelotas fabricadas no circuito interno da planta e, foi constatado, que a introdução do aglomerado em carro torpedo é o meio mais rentável economicamente.

O desenvolvimento do processo brasileiro de produção de ferro-gusa TecnoRed, tem gerado uma série de estudos com vistas à reciclagem de resíduos siderúrgicos, incluindo a carepa. Essa outra rota de obtenção de ferro apresenta a possibilidade de utilização de briquetes autorredutores (feitos com resíduos) em um forno de redução-fusão. Um dos estudos direcionados a essa tecnologia foi realizado em forno de escala piloto com briquetes autorredutores produzidos com carepa e outros resíduos gerados na Companhia Siderúrgica de Tubarão (hoje ArcelorMittal). Segundo os autores, produziu-se um ferro gusa de alta qualidade com baixo consumo de combustível, demonstrando que esta é uma rota promissora na reciclagem de resíduos siderúrgicos, a qual oferece ganhos econômicos e ambientais (Noldin Júnior et al., 2004).

Mackellar (1998) indicou em seu artigo a alternativa de reciclagem de resíduos siderúrgicos em usinas mini-mills equipadas com FEA através da tecnologia de injeção, via lanças injetoras, diretamente no banho. Nessa mesma linha de aplicação da carepa, Danilov (2003) comprovou através de testes em FEA que se tem uma economia no consumo de energia elétrica, redução do consumo de eletrodos e um tempo de corrida mais curto. Segundo o autor, tais benefícios são reflexos das melhorias obtidas na escória espumante do forno através da injeção da carepa misturada com cal e pó de carvão.

Godinskii et al. (2003) utilizaram a carepa como matéria-prima ferrosa em briquetes autorredutores para uso em FEA. O autor cita que os testes realizados em escala industrial com carregamentos de 15 a 20% de briquetes em um forno de 25 t, não apontaram variações significativas nos parâmetros de processo.

Mais recentemente Hussiny e Shalabi (2011) publicaram um estudo que avaliou a utilização de briquetes autorredutores, compostos de carepa e pó de alto-forno com ou sem coque “breeze” em reator de redução para posterior abastecimento em FEA. Entre os resultados, verificou-se que a redução dos briquetes produzidos, em duas horas na isoterma de 1100°C, aumentou de 69,8% para 82% com o uso de coque “breeze” na mistura.

1.2.6 Redução dos Óxidos de Ferro por CO

Visto que a carepa é constituída essencialmente por óxidos de ferro e que o trabalho corrente busca a obtenção do ferro deste resíduo através da autorredução por monóxido de

carbono, é de interesse descrever os aspectos fundamentais citados na literatura acerca desse tema.

Aspectos Termodinâmicos

Estudos fundamentais e aplicados acerca da redução de óxidos de ferro são abundantes na literatura. Partindo do estado mais oxidado do ferro e acima de 570°C, os óxidos são reduzidos pelo CO em três etapas subsequentes, de acordo com as reações mostradas a seguir (Pelton e Bale, 1999):



Durante a redução da hematita, ocorre uma expansão de volume nos estágios iniciais e a contração nas etapas finais, quais são reflexos das mudanças de sistema cristalino dos compostos formados (Turkdogan, 1980). O sistema cristalino, o volume específico e a perda de massa relacionada à redução gradual dos óxidos de ferro, partido da hematita, são mostrados na tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Sistema cristalino dos óxidos de ferro e variação de massa durante a redução (Turkdogan, 1980).

	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe _{0,95} O	Fe
Sistema cristalino	romboédrico	espinélio	cúbico	cúbico
Volume específico a 25°C(cc/g)	0,146	0,193	0,175	0,127
Perda de massa em relação à hematita (%)	0	3,34	8,96	30,06

Para cada uma das reações de redução, se tem a combinação da primeira com a segunda lei da termodinâmica, que dão suporte aos cálculos da energia livre de Gibbs (ΔG), conforme mostra a equação 1.1:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^\circ + RT \ln(k), \text{ onde } k = (P_{CO_2}/P_{CO})_{eq} \quad (1.1)$$

Na condição de equilíbrio, ΔG é igual a 0 e de posse da variação de energia livre padrão da reação (fornecida por tabelas na literatura), é possível correlacionar a pressão parcial dos gases redutores com a temperatura (Sun e Lu, 1996 e Lúcio, 1981).

O diagrama de oxidação-redução (figura 1.6), também conhecido como diagrama de Chaudron e por diagrama de Baur-Glaessner, é uma ferramenta de grande utilidade para o estudo da redução carbotérmica dos óxidos de ferro. Este diagrama é resultante dos cálculos que relacionam a pressão parcial da mistura gasosa de CO e CO₂ em função da temperatura e das fases ferrosas em equilíbrio (Pelton e Bale, 1999 e Lúcio, 1981).

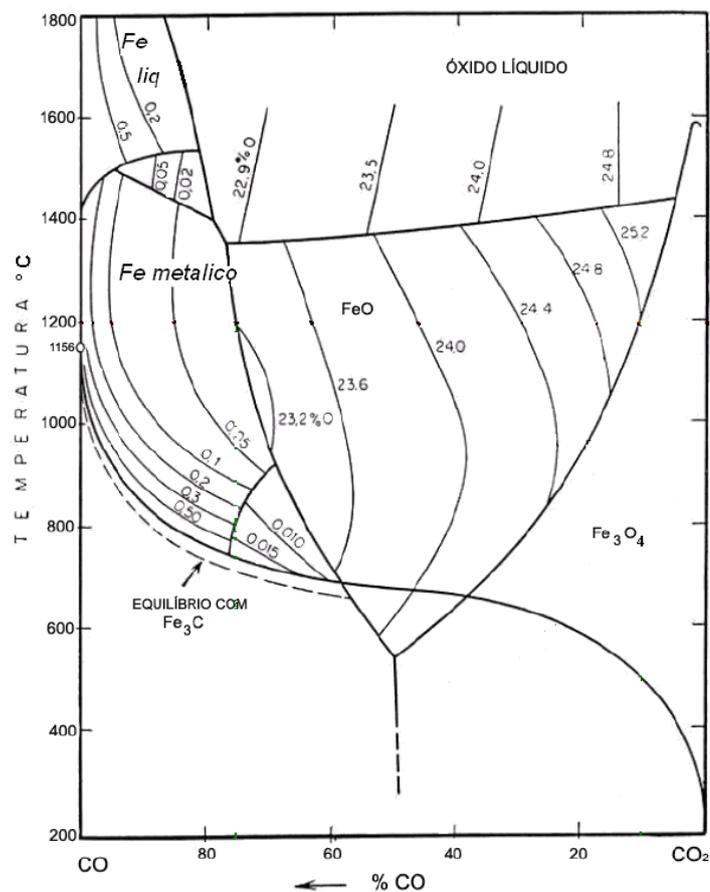


Figura 1.6 - Diagrama de Oxidação-redução (Lucio, 1981).

Na figura 1.6 se evidencia que, acima de 570°C, com o aumento da pressão parcial de CO na mistura gasosa se tem a redução gradual dos óxidos de ferro até a obtenção do ferro metálico, segundo as reações 1.1, 1.2 e 1.3. Abaixo de 570°C, a magnetita é reduzida diretamente a ferro, eliminando a etapa de formação e redução da wustita (Pelton e Bale, 1999 e Lúcio, 1981).

A carburação do ferro pelo monóxido de carbono durante a redução dos óxidos de ferro, também está prevista no diagrama de oxidação-redução e tem sido alvo de muitos estudos. Como informa Turkdogan e Vinters (1974), já no início do século, Schenck e colaboradores encontraram a formação de fuligem gerada pelo monóxido de carbono na presença de ferro metálico.

Turkdogan e Vinters (1971), em ensaios de redução de óxidos de ferro com atmosfera composta de 90%CO-10%CO₂ indicaram a ocorrência da reação inversa de Boudouard sobre o ferro formado. Após os experimentos, algumas amostras foram submetidas à análise de carbono e os seguintes resultados foram obtidos: 0,71% de carbono a 800°C, 0,16% a 900°C e 0,02% a 1000°C. Em outra obra destes mesmos autores (Turkdogan e Vinters, 1974), ferro, cementita e grafita, foram identificados após os ensaios de 600°C. Este estudo também indicou que a taxa de deposição de carbono é proporcional a quantidade de ferro metálico presente. As análises de termogravimetria para a redução da hematita ao CO mostraram que se obteve uma perda de massa nos instantes iniciais do ensaio, devido à redução, e um posterior ganho de massa, atribuído a deposição de carbono. As curvas mostram ainda que no início da deposição, a taxa permanece constante, porém, com o aumento da formação da cementita a taxa diminui. Os autores também constataram que a decomposição do CO é bastante afetada pelo tipo de ferro formado e pelas propriedades do óxido reduzido.

Recentemente, Mondal et al. (2004) conduziram experimentos de redução em termobalança ao CO, no intervalo de temperatura entre 800 e 900°C, e obtiveram um comportamento de termogravimetria similar àqueles encontrados por Turkdogan e Vinters (1971). A análise por difração de raios-x exibiu a presença de ferro metálico, grafita e carvão de ferro como produtos da reação.

Ono-Nakazato et al. (2007) investigaram através de misturas CO-CO₂, o limite em que se tem o equilíbrio da pressão parcial de CO com o ferro, através de termogravimetria. Nesse estudo, realizado no intervalo de temperatura entre 923 a 1223°C, o ganho de massa das amostras foi sempre atribuído a deposição de carbono sobre o ferro metálico.

Mecanismo de Redução

A compreensão dos mecanismos responsáveis pela transformação dos óxidos em ferro metálico é de grande importância quando se busca avaliar a cinética das reações de redução. O mecanismo de reação é um modelo estabelecido a partir do conhecimento de todas as etapas individuais envolvidas na reação global. A etapa mais lenta no processo é determinante da taxa global de reação.

No caso da redução dos óxidos de ferro, estes mecanismos são bastante complexos, pois o óxido passa por uma série de etapas de transformação antes de ser convertido completamente em ferro. As reações de redução gasosa de óxidos de ferro no estado sólido são ditas heterogêneas, pois envolvem fases sólidas e gasosas separadas por uma interface. Para que as reações ocorram, os reagentes precisam chegar à interface de reação e os produtos saírem (Wei-Kao Lu, 1999).

Considerando um minério poroso que consiste de vários grãos sendo reduzido pelo gás redutor CO, Bogdandi e Engell (1971) descrevem as principais etapas do processo global de reação, as quais também estão ilustradas na figura 1.7.

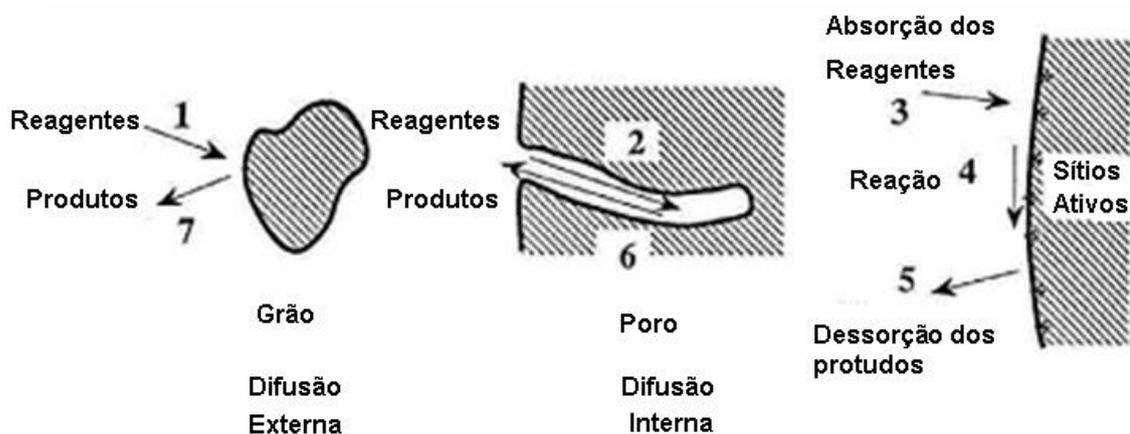


Figura 1.7 - Diferentes etapas de uma reação gás-sólido (Wagner, 2008).

Inicialmente, o gás flui em direção ao minério e há a troca de matéria entre a corrente de gás e os gases presentes na superfície do óxido, ocorrendo a formação de uma camada gasosa limite (conhecida como fenômeno de difusão externa). O gás reagente difunde pelos macro e micro poros do minério e o gás oxidado (produto da reação) se desloca para o exterior pelo mesmo caminho (denominado difusão interna). A reação química propriamente dita, se realiza na interface entre o óxido e o gás, que inclui as sub-etapas de adsorção do gás

reductor, a separação do oxigênio da rede do óxido, a formação e crescimento do núcleo do produto de reação (magnetita, wustita ou ferro) e, finalmente, a dessorção do gás oxidado da superfície do sólido. O desenvolvimento das camadas dos produtos de reação podem ainda envolver processos de difusão no sólido e, portanto, também se incluíam dentro das etapas de reação (Bogdandy e Engell, 1971).

Na figura 1.8 estão ilustrados os dois modelos tipicamente obtidos durante a redução dos óxidos de ferro. A figura 1.8(a) ilustra uma secção transversal de uma partícula de óxido de ferro densa parcialmente reduzida, que tem um núcleo de hematita cercada de três camadas concêntricas: uma interna de magnetita, a intermediária de wustita e uma camada porosa externa de ferro metálico poroso. Este processo de redução é dito topoquímico. No exemplo da figura 1.8(b), tem-se uma partícula de alta porosidade em que a redução se processa com maior difusão e, portanto, sem interfaces distintas. Este tipo de mecanismo é indicado como redução uniforme (Lu, 1999).

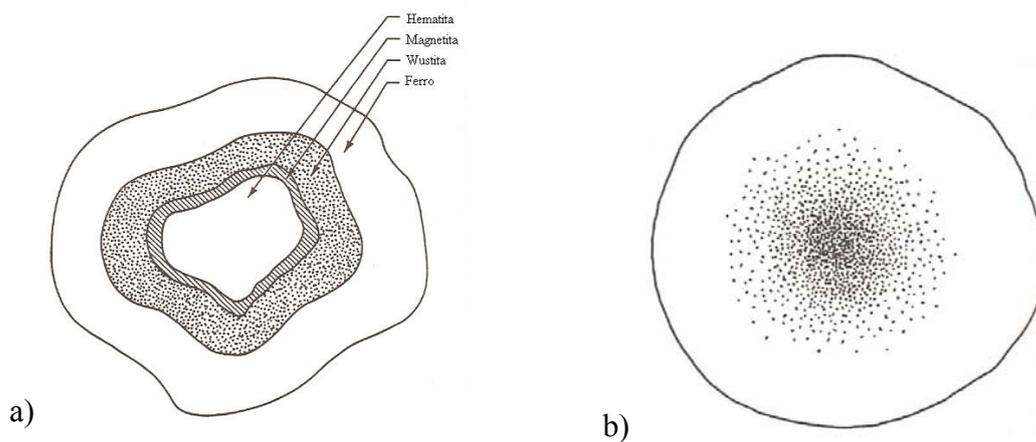


Figura 1.8 - Seção transversal de uma partícula densa (a) e outra porosa (b) de óxidos de ferro parcialmente reduzidas (Lu, 1999).

Aspectos Morfológicos do Ferro Formado

A morfologia do ferro obtido pela redução através de reações gás-sólido é também objeto de muitos estudos, visto que a natureza deste produto de redução pode afetar notavelmente a cinética global do processo. De maneira geral, as condições de temperatura, poder reductor da mistura gasosa e as características dos óxidos a serem reduzidos, são os fatores de maior influência sobre a morfologia do produto gerado.

A partir de estudos fundamentais de redução com hematita no intervalo de temperatura entre 800 e 1200°C e em atmosferas constituídas de 90%CO-10%CO₂, Turkdogan e Vinters (1972) verificaram apenas a presença de ferro poroso. Foi observado que a área de superfície porosa do ferro formado depende da área porosa inicial do óxido reduzido. Quanto maior a área superficial dos poros no óxido, maior a área superficial dos poros no ferro formado pela redução. Também foi visto que, quanto menor é a temperatura de redução, menor é o tamanho dos poros e maior é a quantidade de poros distribuídos no ferro formado.

El Moujahid e Rist (1988) estudaram a morfologia da wustita densa reduzida no intervalo de temperatura entre 430 e 1100°C com misturas gasosas constituídas de CO, CO₂ e Argônio. Os experimentos foram conduzidos com um microscópio de alta temperatura e o auxílio de microscópios óptico e eletrônico de varredura para as análises antes e após os ensaios. Foi identificada a formação de dois tipos de nucleação característicos: núcleos densos e núcleos porosos. Os autores indicaram que os núcleos densos são constituídos de *whiskers* (formação acicular do ferro) regulares até simples saliências. Já os núcleos porosos apresentam uma morfologia constituída de “ilhas” lenticulares. Constatou-se que, em condições que apresentam gases com baixo poder redutor e temperaturas medianas (em torno de 900°C), tem-se a formação de núcleos densos. De outro lado, misturas gasosas fortemente redutoras e temperaturas extremas de redução (altas ou baixas) favorecem a formação de ferro poroso. Entretanto, também se verificou a coexistência de ambos os tipos de nucleação. Nesses casos, a formação de núcleos densos ocorre anteriormente a dos núcleos porosos, embora os núcleos porosos desenvolvam-se mais rapidamente do que os densos. Alguns destes resultados obtidos por El Moujahid e Rist estão ilustrados no diagrama da figura 1.9. Outro fato observado foi que a nucleação do ferro denso promove o crescimento de uma fina camada desse tipo de ferro que inibe dramaticamente as etapas de redução subsequentes. Quando ocorre a nucleação do ferro poroso, as fissuras e os pequenos poros produzidos sobre a camada formada permitem que a redução proceda rapidamente.

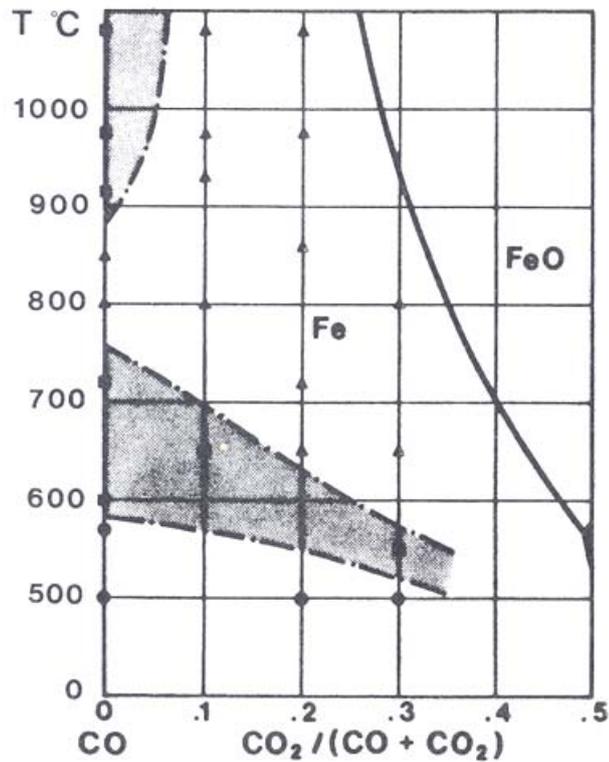


Figura 1.9 - Domínio de obtenção dos dois tipos de núcleos. Triângulos: denso; círculos: poroso e denso; quadrado: poroso. A região em cinza agrupa os quadrados (El Moujahid e Rist, 1988).

Para o caso da wustita, Lu (1999) explica em maiores detalhes os possíveis mecanismos de redução envolvidos, exemplificados nas figuras 1.10(a) e 1.10(b). Inicialmente, o grão de wustita é quimicamente uniforme. A remoção dos átomos de oxigênio nos sítios de reação sobre a interface gás-sólido resulta em mudanças de concentração e induz a fluxos difusionais. No início da redução da wustita, a interface de reação gás-sólido diminui com a remoção dos átomos de oxigênio pelo gás e os íons de ferro e elétrons difundem para o interior. A composição da wustita muda gradualmente em direção ao seu campo de estabilidade que se limita com a magnetita e com o ferro metálico. Esta relação entre reação interfacial e difusão no estado sólido na wustita determina o mecanismo de nucleação e crescimento do ferro metálico.

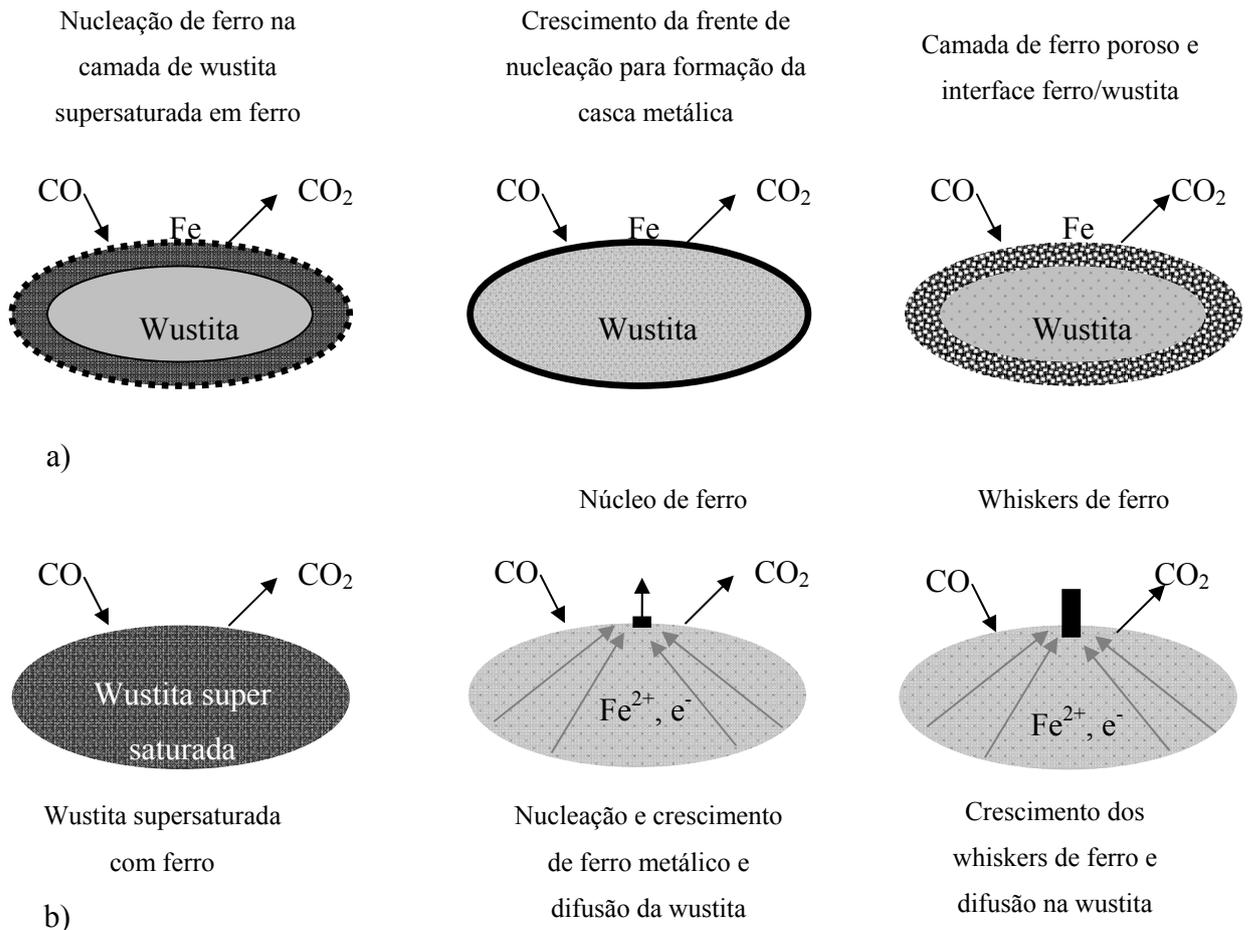


Figura 1.10 - Esquema do crescimento do ferro metálico: (a) formação da camada de ferro e (b) formação de *whiskers* (Lu, 1999).

A taxa de ambos (reação química e difusão) aumenta com a temperatura, porém a reação na interface é influenciada apenas pela composição do gás redutor ao passo que a difusão é sensível aos defeitos cristalinos. Para o caso de uma mistura gasosa de elevado potencial redutor, os átomos de oxigênio são rapidamente removidos da interface. Dessa forma, a criação de um excesso de ferro na região próxima à reação de interface é muito mais rápida que o movimento destes átomos em direção ao interior do grão de wustita, e tem-se a supersaturação de ferro na wustita. Isso leva à nucleação do ferro em diversos sítios e o crescimento do ferro cobre a superfície do grão da wustita. Esta é considerada uma das razões que ocasionam a redução de acordo com o modelo topoquímico de redução da wustita (figura 1.10a). Nas situações em que se tem um gás de baixo potencial redutor, a difusão pode

prevalecer sobre a taxa de reação química. Nesse caso, o acúmulo de ferro é mínimo nas regiões próximas à interface e, após certo tempo de redução, todo o grão de wustita torna-se supersaturado em ferro, quando ocorre a nucleação. O crescimento desse ferro muitas vezes se dá na forma de whiskers (figura 10b) (Lu, 1999).

Aspectos Cinéticos

A cinética de uma dada reação está diretamente relacionada à taxa em que ela ocorre. Para o caso das reações de redução gasosa dos óxidos de ferro, normalmente a taxa é calculada a partir da remoção de oxigênio do sólido pelos gases em função do tempo. Frequentemente, a fração de massa de oxigênio reagida (removida) é representada pela letra *F*.

Normalmente, quando se tem uma sequência de etapas durante a reação, uma destas tem maior influência sobre a taxa global. A sua determinação varia em função das condições nas quais o processo ocorre, sendo a temperatura, o tamanho de partícula, a pressão parcial do gás redutor e a natureza morfológica dos óxidos, os principais fatores a serem considerados (Bogdandy e Engell, 1971).

Segundo Turkdogan e Vinters (1971), os fatores cinéticos que normalmente influenciam a taxa de redução são: difusão do gás até a interface da reação, reação química na interface e difusão do gás no óxido a ser reduzido ou no produto de redução formado. Estes pesquisadores estabeleceram, através de observações experimentais, que a taxa de redução gasosa da hematita pode ser controlada por um ou dois dos seguintes mecanismos:

– Redução interna uniforme: este processo prevalece em condições de baixa temperatura e partículas relativamente pequenas, em que a difusão de gás nos poros apresenta pouca resistência ao processo de redução. Nesse caso, o tempo de redução é independente do tamanho de partícula. Quando se tem condições em que a reação se encontra neste regime químico, considera-se que a formação de CO₂ é a sub-etapa controladora do processo, decorrente da difusão do oxigênio do óxido através da camada fina de ferro que constitui a parede porosa. Para uma dada temperatura, composição gasosa e área porosa constante, a taxa é representada por:

$$\ln (1 - F) \propto t \quad (1.2)$$

– Controle misto: está presente na redução de partículas maiores e mais densas em altas temperaturas. Nesse caso, a difusão do gás é mais lenta e a reação ocorre somente na superfície da partícula com a formação de uma camada porosa de ferro. A reação do gás redutor com o óxido está confinada as regiões porosas próximas à interface ferro/óxido. O controle misto deve-se ao fato de que a taxa de redução pode ser controlada tanto pela difusão do gás redutor nos poros do óxido como pela reação na interface. Este modo de reação é considerado pelos autores como um caso especial de redução topoquímica. Geralmente, o controle misto prevalece durante os primeiros estágios de redução de grandes partículas de óxido. Consequentemente, o tempo de redução é proporcional ao diâmetro da partícula e se tem:

$$1 - (1 - F)^{1/3} \propto t/r \quad (1.3)$$

– Difusão de gás na camada de ferro reduzida: este é outro caso de modelo topoquímico de redução. Quando a espessura da camada de produto aumenta (para 1 a 2 mm), a difusão de gás através dos poros do ferro controla os últimos estágios de redução. Este controle da taxa de reação predomina em partículas grandes (cerca de 7 mm) e em altas temperaturas a partir de aproximadamente 50% de redução. Para este caso limite, o tempo de redução é diretamente proporcional à dimensão do tamanho de partícula, de acordo com a seguinte equação:

$$1/2 - F/3 - (1 - F)^{2/3}/2 \propto t/r^2 \quad (1.4)$$

Portanto, a taxa de reação é relativamente fácil de representar quando há partículas pequenas (nas quais a redução interna uniforme prevalece) e partículas grandes (quando a difusão na camada de ferro é dominante). Para os casos de tamanhos intermediários de partícula, existe um controle misto e a interpretação dos dados é mais complexa, podendo ocorrer ainda uma transição de controle (Turkdogan e Vinters, 1971).

A redução parcial da hematita em atmosfera de 90%CO-10%CO₂ a 800°C e partículas com 1 mm de diâmetro mostrou que o ferro se forma de maneira uniforme e as análises via DRX revelaram que após 30-35% de redução não se identificou a presença das fases hematita

e magnetita. Conforme indicado pelos autores e é de comum acordo entre os especialistas da área (Halder e Fruehan, 2008 e Lu, 1999), as taxas de redução medidas, estão associadas principalmente a redução da wustita a ferro, ou seja, a etapa de redução da wustita a ferro metálico é a mais lenta do processo, comparativamente com a redução da hematita a magnetita e com a da magnetita a wustita (Turkdogan e Vinters,1971).

Em outro trabalho, Turkdogan e Vinters (1972) indicam que a cinética de redução de óxidos porosos é basicamente a mesma da wustita densa. Pois embora se tenha redução interna uniforme na hematita porosa (para $d = 1$ mm), os autores indicam que somente 1 a 2% da área superficial dos poros estão prontamente acessíveis a reação gasosa e que a redução interna ocorre essencialmente sobre as paredes dos grandes poros interconectados.

Szekely et al.. (1976), em sua monografia, apresentaram diversos modelos para representar a cinética de reações gás-sólido e que podem ser aplicadas para o modelamento da redução gasosa dos óxidos de ferro. Nesse trabalho, as equações utilizadas para representar reações em sólidos porosos e não porosos, bem como as técnicas para o estudo dessas reações, são explicadas detalhadamente. De maneira geral, os modelos são elaborados em função das características do sólido (densidade, porosidade, dimensões etc) e das condições externas presentes (temperatura, potencial redutor do gás, vazão de gás etc).

Muitos especialistas da área, em pesquisas fundamentais concernentes a redução de óxidos de ferro, tem utilizado o modelo proposto por Turkdogan (1980). Segundo este autor, para condições de redução interna uniforme, a taxa de redução é bem representada pela equação (5), correspondente a um modelo de reação de primeira ordem:

$$\ln(1 - F) = -S'k(P_{CO} - P_{CO}^*)t \quad (1.5)$$

onde S' é a área de poros efetiva por unidade de massa da wustita, k é constante de taxa, P_{CO} a pressão parcial de CO no sistema e P_{CO}^* a pressão de CO em equilíbrio com a wustita e o ferro e t o tempo.

O modelo de núcleo não reagido (*Shrinking Core Model*) tem sido adotado com maior frequência para descrever a cinética de redução de partículas grosseiras (ou aglomerados) de óxidos de ferro. Este modelo visualiza um reagente sólido não poroso e impermeável com relação ao gás. A reação inicia na superfície externa do sólido e gradualmente com o tempo se

forma uma camada espessa de sólido reagido. Durante a redução, os reagentes gasosos difundem através da camada de produto formado para a interface da reação, que separa “nitidamente” a parcela reagida da não reagida. As equações desse tipo de modelo envolvem cálculos de transferência de massa, de difusão na camada reagida e de reação química na interface óxido/metal (Szekely et al., 1976).

De posse das constantes cinéticas obtidas pelo modelo escolhido, a equação de Arrhenius (equação 1.6) é extensivamente utilizada para verificar a influência da temperatura sobre a taxa das reações.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.6)$$

onde, k é a constante cinética (min^{-1}), A o fator de frequência, E_a a energia de ativação (J/mol), R a constante dos gases (J/mol.K) e T a temperatura (K).

Tomando o logaritmo natural desta equação, é possível construir um gráfico que correlaciona o logaritmo natural da constante cinética da reação em função do inverso da temperatura. Os pontos devem originar uma reta em que o coeficiente angular corresponde ao valor de $-E_a/R$. De posse desses dados é possível calcular a energia de ativação de uma dada reação e assim avaliar como a temperatura influencia a sua velocidade (Lúcio, 1981).

Conforme Coetsee et al. (2002), os valores de energia de ativação para a redução da wustita, obtidos por diversos pesquisadores da área (Trushenski e Philbrook, 1974, Turkdogan e Vinters, 1972, Murayama et al., 1978), normalmente variam de 116 a 151 kJ/mol. Porém, o autor indica também que outros estudiosos (Tsay et al., 1976, Meraikib e Friedrichs, 1987) encontraram valores mais baixos, entre 60 e 70 kJ/mol. Kawai (1977), em seus experimentos de redução de óxidos de ferro em etapas, obteve valores de energia de ativação igual a 80 kJ/mol para redução da hematita a magnetita, 121 kJ/mol para a redução da magnetita a wustita e 126 kJ/mol na redução da wustita a ferro.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este item do trabalho busca apresentar a proveniência da carepa utilizada e as análises de caracterização e de redução realizadas para esse material.

1.3.1 Amostragem da Carepa

Para a realização desse estudo se utilizou a carepa gerada em uma usina siderúrgica semi-integrada do tipo “mini-mill”. Nessa planta, a carepa gerada é proveniente das etapas de lingotamento contínuo, laminação, usinagem e forjaria. Nas etapas de lingotamento contínuo e laminação a carepa é removida através de jatos com alta pressão de água e são direcionadas a hidrociclones. A carepa acumulada nos hidrociclones é removida periodicamente por meios mecânicos e corresponde à cerca de 63% do total gerado. A carepa oriunda dos processos de usinagem e forjaria, após ser submetida à etapa de recuperação dos metálicos contidos, é denominada carepa processada. Finalmente, as carepas geradas são armazenadas em conjunto no pátio da usina.

Amostras de ambos os tipos de carepa foram coletadas na usina e misturadas, quando se objetivou a obtenção de um padrão único e representativo da totalidade da carepa gerada na planta. O peso total da mistura foi de aproximadamente 1000 kg, sendo cerca de 63% de carepa proveniente do lingotamento e da laminação e 37% de carepa processada. A homogeneização do material foi realizada com pás e auxílio de uma betoneira. Uma vez obtida a mistura, o material foi disposto na forma de pilha piramidal e uma quantidade de 50 kg foi amostrada para o estudo em laboratório, de acordo com a NBR 10007 (ABNT, 2004). A quantidade restante de carepa foi destinada a produção dos briquetes detalhada no capítulo 4. A parcela de amostra destinada ao estudo de laboratório foi quarteada e, quando necessário, cominuída em moinho de bolas para a granulometria requerida em cada uma das análises previstas.

1.3.2 Análises de Caracterização da Carepa

A determinação das análises de caracterização da carepa se deu em função dos objetivos do trabalho, que vislumbra a reciclagem deste resíduo por meio da redução dos seus óxidos de ferro. Para isso, as características da carepa foram determinadas a partir de dois

tópicos principais de análise: química e morfológica, que são esclarecidos em maiores detalhes a seguir.

1.3.2.1 Caracterização Química

Buscou-se, através da caracterização química da carepa, conhecer os elementos majoritários contidos e determinar a distribuição das fases presentes. Para isso, três técnicas analíticas foram escolhidas: Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma (ICP), Difração de raios-x e Espectroscopia Mössbauer.

Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma (ICP – Inductively Coupled Plasma)

A Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma foi utilizada para determinar os elementos majoritários contidos na carepa, exceto carbono e oxigênio. A partir desse tipo de análise foi possível determinar a quantidade de ferro presente no resíduo (fundamental para avaliar as possibilidades de reciclagem) bem como o teor de elementos contaminantes.

Para a execução da análise de ICP se utilizou o equipamento marca Liberty RL – sequencial ICP-EOS, instalado no laboratório da empresa Renova (situada em Arujá – SP). A preparação e digestão das amostras foram realizadas de acordo com o método EPA 3050B (anexo A). Antes da realização da análise, a amostra foi submetida ao aquecimento em estufa na temperatura de 105°C (até a estabilização da massa) para a medida de umidade, que se deu por diferença de massa.

Análise de Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-x foi utilizada para determinar as principais fases contidas na carepa. De modo geral, esta técnica permite identificar as fases cristalinas presentes acima de 5% no material, podendo ocorrer algumas variações devido à cristalinidade da fase.

Utilizou-se, para a realização desse tipo de análise, um difratômetro de marca Siemens, modelo D5000 (ano 1992), com goniômetro θ - θ . A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 segundo para 0,02° de degrau de 2 a 72°,

respectivamente. O equipamento usado no presente estudo está instalado no Instituto de Geociências da UFRGS.

Espectroscopia Mössbauer

Através da técnica analítica de espectroscopia Mössbauer se buscou detectar e quantificar as fases associadas ao ferro da carepa. Com esta análise foi possível determinar as formas em que o ferro se encontra distribuído na carepa com um elevado poder de detecção (até cerca de 1% em massa).

Tais análises foram executadas com o espectrômetro Mössbauer convencional, de aceleração constante com fonte de ^{57}Co numa matriz de Rh e um contador proporcional Kr (CO_2) como detector, presente nas instalações do Instituto de Física da UFRGS.

1.3.2.2 Caracterização Morfológica

Sabe-se que as características morfológicas de um material, especialmente se tratando de óxidos de ferro, são de grande importância quando se busca conhecer a sua origem e os mecanismos envolvidos nas reações de redução. A luz destes aspectos de interesse no âmbito geral do trabalho, foi feita a análise morfológica da carepa.

Primeiramente, a morfologia da carepa foi abordada através de análises de caracterização granulométrica e observações a olho nu. Em seguida, se caracterizou a carepa nos seus aspectos internos e microestruturais, a partir de análises de porosimetria e observações em microscópio óptico e de varredura. Tais análises estão especificadas adiante.

Análise Granulométrica

Buscou-se, através da análise granulométrica, determinar a distribuição do tamanho de partículas da carepa. O resultado obtido nessa análise é de grande relevância para a caracterização do material, de modo que se pode indicar a forma mais correta para proceder aos estudos de cinética e de reciclagem na prática industrial.

A técnica utilizada para avaliar a distribuição de granulometria da carepa foi a de peneiramento. A execução dessa análise se deu com uma amostra inicial de 500g que foi

submetida à passagem em um sistema vibratório de peneiras montadas em série com a seguinte distribuição de malhas: 3,15; 2,5; 1; 0,6; 0,3 e 0,1mm. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada através das frações mássicas remanescentes em cada uma das peneiras.

Porosimetria

A análise de porosimetria foi realizada com intuito de conhecer as características dos vazios internos presentes na carepa. Essas características são de muito valor quando se busca determinar as condições cinéticas de reação do material, que são também de interesse aos propósitos do estudo.

As análises de porosidade foram realizadas no porosímetro de mercúrio Micromeritics Poresizer – 9320, instalado no Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) da École Centrale Paris. O equipamento usado, acoplado a um microcomputador com software específico para a operação e obtenção dos dados, identifica a total porosidade aberta da amostra, medindo a distribuição do tamanho dos poros e, por conseguinte, o valor calculado de densidade real. Maiores detalhes a respeito desse tipo de análise são encontrados no anexo B do trabalho.

Utilizou-se nesses ensaios amostras no estado bruto escolhidas aleatoriamente. A massa de amostra introduzida no equipamento foi em torno de 2g.

Microscopia Óptica (MO)

A utilização da técnica de microscopia óptica teve como objetivo verificar as fases presentes bem como sua proporção e distribuição. Com esse tipo de análise também foi possível verificar a distribuição e o tamanho dos poros presentes. O uso dessa técnica na observação das fases contidas na carepa, antes e após os ensaios de redução, é uma ferramenta de grande relevância quando se busca identificar o mecanismo decorrente da reação da partícula.

Analizou-se em microscópio óptico amostras de plaquetas representativas da carepa no seu estado íntegro, ou seja, minimamente degradadas ou fragmentadas durante as etapas de preparação e amostragem precedentes. Também foram examinadas plaquetas de carepa

resultantes de ensaios de redução em termobalança. Nesse último caso, se verificou a microestrutura das amostras reduzidas em diferentes condições de temperatura, atmosfera e graus de redução.

As observações foram realizadas no microscópio óptico (Reichert-Jung MeF3) do Laboratoire de Génie de Procédés et Matériaux – LGPM, da École Centrale Paris. A preparação das amostras para análise foi realizada a partir da imersão das plaquetas de carepa em resina epóxi misturada a um catalisador (Epofix Hardener) e mantidas sob vácuo nos instantes iniciais de endurecimento. Após o endurecimento da resina, o corpo de prova embutido foi lixado com água nas lixas com granulação igual a 120 e 220 e polido com álcool e pasta diamantada em uma politriz automática com panos de polimento de 9, 3 e 1 μm , nessa ordem.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda EDS (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta magnificação e resolução. O princípio básico de funcionamento do MEV consiste em varrer uma determinada amostra com um feixe de elétrons. A interação dos elétrons com o corpo de prova produz uma série de emissões que convenientemente processadas, resultam em importantes informações de relevo e de morfologia das diferentes fases contidas no material.

Os resultados verificados por essa técnica foram complementares àqueles obtidos através da MO. Entretanto, este equipamento acoplado a microsonda EDS, apresenta ainda a possibilidade de realizar a análise elementar pontual no corpo de prova. A partir de diversas análises pontuais nas fases visualizadas, foi possível estimar a fase presente em cada região da amostra. Foram levadas ao MEV plaquetas de carepa selecionadas aleatoriamente, com o requisito de que o material estivesse sempre no estado íntegro, como no caso da microscopia óptica. No entanto, essas análises foram realizadas apenas para as amostras no estado *in natura* e não após a redução.

O equipamento utilizado é da marca JEOL modelo JSM 5800 do LGPM/École Centrale Paris. A voltagem para a aceleração de elétrons foi mantida entre 15 e 20 kV e a imagem foi gerada a partir da incidência de um feixe de elétrons secundários.

1.3.3 Redução da Carepa por Termogravimetria

Os ensaios de redução da carepa foram realizados com dois objetivos principais. O primeiro foi determinar o oxigênio redutível da carepa, servindo como uma análise auxiliar de caracterização. O segundo, que merece destaque em virtude dos objetivos do trabalho corrente, foi avaliar o comportamento cinético de redução da carepa através de monóxido de carbono. Os detalhes do equipamento utilizado bem como dos experimentos estão descritos a seguir.

Termobalança

Para a execução dessas análises foi utilizada uma termobalança Netzsch/STA 409 PC com sistema de injeção de gases e aquisição de dados, conforme mostrado na figura 1.11. Tais análises foram realizadas do LGPM/École Centrale Paris.

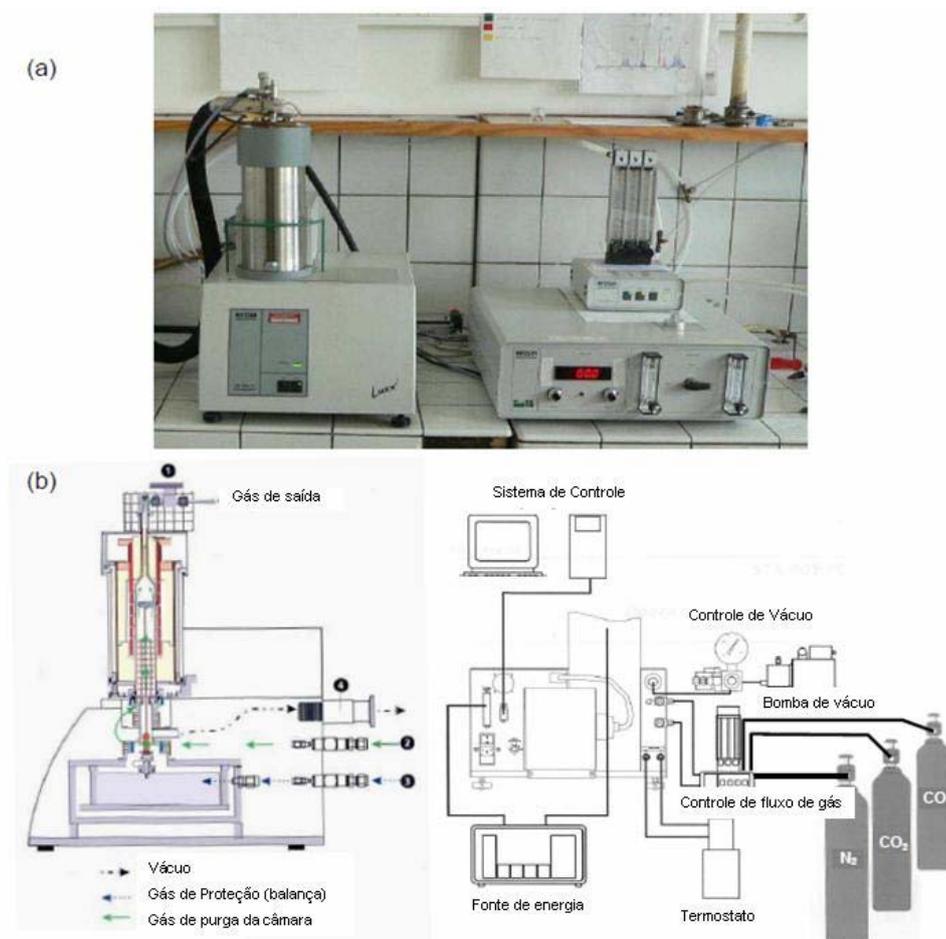


Figura 1.11 - Foto da termobalança (a) e esquema com os equipamentos periféricos (b).

Este equipamento é composto de um forno resistivo acoplado a uma microbalança de alta sensibilidade, ambos controlados e monitorados por um sistema eletrônico que, a partir de um microcomputador, permite a aquisição dos dados de interesse na análise. A câmara de aquecimento (região interna do forno) tem o formato cilíndrico com 25 mm de diâmetro, onde a amostra é sustentada verticalmente através de uma haste de alumina. Os termopares presentes no equipamento são do tipo S (Pt/PtRh) e estão dispostos no interior do forno e na extremidade da haste de alumina em contato com o cadinho receptor da amostra. O equipamento permite o controle da atmosfera durante os experimentos através da injeção de gases pela base inferior e captação na base superior da câmara de aquecimento. Os resultados de interesse nesse estudo fornecidos pelo equipamento relacionam dados de variação de massa em função do tempo e da temperatura.

Determinação do Oxigênio Redutível

Para determinar a quantidade de oxigênio redutível presente na carepa, foram realizados dois tipos de ensaio, ambos em isoterma de 1100°C. Amostras de carepa foram aquecidas em atmosfera inerte até a temperatura de isoterma e após 5 minutos se deu início ao ensaio propriamente dito, de acordo com duas diferentes metodologias. Em ambas as metodologias descritas a seguir, a vazão de gás foi mantida constante a 200 ml/min.

Na primeira série, seguiu-se a sequência redução/oxidação da carepa. Nesses experimentos se utilizou CO puro até a total perda de massa do material e, posteriormente, foi injetado ar no sistema. A oxidação do material ao ar foi realizada visando confirmar o grau de oxidação inicial do material, indicado pelas análises químicas. Nesse tipo de ensaio se utilizou 50 mg de amostra na granulometria entre 0,3 e 0,6 mm.

A segunda série de experimentos foi também realizada em duas etapas. Inicialmente se introduziu uma mistura gasosa de 50% de CO e 50% de CO₂, com objetivo de reduzir a carepa até a composição da wustita. Após a estabilização da massa, a composição de gases foi alterada para 90% CO e 10% CO₂, visando reduzir completamente a wustita a ferro metálico. Para a homogeneização do gás foi utilizado um misturador (tubo com esferas de alumina) posicionado entre o rotâmetro e o orifício de entrada dos gases na termobalança. Tais experimentos foram realizados com plaquetas de carepa de aproximadamente 400 mg.

Estudo da Cinética de Redução da Carepa

O estudo cinético de redução dos óxidos de ferro da carepa foi executado no intervalo de temperatura entre 830 e 1200°C, em duas condições distintas de atmosfera. Utilizou-se CO puro e a mistura de 90%CO-10%CO₂, com vazão total de gás igual a 200 ml/min. Este intervalo de temperatura foi determinado em virtude da temperatura de redução dos óxidos de ferro e das condições de interesse vislumbradas no estudo, enquanto as condições de atmosfera foram estabelecidas com o auxílio do diagrama de oxi-redução. Nesses ensaios, as amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio até se passarem cinco minutos de isoterma. Após esse tempo previsto para a homogeneização da temperatura na câmara do forno, os gases redutores foram injetados no sistema.

Estes ensaios foram realizados com amostras de aproximadamente 50mg para duas granulometrias representativas da distribuição granulométrica do material (carepa fina e carepa grossa). Os cadinhos utilizados são de alumina do tipo “copo” (vide figura 1.12), com 7 mm de altura e 10 mm de diâmetro interno. Buscou-se obter uma relação entre massa e tamanho de cadinho que permitisse a formação de uma fina camada de amostra, de modo a evitar a influência dos fenômenos de transferência de massa (difusão externa) na execução desses ensaios (vide figura 1.13a).



Figura 1.12 - Cadinho de alumina utilizado nos testes em termobalança.

As curvas de perda de massa obtidas nos testes de redução em termobalança foram transformadas em curvas de fração reagida, de acordo com a equação 1.7:

$$F(t) = \frac{m_o - m(t)}{m_o} \frac{100}{O_{red}} \quad (1.7)$$

onde, m_o é a massa inicial da amostra em gramas, $m(t)$ a massa da amostra no instante t em gramas e O_{red} o oxigênio redutível da amostra em percentual.

Também se fez algumas análises pontuais (dentro das condições citadas acima) com plaquetas de carepa. A massa dessas amostras foi em torno de 400mg e dimensões próximas a 1 mm x 3 mm x 5mm, de espessura, largura e comprimento, respectivamente. De modo a manter as faces das plaquetas sempre expostas aos gases redutores, as amostras foram colocadas em cadinhos mais altos e posicionadas conforme mostra a figura 1.13b. Os ensaios pontuais foram feitos no intuito de obter amostras que possibilitassem a observação da morfologia em microscópio após a redução.

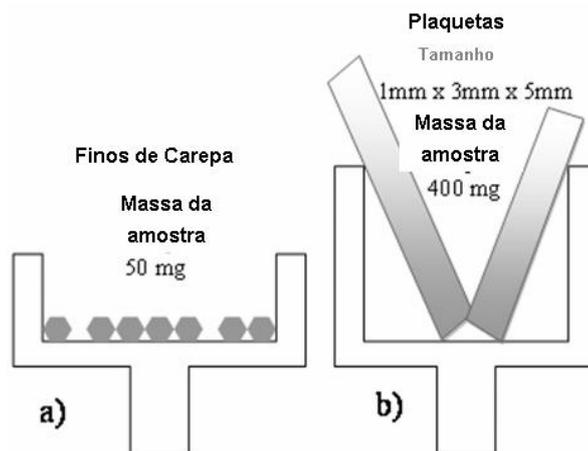


Figura 1.13 - Arranjo das amostras de carepa nos cadinhos de alumina: (a) finos e (b) plaquetas.

A medição contínua de perda de massa em função do tempo e da temperatura permitiu calcular as curvas de fração reagida referentes ao oxigênio redutível presente na amostra. Posteriormente, se fez o cálculo das constantes cinéticas a partir do modelo escolhido e a construção do diagrama de Arrhenius para reação de redução da carepa, com vistas à obtenção da energia de ativação.

Síntese dos Ensaio Termogravimétricos

De modo a facilitar a compreensão das condições relacionadas a cada tipo de ensaio realizado em termobalança, se construiu a tabela 1.3, mostrada a seguir.

Tabela 1.3 - Condições de ensaio aplicadas para cada objetivo buscado através dos testes em termobalança.

Testes / Condições de ensaio	Atmosfera		Temperatura (°C)					Amostra	
	CO	90%CO 10%CO ₂	800	900	1000	1100	1200	Finos	Plaquetas
Oxigênio Redutível	X	X						X	X
Estudo Cinético	X	X	X	X	X	X	X	X	
Estudo Morfológico	X	X		X	X	X			X

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste capítulo são apresentados, conforme descrito na metodologia, em três itens principais: caracterização química, caracterização morfológica e redução por termogravimetria.

1.4.1 Caracterização Química

A constituição química da carepa, no âmbito elementar e de fases contidas, é mostrada a seguir através dos resultados obtidos por espectroscopia de emissão atômica por plasma, difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer.

Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma (ICP – Inductively Coupled Plasma)

A análise realizada por ICP permitiu determinar os elementos majoritários contidos na amostra, exceto oxigênio e carbono. A perda de massa referente ao aquecimento prévio da amostra a 105°C, para avaliação do teor de umidade, foi em torno de 1%. Os resultados da análise por ICP, com a carepa seca, são apresentados na tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Análise elementar por espectroscopia de emissão atômica.

Elementos	Fe	Al	W	Mn	Cr	Ni	Si
% em massa	69,0	1,95	0,83	0,65	0,32	0,10	0,05

Essa análise indica que a carepa possui elevado teor de ferro (69% em massa), sendo este o elemento majoritário contido. A proporção de ferro encontrado é de grande importância, uma vez que se busca a reciclagem desse resíduo em processos de fabricação de aço.

A tabela informa ainda a presença de Alumínio, Tungstênio, Manganês, Cromo, Níquel e Silício, que muito provavelmente, são provenientes da composição química do aço produzido. Dessa forma, os teores identificados para estes elementos considerados

contaminantes, não devem ser deletérios ao processo de fabricação do aço e, assim, não inviabilizam a reciclagem do ferro.

Os valores quantitativos fornecidos pela análise não somam o total de 100%. Tendo ciência das condições em que se forma a carepa e das indicações encontradas na literatura, sugere-se que o percentual restante deve ser relativo ao oxigênio contido no material. Também, é bastante provável que os elementos contaminantes identificados, se encontram na sua forma óxida mais estável. Tomando em conta essa suposição, estima-se a partir da análise de ICP, que tais impurezas correspondem a valores em torno de 6 a 7%.

Considerando os valores de impurezas (6 - 7%) e de umidade (1%) indicados, o restante deve ser referente aos compostos de ferro. Por diferença e de posse do teor de ferro indicado na análise (igual a 69%), a quantidade em massa de oxigênio deve se aproximar de valores em torno de 23 e 24%.

Difração de Raios-X

O difratograma mostrado na figura 1.14 é resultado da análise obtida através da técnica de difração de raios-x. Conforme está indicado na figura, as fases cristalinas identificadas foram hematita, magnetita e wustita, óxidos de ferro estes com diferentes graus de oxidação. O baixo *background* visto no difratograma é indicativo de uma pequena quantidade de fases amorfas contidas na carepa.

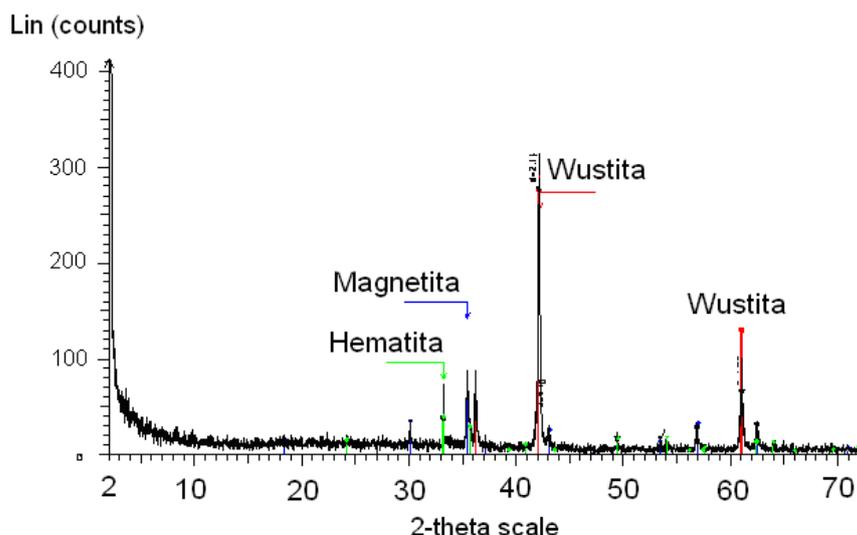


Figura 1.14 - Difratograma com a indicação das fases encontradas na carepa.

Estes resultados corroboram aqueles obtidos com ICP, que indicou o ferro como o constituinte majoritário da carepa. As indicações feitas no item anterior, concernentes a presença de oxigênio, também se mostram razoáveis ao verificar a presença de óxidos de ferro no difratograma exibido na figura 1.14.

De modo geral, estes resultados também são coerentes com aqueles apontados na literatura (Balajee et al., 1995, Dukelow et al., 1995C, Cunha et al., 2006, Jie et al., 2008, Umadevi et al., 2009, Hussiny e Shalabi, 2010, Basabe e Szpunar, 2008 Júnior et al., 2010).

Espectroscopia Mössbauer

Essa técnica de espectroscopia permite identificar as fases ferrosas presentes bem como a proporção entre estas fases. A tabela 1.5 apresenta o percentual em massa de cada uma das fases encontradas para a carepa. É importante salientar, que o resultado dessa análise se restringe as fases associadas ao ferro.

Tabela 1.5 - Resultado quantitativo das fases ferrosas da carepa encontradas através da espectroscopia Mössbauer.

Constituintes	% em massa
Fe ₂ O ₃	7
Fe ₃ O ₄	18
FeO	74
Fe	1

Os resultados da espectroscopia Mössbauer indicam que a wustita é o principal constituinte da carepa, correspondente a 74% em massa das fases ferrosas. As fases magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃) representam respectivamente 18 e 7%, enquanto que o ferro metálico apenas 1%.

Esta análise confirma, portanto, os resultados mostrados anteriormente, que indicam que o ferro está presente essencialmente na forma de óxidos. Embora os resultados de DRX

apresentados tenham cunho estritamente qualitativo, o maior pico de wustita verificado no diagrama sugere uma maior quantidade deste composto frente aos demais identificados e isso também se refletiu na análise de Mossbauer. Contudo, o ferro metálico não foi detectado via DRX, muito provavelmente devido ao baixo teor dessa fase.

Estes resultados também estão de acordo com os encontrados por diversos autores que estudaram a composição química da carepa. É de consenso geral na literatura (Balajee et al., 1995, Dukelow et al., 1995C, Cunha et al., 2006, Jie et al., 2008, Umadevi et al., 2009, Hussiny e Shalabi, 2010, Basabe e Szpunar, 2008 Júnior et al., 2010) que a wustita é o principal óxido em termos quantitativos para grande parte das carepas geradas durante os processos de fabricação do aço.

Composição Química Estimada

De posse dos dados resultantes das diferentes técnicas de análise química da carepa, foi possível estimar a composição do material. Considerando que a carepa contém cerca de 7% entre impurezas e umidade (indicado por ICP), as fases ferrosas devem corresponder a valores próximos de 93%. Multiplicando este valor pelos percentuais de cada fase encontrada na análise de Mössbauer, se tem a quantidade estimada das fases ferrosas presentes na carepa. A tabela 1.6 apresenta estes resultados.

Tabela 1.6 - Composição química estimada da carepa em % de massa.

Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe	Impurezas	Umidade
6,4	16,6	68,1	0,9	6	1

Discriminando o teor de ferro e oxigênio contido em cada um dos constituintes mostrados na tabela 1.6 e, considerando a wustita como Fe_{0,95}O, o valor de ferro total e oxigênio encontrados são de 70,5 e 22,5%, respectivamente, com uma relação atômica O/Fe próxima a 1,12.

1.4.2 Caracterização Morfológica

As dimensões e a forma das partículas são de bastante interesse quando se busca avaliar os meios de reciclagem (briquetagem, pelletização, injeção via lanças etc...), a cinética e os mecanismos de reação do material. Os resultados referentes às características de granulometria, morfologia externa e morfologia interna (microestrutura e porosidade) da carepa se encontram a seguir.

Granulometria

A figura 1.15 mostra o histograma da distribuição do tamanho de partícula da carepa bruta proveniente da usina. Observa-se que grande parte do material (superior a 50%) tem tamanho de partícula superior a 1 mm e que apenas uma pequena parcela (cerca de 5%) se encontra na condição de finos abaixo de 0,1 mm.

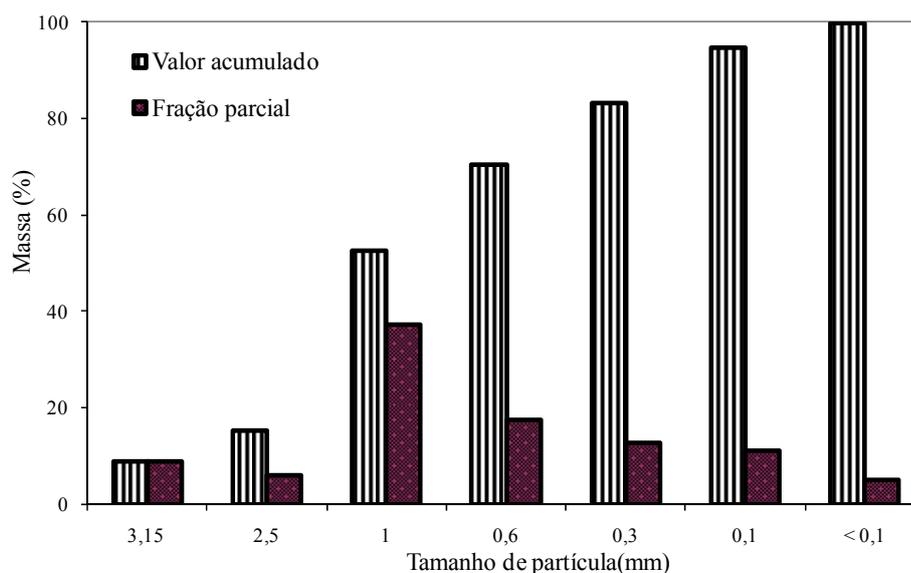


Figura 1.15 - Distribuição granulométrica parcial e acumulada da carepa.

A análise visual a olho nu das partículas mais grosseiras permite observar que, em geral, a carepa tem formato de plaquetas, com espessura que varia de 1 a 2 mm e comprimento/largura entre 2 e 10 mm. As figuras 1.16a e 1.16b, ilustram as principais características geométricas da carepa em estudo.

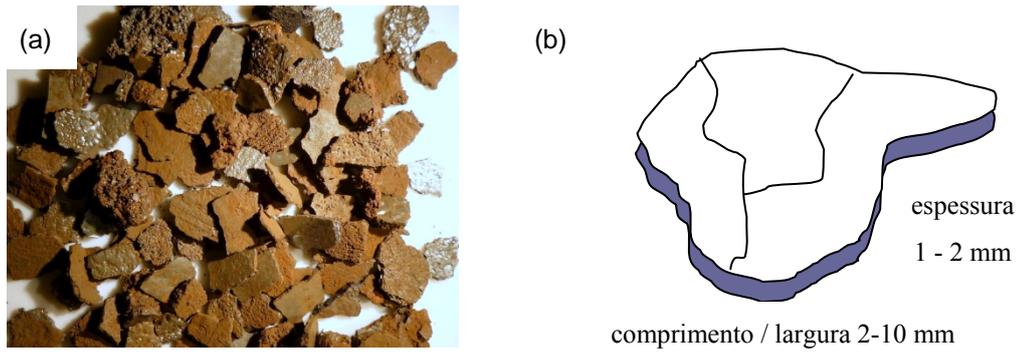


Figura 1.16 - (a) Morfologia da carepa a olho nu e (b) figura esquemática das dimensões das partículas.

No entanto, os choques térmicos e mecânicos em que a carepa é submetida durante o seu manuseio (remoção, transporte e estocagem) na usina, ocasionam a segregação do resíduo e a conseqüente formação de finos (indicados na análise granulométrica). Assim, as fases identificadas nas análises químicas e as dimensões indicadas para as plaquetas (figura 1.16b) não são características inexoráveis do material.

Análises Microscópicas

Observou-se em microscópio óptico (MO) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) a morfologia da carepa através da secção transversal de uma plaqueta (figuras 1.17a e 1.17b).

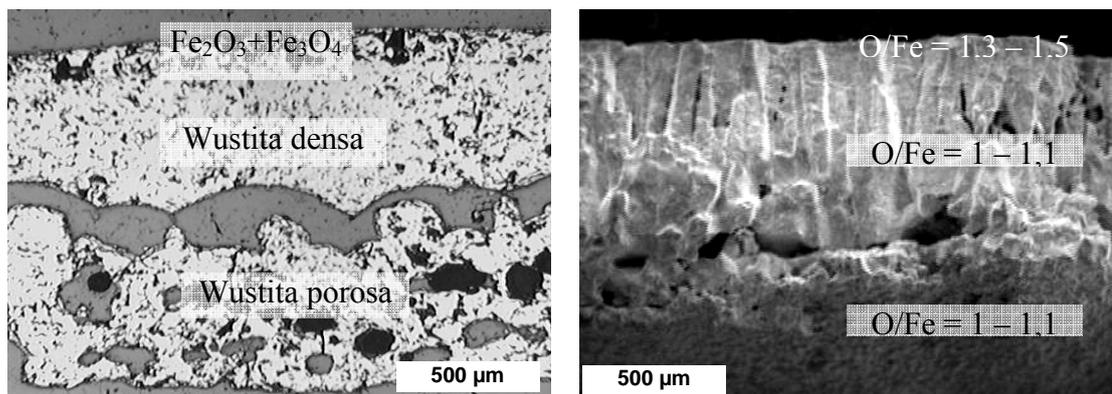


Figura 1.17 - Microestrutura observada em microscópio óptico com as fases indicadas (a) e em microscópio eletrônico de varredura com a análise elementar por EDS (b).

A figura 1.17a apresenta uma imagem obtida no microscópio óptico com aumento de 50x. A imagem indica a complexidade microestrutural da carepa, evidenciada pelas diferentes texturas encontradas. Verificam-se no perfil da amostra, três zonas principais: camada externa, camada intermediária e camada interna.

A textura que ocupa a região externa da plaqueta é relativamente fina e porosa, com espessura em torno de 50 a 100 μm . A camada intermediária é mais espessa, com cerca de 500 μm , e densa, conforme indica a sua textura. Assim como a intermediária, a camada interna tem espessura aproximada de 500 μm , porém, se observa na textura dessa camada a presença de grandes vazios, relativos aos poros. Estes poros são relativamente grandes (aproximadamente 200 μm de comprimento ou diâmetro) quando se observa as dimensões da amostra.

As imagens obtidas através do MEV (figura 1.17b) são menos evidentes com relação à distinção das fases. A região mais clara da amostra corresponde à camada intermediária densa. Já as regiões porosas, situadas nas extremidades da seção transversal, se apresentam em tonalidade mais escurecida. As diferenças de tonalidade entre as camadas devem estar relacionadas principalmente as diferenças de densidade e relevo existentes na amostra.

Sobre as regiões vistas na imagem da figura 1.17b, se fez análises pontuais aleatórias via EDS. Os elementos preponderantes nas análises foram sempre ferro e oxigênio, e a partir da relação atômica entre estes elementos (O/Fe) e de trabalhos específicos encontrados na literatura, se estimou a fase correlata.

Verificou-se que na camada externa fina, melhor observada pelas análises de MO, a relação O/Fe variou de 1,3 a 1,5, o que indica a presença de óxidos de ferro com alto grau de oxidação. Muito provavelmente esta camada é constituída das fases magnetita e hematita, já que ambos os compostos foram identificados via difração de raios-x.

Nas outras camadas da carepa (ditas intermediária e interna) a relação O/Fe variou entre 1 e 1,1, dado que aponta para uma condição de menor grau de oxidação comparativamente a face externa. Constatou-se, em função da razão atômica O/Fe da wustita ser próxima a 1, que esta é a fase predominante nas regiões internas da carepa. Tal fenômeno, conforme já citado brevemente na revisão bibliográfica deste capítulo, deve estar atrelado às dificuldades difusionais do oxigênio quando a superfície aumenta sua espessura e seu grau de oxidação.

Finalmente, as relações O/Fe indicam que a superfície da carepa em estudo é constituída pelos óxidos hematita e magnetita, enquanto no seu interior o óxido wustita deve ser predominante. Sendo as camadas internas da carepa mais espessas, a wustita compõe a parcela majoritária da área transversal observada. Estes resultados são coerentes com os dados de composição química encontrados, que também apontam a wustita como fase majoritária.

Muitos pesquisadores que se dedicam especialmente ao estudo da morfologia da carepa, explicam ainda que a camada externa deva estar subdividida por hematita e por magnetita. Esta subdivisão na camada mais externa não foi possível observar no presente estudo.

Porosimetria por Injeção de Mercúrio

De acordo as imagens obtidas em microscópio, a carepa apresenta poros distribuídos na sua estrutura interna. Visto que o presente estudo busca caracterizar e ainda avaliar o comportamento de redução dos óxidos de ferro da carepa, as características de porosidade do material são de interesse. Os valores de porosidade total, densidade aparente e densidade real de cada amostra, obtidos através do porosímetro de mercúrio, são mostradas na tabela 1.7. Esta análise foi realizada para três amostras de carepa escolhidas aleatoriamente.

Tabela 1.7 - Valores de porosidade, densidade aparente e densidade real para três amostras de carepa.

Amostra	Porosidade (%)	Densidade aparente (g/ml)	Densidade real (g/ml)
1	24,78	4,16	5,47
2	12,50	4,56	5,21
3	14,30	4,9	5,75

A densidade aparente das amostras se mostrou significativamente maior que a densidade real, fato que indica a presença de poros na carepa. O valor médio de densidade real de cerca de 5,4 g/cc para as amostras analisadas é relativamente coerente, uma vez que se encontra numa posição intermediária entre a densidade teórica da wustita (5,7 g/cc) e da hematita (5,24 g/cc).

A figura 1.18 apresenta as curvas de porosidade no gráfico que relaciona o tamanho de poros da amostra de carepa em função do volume de mercúrio introduzido nos mesmos. O valor de porosidade das amostras analisadas variou de 12,5 a 24,7%. As curvas de distribuição do tamanho de poros mostram que as diferenças de porosidade entre as amostras estão atreladas principalmente à fração de poros relativamente grandes (acima de 100 μm).

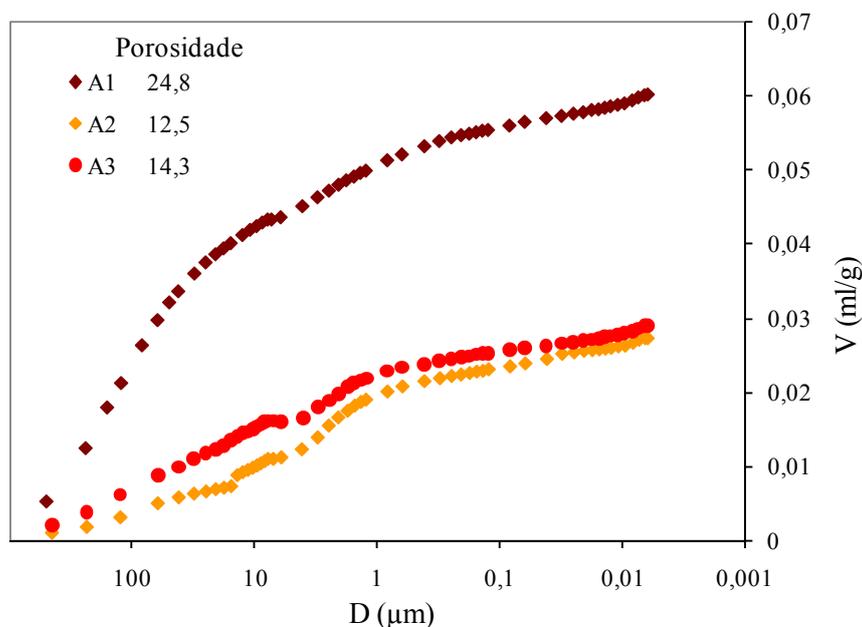


Figura 1.18 - Curva de distribuição dos poros e da cada amostra.

A discrepância de valores observada é um forte indicativo da heterogeneidade morfológica das amostras. Conforme verificado pelas análises microscópicas, a carepa é composta de fases densas e porosas. Dessa forma, sugere-se que a obtenção de tais valores se deve a preponderância da fase mais ou menos porosa na amostra, resultantes da fragmentação durante a sua remoção e/ou manuseio. As análises micrográficas mostram que os poros relativamente grandes foram encontrados na camada interna porosa da carepa, o que pode tornar esta região mais suscetível a ruptura (de maior friabilidade) que as demais e ocasionar a separação das fases densa e porosa.

1.4.2 Redução da Carepa por Termogravimetria

Da mesma forma como já foi esclarecido na metodologia deste capítulo, os ensaios de redução da carepa foram realizados em termobalança com vistas a dois aspectos distintos. O

primeiro de caráter termodinâmico (oxigênio redutível) e o segundo direcionado à análise cinética.

Determinação do Oxigênio Redutível

A determinação do oxigênio redutível foi realizada por meio de dois diferentes ensaios termogravimétricos, ambos na temperatura de 1100°C.

No primeiro método a carepa foi reduzida ao CO puro seguido da oxidação ao ar. Um resultado exemplar desse tipo de análise é mostrado no gráfico da figura 1.19. O gráfico apresenta duas curvas, uma que representa a variação de massa e outra referente a relação atômica O/Fe estimada para a amostra, ambas em função do tempo. A curva de variação de massa da amostra é um resultado direto das medidas feitas pelo equipamento. Já a curva referente à reação O/Fe foi construída em função da variação de massa da amostra, considerando que tais variações estão exclusivamente associadas à remoção ou absorção do oxigênio, partindo do grau de oxidação do ferro (razão O/Fe) igual a 1,12.

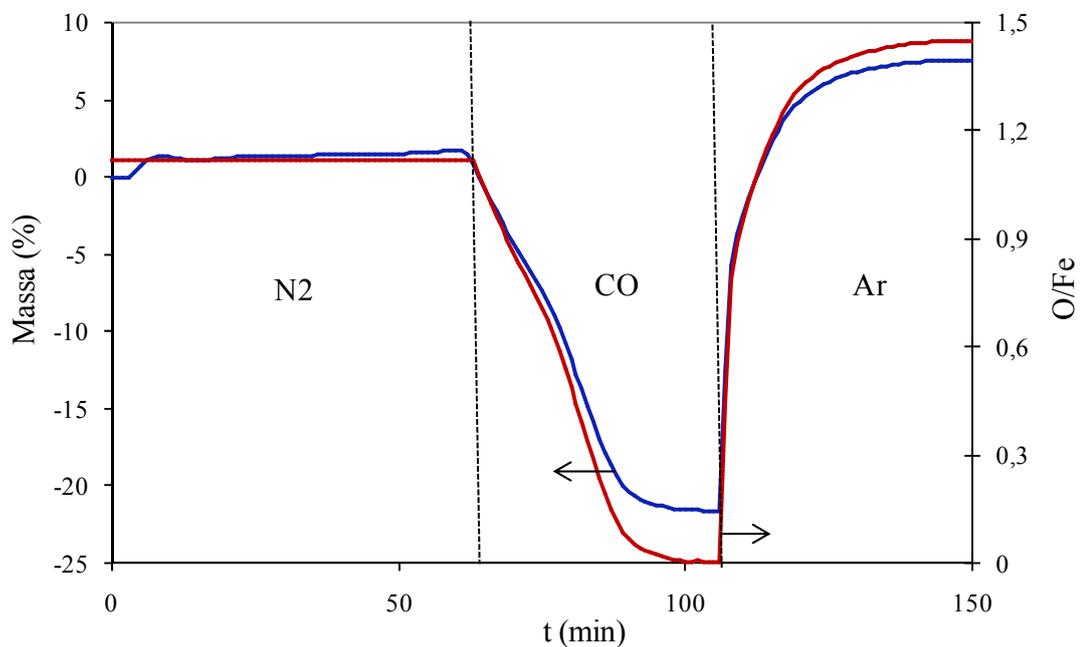


Figura 1.19 - Variação de massa e do grau de oxidação (O/Fe) para o ensaio de redução/oxidação da carepa entre 0,3 e 0,6 mm a 1100°C.

Conforme se vê no gráfico, a amostra foi inicialmente aquecida em condições inertes de atmosfera até a temperatura de isoterma e, nessa etapa, não se observou variações de massa relevantes. No entanto, após a injeção do gás CO a amostra perdeu massa continuamente até cerca de 22% (curva em azul - eixo das ordenadas à esquerda do gráfico). Dessa forma, se teve um decréscimo da relação O/Fe (curva em vermelho - eixo das ordenadas à direita) até valores próximos ao zero. Após a estabilização de massa da amostra, foi injetado ar no sistema e se verificou um ganho de massa da amostra, conforme o esperado. Este ganho de massa se mostrou ainda superior ao percentual perdido na etapa de redução, o que sugere um grau de oxidação superior ao inicial. As curvas mostram que a estabilização da massa nas condições oxidantes ocorre quando a razão O/Fe é igual a 1,45, bastante próximo ao grau de oxidação da hematita (1,5).

A aplicação desta metodologia de análise reproduziu os resultados obtidos pelas análises de composição química da carepa, já que o valor estimado de oxigênio (22,5%) é bastante próximo a estes obtidos pelos ensaios termogravimétricos de redução (22%). A relação O/Fe indicada pelas análises químicas (1,12) também correspondeu razoavelmente bem às variações do grau de oxidação observadas durante o ensaio.

No segundo método de análise se almejou fazer a redução dos óxidos de ferro da carepa em duas etapas, isto é, reduzir os óxidos de maior grau de oxidação (hematita e magnetita) até a condição de wustita e depois fazer a redução completa da wustita a ferro. A figura 1.20 ilustra uma curva exemplar deste experimento. Assim como no ensaio anterior, a amostra foi aquecida até a temperatura de isoterma em atmosfera de nitrogênio. Subsequentemente se introduziu uma mistura de 50%CO/50%CO₂ e após a estabilização da massa nessa etapa, o percentual de CO na mistura foi aumentado para 90%.

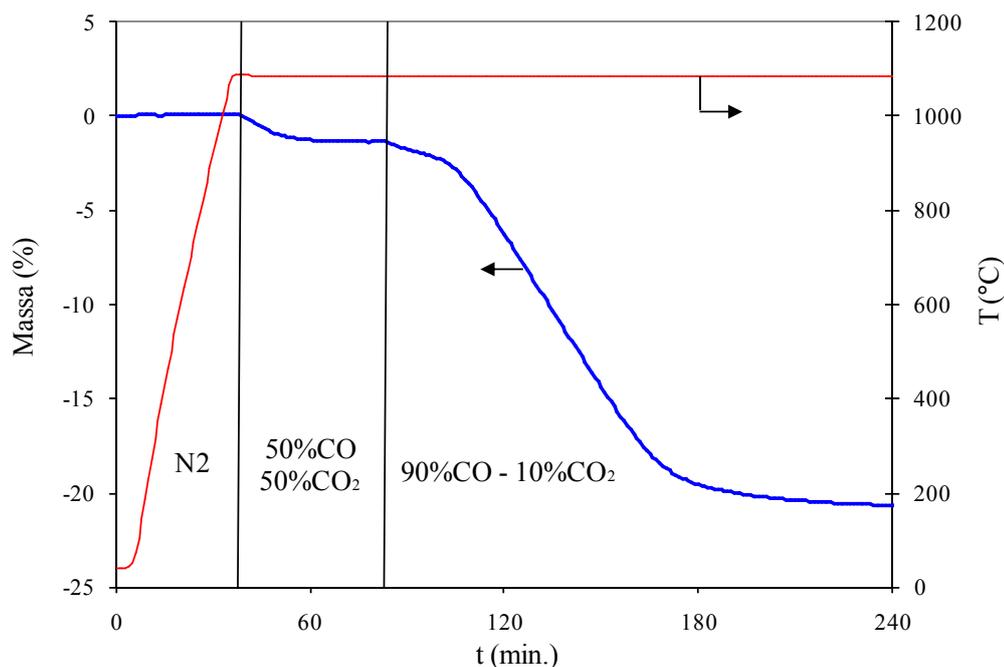


Figura 1.20 - Curva de perda de massa de uma plaqueta de carepa em dois estágios de redução.

No primeiro estágio de redução, o valor de perda de massa observado nas amostras variou em torno de 1%. Esta perda de massa está relacionada à redução da hematita e da magnetita presentes na carepa, até a condição de wustita. Os valores de perda de massa são coerentes com os resultados apontados pela análise química da carepa, os quais indicam que a remoção do oxigênio dos óxidos maiores da carepa deve corresponder a cerca de 1% ao considerar a wustita $Fe_{0,95}O$, proporção esta que se encontra em equilíbrio com a temperatura e composição gasosa do ensaio.

A segunda etapa de redução representa a perda de massa relacionada à redução da wustita já originalmente contida na amostra e daquela formada no estágio anterior do ensaio, devido à redução dos óxidos de maior grau de oxidação. A perda de massa referente a esta etapa variou em torno de 20%, valor pouco abaixo do estimado através da composição química da carepa (21,5).

As diferenças entre as análises químicas e as análises de redução devem estar relacionadas ao teor de oxigênio inicial contido na wustita (relação O/Fe) levado em consideração nos cálculos, aos possíveis ruídos de amostragem e às dificuldades de total redução da amostra.

Redução da Carepa em Diferentes Temperaturas e Atmosferas

O estudo cinético de redução dos óxidos de ferro da carepa foi executado em duas condições de atmosfera na faixa de temperatura entre 830 e 1200°C. Para isso, foram selecionadas amostras de duas faixas de granulometria bem distintas, nomeadas carepa fina (com granulometria entre 0,3 e 0,6 mm) e carepa grossa (entre 1 e 2,5 mm).

Inicialmente os experimentos de redução foram realizados em atmosfera de CO puro. O gráfico da figura 1.21 apresenta as curvas de conversão dos finos de carepa no intervalo de temperatura entre 830 e 1200°C. Conforme esperado, a taxa de redução aumentou com a temperatura. Nas mais altas temperaturas de ensaio (1100 e 1200°C), as amostras são totalmente reduzidas em cerca de 30 minutos.

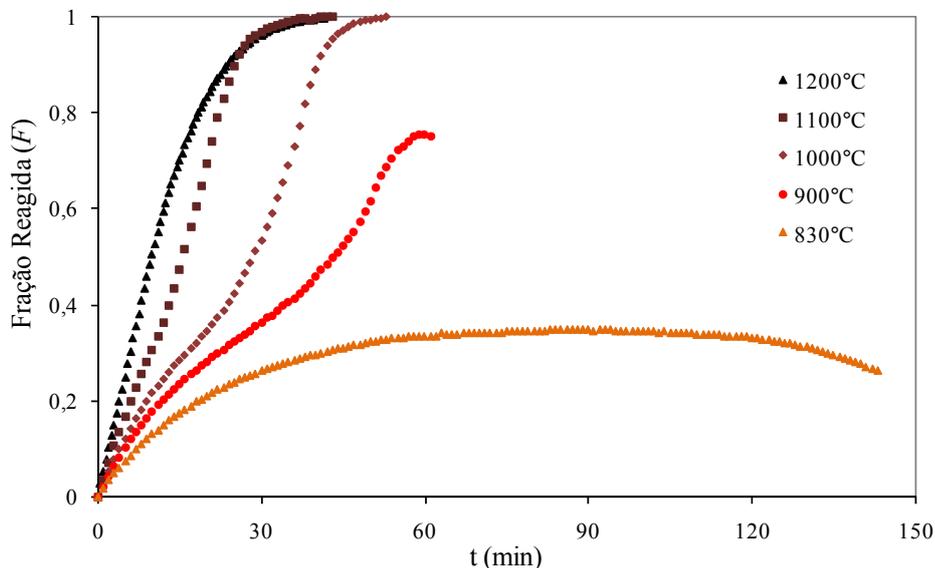


Figura 1.21- Fração reagida da carepa fina ao CO para diversas temperaturas.

Entretanto, em temperaturas relativamente baixas (igual ou inferior a 1000°C), se observou um comportamento inesperado de redução. Nota-se através do gráfico uma inflexão das curvas, sendo que as amostras submetidas à redução em 830 e 900°C, após terem atingido certo grau de redução, se tem a diminuição de F com o tempo. O gráfico também mostra que a tendência a deflexão das curvas diminui com o aumento da temperatura.

Conforme é apontado no diagrama de oxi-redução (Chaudron ou Baur Glaessner), em temperaturas relativamente baixas existe a possibilidade de carburação do ferro, podendo ocorrer até mesmo a formação do carbeto de ferro cementita. Portanto, é possível que a

introdução de carbono no ferro formado na carepa seja responsável pelo ganho de massa da amostra. Turkdogan e Vinters (1971) também evidenciaram a formação de fases ferrosas contendo carbono na redução ao CO. Mais recentemente, Mondal e colaboradores (2004) apresentaram no seu estudo de redução dos óxidos de ferro com CO em termobalança que, em certas condições de temperatura se tem um ganho de massa.

Para verificar a ocorrência deste fenômeno no presente estudo, um ensaio de redução a 830°C foi interrompido a 0,3 de fração reagida e se analisou o carbono presente na amostra através do analisador de carbono da marca LECO CS-244. O valor medido foi cerca de 7% em massa de carbono, confirmando, portanto, a hipótese de que este elemento é responsável pelo comportamento inesperado das curvas de redução. Em função do valor encontrado, é provável que o carbono não esteja somente na forma de compostos ferrosos (já que o limite de solubilidade na formação de fases ferrosas é 6,1%), mas como carbono livre, indicando a ocorrência da deposição de carbono nesses ensaios. Estas reações paralelas decorrentes das condições particulares de ensaio mascararam o progresso de redução da carepa e assim dificultam a análise cinética da remoção de oxigênio do material.

Para superar esta dificuldade, se fez uma segunda série de ensaios na faixa de temperatura entre 900 e 1200°C e com mistura gasosa de 90%CO e 10%CO₂. A figura 1.22 mostra o comportamento de conversão das amostras nessa série.

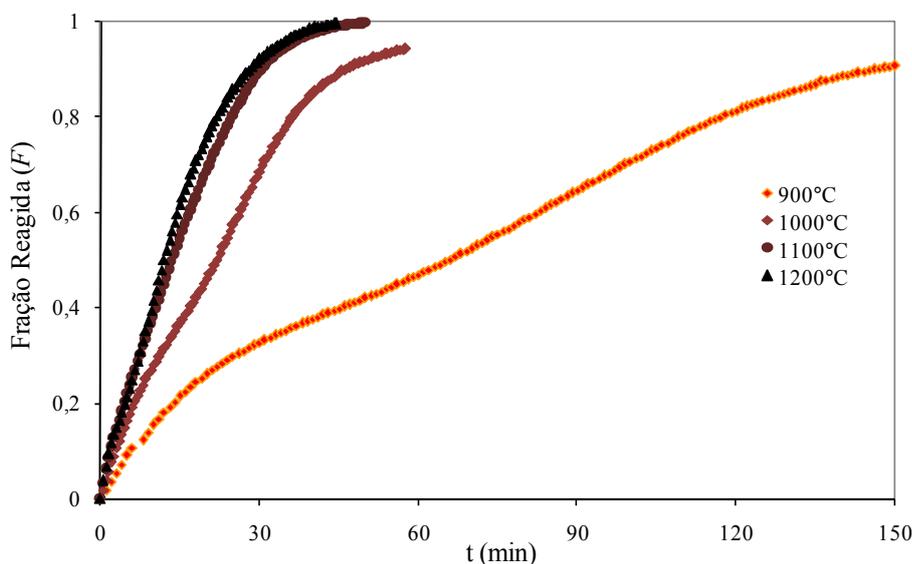


Figura 1.22 - Fração reagida da carepa com 90%CO-10%CO₂ para diversas temperaturas.

Assim como nos ensaios em que se utilizou CO puro, nestes também se verificou maiores taxas de redução (variação de massa em função do tempo) em temperaturas mais elevadas. Porém, nestes ensaios as curvas apresentam uma menor deflexão comparativamente àqueles realizados com puro CO, o que sugere uma menor influência dos fenômenos de carburação/deposição de carbono durante a redução.

Contudo, na redução da carepa em temperaturas elevadas (onde não se observa a ocorrência das reações paralelas) se nota que a atmosfera de CO puro ocasiona taxas mais elevadas de redução comparativamente a mistura CO-CO₂ utilizada. A 1200°C, com puro CO a amostra atinge um valor próximo a 0,7 de conversão em apenas 15 minutos, enquanto que com atmosfera de 90%CO-10%CO₂, são necessários 18 minutos para atingir este mesmo valor de conversão.

A influência do tamanho de partícula é mostrada nos gráficos das figuras 1.23 e 1.24. Nesses ensaios, amostras de carepa fina são comparadas às de carepa grossa para a redução com mistura composta de 90%CO-10%CO₂. Em tais gráficos são mostradas as curvas de 1000 e 1100°C, em que se tem menor influência dos fenômenos de carburação/deposição de carbono.

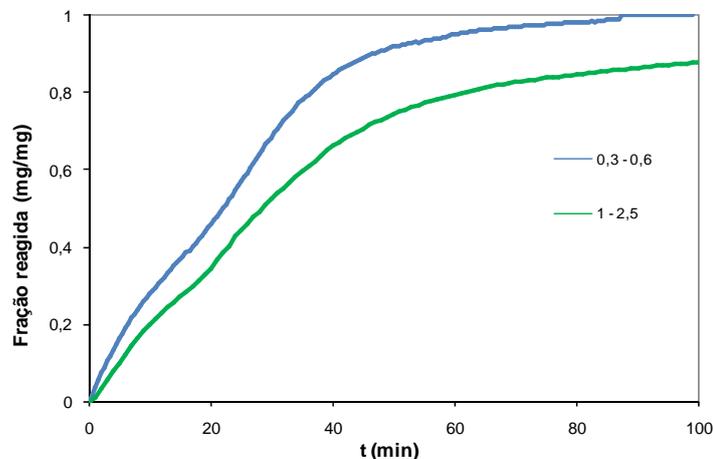


Figura 1.23 - Curvas de redução da carepa com mistura 90%CO-10%CO₂ para duas diferentes granulometrias a 1000°C.

Na temperatura de 1000°C, são necessários 30 minutos para a amostra com granulometria entre 0,3 e 0,6 mm atingir cerca 0,7 de fração reagida, enquanto que, para a carepa de 1 e 2,5 mm, o tempo para obter esse mesmo valor de F é de aproximadamente 45 minutos. Entretanto, verifica-se ainda para essa temperatura e composição gasosa, a deflexão

das curvas, características das reações de carburação/deposição de carbono que ocorrem em paralelo com a redução.

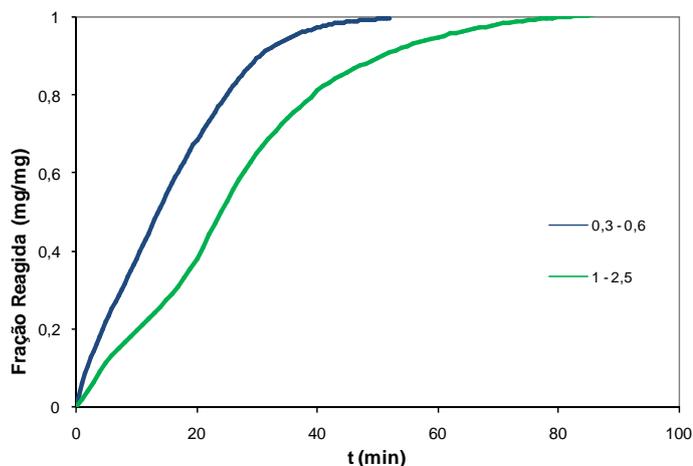


Figura 1.24 - Curvas de redução da carepa com mistura 90%CO-10%CO₂ para duas diferentes granulometrias a 1100°C.

As diferenças de velocidade de redução também foram observadas nas curvas obtidas a 1100°C. Para os finos de carepa (entre 0,3 e 0,6 mm) atingirem 0,7 de conversão em tais condições de ensaio, são necessários em torno de 20 minutos, enquanto que este valor de conversão para a carepa grossa só é atingido por volta de 32 minutos de ensaio.

Observa-se, em ambas as temperaturas de ensaio, que a redução ocorre mais rapidamente nos instantes iniciais de redução. Essas diferenças de velocidade possivelmente estão relacionadas à transição da etapa controladora da reação.

Visto que existem condições de temperatura relativamente altas, partículas com elevada granulometria e fases densas, é muito provável que o regime misto esteja prevalecendo nos estágios iniciais da reação. Nesse caso, a redução estaria sendo controlada pela reação na interface ferro/wustita ou pela difusão do gás redutor na wustita. As diferenças de velocidade de redução entre as partículas de diferentes granulometrias, nos instantes iniciais do ensaio, estão possivelmente associadas aos fenômenos de difusão no interior da amostra.

Já nos instantes finais, o mecanismo controlador parece ser o de difusão no produto da reação, citado por Turkdogan e Vinters (1971). Este mecanismo é apontado pelo fato de haver a diminuição da taxa de reação com o aumento da fração reagida e também pela uma maior

desaceleração verificada para as partículas mais grosseiras, que devem apresentar uma camada mais espessa de produto (ferro reduzido).

Os gráficos mostram que, nos ensaios realizados a 1000°C, o instante de transição dessa etapa controladora ocorre em valores menores de fração reagida. É possível que esse fato esteja relacionado à natureza do produto formado na redução e/ou a variação da difusão gasosa com a temperatura.

Observa-se também, que as partículas mais grosseiras de carepa apresentam um comportamento peculiar, especialmente nos estágios iniciais de redução (entre 0,2 e 0,4 de conversão). O formato da curva é bastante similar ao daquelas que apresentaram carburação/deposição de carbono, no entanto, este efeito não foi avaliado em maiores detalhes nesse trabalho.

1.4.3 Aspectos Morfológicos após a Redução

A morfologia da carepa obtida em diferentes estágios de redução foi examinada via microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV), visando uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na redução e dos possíveis fenômenos controladores da taxa de reação. As análises micrográficas foram realizadas essencialmente com plaquetas de carepa, uma vez que estas permitem melhores condições de preparação do corpo de prova e uma visualização mais abrangente do comportamento das diferentes fases encontradas na carepa *in natura*.

A figura 1.25 mostra a secção polida de plaquetas grandes as quais foram reduzidas parcialmente com a mistura gasosa composta por 90%CO-10%CO₂ em três diferentes temperaturas. Estas plaquetas de carepa se encontram em estágios diferentes de redução: a) 18%, b) 25%, c) 50% e d) 100%.

O ferro metálico é representado pela região de cor branca nas figuras e se observa que a quantidade desta fase aumenta gradualmente da figura 1.25(a) até a 1.25(d). Nota-se também nessas figuras (de a a c) que a fase ferrosa é formada primeiramente nas regiões mais porosas das plaquetas. Tanto a camada externa fina, constituída de hematita e magnetita, como a camada interna da carepa, que corresponde a wustita porosa, se mostram mais ricas em ferro metálico que a fase densa de wustita localizada na região intermediária da plaqueta.

Na figura 25(c) observa-se a maior redutibilidade dessas fases comparativamente a camada de wustita densa.

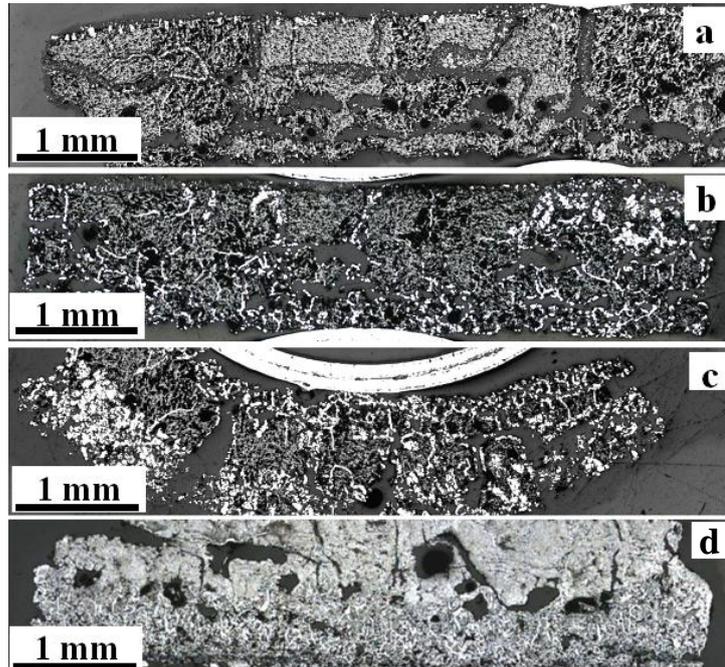


Figura 1.25 - Micrografias das plaquetas de carepa parcialmente reduzidas em misturas de 90%CO-10%CO₂. (a) 18% de redução a 900°C, (b) 24% de redução a 1000°C, (c) 50% de redução a 1100°C e (d) 100% de redução a 1100°C.

Estas micrografias demonstram que a redução gasosa da carepa pelo monóxido de carbono ocorre de forma topoquímica. Os exemplos mostrados na figura 25 indicam que o avanço da redução na região porosa da carepa se dá a partir das paredes dos poros, enquanto que na região composta pela camada densa, a frente de redução progride através dos contornos de grão.

Nas imagens mostradas na figura 1.26 são apresentadas as morfologias de ferro formado encontradas para a partir da redução da carepa. Nota-se a presença de duas morfologias de ferro bastante características: ferro poroso e *whiskers* (agulhas) de ferro.

Os exames microscópicos das amostras reduzidas revelaram que o ferro poroso prevalece em condições de altas temperaturas (1200 e 1100°C) e que os *whiskers* de ferro estão presentes em maior quantidade nas amostras reduzidas em temperaturas menores (1000 e 900°C). No entanto, ambos os tipos de ferro foram encontrados para todas as amostras analisadas.

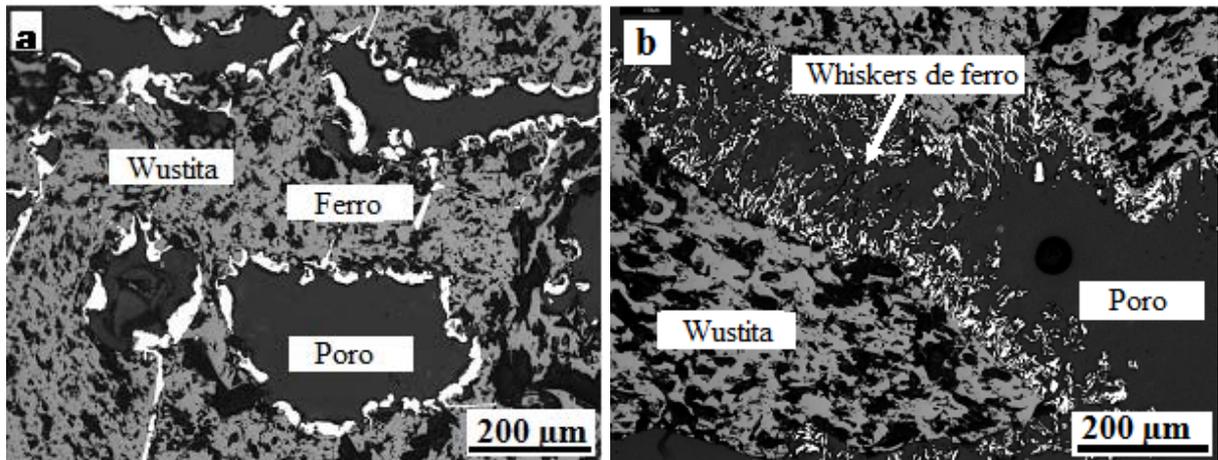


Figura 1.26 - Carepa parcialmente reduzida pela mistura gasosa de 90%CO-10%CO₂: (a) ferro poroso na carepa reduzida a 1100°C e (b) *whiskers* de ferro na carepa reduzida a 1000°C.

As imagens mostradas na figura 1.27, de maior magnitude e com auxílio do MEV, permitiram a análise morfológica mais detalhada e a confirmação das constatações descritas acima. É interessante notar que os grãos do ferro poroso formados apresentam um tamanho similar aos grãos da wustita, a partir da qual ele se origina. Estes grãos têm largura e comprimento da ordem de 40 a 60 µm. Já os *whiskers* de ferro, foram identificados principalmente nas paredes de poros grandes. Esta morfologia particular do ferro formado se caracteriza pela alta densidade e sua natureza acicular. Os *whiskers* tradicionalmente encontrados na carepa têm comprimento entre 100 e 200 µm e diâmetro de apenas alguns microns.

As morfologias do ferro formado em diferentes condições de temperatura e composição gasosa na redução da carepa são similares àquelas observadas em estudos detalhados sobre a redução da wustita (Nicolle e Rist, 1979 e El Moujahid e Rist, 1988).

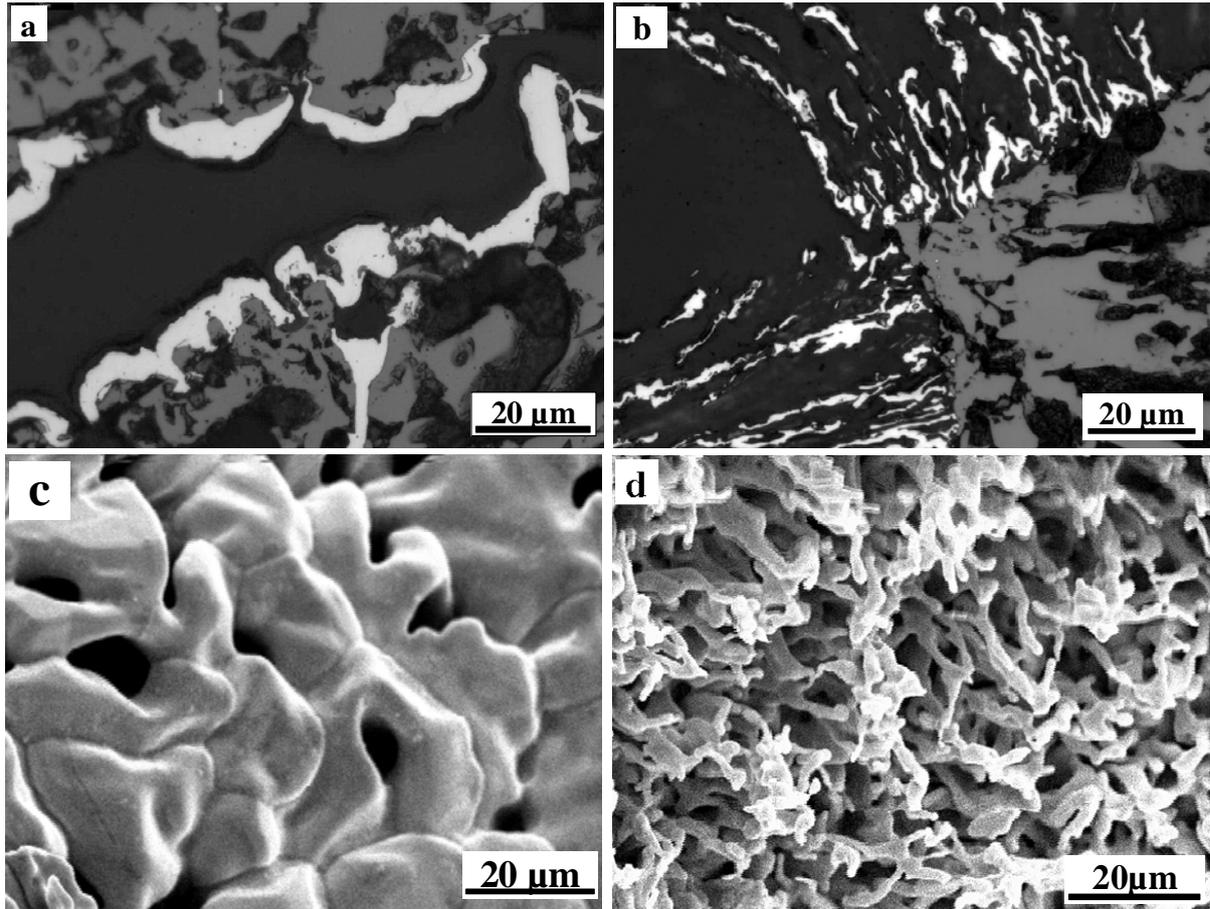


Figura 1.27 - Dois tipos de ferro encontrados na carepa parcialmente reduzida: ferro poroso (a - MO e c - MEV) e *whiskers* de ferro (b - MO e d - MEV).

1.4.4 Cinética de Redução da Carepa por Monóxido de Carbono

Visando a determinar as características cinéticas fundamentais de redução da carepa pelo CO, se calculou as constantes de taxa e a energia de ativação aparente. Estes dados demonstram, principalmente, como a taxa de reação depende da temperatura e são de grande interesse na elucidação da cinética de redução da carepa pelo carbono sólido, enfocada no capítulo 3 do trabalho.

Tomando em conta o aspecto de redução uniforme observado nas regiões de maior porosidade e nos instantes iniciais de redução da carepa, indicado nos exames de microscopia, se utilizou o modelo de redução uniforme sugerido por Turkdogan e Vinters (1972) para avaliar os dados cinéticos obtidos por termogravimetria. A equação utilizada segue um modelo de reação primeira ordem com relação a redução da wustita pelo monóxido de

carbono, assumindo que a taxa global é controlada pela reação química na interface wustita/ferro. A forma integral da equação utilizada no cálculo das constantes cinéticas se encontra a seguir (equação 1.8):

$$\ln(1 - F) = -k(P_{co} - P_{co}^*)t \quad (1.8)$$

Onde, F é a fração reagida no instante t , k a constante cinética, P_{co} a pressão parcial de CO usada no ensaio, P_{co}^* a pressão parcial de CO em equilíbrio com o ferro e a wustita na temperatura do experimento e t o tempo.

Os valores de k foram obtidos graficamente a partir da inclinação da reta gerada pelas coordenadas que relacionam os dados experimentais $-\ln(1 - F)/(P_{co} - P_{co}^*)$ em função de t . Visto que o regime químico de reação é favorecido para pequenos tamanhos de partícula, estes cálculos foram realizados somente para a carepa fina. Os gráficos são mostrados nas figuras 1.28 e 1.29, para os ensaios realizados com CO e com a mistura 90%CO-10%CO₂, respectivamente. Essas figuras apresentam também os valores da constante cinética (coeficiente angular das retas) referente a cada temperatura de ensaio. Os dados das pressões de CO (mantidas no ensaio e de equilíbrio), utilizados na construção desses gráficos segundo a equação 7, se encontram no apêndice A.

De modo geral, se considerou a inclinação da reta apenas nos estágios iniciais de redução (até o máximo de 0,3 de fração reagida), com intuito de evitar a influência das reações parasitas de carburação/deposição de carbono. Mesmo no caso dos experimentos realizados a alta temperatura (acima de 1000°C), onde não se tem influência dessas reações paralelas, o modelo adotado não se mostrou satisfatório para maiores valores de fração reagida. É provável que esse fato seja reflexo da alteração do comportamento da reação, que nos instantes finais ocorrem essencialmente na região interna das amostras, conforme o caráter topoquímico exibido nas análises micrográficas. Ainda, visto que a região interna da carepa é constituída de wustita densa, o mecanismo controlador da redução deve ser diferente em comparação ao da carepa porosa.

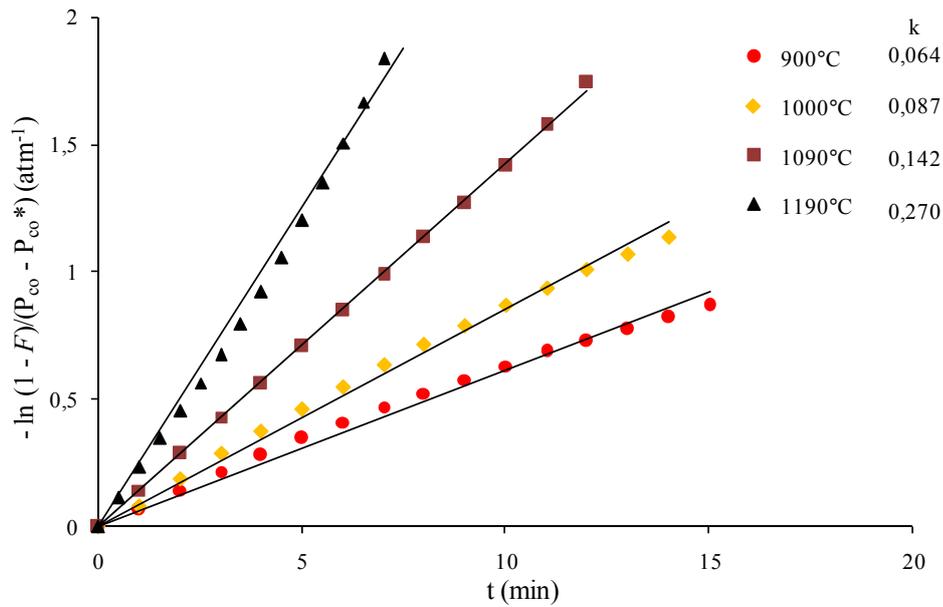


Figura 1.28 - Dados cinéticos da redução dos finos de carepa com CO puro.

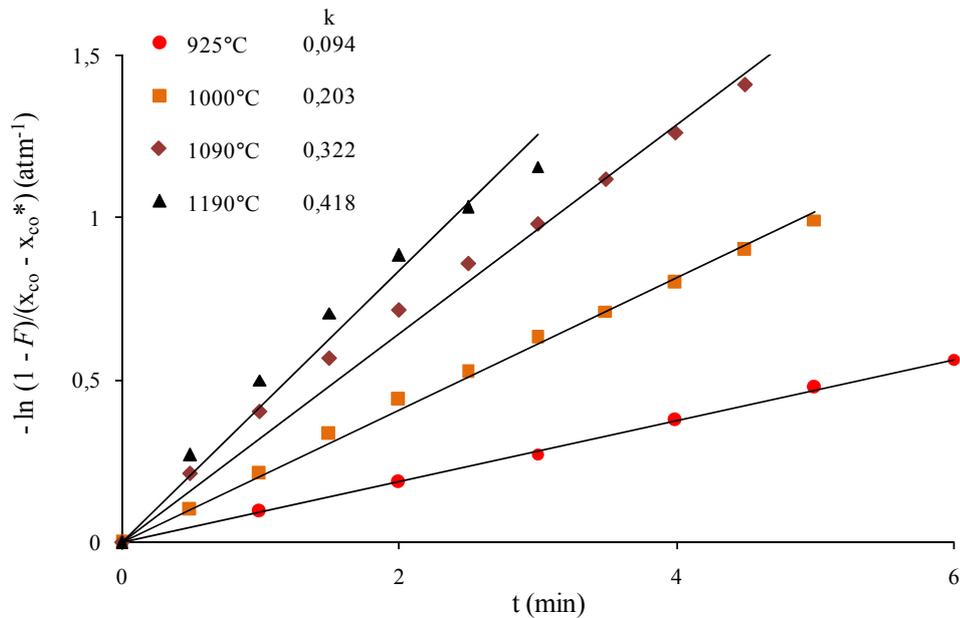


Figura 1.29 - Dados cinéticos da redução dos finos de carepa pela mistura 90%CO-10%CO₂.

Contudo, conforme mostram os gráficos, o modelo utilizado se mostrou adequado na representação dos dados experimentais obtidos nos instantes iniciais de redução, o que permitiu estimar as constantes cinéticas. Estes valores de k obtidos foram plotados conforme sugere o diagrama de Arrhenius (figura 1.30), para a obtenção da energia de ativação. O coeficiente angular das retas geradas nesse tipo de gráfico corresponde ao valor de $-E_a/R$

(energia de ativação sobre a constante dos gases) que, por conseguinte, permite o cálculo da energia de ativação.

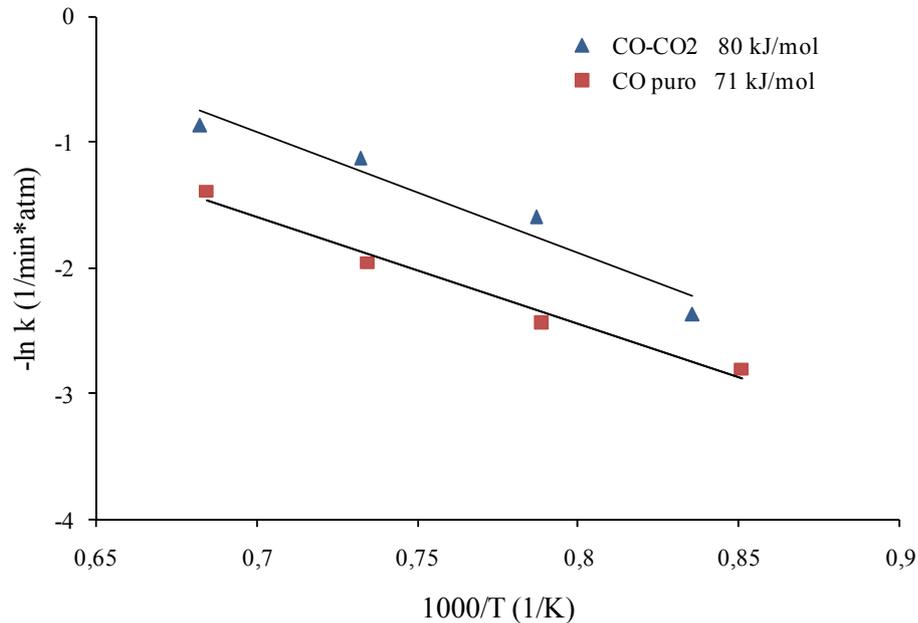


Figura 1.30 - Diagrama de Arrhenius para a redução ao CO (apenas fina) e com mistura 90%CO-10%CO₂ (fina e grossa).

Os valores encontrados para os finos submetidos à redução com CO puro e à mistura 90%CO-10%CO₂ foram, respectivamente, 71 e 80 kJ/mol. Para o gás levemente oxidado, as constantes cinéticas calculadas são sutilmente superiores, o que pode ser resultado da menor influência das reações paralelas que ocorrem durante a redução. Contudo, as diferenças encontradas são consideradas razoáveis, e os dados de energia de ativação aparente obtidos para a carepa são bastante próximos dos resultados obtidos pelos pesquisadores que estudaram a redução da wustita (Trushenski e Philbrook, 1974, Turkdogan e Vinters, 1972, Murayama et al., 1978, Tsay et al., 1976, Meraikib e Friedrichs, 1987), citados na revisão feita por Coetsee et al. (2002).

1.5 CONCLUSÕES

A carepa de uma planta siderúrgica “mini-mill”, foi caracterizada por diferentes técnicas de análise, com vistas a sua reciclagem através de briquetes autorredutores. Quimicamente, a carepa é constituída de uma mistura de óxidos de ferro com teor relativamente baixo de impurezas (8%) e grau de oxidação (O/Fe) médio em torno de 1,15. Os exames microscópicos revelaram que a carepa é estratificada em três camadas com morfologias distintas. A camada externa, relativamente fina e porosa, é composta principalmente de hematita e magnetita. A camada intermediária e a camada interna são compostas, respectivamente, de wustita densa e wustita porosa. Através das análises químicas e das observações em microscópio, se constatou que a wustita é a fase majoritária presente na carepa.

As observações microscópicas da carepa parcialmente reduzida mostram um caráter topoquímico de redução. Foi observada a presença de duas morfologias características como produtos de redução dos óxidos de ferro da carepa: ferro poroso e *whiskers* de ferro. Verificou-se que em altas temperaturas (acima de 1000°C), prevalece a presença do ferro poroso, enquanto *whiskers* de ferro apareceram mais claramente em temperaturas abaixo de 1000°C.

A cinética de redução da carepa foi investigada a partir de duas granulometrias representativas (fina e grossa) na faixa de temperatura entre 830 e 1200°C e através de CO puro e mistura 90%CO-10%CO₂. A energia de ativação aparente de redução da carepa, encontrada através da aplicação do modelo de redução uniforme nos instantes iniciais de fração reagida, variou de 71 a 80 kJ/mol.

Finalmente, os resultados de caracterização e do comportamento de redução da carepa são de grande importância no estudo corrente, uma vez que fornecem subsídios para a elaboração dos briquetes (proporção da mistura) bem como na interpretação do controle cinético presente nos briquetes produzidos.

CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS CARBONOSOS PARA A CONFEÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES

2.1 INTRODUÇÃO

Para a elaboração de briquetes autorredutores, além da matéria-prima ferrosa, é indispensável a presença do agente redutor, o qual é responsável pela geração dos gases que transformam os óxidos em metal. A literatura indica que a cinética global de autorredução tem grande influência da reação de Boudouard e, em vista disso, diversos materiais carbonosos têm sido testados como agente redutor. No caso particular do trabalho corrente, que busca a aplicação de briquetes autorredutores em FEA, a cinética de autorredução do aglomerado é de suma importância.

Sabendo-se da importância da reação de geração de gases redutores na cinética de autorredução, neste capítulo apresenta-se como se deu a escolha do redutor para uso na elaboração dos briquetes autorredutores, tendo a carepa como matéria-prima ferrosa. Foi dada preferência para a avaliação de materiais carbonosos que favoreçam a logística e os custos relacionados ao seu fornecimento. Além disso, com o intuito de contribuir para os esclarecimentos referentes às propriedades e aos fenômenos envolvidos na autorredução do briquete produzido, fez-se uma caracterização mais detalhada do redutor escolhido, que também é mostrada neste capítulo do trabalho.

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este item busca embasar a ideia fundamental da presente etapa do trabalho. Para isso, foi feita uma abordagem a respeito dos estudos de relevância já realizados sobre a autorredução a partir de diferentes agentes redutores, descreveu-se os aspectos fundamentais relacionados às características de decomposição e de gaseificação de materiais carbonosos e, por fim, foram apresentados o carvão vegetal e a geração dos finos desse tipo de material no interior do estado do RS, tendo-se em vista a particularidade dada a esse material no presente trabalho.

Embora a autorredução seja abordada neste capítulo, maiores esclarecimentos com relação aos princípios e aplicação dessa tecnologia encontram-se nos capítulos subsequentes.

2.2.1 Materiais Carbonosos para Uso em Autorredução

Os aglomerados autorredutores caracterizam-se pela grande flexibilidade na escolha do redutor, uma vez que este constituinte pode se apresentar na forma de finos e a resistência mecânica não é um fator relevante para a sua introdução em tais compósitos (D'Abreu, 2008). De outro lado, grande parte da pesquisa citada na literatura relata que a reação de gaseificação do carbono exerce o controle sobre a taxa global de autorredução. Estas constatações normalmente se baseiam na análise dos produtos gasosos, no efeito ocasionado pelo carbono contido (quantidade, tipo e tamanho de partícula) e pela magnitude da energia aparente de ativação (Coetsee et al., 2002). Tendo-se em vista a possibilidade de uso de redutores alternativos e devido a dada importância de cunho cinético que é exercida pela reação de Boudouard, diferentes fontes de carbono têm sido usadas nos estudos de autorredução.

Já em 1977, Fruehan testou misturas autorredutoras compostas de wustita e diferentes materiais carbonosos. O autor mostrou que com o carvão de coco a mistura tem maior reatividade do que com os demais materiais carbonosos estudados. Obteve-se, nesse estudo, a seguinte ordem decrescente de reatividade: carvão de coco, char de carvão, coque e grafita. Ainda nesse mesmo estudo, foi verificado que a menor granulometria dos agentes redutores proporcionou maior cinética de autorredução da mistura. Examinando-se as taxas das reações individuais, Fruehan indica que a taxa de gaseificação do carbono é mais lenta até a temperatura de 1100°C. Porém, em temperaturas superiores a esta, a velocidade da reação de Boudouard torna-se comparável às reações de redução dos óxidos de ferro e ambas podem exercer o controle cinético global de autorredução.

Moon e Sahajwalla (2006) utilizaram diferentes materiais carbonosos para investigar a influência da reação de Boudouard sobre a cinética de misturas autorredutoras. Nesse estudo, foram determinadas as energias de ativação de 343, 240 e 173 kJ/mol, respectivamente, para as misturas feitas com grafita, coque e char. Foi indicado que, em temperaturas moderadas (em torno de 1000°C), a reação de gaseificação do carbono é totalmente controladora da cinética global. Com o aumento de temperatura, o grau de controle exercido por essa reação diminui. Adicionou-se também um catalisador (CaO) da reação de Boudouard, o que diminuiu a energia de ativação dos compósitos e foi indicado como um atenuante do controle exercido por esta reação. Porém, mesmo utilizando três tipos de redutor, aumentando a temperatura e adicionando catalisadores de reação, foi indicado pelos autores que, até 1200°C, a reação de Boudouard ainda pode ser considerada como etapa controladora da taxa

global de autorredução. Esses pesquisadores também estudaram a relação C/O ótima com vistas à cinética. Nesse caso utilizou-se *coke breeze* (moinha de coque) e observou-se que a razão molar C/O igual a 1 foi a mais satisfatória, visto que relações mais baixas demonstraram uma cinética inferior, e relações de mais alto carbono molar não trouxeram benefícios de ordem cinética.

Coetsee et al. (2002) estudaram a redução de pelotas constituídas de minério magnetítico e três tipos de redutores: coque, antracito e carvão alto-volátil. Os autores indicaram que não houve variações significativas com relação à cinética de autorredução dos aglomerados produzidos, embora, para o carvão alto-volátil, a redução tenha sido sutilmente mais rápida.

Fortini e Fruehan (2005) realizaram experimentos de redução de wustita a partir de carvão vegetal e grafita. O estudo mostrou que, em baixas temperaturas, as constantes cinéticas obtidas para o carvão vegetal são superiores às da grafita, no entanto, os valores das constantes são bastante próximos quando medidas em condições de temperaturas elevadas ($> 1100^{\circ}\text{C}$).

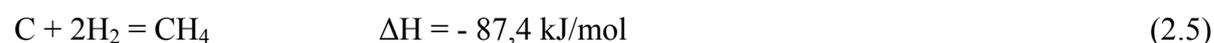
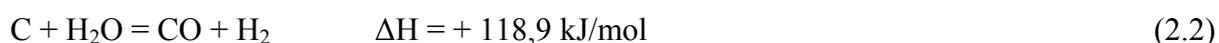
Neto et al. (2006) estudaram a reatividade de materiais carbonosos tradicionais e alternativos com vistas à autorredução. O estudo mostra, por meio de testes de reatividade ao CO_2 , que o carvão vegetal e o negro de fumo são redutores mais reativos do que o coque de petróleo e a grafita. Tais constatações refletiram-se nos testes realizados com misturas autorredutoras.

Santos et al. (2008) estudaram pelotas autorredutoras produzidas com moinha de coque e grafita no intervalo de temperatura entre 1150 a 1350°C . A primeira apresentou uma energia de ativação aparente de 245 e a segunda de 225 kJ/mol. Em vista desses resultados, os autores constataram que a cinética controladora teve forte influência da reação química de gaseificação do carbono.

Construcci (2005) citou que a fabricação de briquetes autorredutores para a aplicação no processo TecnoRed estava sendo realizada com carvão mineral baixo volátil cominuído abaixo de $0,21$ mm. Mais recentemente, Noldin Júnior et al. (2007) informaram que há grande flexibilidade na escolha do redutor para a aplicação em tais compósitos. Segundo estes autores, qualquer material fino e com teor de carbono acima de 50% atende as necessidades solicitadas na autorredução dos briquetes no processo TecnoRed.

2.2.2 Gaseificação do Carvão

A gaseificação do carvão dá-se em duas principais etapas: pirólise e gaseificação do char. A pirólise está relacionada à volatilização de compostos de baixa massa molecular em temperaturas entre 300 e 500°C. Estes compostos são principalmente “tars” e gases não-condensáveis, sendo que o resíduo desta etapa, denominado semicoque ou char, normalmente representa de 55 a 70% da massa original do carvão. Algumas das reações envolvidas na gaseificação do char são mostradas a seguir (reações 2.1 à 2.5):



As reações 2.1 e 2.2 são endotérmicas e podem ser consideradas como as mais importantes no processo de gaseificação. A reação de oxidação 2.3 é altamente exotérmica e, em muitos casos da prática industrial, fornece a energia necessária para promover as reações 2.1 e 2.2. A reação 2.4 ocorre principalmente em condições de alta concentração de vapor, ao passo que a reação 2.5 é mais importante em altas pressões (Molina e Mondragón, 1998).

A reação de gaseificação do carbono ao CO_2 (reação 2.1), conhecida como reação de Boudouard, é de interesse para os processos siderúrgicos, incluindo a autorredução, como é apresentado no capítulo 3. Termodinamicamente, o equilíbrio dessa reação é representado pelo diagrama de Boudouard, mostrado na figura 2.1. Este diagrama apresenta as pressões parciais das fases gasosas CO e CO_2 em equilíbrio com a grafita, em função da temperatura (Lúcio, 1981). Fazendo-se uma breve análise desse diagrama, observa-se que, na temperatura de 500°C o teor de CO é ainda pequeno, ao passo que a 900°C, o equilíbrio desloca-se em direção à formação de produtos da equação 2.1 e praticamente já não existe carbono em equilíbrio com o CO_2 .

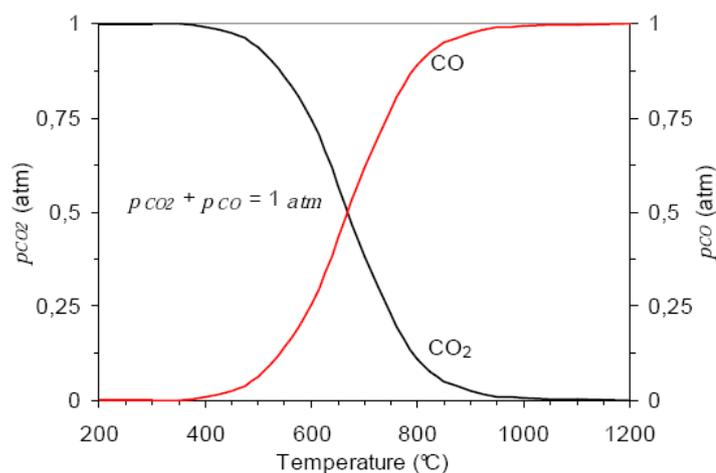


Figura 2.1 - Diagrama de Boudouard para pressão total de 1 atm (Oliveira, 2010).

A cinética dessa reação tem sido extensivamente investigada (Sin et al. 2000, Kalkreuth et al., 2005, Oliveira, 2010). Segundo esses estudos, diversos fatores afetam a reatividade do char, dentre os quais se podem citar os de maior relevância: *rank* (grau de carbonificação do carvão), condições de formação do char, estrutura porosa e química, concentração de CO_2 na atmosfera, pressão e tamanho de partícula.

Para a representação dos dados obtidos experimentalmente, relativos à reação gaseificação do char ao CO_2 , diferentes modelos têm sido propostos e são citados por Molina e Mondragón (1998). Os modelos mais simples encontrados na literatura são aqueles que não consideram mudanças estruturais durante a reação, dentre os quais se destacam os modelos nomeados Homogêneo e de Núcleo Não-reagido. O primeiro assume que o gás reage com a partícula em todos os sítios possíveis, na superfície ou no interior, ao passo que o segundo considera que a reação se dá a partir da superfície de grãos esféricos em direção ao núcleo.

Coetsee et al. (2002) reportam as taxas de gaseificação obtidas em CO_2 puro para diversos tipos de redutores (grafita, coque de petróleo, char de carvão, carvão mineral e vegetal), obtidas por especialistas da área. O autor informa que a energia de ativação varia de 215 a 310 kJ/mol para estes redutores e descreve que o carvão vegetal e a grafita são, respectivamente, os redutores de maior e menor reatividade. Struis et al. (2002) comparam a energia de ativação medida em seu estudo de carvão vegetal com outros que utilizaram este mesmo redutor. Os autores mostram que a energia de ativação de 212 kJ/mol encontrada nos seus experimentos está dentro da faixa de valores determinados em outros trabalhos, que varia de 182 a 221 kJ/mol.

2.2.4 Carvão Vegetal

O carvão vegetal é o produto oriundo do processo de carbonização da madeira. Este processo submete a madeira a um tratamento térmico em temperaturas relativamente elevadas e atmosfera redutora controlada. As propriedades da madeira, bem como as condições do processo de carbonização determinam as características físico-químicas do carvão vegetal obtido (Barcellos, 2007).

A madeira possui uma quantidade elevada de voláteis (em torno de 80% em massa) e a decomposição e saída destes gases durante a carbonização resultam na criação de vazios no interior do material. Assim, o carvão vegetal caracteriza-se pela sua elevada porosidade e, conseqüentemente, pelos baixos valores de densidade aparente. Mermoud et al. (2006) encontraram valores de porosidade próximos a 70% e densidade aparente em torno de 0,5 g/cm³ para o carvão vegetal em estudo (não foi citado no artigo a origem da madeira). Esses resultados são coerentes com os obtidos por Barcellos (2007) que, por meio da caracterização de carvões vegetal oriundos de diferentes tipos da madeira *Eucalyptus*, indicou valores de densidade aparente entre 0,35 e 0,5 g/cm³.

A umidade é uma propriedade que pode ser bastante afetada pelos fatores externos de armazenamento e manuseio do material, não sendo, necessariamente, uma propriedade intrínseca do material. Contudo, os valores apontados na literatura estão entre 5 e 10% em massa (Barcellos, 2007, Lucena et al., 2008).

Os trabalhos encontrados na literatura mostram que o carvão vegetal, normalmente, contém em massa entre 20 e 30% de matéria volátil e entre 60 e 70% de carbono fixo (Barcellos, 2007, Lucena et al., 2008).

O teor de cinzas é bastante variável, significando quantidades irrisórias (quase 0%) até valores expressivos em torno de 25% em massa. Barcellos (2007) mostrou para tipos distintos de *Eucalyptus* uma variação do teor de cinzas entre 0,8 à 3,5% em massa. Fortini e Fruehan (2005) indicaram valores abaixo de 2% para o carvão vegetal utilizado nos seus estudos de autorredução. De outro lado, a quantidade de cinzas deve mudar expressivamente quando se trata de moinhas (finos) geradas nos processos de carbonização e/ou manuseio do carvão vegetal. Lucena et al. (2008) encontraram para a moinha de carvão vegetal um teor de 25% de cinzas.

2.2.5 Geração de Finos Carvão Vegetal no Rio Grande do Sul

Diferentemente dos estados onde a maior demanda de carvão vegetal é direcionada à produção de ferro-gusa ou de outras aplicações metalúrgicas, no Rio Grande do Sul o mercado de carvão vegetal é focado principalmente para o uso na preparação de alimentos, em especial do tradicional “churrasco” (Buzin et al., 2009).

A produção de carvão vegetal no estado do RS ainda ocorre a partir de antigos processos de fornos de alvenaria e tem como fonte principal de matéria-prima o eucalipto (*eucalyptus spp.*) e a acácia negra (*Acácia mearnsii* De Wild). Na figura 2.2 é apresentada uma foto de um forno em operação, característico da região.



Figura 2.2 - Forno de carbonização no interior do RS (Buzin et al., 2009).

O processo de fabricação de carvão emprega fornos com capacidade normal de cerca de 8 a 10 m³. Existem fornos com capacidades maiores, porém são em menor número e geralmente estão sendo construídos por adaptação do produtor à Portaria SEMA 024/07, que, em princípio, limita a capacidade instalada em dois fornos por produtor. Esta Portaria complementa a de nº 03/95, que dispõe sobre os critérios e procedimentos para a localização e o licenciamento dos fornos de carvão vegetal no estado, editada em função da poluição atmosférica gerada pela atividade.

Há também variação dos sistemas de produção conforme a região e o produtor. Em Brochier (município de maior produção do estado do Rio Grande do Sul), é usual que os grandes atacadistas comprem a lenha e a forneçam aos produtores individuais, para que estes

efetuem a tarefa de carbonizar a madeira nos seus fornos. Estes atacadistas remuneram a atividade de carbonização.

O processamento do carvão acabado é bastante simples. Primeiramente, consta de um peneiramento (vide figura 2.3a) para a retirada dos finos e eventualmente de pedaços de madeira não carbonizados. Em seguida, o carvão peneirado é geralmente embalado em sacos de 3, 4 e 5 kg. Ocasionalmente e com carvões de menor qualidade, são feitas embalagens de 10 kg, que são encaminhadas a consumidores diversos, em especial as forjarias.

Como o carvão vegetal é bastante friável, durante as etapas de produção, estocagem, peneiramento e transporte, acabam sendo gerados finos em quantidade variável, em função do processamento e de fatores relacionados à matéria-prima empregada. A retirada dos finos muitas vezes é executada diretamente após a retirada do carvão dos fornos, sendo remetido aos atacadistas o material já pré-processado. Estes finos correspondem a cerca de 8 a 10% da massa total produzida e, visto que a produção de carvão vegetal no estado do RS varia de 6 a 8 mil t/mês, a quantidade desse resíduo soma valores entre 500 a 800 t/mês. A maior parte dos finos gerados são simplesmente removidos dos locais de processamento e distribuídos sobre o solo das proximidades (vide figura 2.3b) por não apresentarem mercado consumidor sustentável (Buzin et al., 2009).

Geograficamente, no estado do RS, a produção de carvão vegetal concentra-se nas regiões do Vale do Caí, Vale do Taquari e no Baixo Jacuí (distante não mais que 100 km da grande Porto Alegre). Os municípios dessas regiões têm um perfil fundiário composto em sua maioria de pequenas propriedades rurais. A produção de carvão geralmente emprega mão de obra familiar e, por esta razão, os fornos de carvão encontram-se amplamente distribuídos nas localidades (Rhode, 2008).



Figura 2.3 - (a) Peneiramento e (b) descarte dos finos de carvão vegetal (Buzin, 2009).

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Três diferentes materiais carbonosos foram avaliados com vistas ao seu emprego nos briquetes autorredutores: finos de carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. Os finos de carvão vegetal (CV) foram obtidos de uma carvoaria do município de Brochier, enquanto que o carvão mineral (CM) é proveniente de uma jazida do município de Minas do Leão, ambos situados no interior do Rio Grande do Sul. Já o coque de petróleo (CP) é gerado na indústria petrolífera nacional e se trata de um co-produto do processamento do petróleo.

Inicialmente esses materiais carbonosos foram submetidos às análises fundamentais de caracterização química. Em seguida, a metodologia adotada para determinar o comportamento cinético de reação destes materiais divide-se em duas etapas principais: ensaios de gaseificação ao CO₂ e ensaios preliminares de autorredução com misturas carepa/redutor. Uma vez escolhido o redutor, foi feita uma caracterização mais detalhada deste material através de diferentes técnicas de análise. Estas análises são apresentadas nos seus pormenores a seguir.

2.3.1 Análise Elementar e Imediata

A análise imediata é bastante comum e considerada indispensável para a caracterização de materiais carbonosos. Tem como finalidade quantificar o teor de carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade presentes na composição do material. A análise imediata dos finos de carvão vegetal foi realizada no Laboratório de Siderurgia, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS, conforme as normas ASTM D 3172 – 73, ASTM D 3173 – 87, ASTM D 3174 - 82 e ASTM D 3175 – 82.

A análise elementar teve o objetivo identificar e quantificar os principais elementos contidos nos finos de carvão. Esse tipo de análise permite complementar e confirmar os resultados obtidos pela análise imediata e ainda verificar a presença de elementos contaminantes que possam ser deletérios ao processo de fabricação do aço. Tais análises foram realizadas na Cientec (Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do RS) segundo a norma ASTM: D – 5373/2008 (utilizando instrumental LECO Corporation, modelo CHN–600).

2.3.2 Gaseificação dos Redutores ao CO₂

A avaliação da cinética de gaseificação dos redutores foi realizada a partir de ensaios em termobalança Netzsch/STA 409 PC (vide figura 1.11) com sistema de injeção de gases e aquisição de dados contínuos de massa e temperatura. Para estes ensaios, cerca de 30 mg de amostra com granulometria entre 200 (0,074mm) e 325 mesh (0,044mm) foram colocadas em cadinhos do tipo “prato” (figura 2.3a).

Em cada teste, a amostra foi aquecida a 30°C/min em condições de atmosfera inerte de N₂ até a temperatura de isoterma. Após atingir a temperatura de isoterma prevista e a estabilização da variação de massa devido a saída dos voláteis, o gás inerte de entrada foi substituído pelo CO₂, iniciando a gaseificação do carbono em temperatura constante. As isotermas de temperatura variaram no intervalo de 800 a 1000°C e a vazão de entrada dos gases foi mantida a 100 ml/min.

A partir dos resultados da perda de massa em função do tempo e da temperatura nos ensaios de gaseificação ao CO₂ feitos em termobalança, calculou-se a fração reagida (F) dos redutores de acordo com a equação 2.7.

$$F = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_{cz}} \quad (2.7)$$

Onde m_o é a massa inicial no início da gaseificação, m_t a massa no instante t e m_{cz} a massa de cinzas da amostra.

2.3.3 Ensaios Preliminares de Autorredução

A avaliação do comportamento de autorredução das misturas (carepa + redutor) deu-se por meio de ensaios não-isotérmicos em termobalança (indicada no item anterior). Estes ensaios foram feitos nas condições de atmosfera inerte (N₂), com taxa de aquecimento de 30°C/min até 600°C e de 20°C/min até a isoterma de 1100°C. Usou-se uma menor taxa de aquecimento nas temperaturas de autorredução com intuito de obter maior precisão na detecção da temperatura de início de reação bem como dos picos de reatividade. Os cadinhos utilizados são do tipo “copo”, conforme a figura 2.3b.

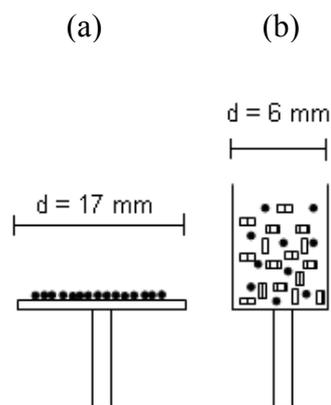


Figura 2.4 - Ilustração dos cadinhos utilizados nos ensaios de (a) gaseificação dos redutores e de (b) redução da mistura carepa/redutor.

Para evitar a influência da matéria volátil sobre a autorredução, todos os redutores foram primeiramente aquecidos em atmosfera inerte (N_2) até $1100^\circ C$, mantidos durante 10 minutos nessas condições e resfriados. Após a desvolatilização, os redutores foram misturados com carepa na razão mássica redutor/carepa igual a $1/3$, correspondente a uma razão molar C/O em torno de 1,5. Os redutores foram utilizados na mistura em mesma granulometria dos testes de gaseificação, entre 74 e $44 \mu m$ (200 - 325 mesh), enquanto a carepa foi misturada com granulometria inferior a $150 \mu m$ (100 mesh). Maiores detalhes da carepa foram citados no capítulo 1.

Adicionalmente aos resultados de termogravimetria, também se analisou a microestrutura das amostras parcialmente reduzidas em microscópio óptico (marca Reichert-Jung MeF3) por meio do embutimento das partículas em resina epóxi. Para isso as amostras foram introduzidas em resina epóxi misturada a um catalisador (Epofix Hardener) e mantidas sob vácuo nos instantes iniciais de endurecimento. Após o endurecimento da resina, o corpo de prova embutido foi lixado (com água e lixas com granulação igual a 120 e 220) e polido com álcool e pasta diamantada em uma politriz automática em panos de polimento de 9, 3 e $1 \mu m$, nessa ordem.

2.3.4 Caracterização do Redutor Escolhido

O redutor escolhido foi submetido a uma série de análises com vistas ao conhecimento mais detalhado das suas propriedades morfológicas e químicas. As análises realizadas são descritas sucintamente a seguir.

Análise Granulométrica

A análise granulométrica indica a distribuição por tamanho de partículas de uma determinada quantidade de material. Para isso, utilizou-se a técnica de peneiramento com a seguinte distribuição de malhas: 8; 6,35; 4,75; 2,0; 0,84; 0,425; 0,35; 0,25; 0,149 e 0,074mm.

Porosimetria

A análise de porosimetria foi realizada com intuito de se conhecer as características dos vazios internos e, por conseguinte, a densidade do material. Os resultados de porosidade são de interesse no estudo cinético, ao passo que a densidade é um dado relevante para o transporte/manuseio do redutor e para a avaliação das propriedades do briquete produzido.

As análises de porosidade foram realizadas no porosímetro de mercúrio Micromeritics Poresizer – 9320, instalado no Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux da École Centrale Paris. As medidas fornecem a porosidade aberta da amostra, a distribuição do tamanho dos poros e o valor calculado de densidade real e aparente (maiores detalhes encontram-se no Anexo B). Utilizaram-se, nesses ensaios, amostras no estado bruto e escolhidas aleatoriamente. A massa de amostra introduzida no equipamento foi de aproximadamente 0,25g.

Microscopia Óptica (MO)

A utilização da técnica de microscopia óptica teve como objetivo verificar a textura do material carbonoso em questão e a distribuição e tamanho dos poros presentes. A caracterização da textura desse material isolado serve como ferramenta para a sua identificação nas análises subsequentes dos briquetes. Tais observações em microscópio foram realizadas a partir de amostras representativas do material no seu estado bruto e segundo a metodologia já descrita no item 3.3 deste capítulo.

Análise Química das Cinzas

A composição química das cinzas foi determinada via fluorescência de raios-x (FRX). A composição química do resíduo inorgânico da queima do carvão é de interesse para o trabalho visto que este material deverá compor a escória no processo de fabricação do aço.

A queima do carvão para a obtenção das cinzas foi realizada a 750°C, de acordo com a norma ASTM D 3682-87. No corrente trabalho, a análise por FRX foi utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos majoritários (acima de 1% aproximadamente) presentes nas cinzas dos finos de carvão, tais como: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Na, S e P. O resultado da análise é expresso na forma óxida dos elementos. Ainda, a análise determina a perda ao fogo da amostra na temperatura de 1000°C. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X RIGAKI RIX 2000 do Instituto de Geociências da UFRGS.

Análise dos Voláteis

Este tipo de análise buscou caracterizar termicamente e identificar os compostos gasosos resultantes da desvolatilização do redutor. Tal análise também é de interesse na confirmação dos dados indicados pelas análises de caracterização (análises Imediata e Elemental) do material.

As análises foram realizadas na termobalança Netzsch/STA 409 PC (descrita no capítulo 1) com o auxílio de um analisador de gases FTIR Bruker/tensor 27. A análise dos gases realizada foi de cunho qualitativo, para os seguintes compostos químicos: H₂O, CH₄, CO₂ e CO.

Nesses ensaios, manteve-se a atmosfera de N₂ com vazão de 200 ml/min para evitar reações de oxidação do carbono e limitar a perda de massa ao desprendimento dos voláteis. A amostra foi aquecida com taxa de 30°/min até a 870°C e mantida nessa temperatura durante 30 minutos. Aproximadamente 100 mg de redutor cominuído a uma granulometria inferior a 0,25 mm (60 mesh) serviram de amostra para a execução de tais ensaios.

Gaseificação ao CO₂ para Diferentes Granulometrias

Estes testes tiveram como proposta avaliar a influência do tamanho de partícula sobre a taxa de gaseificação do reductor. Tais ensaios permitiram avaliar as distinções relativas à granulometria e determinar o intervalo de variação dessas taxas.

A gaseificação dessas amostras seguiu as condições descritas no item 3.2. O tamanho de partícula das amostras, utilizadas nesses ensaios, corresponde a três faixas representativas da distribuição granulométrica do material bruto. Nesse caso, as amostras foram obtidas somente através do peneiramento do material bruto, sem haver qualquer procedimento de cominuição.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Caracterização Química

As características químicas dos três materiais carbonosos foram avaliadas por meio das análises imediata e elementar. Os resultados obtidos nessas análises são apresentados conjuntamente na tabela 2.1 e desconsideram a presença de umidade (são expressos em base seca).

Tabela 2.1 - Resultados das análises imediata e elementar (% em massa), expressos em base seca.

	Cz	MV	Cf	C	H	N	O	S _{total}
CV	9,65	19,65	70,7	76,46	2,92	1,19	9,7	0,06
CM	15,68	32,6	51,72	62,96	4,22	1,19	15,65	0,88
CP	0,02	11,09	88,9	91,59	3,86	2,48	2,05	0,78

A tabela informa que o carvão mineral é o redutor mais rico em cinzas, ao passo que o coque de petróleo é praticamente isento de tais impurezas. Os finos de carvão vegetal apresentaram um teor de quase 10%, considerado relativamente elevado quando se trata de madeira carbonizada. É provável que parte dessas impurezas não seja necessariamente inerente à composição química do carvão, mas sim resultante do processo de armazenamento e manuseio em condições que permitem a mistura de contaminantes junto aos finos do carvão produzido e, também, do tempo de estocagem ao relento.

Comparativamente aos demais, os finos de carvão vegetal também estão em posição intermediária com relação ao teor de matéria volátil, sendo que o carvão mineral e o coque de petróleo são, respectivamente, os redutores de maior e menor quantidade deste componente avaliado. Tais resultados são coerentes com aqueles mostrados na literatura e evidenciam que o carvão mineral em estudo é um alto-volátil, característico desta região de mineração do estado do RS.

Com relação ao carbono fixo, o maior teor foi encontrado para o coque de petróleo seguido do carvão vegetal e do carvão mineral. Este componente é de grande importância quando se busca a aplicação de materiais carbonosos em briquetes autorredutores, sendo considerado por muitos autores como o único elemento redutor efetivo durante as reações.

A estimativa da umidade obtida pela análise imediata mostrou que o carvão mineral é o mais rico, com 8,65%, seguido pelo carvão vegetal que apresentou 6,35% e pelo coque de petróleo, que é praticamente isento (0,72%). Uma vez que o processo de autorredução ocorre em temperaturas relativamente altas e que a evaporação da água é uma reação endotérmica, quanto maior for o teor de umidade, maior será o consumo de energia necessário para aquecer o material. Em vista desse aspecto, o coque de petróleo é favorecido em comparação aos demais redutores avaliados.

A análise elementar mostra que a soma dos valores obtidos para o hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e o carbono relativo à diferença entre o carbono fixo e o carbono total correspondem à matéria volátil determinada pela análise imediata. De maior importância entre estes elementos considerados voláteis é o hidrogênio, cuja decomposição pode ocasionar a redução de óxidos de ferro. Os teores de enxofre medidos são relativamente pouco expressivos (menos que 1%) para os três redutores, sobretudo para o carvão vegetal, no qual se encontrou um percentual de apenas 0,06.

2.4.2 Gaseificação dos Redutores

Os gráficos exibidos nas figuras 2.4 e 2.5 apresentam a fração reagida ao CO₂ dos redutores nas temperaturas de 900 e 1000°C.

Verifica-se através desses gráficos que o carvão vegetal é o mais reativo entre os materiais carbonosos testados, ou seja, a amostra referente a esse redutor atinge mais rapidamente o valor máximo de fração reagida (igual a 1). Na temperatura de 1000°C, o comportamento de gaseificação do carvão mineral já é bastante próximo do carvão vegetal. O coque de petróleo se distingue dos demais pela sua baixa reatividade, sendo que, na temperatura de 800°C, não houve perda de massa deste redutor quando submetido ao CO₂ e, por esta razão, não foi ilustrado o gráfico comparativo de gaseificação para essa temperatura.

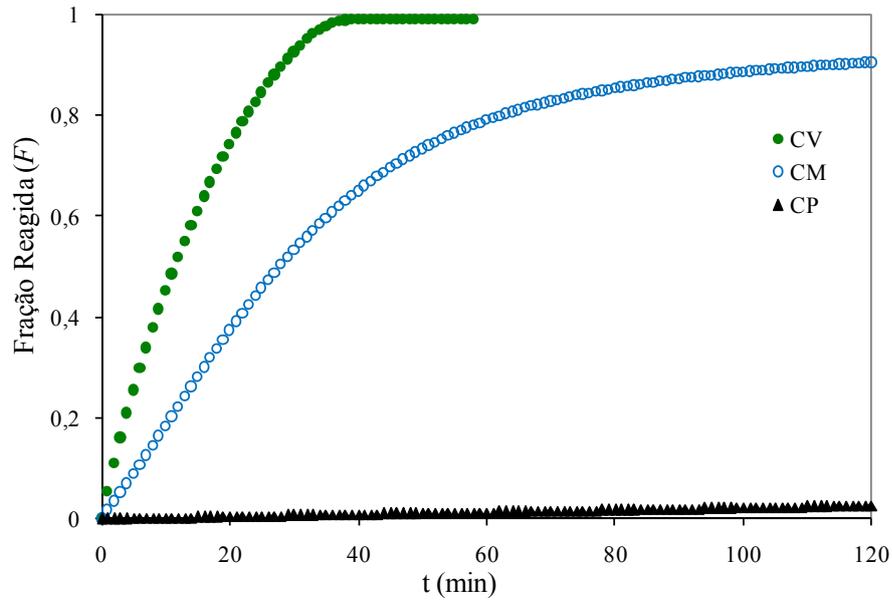


Figura 2.5 - Curvas de fração reagida ao CO₂ do carvão vegetal (CV), carvão mineral (CM) e coque de petróleo (CP) à 900°C.

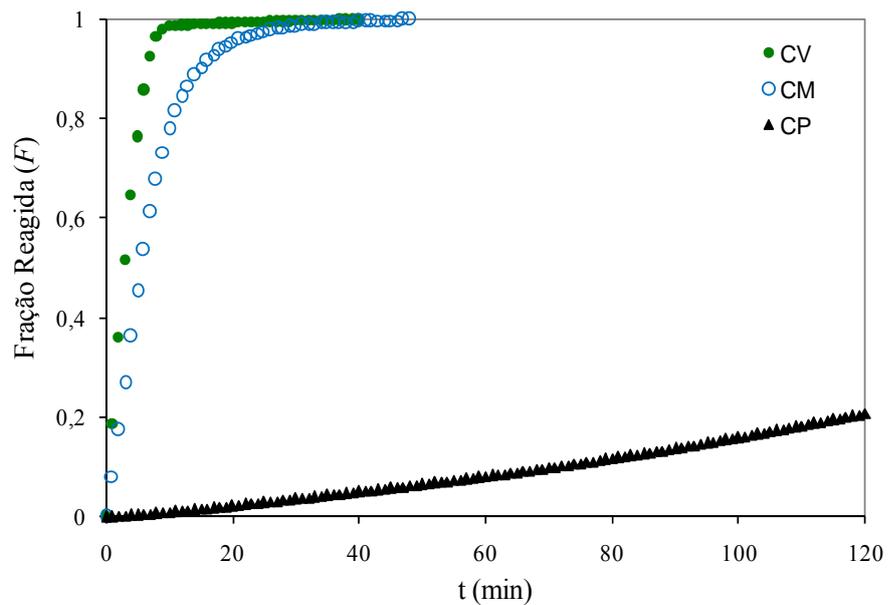


Figura 2.6 - Curvas de fração reagida ao CO₂ do carvão vegetal (CV), carvão mineral (CM) e coque de petróleo (CP) à 1000°C.

Em virtude da boa representação dos dados experimentais, nesse trabalho se utilizou a equação cinética de primeira ordem (equação 2.8), assumindo o controle químico, para o cálculo das constantes cinéticas (k) nas diferentes temperaturas de ensaio.

$$\ln(1 - F) = -kt \quad (2.8)$$

Onde F é a fração reagida, k a constante de velocidade (min^{-1}) e t o tempo (min). As figuras 2.7, 2.8 e 2.9 apresentam as curvas referentes à aplicação do modelo cinético adotado na representação dos dados experimentais. A constante cinética (k) de gaseificação ao CO_2 , para os três tipos de redutor e três temperaturas foram obtidas pelo coeficiente angular das retas e também são mostradas no gráfico. No caso do coque de petróleo, que não reagiu a 800°C , realizou-se um ensaio a 950°C , com intuito de se obter os valores de k em três temperaturas. O modelo utilizado mostrou-se satisfatório ($r^2 = 0,9$) para no mínimo 0,8 de fração reagida, embora para o coque de petróleo os ensaios de mais baixa temperatura não tenham sido levados até o término da reação.

Os gráficos demonstram claramente que o aumento da temperatura ocasiona um aumento de reatividade para todos os redutores testados. Os valores de constante cinética obtidos indicam que o carvão vegetal é o mais reativo frente aos demais, seguido pelo carvão mineral e pelo coque de petróleo. O coque de petróleo diferencia-se pelos baixos valores de constante cinética atingidos nas temperaturas testadas.

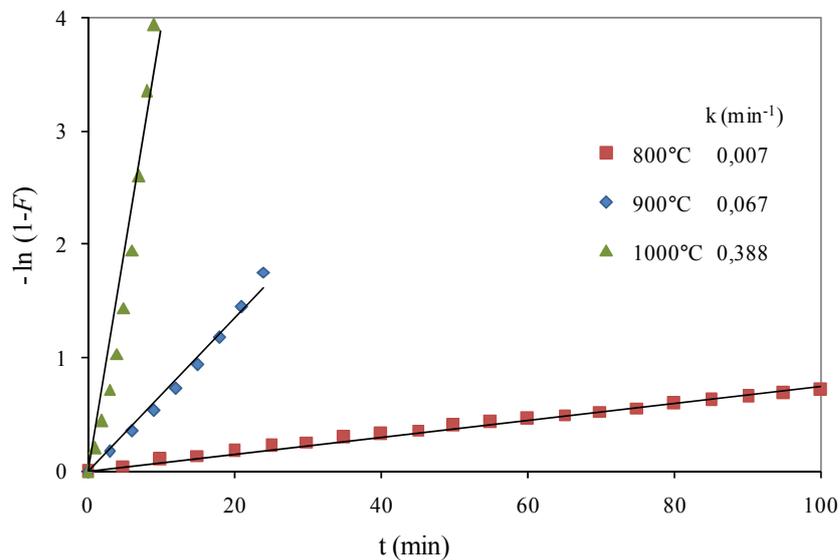


Figura 2.7 - Dados cinéticos da gaseificação ao CO_2 do carvão vegetal.

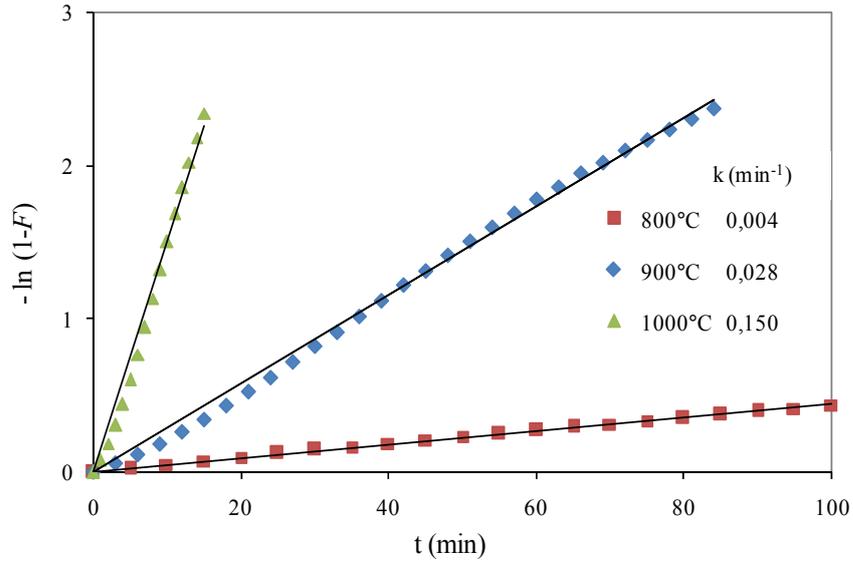


Figura 2.8 - Dados cinéticos da gaseificação ao CO₂ do carvão mineral.

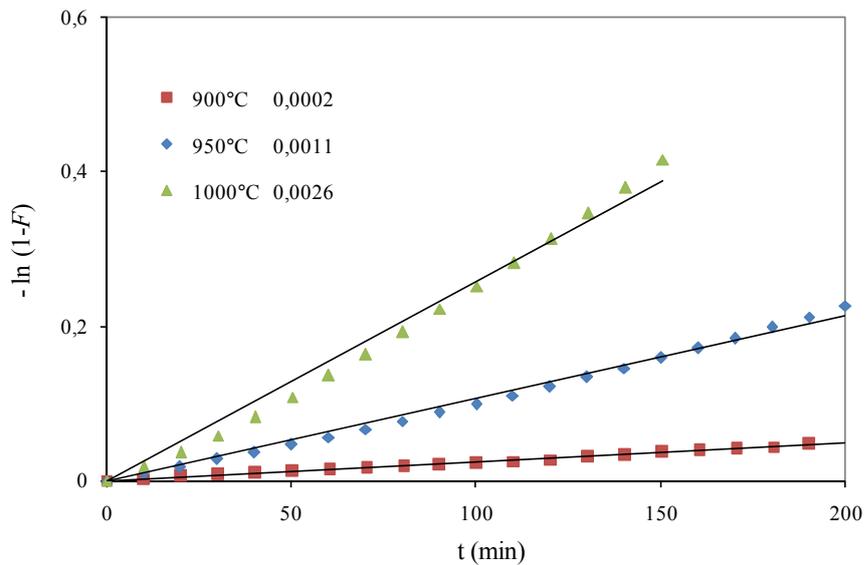


Figura 2.9 - Dados cinéticos da gaseificação ao CO₂ do coque de petróleo.

O gráfico da figura 2.10 expõe como a reatividade desses materiais depende da temperatura, a partir da equação de Arrhenius. A inclinação da reta obtida pelo gráfico que relaciona $\ln k$ versus $1/T$ corresponde a E_a/R (energia de ativação sobre a constante dos gases). Efetuando-se o cálculo para a energia de ativação, os valores encontrados foram respectivamente iguais a 237, 214 e 335 kJ/mol para o carvão vegetal, o carvão mineral e o coque de petróleo. Esses dados revelam que a reatividade ao CO₂ do coque de petróleo tem maior dependência da temperatura, enquanto o carvão mineral a menor.

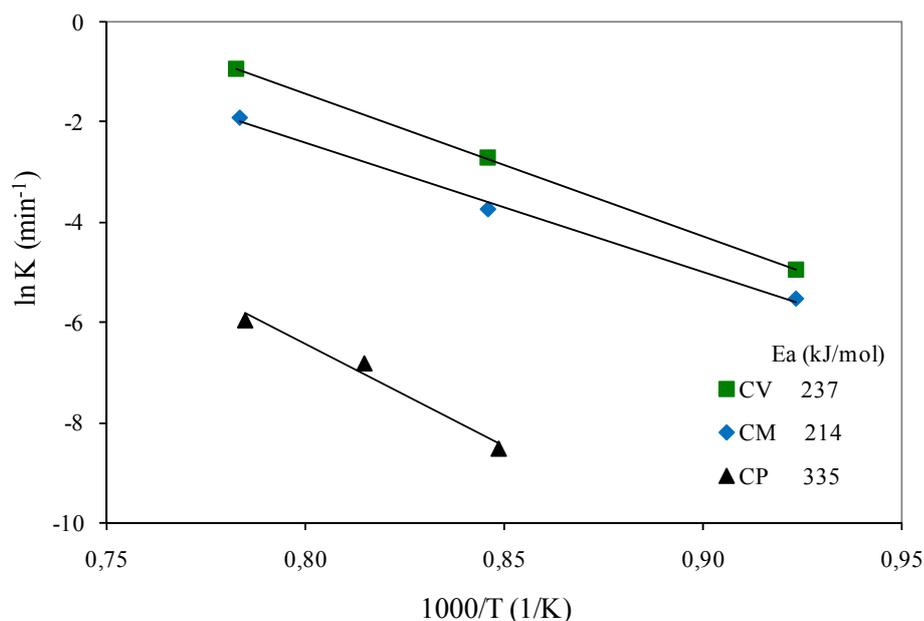


Figura 2.10 - Diagrama de Arrhenius para as constantes cinéticas dos três redutores.

Embora existam algumas particularidades quanto aos materiais carbonosos testados, a hierarquia de reatividade ao CO_2 encontrada é condizente com a da literatura. As energias de ativação obtidas também são coerentes com aquelas citadas na literatura para condições de regime químico de reação, situadas entre 215 e 310 kJ/mol (Coetsee et al., 2002).

2.4.3 Ensaios Preliminares de Autorredução

A figura 2.11 mostra as curvas de perda de massa obtidas para a redução da carepa com os três redutores em estudo. Estes resultados foram obtidos a partir de ensaios não-isotérmicos até a temperatura de 1100°C. As perdas de massa observadas devem estar estritamente relacionadas às reações concomitantes de gaseificação do redutor e de redução dos óxidos da carepa, como sugere o processo de autorredução.

Observa-se no gráfico da figura 2.11 que, para a mistura em que o carvão vegetal foi utilizado como redutor, a perda de massa teve início em aproximadamente 840°C. No caso da mistura contendo carvão mineral, a temperatura referente ao começo da perda de massa foi sutilmente mais elevada que a anterior (cerca de 880°C), enquanto que com o uso do coque de petróleo verificou-se que as reações decorrentes da autorredução iniciaram somente em torno de 1000°C.

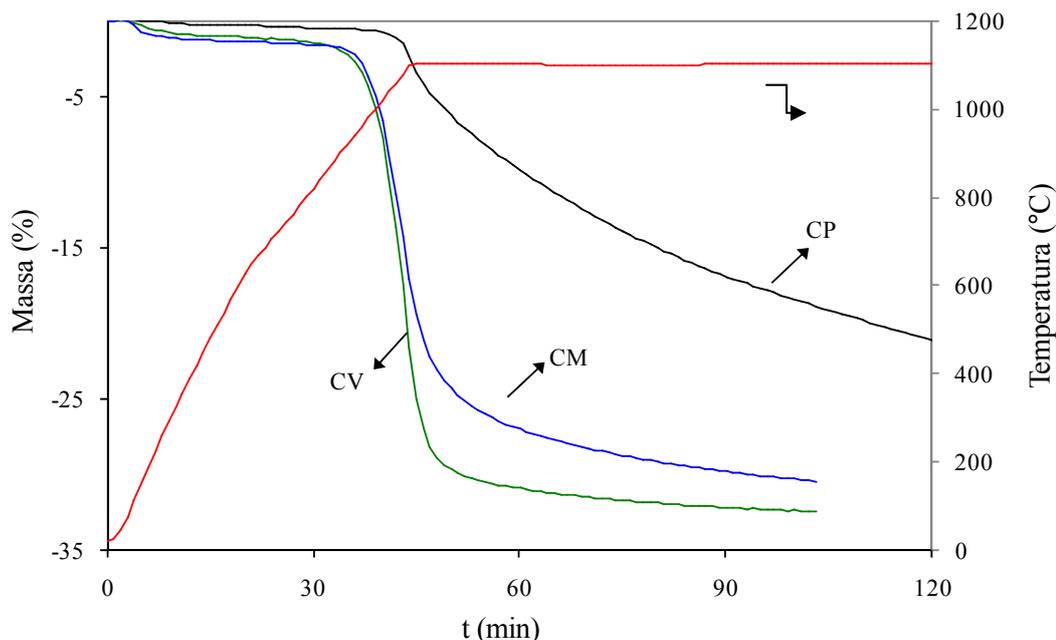


Figura 2.11- Curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para as misturas autorredutoras compostas com diferentes redutores.

As diferenças relativas à total perda de massa entre as misturas devem-se essencialmente aos diferentes teores de cinzas contidos em cada redutor. Visto que a proporção redutor/carepa foi mantida para todas as misturas e que o carvão mineral é mais rico em cinzas que os demais, a mistura com esse redutor deve apresentar um menor percentual de perda de massa. Os valores de máxima perda de massa (% de oxigênio redutível + % de carbono fixo), calculados a partir do carbono fixo do redutor desgaseificado e do oxigênio redutível da carepa, são de 35, 37 e 41%, respectivamente, para a mistura com carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. No entanto, devido ao excesso de carbono adicionado às misturas, nenhuma das misturas atingiu a total perda de massa prevista. É importante salientar ainda que nessa figura não se mostrou a curva da amostra CP até a sua total perda de massa.

A temperatura na qual ocorrem as reações também deve influenciar a perda de massa durante a autorredução. Segundo prevê o diagrama de Oxidação-redução (também conhecido por diagrama de Chaudron ou de Baur-Glaessner), quanto maior a temperatura, maior deve ser o consumo de carbono.

Contudo, o comportamento de redução da carepa com carvão vegetal foi semelhante ao com char de carvão mineral, embora para este último as reações tenham sido mais lentas nos estágios finais de redução. A redução com coque de petróleo distinguiu-se por se proceder mais lentamente que as demais misturas.

As diferenças entre as taxas de reação de autorredução são mais bem visualizadas no gráfico da figura 2.12. Esse gráfico mostra a taxa de reação (r) – calculada segundo a equação (2.9) – em função do tempo e da temperatura.

$$r = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (2.9)$$

Onde, m_0 é a massa inicial disponível para reagir e dm/dt corresponde à derivada da perda de massa em função do tempo.

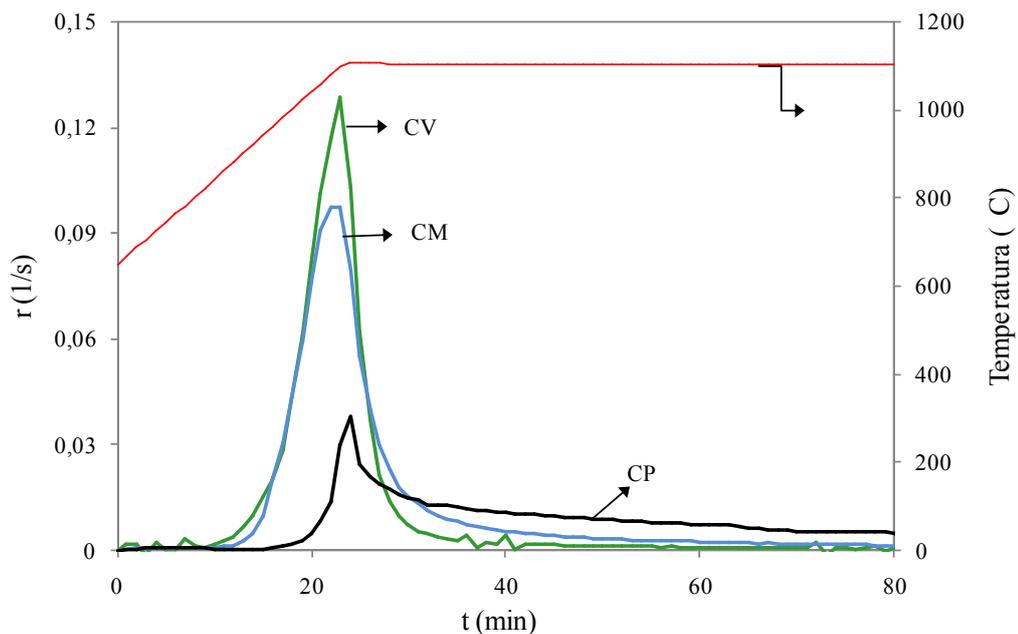


Figura 2.12 - Curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para as misturas autorredutoras compostas dos diferentes redutores.

A taxa de reação deve estar intimamente associada à taxa de redução da carepa, já que as reações de autorredução (redução e gaseificação) são interdependentes, isto é, ocorrem em

cadeia. Em condições de atmosfera inerte, a gaseificação do carvão ocorre somente quando se tem CO_2 disponível, e isso só é possível quando acontece a redução dos óxidos.

As curvas mostradas na figura 2.12 evidenciam que foram obtidas maiores taxas de reação pelo uso do carvão vegetal, seguidas pela redução com carvão mineral e com coque de petróleo. O pico da taxa de carvão vegetal é aproximadamente 1,35 vezes maior que a do carvão mineral e 3,25 vezes superior que a do coque de petróleo. Outro fato ilustrado nessa figura refere-se à temperatura de pico de reatividade das misturas. No caso do carvão vegetal e do carvão mineral, esta temperatura foi, para ambos, de em torno de 1080°C . Para o coque de petróleo, a taxa máxima de reação foi observada em 1100°C , mas a partir dessa temperatura, a reatividade dessa mistura diminuiu de forma mais gradual que as demais.

Os resultados de reatividade dos materiais carbonosos ao CO_2 refletiram-se no comportamento de autorredução das misturas respectivas. A mistura que teve o carvão vegetal como agente redutor apresentou a maior velocidade de redução, com início da reação em menor temperatura que as demais. O coque de petróleo, quando utilizado na mistura autorredutora, mostrou-se mais lento e, assim como nos ensaios de gaseificação, este redutor só começou a reagir de modo significativo em altas temperaturas ($> 1000^\circ\text{C}$). O carvão mineral apresentou uma posição intermediária de reatividade comparativamente aos outros redutores testados. Contudo, este redutor apresentou um comportamento mais próximo do carvão vegetal que do coque de petróleo, e esse fato também evidenciou-se nos ensaios de gaseificação.

Os aspectos morfológicos relacionados à formação do ferro durante os ensaios de autorredução são exemplificados na figura 2.13. As imagens dessa figura mostram o produto de redução da carepa (ferro) em tonalidade mais clara e a região não reagida em cor acinzentada.

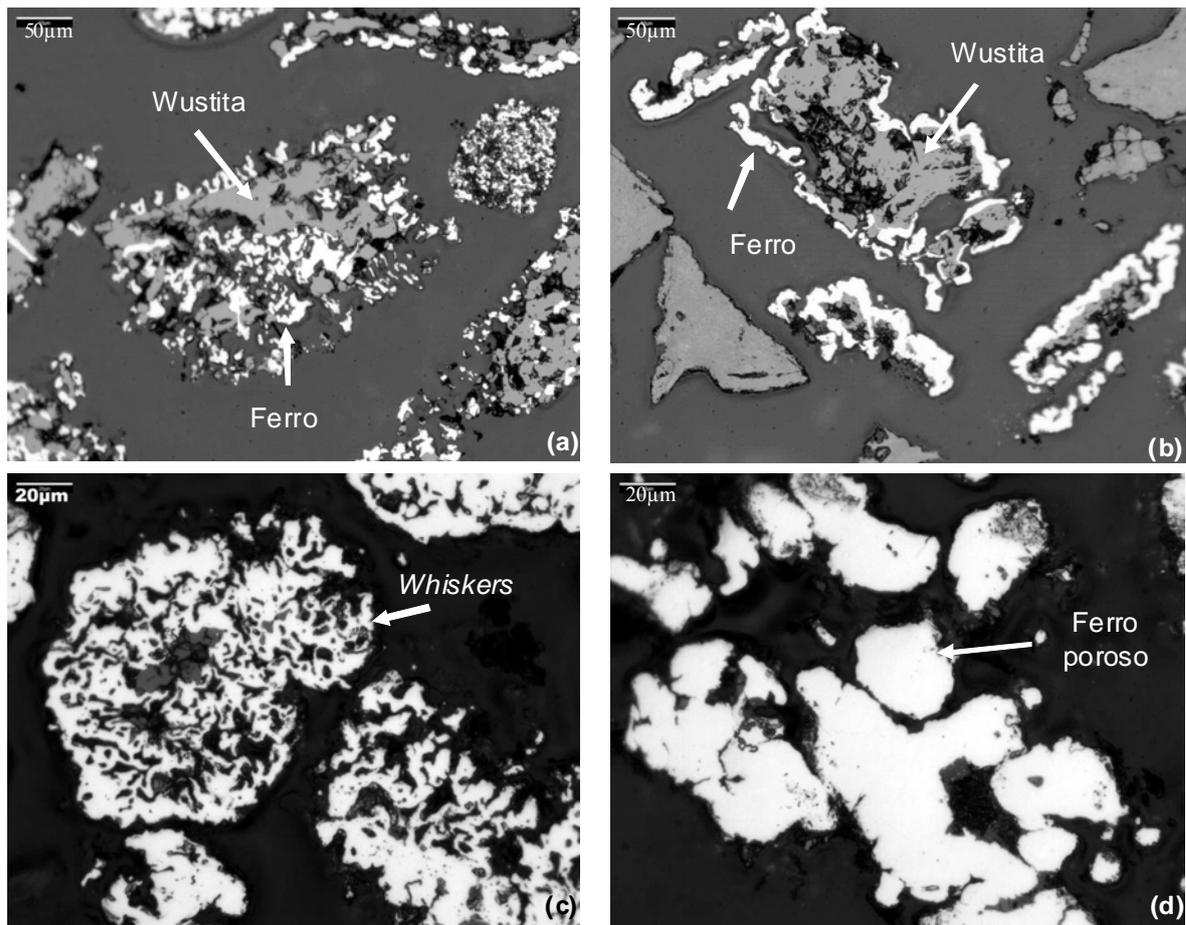


Figura 2.13 - Aspectos morfológicos da carepa parcialmente reduzida por carvão vegetal (a e c) e coque de petróleo (b e d).

Observa-se, primeiramente (2.13a e 2.13b), o caráter topoquímico da reação. O gás redutor formado pela reação de Boudouard reduz os óxidos de ferro de forma gradual no sentido da periferia para o interior das partículas de carepa. Além disso, com base na estrutura morfológica da carepa já detalhada no capítulo 1, é possível verificar pela figura 2.13a que a redução se dá preferencialmente nas regiões porosas da carepa e posteriormente na região interna constituída de wustita densa.

Com o aumento de magnitude no microscópio, observou-se o ferro formado pelo carvão vegetal e pelo coque de petróleo (figuras 2.13c e 2.13d). No caso da redução com carvão vegetal, foram encontrados *whiskers* de ferro (2.13c), ao passo que nos ensaios com coque de petróleo, observou-se apenas a presença de ferro poroso (2.13d). Estas constatações

indicadas pelas imagens em microscópio óptico estão baseadas em imagens já apresentadas no capítulo anterior, que se refere à morfologia do ferro formado durante a redução.

Os resultados termogravimétricos mostraram que a redução da carepa com a mistura contendo carvão vegetal ocorre em temperaturas mais baixas que aquela contendo coque de petróleo. É provável, portanto, que as diferenças morfológicas encontradas para o ferro formado nessas misturas estejam relacionadas à temperatura em que ocorreu a redução.

2.4.4 Caracterização do Carvão Vegetal

Com relação aos materiais carbonosos avaliados neste trabalho, as constantes cinéticas obtidas para o carvão vegetal indicaram ser este o redutor mais favorável quanto à cinética de autorredução. O baixo teor de cinzas e a possibilidade de se obter ganhos ambientais e econômicos ao se tratar este resíduo da indústria carvoeira do estado do RS também são aspectos que favorecem o seu uso. Dessa forma, segundo foi indicado no item 3.4, esse redutor foi submetido a análises mais detalhadas de caracterização.

Análise Granulométrica

A análise granulométrica dos finos de carvão vegetal, realizada por meio da técnica de peneiramento, é mostrada na figura 2.14. Nota-se que os finos gerados nas carvoarias do RS apresentam uma elevada proporção de material (acima de 40%) com granulometria superior a 6,35 mm. Embora o material seja considerado como finos para a indústria carvoeira, apenas cerca de 5% se encontram em granulometria inferior a 0,25 mm.

Considera-se, portanto, que os finos de carvão vegetal em questão são relativamente grosseiros para a finalidade desejada, uma vez que grande parte dos estudos desenvolvidos em autorredução indicam a utilização dos agentes redutores em granulometria inferior a 1 mm. Assim, de modo a permitir uma melhor homogeneização da mistura a ser briquetada e para uma melhor eficiência na cinética das reações, acredita-se que os finos de carvão vegetal em questão ainda se encontram numa granulometria relativamente alta, sendo necessária a cominuição do material para a sua utilização nos briquetes.

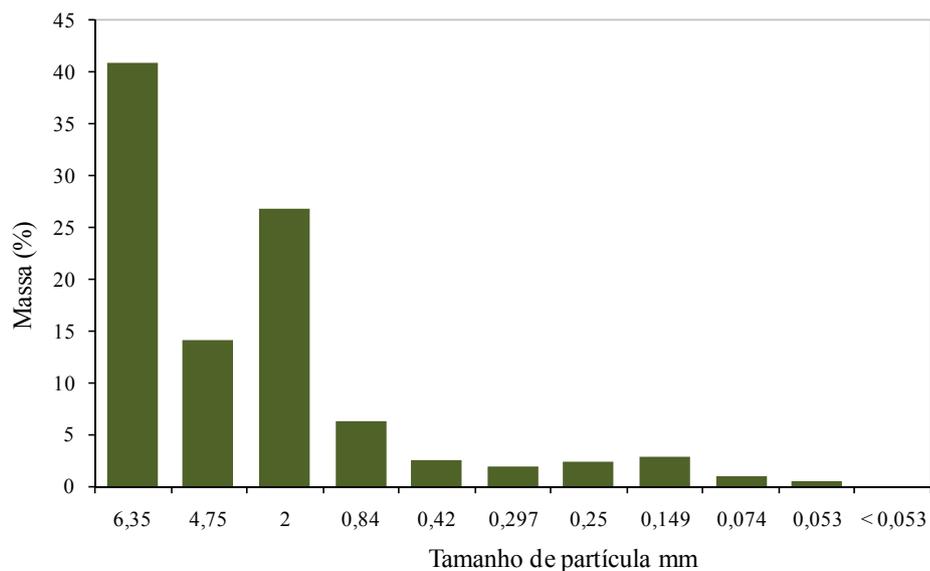


Figura 2.14 - Distribuição granulométrica dos finos de carvão vegetal.

Porosimetria

O gráfico da figura 2.14 mostra o volume acumulado de mercúrio que penetra na amostra em função do tamanho dos poros. Três amostras foram analisadas e, de maneira geral, demonstraram um comportamento semelhante.

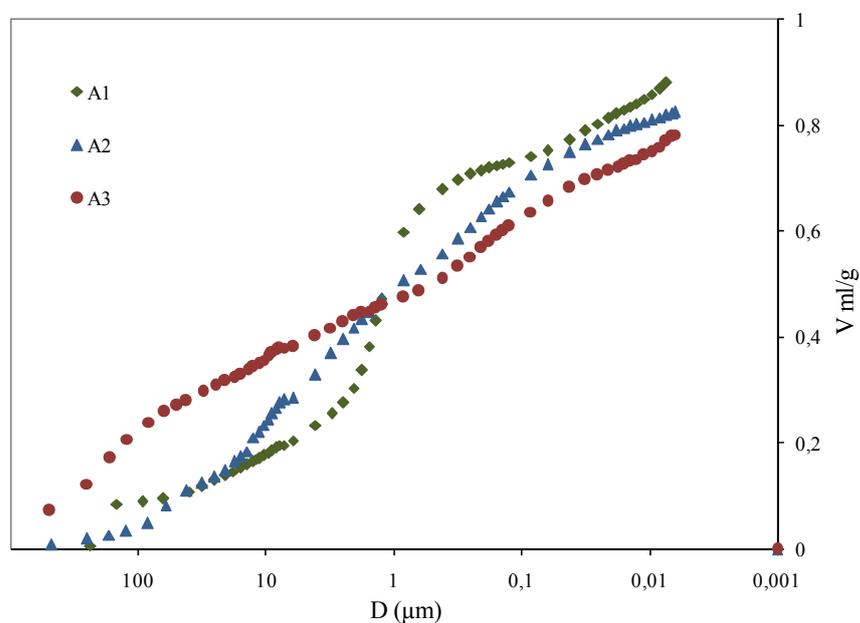


Figura 2.15 - Curva de distribuição dos poros de três amostras de finos de carvão vegetal.

O gráfico evidencia que o carvão vegetal é constituído de poros com tamanhos variados, numa faixa que se estende de 500 a menos que 0,001 μ m de diâmetro. Observa-se uma predominância de poros (analisada pelo volume de mercúrio penetrante) com diâmetros em torno de 100 e 1 μ m, sobretudo para a amostra 1.

A porosidade total medida variou em torno de 51 a 56% para as amostras analisadas. Já os valores de densidade real e densidade aparente apresentaram, respectivamente, intervalos entre 1,27-1,49 e 0,62-0,69 g/ml. Esses valores encontrados para os finos de carvão vegetal em questão são próximos àqueles apontados na literatura para carvões oriundos de diferentes espécies de madeira (Mermoud et al.,2006; Barcellos,2007).

Conforme mostra a tabela, há uma grande discrepância entre os valores de densidade aparente e densidade real, que se reflete em valores relativamente altos de porosidade. O desprendimento da grande quantidade de voláteis, contidos na madeira, durante o processo de carbonização, deve ser o responsável pela elevada porosidade destes finos de carvão vegetal. Ao passo que a porosidade é relevante no estudo cinético de gaseificação do carvão, a densidade é um dado de importância para a implementação da prática industrial de transporte/manuseio e na confecção dos briquetes autorredutores.

Tabela 2.2 - Valores de porosidade, densidade real e densidade aparente para três amostras de finos de carvão vegetal.

Amostra	Porosidade (%)	Densidade real (g/ml)	Densidade aparente (g/ml)
1	56,34	1,46	0,64
2	51,13	1,27	0,62
3	53,75	1,49	0,69

Microscopia Óptica (MO)

As imagens obtidas por microscopia óptica, mostradas na figura 2.16, evidenciam as características de textura do carvão vegetal em estudo. As figuras apresentam em tonalidade escurecida as regiões porosas da amostra. A grande proporção dos poros bem como a presença de poros com tamanhos variados da amostra corroboram os resultados apontados via

porosimetria de mercúrio. Ainda, nota-se que estes poros estão relativamente bem distribuídos na matriz do carvão vegetal.

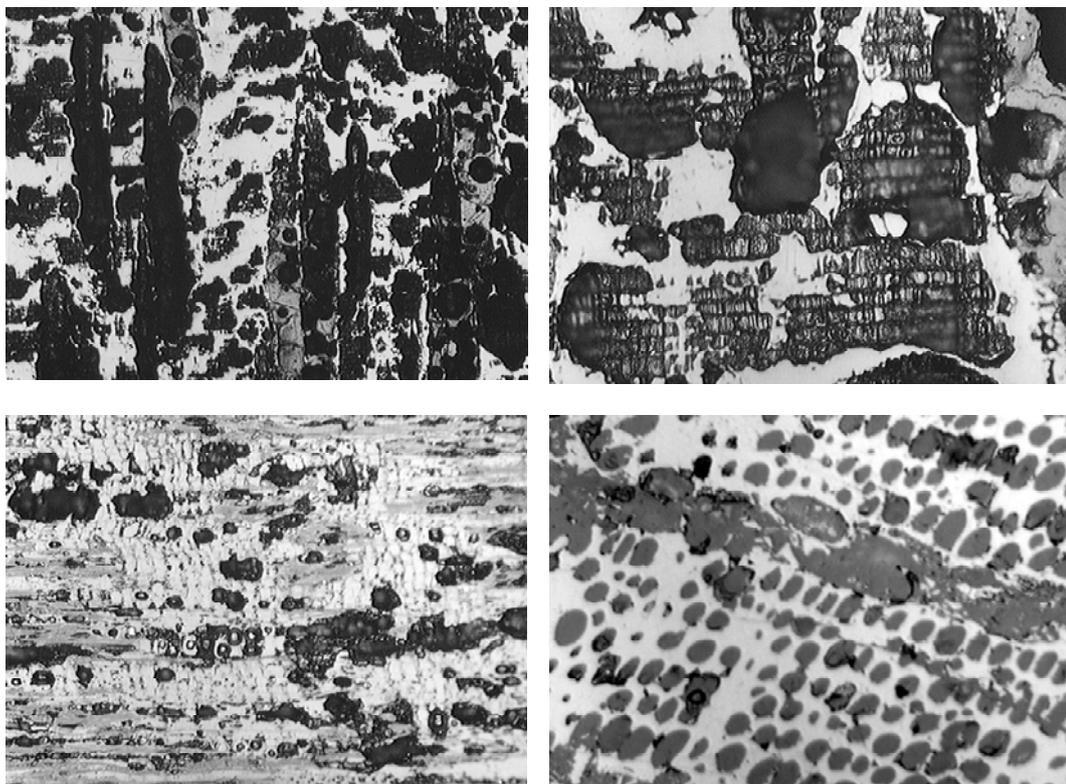


Figura 2.16 - Imagens obtidas com microscópio óptico dos finos de carvão vegetal. Poros (regiões escuras) e matriz carbonosa (regiões claras).

A elevada porosidade verificada é um dos fatores que deve exercer grande influência sobre a reatividade deste material carbonoso, que mostrou ser o mais reativo frente aos demais testados neste trabalho. A grande quantidade de poros distribuídos no interior do material propicia um maior número de sítios disponíveis para reagir e que, portanto, se refletem em ganhos cinéticos de gaseificação.

Análise Química das Cinzas

A análise química das cinzas obtida a partir da técnica de fluorescência de raios-X é apontada na tabela 2.3.

Os elementos majoritários contidos nas cinzas dos finos de carvão são silício e cálcio, indicados como sílica e cal pela análise de FRX. Esses dois compostos correspondem a quase 70% da amostra. Normalmente, para o caso do carvão vegetal, a cinza é básica com alto teor de cálcio. É provável que, para o carvão vegetal em estudo, o elevado teor de sílica contido nas cinzas, seja resultante da contaminação do material por constituintes do solo (areia). Contudo, comparativamente aos carvões minerais utilizados como redutores, os finos de carvão vegetal em estudo apresentam um teor de cálcio elevado, o que deve contribuir para o ajuste de basicidade da escória gerada pelo briquete.

Tabela 2.3 - Elementos majoritários presentes nas cinzas dos finos de carvão vegetal determinados via FRX.

Óxidos	% em massa
SiO ₂	44,71
Al ₂ O ₃	5,98
TiO ₂	0,57
Fe ₂ O ₃ (total)	5,55
MnO	0,44
MgO	4,14
CaO	22,62
Na ₂ O	0,51
K ₂ O	4,16
P ₂ O ₅	1,34
SO ₄	2,40
P.F.*	8,44

* Perda ao fogo a 1000°C.

Os valores de fósforo e enxofre, elementos deletérios ao processo de fabricação do aço, estão presentes em quantidades relevantes nas cinzas. Entretanto, sabendo-se que as

cinzas correspondem a cerca de 10% dos finos de carvão, acredita-se que os percentuais encontrados não serão limitantes da matéria-prima em estudo.

Os demais compostos apresentados na tabela 2.3 são impurezas que não devem repercutir negativamente no processo de fabricação do aço, tanto pelos baixos teores encontrados, quanto pela natureza dos elementos. Visto que a obtenção das cinzas foi realizada a 750°C ($\pm 50^\circ\text{C}$), o aquecimento até a temperatura de 1000°C para determinar a perda ao fogo ocasionou ainda uma perda de massa significativa. Elementos que volatilizam em temperatura relativamente baixa, tais como sódio e potássio, devem ser responsáveis pela perda de massa verificada.

Análise dos Voláteis

Os resultados de termogravimetria e de análise dos gases gerados pela decomposição durante o aumento de temperatura da amostra de finos do carvão vegetal são apresentados, respectivamente, nas figuras 2.17 e 2.18.

O gráfico da figura 2.17 mostra que, nos instantes iniciais do ensaio (até 200°C), a perda de massa da amostra corresponde a valores de em torno de 5%. É bastante provável que a diminuição de massa em tais condições de temperatura e atmosfera esteja vinculada essencialmente à perda de umidade da amostra, uma vez que a análise dos gases expõe que, nesse período, apenas o pico referente ao vapor d'água foi detectado. Com o crescente aumento de temperatura, observa-se a perda de massa contínua da amostra até um total de cerca de 25%. Nesses instantes, (após 200°C), além da água, foi detectada a saída dos gases CO_2 , CO e CH_4 . Antes mesmo de atingir a temperatura de isoterma, verificou-se a estabilização de massa da amostra e não se detectou a presença dos gases em análise.

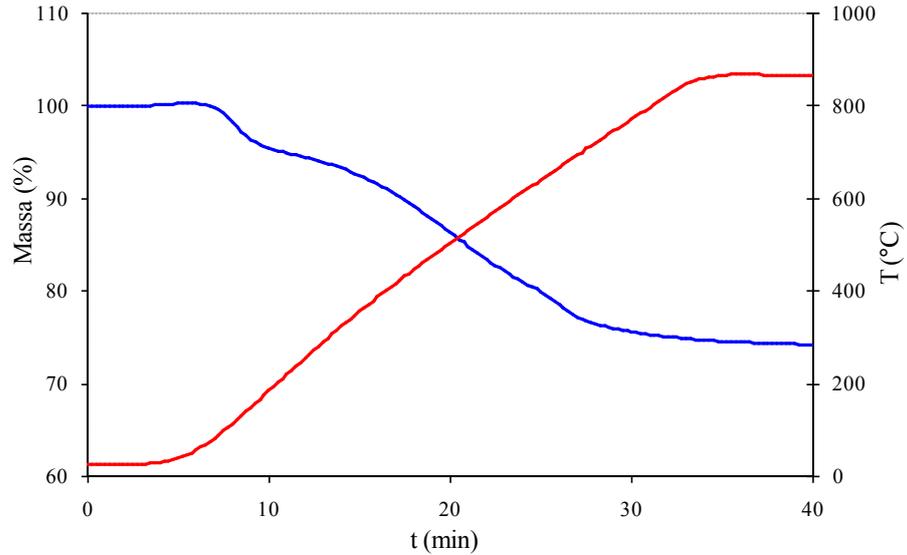


Figura 2.17 - Aquecimento dos finos de carvão vegetal em atmosfera de N_2 .

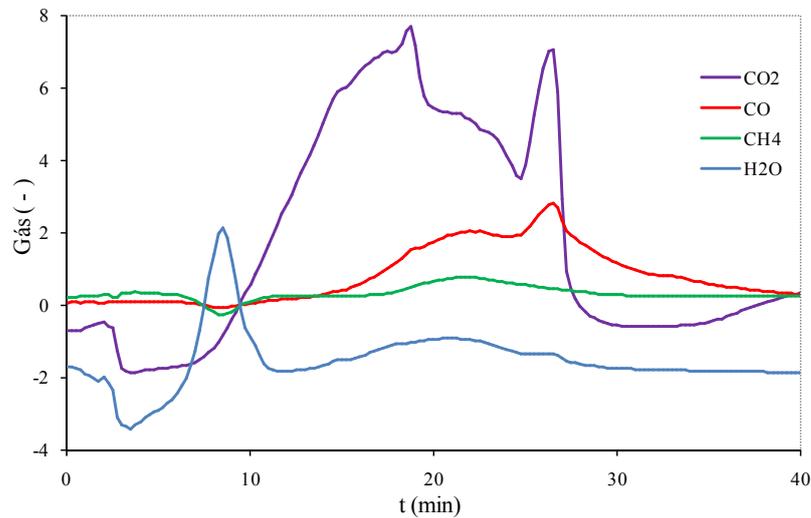


Figura 2.18 - Análise dos gases gerados durante o aquecimento dos finos de carvão vegetal em atmosfera de N_2 .

Tais resultados são condizentes com a análise imediata e elementar desse reductor, mostrada no item 4.1. A soma dos valores de umidade e matéria volátil determinados para os finos de carvão vegetal corresponde a cerca de 25%, o que se confirmou através da análise de termogravimetria. De outro lado, os elementos majoritários indicados pela análise elementar (carbono, hidrogênio e oxigênio), refletiram-se nas espécies dos gases gerados durante a desvolatilização. Parte desses gases também pode resultar de reações (2.2, 2.4 e 2.5) durante

o aquecimento e decomposição da amostra. A detecção do hidrocarboneto CH_4 , por exemplo, deve ser decorrente da reação 2.5.

Embora a análise fornecida seja de cunho qualitativo, é possível afirmar, pela área dos picos, que durante a desvolatilização do carvão prepondera a geração de CO_2 , seguido pelo CO e por fim, pelo CH_4 .

Gaseificação ao CO_2 para Diferentes Granulometrias

A influência do tamanho de partícula sobre a taxa de gaseificação ao CO_2 foi avaliada por meio de ensaios em termobalança. Amostras de três faixas granulométricas distintas, representativas da distribuição granulométrica dos finos de carvão vegetal no estado bruto, foram submetidas aos testes de gaseificação. Os resultados de fração reagida obtidos nesses testes (calculado segundo a equação 2.6), para as temperaturas de 800, 900 e 1000°C, encontram-se nas figuras 2.19, 2.20 e 2.21.

Por meio destes gráficos, observa-se o comportamento distinto das partículas de menor granulometria (entre 0,18 e 0,04 mm), que aumentam mais rapidamente o valor de fração reagida que as demais. Provavelmente, estas diferenças estão associadas a maior área superficial das partículas de menor granulometria e ao efeito de difusão do gás reativo para o interior das partículas. A faixa granulométrica correspondente à fração mais fina deve apresentar uma menor resistência à difusão e, assim, atingir taxas mais elevadas de reação.

As partículas referentes às faixas granulométricas mais grosseiras comportaram-se de modo similar. Embora as separações granulométricas sejam diferentes, é possível que tais partículas tenham a espessura com dimensão semelhante, visto que o material apresenta-se na forma de plaquetas. Nesse caso, o deslocamento da frente de reação deve ocorrer, preferencialmente, na direção transversal à face de menor dimensão das partículas de ambas as faixas granulométricas, o que não ocasionaria diferenças com relação aos obstáculos de difusão do CO_2 .

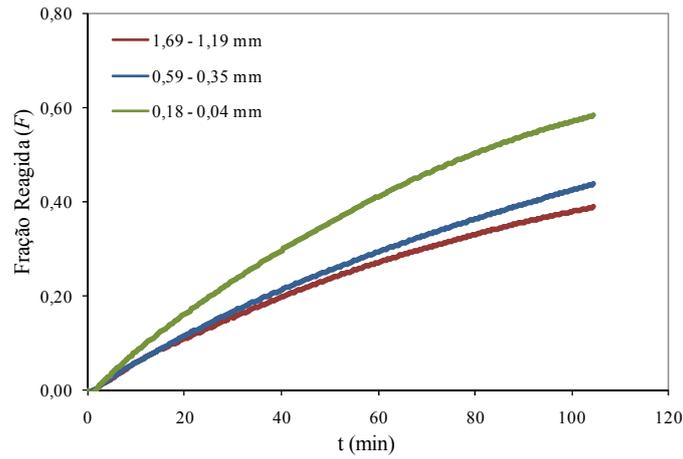


Figura 2.19 - Fração de reação em função do tempo a 800°C para amostras de diferentes faixas granulométricas.

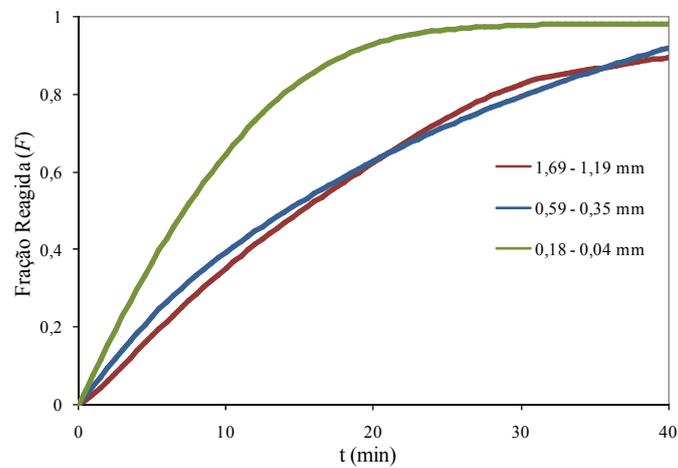


Figura 2.20 - Fração de reação em função do tempo a 900°C para amostras de diferentes faixas granulométricas.

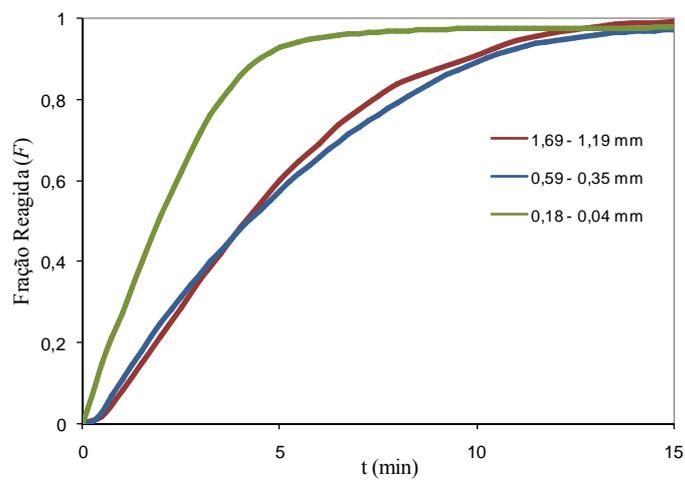


Figura 2.21 - Fração de reação em função do tempo a 1000°C para amostras de diferentes faixas granulométricas.

Contudo, da mesma forma que foi observado na gaseificação desse material cominuído (item 4.2 deste capítulo), o aumento de temperatura promoveu um crescimento das taxas de reação para todos os tamanhos de partícula testados. O gráfico mostrado na figura 2.21 indica que, em apenas 15 minutos, todas as amostras atingiram o valor total de fração reagida. Como observa-se na figura 2.19, os ensaios realizados a 800°C não foram levados até a total fração reagida, visto que este item do estudo é apenas de caráter comparativo.

As constantes cinéticas referentes às diferentes granulometrias dos finos de carvão vegetal foram calculadas segundo o modelo de primeira ordem mostrado na equação 2.6. Esse modelo representou satisfatoriamente ($r^2 = 0,98$) os dados experimentais até o mínimo de 0,5 de fração reagida.

Os valores de constante cinética obtidos foram graficados segundo a equação de Arrhenius e comparados àqueles calculados para o carvão vegetal cominuído na faixa de 0,074 a 0,044 mm. A figura 2.22 apresenta estes resultados com a energia de ativação estimada para cada amostra. O gráfico exhibe a semelhança dos dados cinéticos calculados para as diferentes amostras de finos de carvão vegetal. Nota-se, contudo, que as frações mais grosseiras apresentam os mais baixos valores de constante cinética.

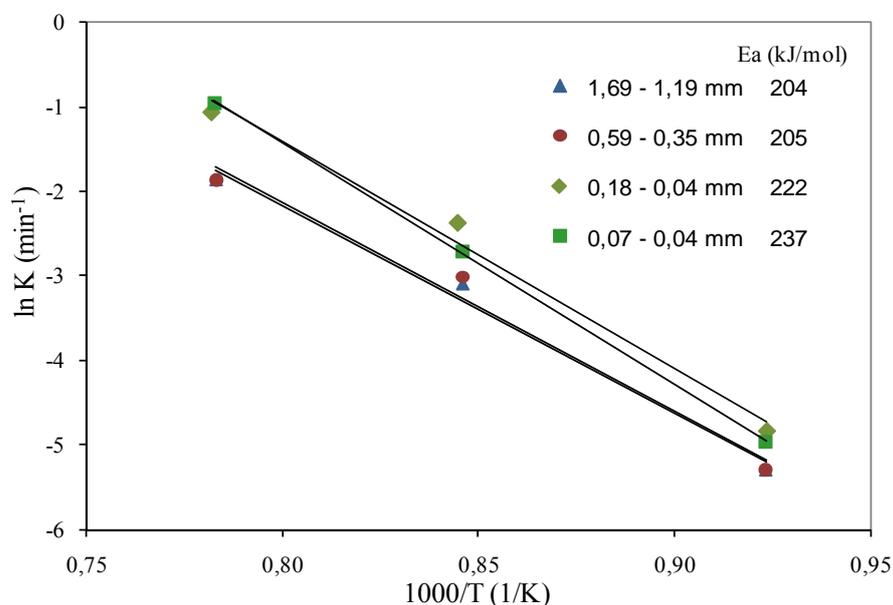


Figura 2.22 - Diagrama de Arrhenius para a gaseificação dos finos de carvão vegetal com diferentes granulometrias.

A inclinação das retas, calculadas para as três temperaturas de medida, permitiu estimar a energia de ativação aparente das amostras, que variou de 204 a 237 kJ/mol. Conforme os valores apontados no gráfico, quanto menor a granulometria, maior a energia de ativação. Este resultado é relativamente coerente, uma vez que os maiores tamanhos de partícula propiciam uma maior influência dos efeitos de difusão. A difusão nos sólidos, por sua vez, não cresce exponencialmente com a temperatura, como no caso da reação química, e, assim, a linearidade das constantes cinéticas com a temperatura é influenciada pelo tamanho de partícula.

2.5 CONCLUSÕES

Essa etapa do estudo avaliou diferentes materiais carbonosos para a função de agente redutor de briquetes autorredutores feitos com carepa. Foi dada preferência para a avaliação de materiais carbonosos disponíveis que favoreçam a logística e os custos relacionados ao seu fornecimento.

Nos ensaios de gaseificação, os redutores apresentaram a seguinte ordem decrescente de reatividade: carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. A energia de ativação aparente, também calculada a partir desses ensaios, foi de 237, 214 e 335 kJ/mol, respectivamente, para o CV, CM e CP. Os resultados cinéticos observados nos ensaios de gaseificação dos redutores refletiram-se nos testes de autorredução. A mistura elaborada com carvão vegetal mostrou ser a mais reativa, seguida daquela com carvão mineral e com coque de petróleo. Esta última distinguiu-se expressivamente das demais pela sua baixa cinética de reação.

Finalmente, com vistas à reatividade, o carvão vegetal demonstrou ser o redutor mais favorável para a aplicação prevista. Este material carbonoso gerado nas carvoarias do RS é relativamente grosseiro e caracteriza-se por apresentar uma porosidade elevada. No entanto, os ensaios de gaseificação mostraram que mesmo as partículas mais grosseiras apresentaram um potencial de reatividade promissor para a aplicação desejada.

CAPÍTULO 3 - ELABORAÇÃO E ESTUDO DAS MISTURAS AUTORREDUTORAS

3.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de autorredução caracteriza-se pela sua grande versatilidade de aplicação, flexibilidade na escolha das matérias-primas e elevadas taxas de reação. As características químicas e cinéticas de reação dos compósitos autorredutores podem ser afetadas por uma série de fatores, dentre os quais, destacam-se as matérias-primas empregadas, a proporção entre estes constituintes e as condições de temperatura e atmosfera em que a mistura é submetida.

Uma vez detalhadas as propriedades e a cinética de reação das matérias-primas vislumbradas para uso no briquete, este capítulo se propôs a elaborar e caracterizar a mistura autorredutora. Embora se conheça as características da carepa e dos finos de carvão vegetal, é de fundamental interesse avaliar o comportamento de decomposição e de cinética de autorredução da mistura propriamente dita. A cinética de autorredução foi avaliada em condições oxidantes, o que se torna uma particularidade em comparação à grande maioria dos estudos desenvolvidos nessa área de pesquisa.

A partir dos esclarecimentos proporcionados pela caracterização química e cinética da mistura, esta etapa do trabalho deve auxiliar na compreensão dos fenômenos e mecanismos de controle decorrentes da autorredução nos aglomerados.

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste capítulo introduz os princípios fundamentais da autorredução de modo a elucidar as reações envolvidas, assim como a particularidade dos mecanismos e da cinética que a compreende. É importante ressaltar que alguns aspectos intimamente relacionados aos fenômenos de autorredução já foram descritos nos capítulos anteriores, como, por exemplo, os itens relativos à redução e morfologia do ferro formado, a reação de Boudouard e a sua influência sobre a autorredução.

3.2.1 Fundamentos da Autorredução

Apesar de o alto-forno continuar sendo a principal rota de fabricação de ferro primário, cada vez mais têm sido dedicados esforços no desenvolvimento de processos alternativos. A utilização de finos de minério de ferro, a recuperação de resíduos contendo ferro e carbono nas atividades relacionadas à produção de aço e à implementação de processos que dispensam o uso do coque são os principais motivadores para o surgimento dessas novas rotas de obtenção do ferro primário. Nesse sentido, a tecnologia de autorredução mostra-se promissora através de diversos processos que buscam a sua aplicação no âmbito industrial (Martins et al., 2005, Moon e Sahajwalla, 2006, Halder e Fruehan, 2008).

A autorredução consiste, essencialmente, em proporcionar a mistura íntima entre o material carbonáceo e o óxido do qual se pretende extrair o elemento de valor econômico. Este tipo de aglomerado é autossuficiente em redutor, sendo necessário apenas o fornecimento de calor para que as reações de obtenção do metal ocorram. O contato íntimo entre as partículas deve-se ao fato de que a mistura autorredutora é aglomerada com os constituintes em granulometria relativamente fina. Tais condições promovem a redução dos óxidos por conta de uma elevada pressão parcial dos gases redutores no interior do aglomerado. A figura 3.1 apresenta um desenho simplificado da obtenção do ferro que compara a utilização de um aglomerado convencional em processos clássicos de redução com o uso de aglomerados autorredutores (Santos et al., 2008).

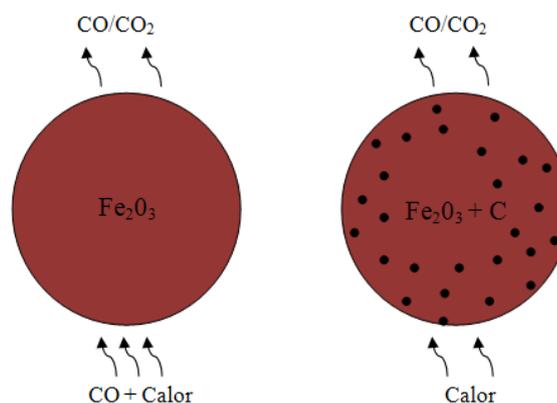


Figura 3.1 - (a) Esquema da redução dos óxidos de ferro com tecnologias clássicas e (b) por autorredução (D'Abreu, 2008).

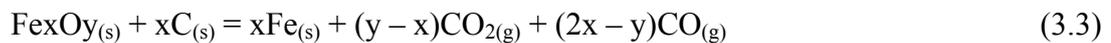
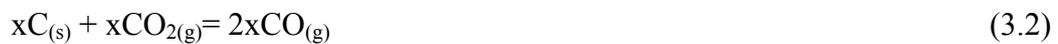
A combinação da baixa granulometria, contato íntimo e elevada pressão parcial do redutor favorece o aumento da velocidade de reação entre os reagentes, o que pode se refletir

em um avanço tecnológico substancial para diversos processos pirometalúrgicos existentes e também, no desenvolvimento de outros. Outra vantagem oferecida por essa tecnologia, principalmente em função da baixa granulometria requerida, é o seu potencial de reciclagem de resíduos e de utilização de materiais redutores alternativos (D'Abreu, 2008).

Os aglomerados autorredutores normalmente consistem de finos de minérios de ferro hematíticos e magnetíticos, resíduos ferrosos, agentes redutores como finos de coque, coque de petróleo, carvão vegetal e finos de carvões com diferentes teores de matéria volátil e cinzas, com ou sem ligantes. Usualmente, este aglomerado tem a forma de tijolos, briquetes ou pelotas (Moon e Sahajwalla, 2006).

3.2.2 Aspectos Termodinâmicos

É de consenso entre os pesquisadores dessa área de pesquisa que a reação decorrente do processo global de autorredução se dá através de intermediários gasosos, segundo as reações 3.1, 3.2 e 3.3 (Carvalho et al. 1993):



A reação 3.1 refere-se à redução dos óxidos de ferro contidos no compósito através do redutor gasoso CO. A reação 3.2, conhecida como reação de Boudouard, representa a gaseificação do carbono pelo gás CO₂. Detalhes e explicações a respeito dessas reações encontram-se descritos nos capítulos 1 e 2. A reação global referente ao processo de autorredução deste tipo de compósito é originada da combinação das reações 3.1 e 3.2 e é representada pela reação 3.3. Nessa reação, as variáveis x e y representam os índices estequiométricos associados à proporção óxidos de ferro/carbono da mistura autorredutora (Carvalho et al. 1993, D'Abreu, 2008).

O diagrama de oxi-redução, que se trata de uma projeção termodinâmica dos diagramas Fe-C e Fe-O sobre o plano C-O, é de grande utilidade para prever as condições termodinâmicas relacionadas às reações de autorredução dos óxidos de ferro. Conforme já

mostrado no capítulo 1 (item, 1.2.6), é possível determinar a pressão parcial de CO necessária em cada etapa de redução dos óxidos de ferro para uma dada condição de temperatura. No entanto, segundo este diagrama termodinâmico, na presença do carbono, o que determina a composição da atmosfera gasosa e a natureza das fases em equilíbrio é a temperatura. Contendo carbono no sistema, termodinamicamente, a redução da hematita para magnetita é possível em torno de 400°C (início da reação de Boudouard), da magnetita a wustita por volta de 650°C e de wustita a ferro, em aproximadamente 700°C (Lúcio, 1981).

Conhecendo-se a pressão parcial de CO necessária para redução dos óxidos de ferro, pode-se estimar a quantidade mínima de carbono para compor a mistura autorredutora. A figura 3.2 ilustra, graficamente, a aplicação destes cálculos para redução carbotérmica da hematita.

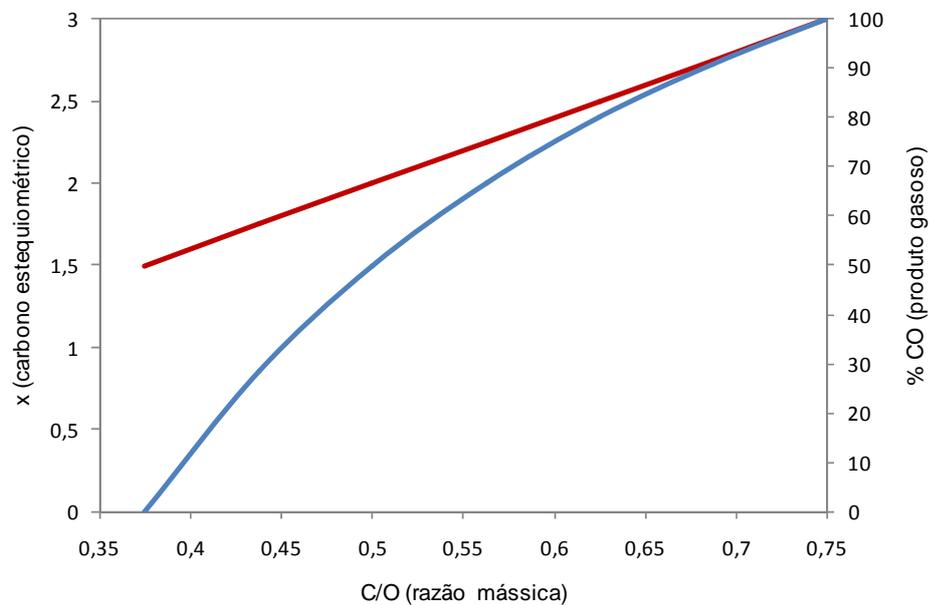


Figura 3.2 - Relação C/O em função da quantidade de carbono estequiométrico e percentual de CO nos gases de saída para a redução da hematita (D'Abreu, 2008).

A curva em vermelho no gráfico mostra que a quantidade mínima de carbono (em mols) necessária para a reação global de redução do Fe_2O_3 é 1,5. Utilizando-se esta quantidade de carbono, a relação mássica C/O é de 0,375, o que não permite que reste qualquer quantidade de CO nos gases gerados pela reação, conforme indica o eixo das ordenadas à direita do gráfico. De outro lado, ao utilizar uma quantidade de carbono estequiométrico igual a 3, o CO corresponderá a 100% dos gases e a relação C/O será igual a

0,75. Nesse último caso, sempre terá carbono disponível para regenerar o CO₂ formado na redução dos óxidos.

Embora as reações de redução dos óxidos de ferro nos compósitos autorredutores ocorram principalmente pelo CO oriundo da reação de Boudouard, alguns autores (entre eles Nascimento et al., 1998, Donskoi e McElwain, 2003, Strezov et al., 2005, Konishi et al., 2010) também indicam a possibilidade de redução pelos voláteis do agente redutor. Esses autores sugerem que a gaseificação do carbono pela umidade (H₂O) e o desprendimento da matéria volátil do redutor seriam responsáveis pela geração do H₂ e CO, conforme mostram as reações 3.4 e 3.5 (Nascimento et al., 1998).



Coetsee et al (2002) descreveram os resultados obtidos por diversos pesquisadores e concluíram que as constatações são bastante contraditórias a respeito da redução pelos voláteis. Não obstante, na sua pesquisa com pelotas preparadas com finos de minério magnetítico e redutores diversos (coque, antracito, e carvão alto-volátil), foi encontrado que a redução por voláteis esteve presente na autorredução do aglomerado.

Strezov (2005), a partir de métodos calorimétricos instrumentais realizou experimentos de autorredução com minério de ferro e carvões baixo e alto volátil. O estudo indicou que até a temperatura de 920°C os voláteis contribuem expressivamente para a redução dos óxidos de ferro, sendo que, a partir dessa temperatura, a gaseificação do char mostrou-se dominante.

Konishi et al. (2010) estudaram o efeito da temperatura de carbonização sobre o teor de matéria volátil do carvão vegetal e a respectiva influência na redução de pelotas autorredutoras. Os autores observaram uma contribuição notável dos voláteis na redução em 800 e 900°C; porém, os ensaios de 1000°C não demonstraram o efeito dos diferentes teores de matéria volátil.

3.2.3 Mecanismos da Autorredução

Haque e Ray (1995) apontaram que, utilizando-se carvão ou char de carvão como agente redutor em contato direto com os óxidos, pode haver contribuição na redução por meio da redução direta (sólido-sólido) e/ou pelo efeito catalítico exercido pelo ferro sobre a gaseificação do carvão. Já no caso do char de coco ou carvão vegetal, os quais gaseificam rapidamente, não se verificou ganhos de redução.

De qualquer forma, é de consenso entre os especialistas da área que a redução direta pode contribuir apenas para desencadear as reações gás-sólido de autorredução. O mecanismo global efetivo do processo de autorredução consiste de duas etapas elementares de reação, apresentadas esquematicamente pelas reações 3.1, 3.2 (Fortini e Fruehan, 2005). Contudo, a ocorrência de tais reações nas misturas autorredutoras se dá por meio de uma série de sub-etapas que envolvem fenômenos de reação química e transporte de massa (difusão do gás em sólido e meio poroso). D'Abreu (2008) apresenta as etapas envolvidas na redução (através de intermediários gasosos) de um aglomerado autorredutor, de acordo com os itens sequenciais descritos a seguir e ilustrados na figura 3.3:

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

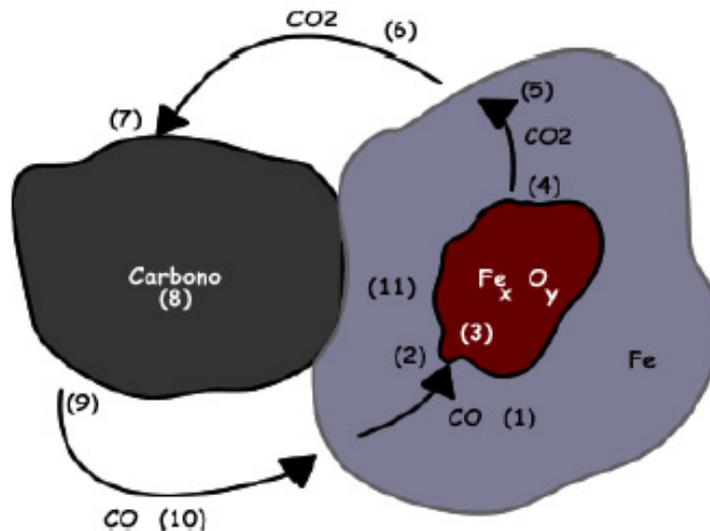


Figura 3.3 - Etapas da autorredução de óxidos de ferro pelo carbono (D'Abreu et al. 2008).

3.2.4 Aspectos Cinéticos

Conforme já citado, as principais reações químicas envolvidas nos compósitos autorredutores são a redução dos óxidos de ferro por gases e a gaseificação do agente redutor. As reações de desvolatilização do redutor, que também estão envolvidas no sistema de reações desses aglomerados, são muito mais rápidas que a de redução e a de Boudouard e, por conseguinte, é improvável que sejam controladoras da cinética global do processo de autorredução.

Uma ferramenta útil para se identificar a reação controladora da taxa global de reação é a comparação das energias de ativação das reações individuais com a de reação global da mistura autorredutora. A energia de ativação referente à redução dos óxidos de ferro pelo CO varia de 60 a 150 kJ/mol, ao passo que para a gaseificação ao CO₂ de materiais carbononos, a energia de ativação varia entre 215 e 310 kJ/mol (Coetsee et al., 2002). Esses dados demonstram, portanto, que a gaseificação do carbono é uma reação mais sensível à temperatura do que a redução dos óxidos de ferro (Moon e Sahajwalla, 2003).

A análise dos gases gerados também é um método bastante efetivo e dinâmico para auxiliar na determinação do controle da cinética global de reação em misturas autorredutoras. O gás de saída pode ser avaliado em termos de P_{CO}/P_{CO_2} e comparado com os valores de

equilíbrio das reações individuais que ocorrem no processo de autorredução. Uma dada reação está em equilíbrio quando a P_{CO}/P_{CO_2} do gás de saída é próxima do valor de equilíbrio daquela reação. Assim, a reação complementar será a controladora do processo global. Por exemplo, se a análise de P_{CO}/P_{CO_2} dos gases gerados pelas reações indicar o equilíbrio da reação ferrowustita naquela temperatura, a reação complementar de Boudouard pode ser considerada como a etapa limitante (Moon e Sahajwalla, 2003).

Carvalho et al. (1993) sugerem que a diversidade das matérias-primas e a particularidade das condições experimentais podem levar a conclusões divergentes a respeito da cinética global de redução.

Examinando as taxas das reações individuais, Fruehan (1977) indicou que a taxa de gaseificação do carbono é mais lenta até a temperatura de 1100°C. Porém, em temperaturas superiores a esta, a velocidade da reação de Boudouard torna-se comparável às reações de redução dos óxidos de ferro e ambas podem exercer o controle cinético global.

Moon e Sahajwalla (2006) indicaram que até 1200°C a reação de Boudouard ainda pode ser considerada como etapa controladora da autorredução. Esses pesquisadores também estudaram a relação C/O ótima com vistas à cinética do processo. Utilizou-se “coque breeze” como redutor e observou-se que a razão molar igual a 1 foi a mais satisfatória, visto que relações mais baixas tiveram uma cinética inferior e relações de mais alto carbono molar não trouxeram benefícios de ordem cinética.

Santos et al. (2008) estudaram pelotas autorredutoras produzidas com moinha de coque e grafita no intervalo de temperatura entre 1150 a 1350°C. A primeira apresentou uma energia de ativação aparente de 245, e a segunda, de 225 kJ/mol. Os autores constataram que a cinética global de reação teve forte influência da gaseificação do carbono.

As condições de atmosfera externa também podem ter forte influência na cinética de autorredução. Noldin (2002) estudou o efeito de três tipos de atmosfera (N_2 , CO e CO_2) sobre aglomerados redutores constituídos de minério de ferro e finos de coque. Ao utilizar N_2 , a taxa de redução diminuiu com o aumento da vazão de gás. Quando o gás CO foi utilizado, verificou-se um aumento da cinética de redução, enquanto que para o CO_2 , a taxa foi alta nos instantes iniciais então decrescendo significativamente até a reoxidação do aglomerado. Ainda, esses ensaios em atmosfera oxidante de CO_2 indicaram que a amostra não atingiu a total redução.

Chowdhury et al. (2008) compararam o efeito da atmosfera inerte com atmosferas reativas de diferentes concentrações de CO em um leito de pelotas autorredutoras. Foi verificado um aumento da taxa de redução global no leito com o incremento da concentração de CO.

Conforme já mencionado anteriormente, a redução gás-sólido tem mecanismos complexos e alguns modelos são sugeridos para se representar a sua cinética. No entanto, até então, os modelos de maior simplicidade têm descrito satisfatoriamente os dados experimentais (Carvalho et al., 1993). De acordo com Donskoi et al. (2003), em seu artigo de revisão dos parâmetros cinéticos de compósitos autorredutores, a assunção de um sistema isotérmico e controlado pela reação química tem sido a abordagem mais amplamente utilizada na previsão da taxa global de autorredução. Nesse caso, a seguinte equação (3.6) de primeira ordem para a redução uniforme tem sido utilizada:

$$\frac{dm}{dt} = -km \quad (3.6)$$

onde k é a constante de taxa e m a massa do carbono ou oxigênio removida da mistura ou a perda de massa.

Muito frequentemente, os pesquisadores adotam f para denotar a fração reagida da mistura e nesse caso a equação 3.7 é reescrita como:

$$\frac{df}{dt} = -k(1-f) \quad (3.7)$$

Resolvendo-se a equação 3.7 pelo método da integração, chega-se ao modelo de reação (equação 3.8) usado pela grande maioria dos pesquisadores, que relaciona a fração reagida com o tempo de reação.

$$\ln(1-f) = -kt \quad (3.8)$$

Fruehan (1977) utilizou esse modelo para o cálculo da constante cinética e afirmou que essa equação foi bastante satisfatória para a representação dos instantes iniciais de fração reagida em misturas autorredutoras. No fim da autorredução, o autor explicou que o gás inerte diluiu os gases reativos (CO e CO₂) devido à menor concentração de reagentes, o que distorcia os resultados experimentais do modelo proposto.

Carvalho et al. (1993) mencionaram que esse mesmo modelo (equação 3.8) correspondeu com êxito ao comportamento cinético de pelotas autorredutoras em baixas temperaturas. De outro lado, a representação dos dados experimentais acima de 1200°C apresentou desvios após um certo grau de fração reagida. Os autores colocam que este fenômeno deve estar relacionado à penetração de gás inerte na pelota, à formação de fases de baixa temperatura de fusão, à formação do ferro denso e à diminuição de reagentes.

Com resultados de termogravimetria, mas também por meio de ensaios interrompidos, Santos et al. (2008) mencionam que o modelo simples de reação de primeira ordem funcionou razoavelmente bem para representar os parâmetros cinéticos de pelotas autorredutoras.

Moon e Sahajawalla (2003) desenvolveram um novo modelo (equação 3.9) a partir da adaptação da reação 3.8. Esses pesquisadores propuseram a adição do termo que considera a pressão parcial dos gases, argumentando que se tem uma melhor correspondência desse modelo aos dados experimentais.

$$\frac{\ln(1-f)}{(C_{co2} - C_{co2eq})} = -kt \quad (3.9)$$

Nascimento et al. (1999) apontaram que a equação análoga ao modelo de núcleo não-reagido, controlado por reação química (equação 3.10), foi a que melhor fitou os dados cinéticos experimentais na redução FeO – Fe em pelotas constituídas de finos de hematita e de carvão vegetal.

$$1 - (1-f)^{1/3} = kt \quad (3.10)$$

Fortini e Fruehan (2005) criaram um modelo misto para a interpretação dos dados que assume que a taxa global redução é controlada tanto pela cinética da gaseificação do carbono quanto pela redução da wustita. A equação 3.11 mostra a combinação dos modelos dessas duas reações, onde MW_i representa a massa molecular do componente i .

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MW_o}{MW_{FeO}} k_{FeO} m_{FeO} (P_{co} - P_{co,FeO}) + k_c m_c (P_{co2} - P_{c,co2}) \quad (3.11)$$

A maior parte das pesquisas baseia-se em dados de termogravimetria para desfrutar dos modelos cinéticos mostrados. Nesses casos, normalmente, a fração reagida é obtida em função da perda de massa e da temperatura. Contudo, na literatura também são encontradas metodologias de ensaios interrompidos que, seguidos de análise química, também permitem a utilização das equações cinéticas vistas anteriormente.

A determinação da constante cinética em temperaturas fixas permite estimar a energia de ativação do composto segundo a equação de Arrhenius (vide capítulo 1, item 1.2.6, equação 1.6), com vistas a identificar como a cinética de autorredução depende da temperatura.

A tabela 3.1 corresponde a uma versão estendida e modificada daquela apresentada por Donskoi et al. (2003), que consiste de uma síntese de estudos que tem contribuído para o desenvolvimento da tecnologia de autorredução. A tabela cita as características do aglomerado (matérias-primas, composição e forma), as condições adotadas no ensaio (temperatura, atmosfera e parâmetros avaliados) e, finalmente, a etapa controladora indicada pelo autor. Maiores detalhes relacionados à etapa controladora da cinética global de autorredução são abordados no capítulo 4.

Tabela 3.1 - Trabalhos publicados sobre autorredução com Materiais Carbonosos (versão extendida e modificada de Donskoi et al., 2003).

Referências	Ghosh and Tiwary	Rao	Fruehan	Srinivasan and Lahiri	Seaton et al.	Otsuka and Kuni
Minério	Hematita minério	Hematita (pó)	Hematita (pó), FeO	Hematita minério	Hematita, magnetita minério	Hematita (pó)
Tamanho	< 250 μm	< 44 μm	< 74 μm	< 44 μm	80% < 44 μm	< 149 a 44 μm
Redutor	Linhito e Coque	Carbono amorfo	Grafita, char de carvão, carvão vegetal, coque	Grafita	Char de carvão	Grafita
Tamanho	< 250 μm	< 297 < 44 μm	< 74 μm	< 44 μm	< 44 μm	< 210 a < 44 μm
Amostra (Razão de óxidos / carbono)	85/15 para 65/35, porcentagem em massa	< 48 to <325 1/1.5 to 1/9 por mol	Hematita 84/16, wustita 87.5/12.5 porcentagem em massa	1/3 to 1/8 por mol	Magnetita 82.8/17.2, Hematita 80.4/19.6 porcentagem em massa	80/20, porcentagem em massa
Forma	Pelotas	Pelotas	Pelotas Leito compactado	Pelotas	Pelotas	Leito compactado
Tamanho (mm)	19,1 diâmetro	7,9 e 12,7 diâmetro	pelotas 6 x 6 a 14 x 14 diâmetro, profundidade do leito 5 a 20	9 a 12 diâmetro	14 diâmetro	16 x 20
Temperatura, °C	900 a 1100	850 a 1087	900 a 1200	927 a 1060	800 a 1200	1050 a 1150
Atmosfera	Gerada no processo	Ar	Ar, He	N ₂	N ₂	N ₂
Medidas de redução	Perda de massa	Massa	Microbalança	Microbalança	Massa	Microbalança
Energia de Ativação (kJ/mole)	Média 78.2	301,2	293 a 335	Dependente de f: f: 0,2 – 417 0,6 – 285 0,8 – 56	Magnetita 159 hematita 125–239	f < 1/3 230, 260, 272 f > 1/3 finos < 325 63, 98
Etapa controladora (sugerida pelo autor)	Redução do FeO	Gaseificação do C	Gaseificação do C	Gaseificação do C no final do estágio da redução do FeO	Gaseificação do C, Transferência de calor	Gaseificação do C f > 1/3 influenciada pelo tamanho Fe ₂ O ₃

Continuação da tabela 3.1 - Continuação: Trabalhos publicados sobre redução direta com Materiais Carbonosos (versão extendida e modificada de Donskoi et al., 2003).

Referências	Bruk and Lu	Prakash and Ray	Noldin	Mookherje et al.	Haque et al.	Nascimento et al.	Wang et al.
Minério	Minério magnetítico	Minério de ferro	Minério de ferro	Minério de ferro	Minério de ferro	Minério de ferro	Finos de minério de ferro
Tamanho	< 75 µm	< 10 > 6 mm < 6 > 3 mm	80% < 43 µm	< 500 µm > 250 µm	0,75 a 2,4 mm	80 % abaixo de 100 mm	-
Redutor	Alto volátil, carvão, grafita	Carvão não coqueificável	Carvão	Carvão ou char de carvão	Carvão	Carvão vegetal	Finos de carvão
Tamanho	< 75 a < 1400 µm	< 10 > 6 mm < 6 > 3 mm	< 0,50 mm	< 500 µm > 250 µm	0,75 a 2,4 mm	95 % abaixo de 100 µm	
Amostra (Razão de óxidos por carbono)	80.7/19.3 a 70/30, grafita 84.8/15.2 porcentagem em massa	1:0.6 to 1:1, razão em massa	C/O Somente carbono fixo 1:1 mol	1:1, 1:2 Razão em massa	1:0.7 para 1:0.9 razão em peso	1:3 para todo carbono em mol	C fixo por O no óxido de ferro 1.0
Forma	Leito Compactado	Leito Compactado	Briquetes	Minério de ferro cercado por carbono	Leito compactado	Pelotas	Pelotas
Tamanho (mm)	19 a 43 90 a 132 diâmetro	85 a 75 diâmetro	Geometria para uso industrial	15 a 30 diâmetro 33 a 50 diâmetro	30 a 38 diâmetro	9,1 a 15,3 diâmetro	16 a 18 diâmetro
Temperatura, °C	900 a 1300	800 a 1000	1000 a 1300	850 a 1050	950 a 1050	1000 a 1150	900 a 1300
Atmosfera	Ar, ar	gerada no processo	N ₂ , CO e CO ₂	gerada no processo	Ar inicial	Ar	N ₂
Medidas de redução	Análises químicas	Análises químicas	Análises químicas	Análises químicas	Análises químicas	Peso	Peso e Anal. Quím.
Energia de Ativação (kJ/mol)	Não discutido	Redução isotérmica 90,9; 111,2 Não isotérmica 72,7 a 75,7	177,10	F 0,2 a 130,7 0,3 – 152,1 0,6 – 144,7 0,7 – 146,3	148 a 151	Para o estágio FeO-□Fe 9,1 mm-146 15,3 mm-91	Estágios Iniciais 68,95 a 82,61 depois da redução é independente da temperatura
Etaa controladora (sugerida pelo autor)	Transf. de calor	Não discutido	Gaseificação do C	Gaseificação do C	Não discutido	Para 9.1 mm transferência de calor e gaseificação do C, para 15,3 mm tranf. de calor	Estágio inicial reações químicas depois transf. de calor

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A partir das características das matérias-primas apresentadas nos capítulos 1 e 2, foi feita a elaboração da mistura autorredutora e a confecção de um briquete padrão. Uma vez realizadas as etapas de elaboração e confecção dos briquetes, o estudo enfocou a avaliação da mistura correspondente ao briquete propriamente dito, com intuito de elucidar as propriedades de decomposição da mistura e o comportamento cinético limitado às reações de autorredução.

As análises de caracterização térmica e cinética foram realizadas com amostras da mistura autorredutora concernente ao briquete padrão produzido em escala industrial. A seguir está detalhada a metodologia empregada para se atingir os objetivos vislumbrados neste capítulo.

3.3.1 Elaboração da Mistura Autorredutora

A mistura padrão utilizada na confecção dos briquetes teve como constituintes a carepa, o carvão vegetal e aglomerantes. A proporção de carepa e carvão vegetal foi estabelecida, essencialmente, em função do teor de oxigênio associado ao ferro da carepa e da quantidade de carbono fixo contido no carvão vegetal. Sabendo-se que a carepa é constituída principalmente de wustita (apontado no capítulo 1), a reação global (que ocorre via intermediários gasosos) de maior interesse considerada na autorredução da mistura foi a seguinte:



Na figura 3.4, tem-se a representação da reação 3.12, baseada no gráfico apresentado por D’Abreu (2008) (figura 3.2). O gráfico relaciona a proporção mássica C/O em função do carbono estequiométrico e dos gases gerados pela redução carbotérmica da wustita.

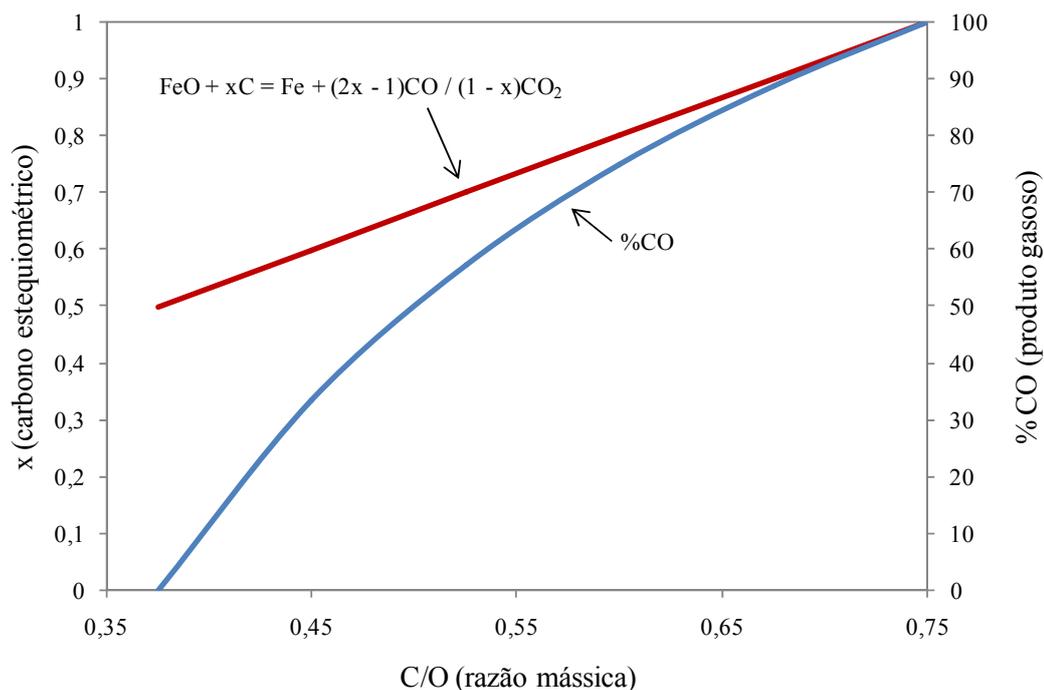


Figura 3.4 - Relação C/O em função da quantidade de carbono estequiométrico e percentual de CO nos gases de saída para a redução da wustita.

Como se observa através do gráfico e, mesmo que se tenham outros óxidos de ferro em vez da wustita, a relação mássica C/O dos reagentes visando à formação de Fe e CO é sempre igual a 0,75. Dessa forma, foi estabelecida para a composição do briquete padrão a razão mássica C/O igual a 0,75 (razão molar = 1). A proporção estequiométrica de carbono prevendo somente a formação de CO foi determinada estrategicamente com objetivo de contribuir com um aporte energético no FEA, possível por meio da técnica de pós-combustão normalmente empregada. Finalmente, a luz dos esclarecimentos acima, o briquete foi produzido com 71% de carepa, 19% de finos de carvão vegetal e 10% de aglomerantes. A quantidade de aglomerantes foi sugerida pela empresa fabricante dos briquetes.

A confecção do briquete foi realizada com a carepa no estado bruto submetida ao peneiramento na malha de 5 mm, ao passo que o carvão vegetal foi cominuído para compor a mistura. A cominuição dos finos de carvão vegetal foi realizada com o intuito de se obter uma melhor homogeneidade do material no interior do briquete. O procedimento de moagem foi executado nas dependências da empresa na qual os briquetes foram fabricados através de um moinho de bolas. A distribuição granulométrica dos finos de carvão após a moagem é mostrada na figura 3.5. Comparativamente à distribuição granulométrica do material no

estado bruto (figura 2.13), nota-se que houve uma diminuição significativa do tamanho de partículas. No caso do material cominuído, a maior parcela encontra-se abaixo de 1 mm e uma fração relevante (de quase 30%) em granulometria inferior a 0,25 mm.

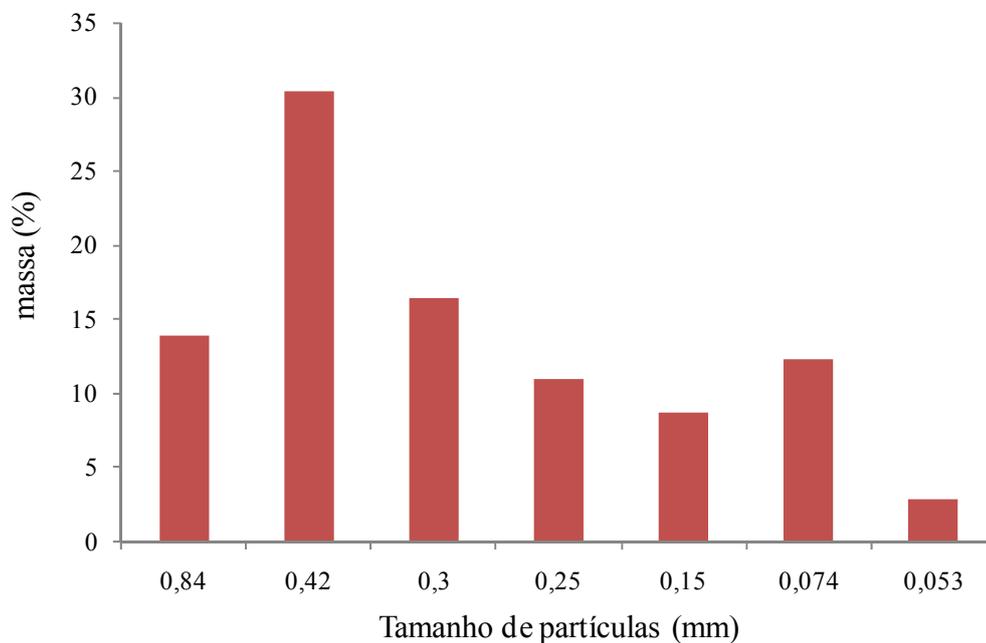


Figura 3.5 - Distribuição granulométrica dos finos de carvão vegetal empregados na mistura.

Como aglomerante utilizou-se 6% de melaço e 4% de cal, segundo foi proposto pelo fabricante dos briquetes. A composição química desses constituintes são mostradas nas tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 - Composição química do melaço.

Sacarose	35,6 %
Açúcares redutores totais	51,5 %
Cinzas	12,9 %

Tabela 3.3 - Composição química da cal.

Sílica	4,5 %
CaO	39,5 %
MgO	28,8 %
Perda ao fogo	26,5 %

Maiores detalhes concernentes à fabricação dos briquetes encontram-se no capítulo 4. Para o desenvolvimento do estudo no presente capítulo, utilizaram-se amostras dos briquetes

fragmentados em grau de água sem haver diminuição das partículas originalmente empregadas na mistura.

3.3.2 Caracterização térmica da mistura autorredutora

A análise de caracterização térmica teve o foco de elucidar as etapas decorrentes da decomposição da mistura autorredutora em alta temperatura. Para isso, foram realizados ensaios em termobalança Netzsch/STA 409 PC com cadinho do tipo copo (apresentada no capítulo 1). Nesses ensaios, 100 mg de amostra foi aquecida em atmosfera inerte até 150°C e mantida nessa temperatura por dez minutos, para eliminação da umidade. Após esse período de isoterma, a amostra foi submetida ao aquecimento até 1050°C com taxa de 30°C/min. Manteve-se a condição de atmosfera inerte na etapa de aquecimento e durante o período de isoterma até o término da perda de massa da amostra. Em seguida, injetou-se ar no sistema, visando oxidar o ferro formado. Novamente, após a estabilização da massa relativa à oxidação, a atmosfera do forno foi trocada para CO puro e mantida até a total perda de massa. Essa série de mudanças de atmosfera objetivou uma análise mais detalhada da mistura, a qual possibilitou a total remoção de carbono (pela oxidação) e oxigênio (pelo CO) da amostra.

3.3.3 Avaliação da Cinética de Autorredução em Atmosfera Oxidante

As características cinéticas relativas às reações de autorredução da mistura em condições oxidantes foram avaliadas por meio de ensaios na termobalança Linseis L8500 (figura 3.6a) do LGPM/École Centrale Paris. Esse equipamento apresenta maior flexibilidade de operação que a termobalança Netzsch/STA 409 PC, utilizada nas análises anteriores. Na termobalança Linseis, a câmara de aquecimento pode ser aquecida separadamente da amostra e tem livre deslocamento no sentido vertical. O cadinho é posicionado sobre uma haste de alumina e em virtude da câmara de aquecimento ter a base inferior aberta, é possível manter uma atmosfera de ar ambiente durante o ensaio, condicionando a amostra a uma situação de atmosfera oxidante e elevadas taxas de aquecimento. Dois termopares apresentam-se dispostos no conjunto do equipamento, um no interior do forno e outro na ponta da haste de alumina que sustenta o cadinho com a amostra.

Nesses ensaios, amostras de 1 g eram depositadas no cadinho (figura 3.6c) e fazia-se o aquecimento da câmara até a temperatura de 1200°C na posição vertical elevada ao extremo,

distante da amostra. Em seguida, o forno era deslocado em direção a amostra, ocasionando a introdução gradual do cadinho no seu interior. Manteve-se um padrão de velocidade de descida do forno até a temperatura de isoterma, de forma a possibilitar a mesma taxa de aquecimento para todos os ensaios. Nesses ensaios, as temperaturas de isoterma previstas foram de 800, 950 e 1100°C. Além da entrada do ar atmosférico pela base inferior do forno (ocasionada pela convecção), injetou-se ar sintético com vazão de 10 l/min na base superior, sobre o cadinho, conforme indicado na figura (3.6a).

Adicionalmente, foi feita uma série de ensaios em que se utilizou uma tampa refratária cobrindo parcialmente o cadinho, com intuito de minimizar o efeito da entrada de ar e o contato deste com a amostra. Exceto a presença da tampa, tais ensaios foram executados em condições idênticas àqueles citados anteriormente. A figura 3.6b ilustra a vista superior do cadinho tampado pelo refratário.

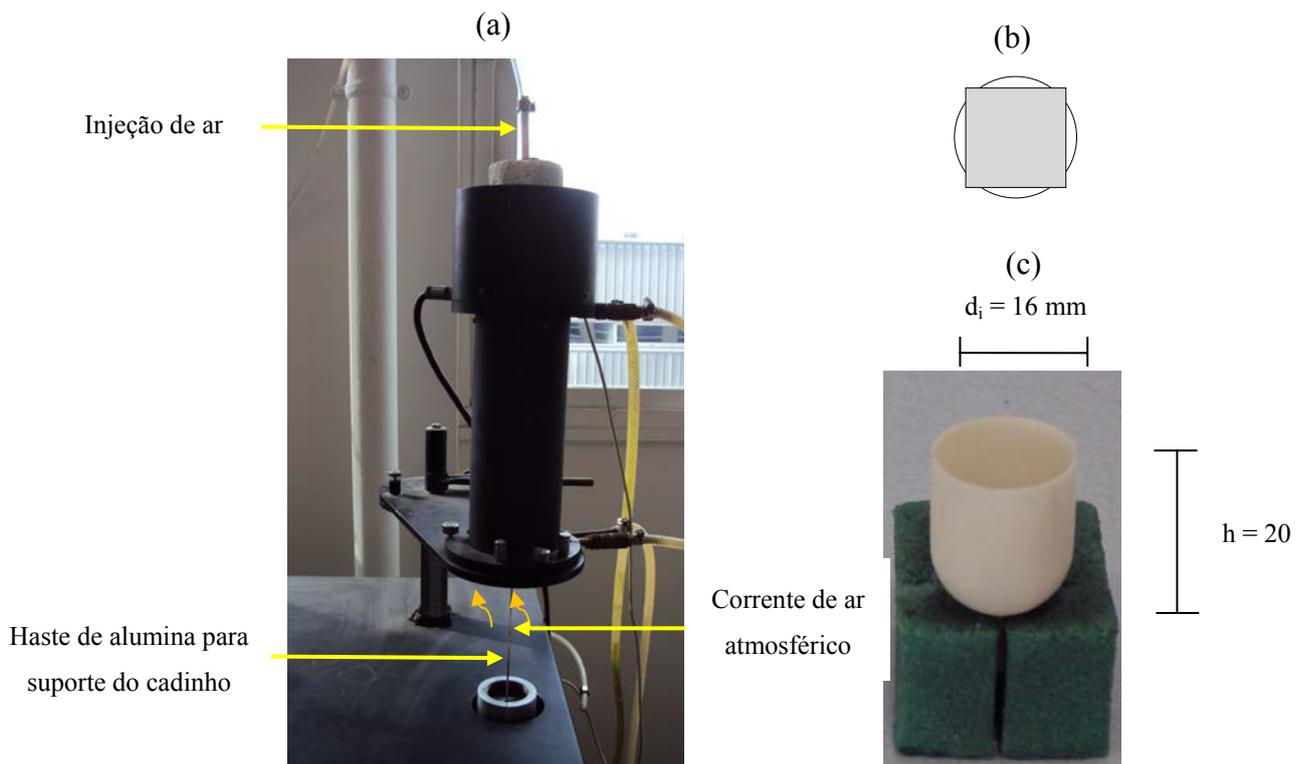


Figura 3.6 - (a) Termobalança Linseis com a representação das entradas de ar na câmara de aquecimento, (b) ilustração da vista superior do cadinho parcialmente coberto e (c) cadinho utilizado nos ensaios de autorredução em atmosfera oxidante.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Composição Química da Mistura

A composição química da mistura elaborada para a confecção do briquete em estudo foi estimada a partir da proporção dos constituintes e das suas respectivas composições químicas. Esses dados servem como referência para as etapas subsequentes do estudo. A tabela 3.4 apresenta os principais constituintes das matérias-primas utilizadas e a composição calculada para a mistura.

Tabela 3.4 - Composição em massa (%) das matérias-primas e da mistura. C_{fix} = carbono fixo, MV = matéria volátil, U = umidade, $C_{\text{fix}}/O_{\text{Fe}}$ = razão molar de carbono fixo sobre o oxigênio associado ao ferro.

	Fe	O	C_{fix}	MV	Ganga	U	$C_{\text{fix}}/O_{\text{Fe}}$
Carepa	70,5	22,5	-	-	6	1	-
Redutor		9,1	66,2	18,4	9,0	6,35	-
Melaço				87	13		
Cal				26,5	73,5		
Mistura	50,0	16,0	12,6	9,8	9,7	1,9	1,05

3.4.2 Caracterização térmica da mistura autorredutora

Por meio de ensaios em termobalança buscou-se detalhar as características de composição química da mistura autorredutora através da decomposição térmica decorrente do seu aquecimento. A figura 3.7 apresenta a curva referente ao ensaio realizado com a mistura e a curva teórica correspondente aos valores apresentados na tabela 3.4. As etapas do ensaio diferenciam-se essencialmente em função das mudanças de atmosfera previstas na metodologia. Inicialmente, utilizou-se o gás inerte N_2 visando-se a minimizar influência da atmosfera na decomposição da mistura. Após a estabilização da massa, injetou-se ar no sistema, e, por fim, CO .

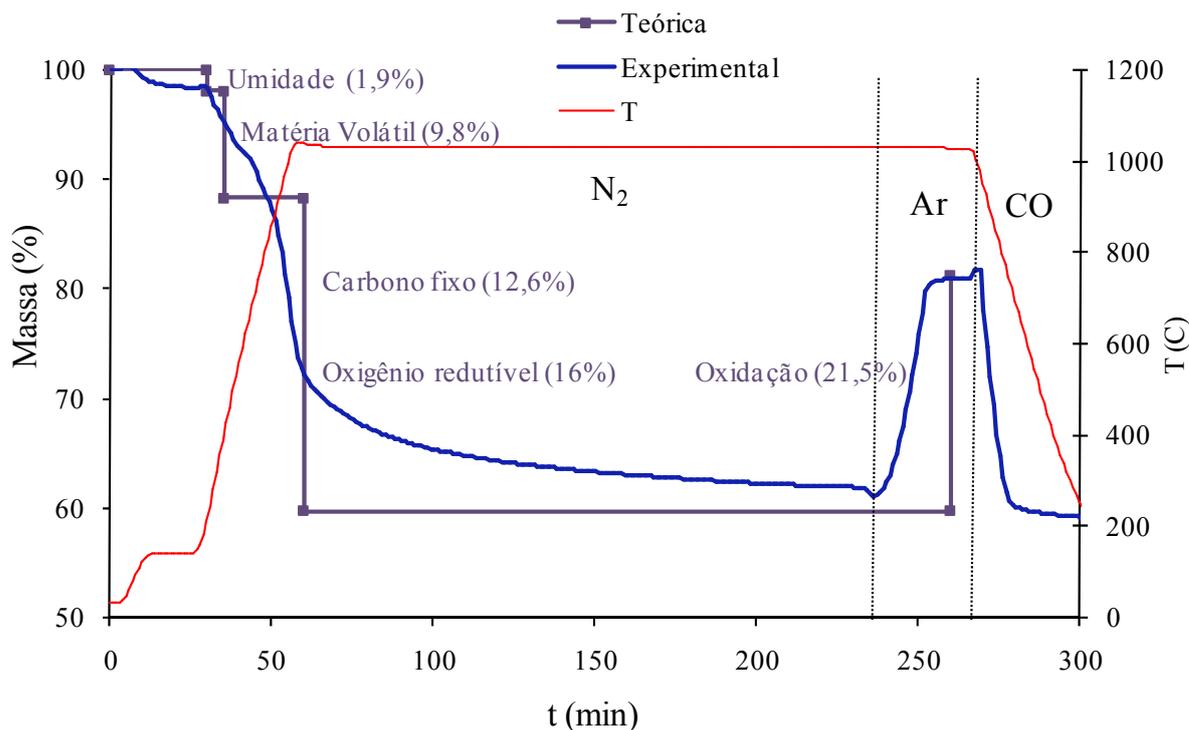


Figura 3.7 - Ensaio termogravimétrico da mistura aquecida a 1050°C comparada aos cálculos teóricos de variação de massa.

No período inicial de aquecimento, quando a amostra é levada a 150°C e mantida nessa temperatura por dez minutos, presume-se, a partir da composição química da mistura, que a perda de massa ocorre em virtude da saída de umidade. O ensaio demonstrou que esse valor corresponde a aproximadamente 2%, o que é bastante coerente com o teórico estimado.

Com a elevação permanente de temperatura, a amostra perde massa de forma contínua. É bastante provável que essa perda de massa seja devido aos voláteis da mistura, oriundos principalmente do carvão e dos aglomerantes. Em percentuais de massa próximos a 90%, observa-se um decréscimo da velocidade de perda de massa, que pode estar relacionado à diminuição da saída de matéria volátil. Contudo, não é possível determinar a total perda de massa associada aos voláteis, já que a decomposição dessa parcela de amostra pode ocorrer concomitantemente com as reações de redução e, inclusive, ter participação efetiva nessas reações através dos gases redutores gerados.

Após um período de desaceleração, a velocidade de perda de massa volta a crescer expressivamente em temperaturas acima de 800°C. A diminuição de massa nesse estágio do

ensaio deve estar intimamente relacionada às reações de autorredução, que se intensificam com o aumento da temperatura. As reações em cadeia, características da autorredução, promovem a saída de carbono e de oxigênio da amostra na forma de gases e, por consequência, tem-se um decréscimo de massa da amostra. Com a diminuição gradativa das taxas de perda de massa, a amostra estabiliza sua massa em torno de 38%, valor este ainda inferior ao estimado teoricamente. Em vista disso, sugere-se que há carbono remanescente na amostra, uma vez que há um pequeno excesso desse elemento na mistura em alusão ao oxigênio redutível.

O próximo passo do ensaio, com injeção de ar, permite que se evidencie um pico sutil na direção descendente da curva, seguido do aumento de massa. Sugere-se que esse comportamento esteja associado às reações de combustão do carbono remanescente (que promoveria perda de massa) e de oxidação do ferro reduzido da mistura (que ocasionaria um aumento de massa). Tendo-se em vista a maior quantidade do elemento ferro comparativamente ao carbono nesse instante do ensaio, a amostra apresenta um ganho de massa de quase 21%. Conforme mostrado na figura e considerando-se que a amostra continha 50% de ferro (tabela 3.4), a total oxidação desse elemento até a fase mais estável em tais condições (hematita) promoveria um aumento de aproximadamente 21,5%. O valor encontrado no ensaio, desde o pico mínimo de massa até a estabilidade nessas condições, é bastante coerente com o teórico calculado.

Uma nova alteração de atmosfera foi efetuada após a estabilização da suposta oxidação do ferro. Nessa outra etapa, foi injetado o gás redutor CO no sistema e, conforme o esperado, a amostra perdeu massa rapidamente. É bastante razoável afirmar que tal perda de massa deve-se à redução dos óxidos de ferro formados anteriormente. Por fim, a amostra atinge a sua máxima perda de massa, em valores próximos a 41%, sendo que o valor teórico estimado para a total perda de massa dessa mistura é igual a 40,2%.

Uma maior atenção foi dada à etapa de autorredução sob atmosfera de nitrogênio. Como foi visto no gráfico da figura 3.7, a amostra não perdeu toda a massa prevista. No entanto, a partir de algumas considerações teóricas, é possível estimar o consumo dos reagentes presentes nessa sub-etapa do ensaio. Sabe-se que os principais elementos reagentes nesses instantes do ensaio são oxigênio e carbono. Calculou-se, portanto, a fração de reação desses elementos, considerando-se como ponto inicial o valor de 11,5% de perda de massa (que se refere à perda de umidade e voláteis) e temperatura em torno de 800°C. O ponto final

foi determinado pela total perda de massa nessa etapa do ensaio, ou seja, até o momento da troca de atmosfera, correspondente a cerca de 38,3%. Assumiu-se, portanto, para fins do cálculo de fração reagida de oxigênio (F_{oxig}) (3.13) e carbono (F_{carb}) (3.14), as seguintes equações:

$$F_{oxig} = \frac{(m_o - m_i) * 0,57}{15,98} \quad (3.13)$$

$$F_{carb} = \frac{(m_o - m_i) * 0,43}{12,58} \quad (3.14)$$

onde F é a fração reagida, m_o é a massa referente ao ponto inicial do ensaio (igual a 11,5%), m_i é a massa no instante i e, $15,98$ e $12,58$ correspondem, respectivamente, ao percentual em massa de oxigênio e carbono calculados para a mistura. Esses fatores de multiplicação presentes na equação correspondem à proporção de perda de massa associada ao consumo de cada um dos componentes (oxigênio e carbono) da reação, considerando-se o caso mais extremo, em que cada mol de carbono reage com um mol de oxigênio, formando apenas CO como produto.

Esses cálculos permitiram a construção do gráfico da figura 3.8, que mostra a fração reagida de oxigênio e carbono durante a autorredução em atmosfera de N_2 . Como exibe o gráfico, a perda de massa decorrente de tal etapa do ensaio ocasionou valores próximos à total remoção do oxigênio redutível (associado ao ferro) contido na amostra. Já em relação ao carbono, o valor máximo de fração reagida calculado foi de 0,89, ou seja, ainda restaram cerca de 11% da quantidade total de carbono adicionada à mistura (correspondente a 1,4% da mistura).

Embora esses valores estejam baseados em algumas premissas estritamente teóricas, os cálculos são relativamente coerentes, uma vez que o carbono foi adicionado em excesso na mistura. Além disso, o fato de haver carbono remanescente na mistura vai de encontro às sugestões indicadas para o aparecimento do pico (no sentido da perda de massa) observado com a troca da atmosfera de N_2 pelo ar, o qual contém oxigênio e possibilita a queima do carbono.

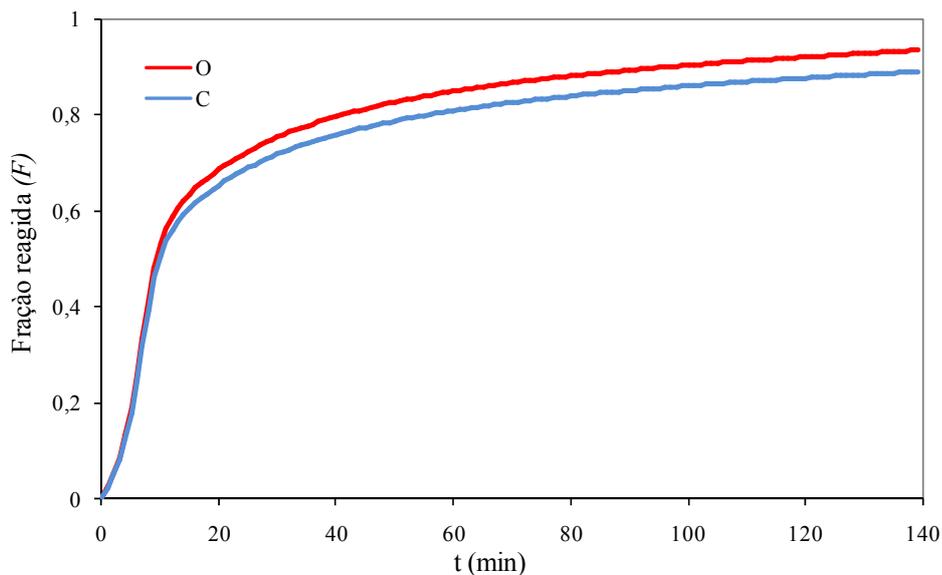


Figura 3.8 - Curvas de fração reagida de carbono e oxigênio durante a autorredução em atmosfera inerte.

3.4.3 Ensaios de Autorredução em Atmosfera Oxidante

O estudo da cinética de autorredução das misturas foi realizado em termobalança com câmara de aquecimento móvel, o que proporcionou condições de aquecimento rápido em atmosfera oxidante de ar. As curvas de variação de massa obtidas para três diferentes temperaturas de isoterma são mostradas na figura 3.9.

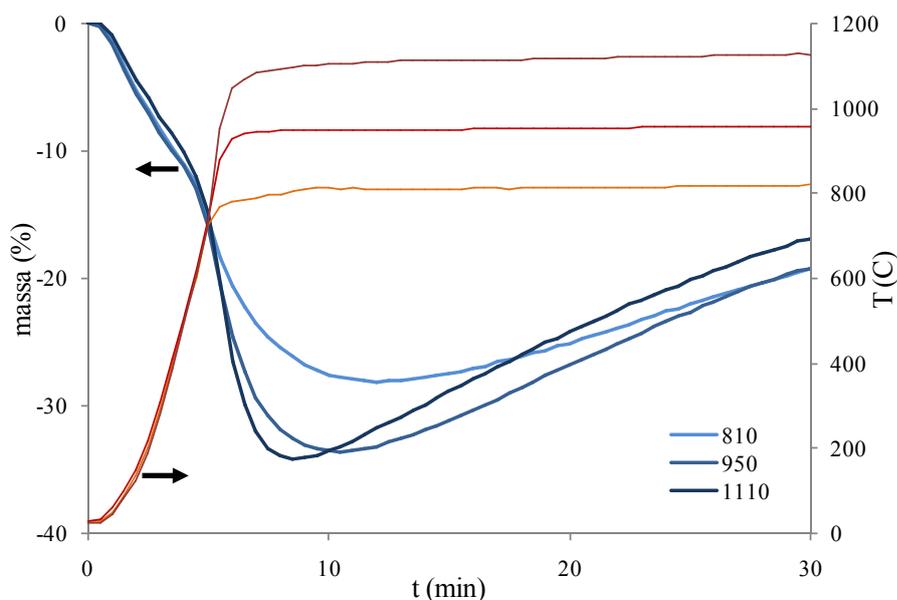


Figura 3.9 - Curvas de variação de massa da mistura autorredutora para três temperaturas de isoterma em condições oxidantes.

Esses ensaios mostram que, em cinco minutos, a amostra atinge temperaturas próximas a 800°C e valores de perda de massa em torno de 15% para todos os testes. Os dados de composição química da mistura contabilizam um valor em torno de 12% entre umidade e matéria volátil, os quais devem se decompor abaixo de 800°C. Acredita-se, portanto, que já nesses instantes do ensaio a amostra esteja sofrendo também às reações incipientes de redução e/ou a combustão do carbono presente na sua superfície.

Após este período inicial, as amostras foram levadas à temperatura de isoterma prevista. O comportamento de variação de massa foi semelhante em todas as isotermas testadas, no sentido em que se observou um decréscimo de massa nos períodos iniciais de isoterma seguido pelo aumento contínuo de massa nos minutos subsequentes do ensaio. A perda de massa deve ser resultado principalmente das reações de autorredução, ao passo que o acréscimo de massa está, muito possivelmente, relacionado à oxidação do ferro reduzido na etapa anterior.

Não obstante, é importante salientar que a velocidade de variação de massa e o ponto mínimo obtido nas curvas variam em função da temperatura de isoterma. O gráfico revela que, quanto maior a temperatura de isoterma, maior é a velocidade de variação de massa (em ambos os sentidos) e maior é a massa perdida. Os valores de máxima perda de massa encontrados foram de 28, 33,5 e 34,3% nas isotermas de 810, 950 e 1110°C, respectivamente. A comparação desses valores com o estimado (teórico e experimental) evidencia que a amostra entra no regime de oxidação antes de atingir a total perda de massa, que é próxima de 40%.

Observa-se, também, que para tais condições de rápido aquecimento, a total decomposição da amostra ocorre em menos de dez minutos. Este fato é um indicativo bastante favorável quanto ao potencial cinético de reação da mistura autorredutora em estudo.

Os fenômenos transitórios que resultam na variação de massa da amostra devem ser interdependentes e até mesmo coexistentes em alguns instantes do ensaio. Além das reações de secagem e desvolatilização e, de acordo com as explicações descritas acima, a amostra ainda está sujeita a quatro principais tipos de reação: combustão, gaseificação, redução e oxidação do ferro.

A reação de combustão pode acontecer em temperaturas mais baixas que a gaseificação do carbono e, como não há quantidades importantes de ferro metálico na amostra

(passível de oxidação), é possível que essa reação ocorra nas etapas iniciais de aquecimento. No entanto, é importante salientar que a saída de matéria volátil da mistura deve dificultar a chegada do oxigênio no interior do cadinho.

Com o início efetivo das supostas reações de autorredução e o consequente aumento da quantidade de gases gerados, essa reação combinada deve prevalecer em detrimento daquela de combustão do carbono. Com o aumento do tempo de ensaio e o gradual consumo dos reagentes (carbono e oxigênio), é possível que a reação de oxidação do ferro comece a agir sobre a amostra. A menor quantidade de gases que sai do cadinho, devido ao decréscimo das taxas de autorredução, ocasiona uma barreira cada vez menos resistente à entrada de ar e ao contato deste com a amostra. Nesse instante, quando a quantidade de carbono já não deve ser expressiva, acredita-se que o oxigênio do ar oxida o ferro previamente reduzido no sentido da superfície ao interior da amostra. Ainda, a temperatura em que tais reações ocorrem deve interferir expressivamente na predominância de uma ou outra reação, como se verifica pelas curvas geradas.

As explicações descritas, decorrentes do aquecimento da mistura em atmosfera oxidante, estão ilustradas no gráfico da figura 3.10. A figura correlaciona as variações de massa da amostra com as reações sugeridas como predominantes em diferentes etapas do ensaio, utilizando como exemplo a curva experimental referente à isoterma de 1100°C.

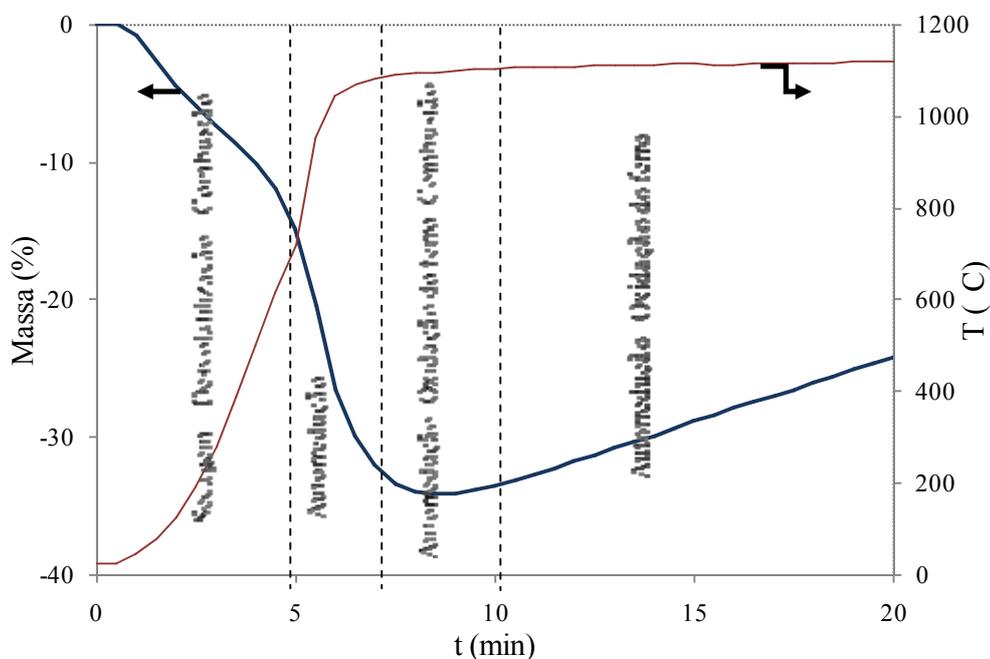


Figura 3.10 - Representação das possíveis reações decorrentes do aquecimento da mistura autorredutora em atmosfera oxidante.

Conforme já comentado anteriormente, tais reações devem ocorrer paralelamente em alguns instantes do ensaio e a análise cinética dos fenômenos envolvidos na autorredução da mistura é dificultada. Considerando-se esse obstáculo foi feita uma nova série de ensaios com uma tampa refratária disposta sobre o cadinho, de forma a cobrir parcialmente a sua extremidade superior e dificultar a entrada de ar. A figura 3.11 apresenta os resultados obtidos por meio dessa metodologia de ensaio.

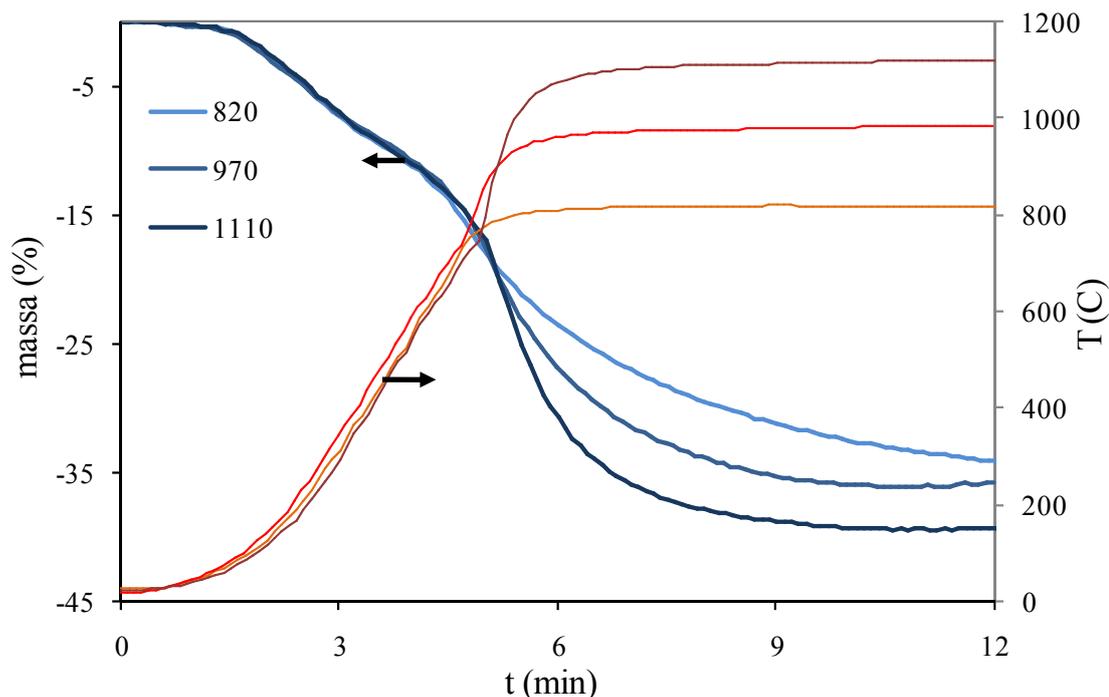


Figura 3.11 - Curvas de variação de massa da mistura autorredutora para três temperaturas de isoterma em condições oxidantes e cadinho parcialmente coberto.

De modo geral, as curvas obtidas nos ensaios em que se utilizou tampa sobre os cadinhos apresentam um comportamento semelhante àquelas de cadinho aberto. No entanto, o encobrimento parcial do cadinho provocou uma maior perda de massa. Esse efeito deve ser resultado da extensão das reações de autorredução com menor interferência da oxidação repentina do ferro formado. Para a máxima temperatura de teste nessas condições, a total perda de massa é bastante próxima daquela observada nos ensaios com N_2 .

3.4.4 Análise Cinética

Tendo-se em vista a menor influência das reações paralelas sobre a autorredução, especialmente a de oxidação do ferro, a análise cinética da mistura foi realizada a partir dos dados obtidos com o cadinho parcialmente coberto. A equação 3.15 foi utilizada para o cálculo da fração reagida (F).

$$F = \frac{m_o - m_i}{m_i - m_f} \quad (3.15)$$

onde m_o é igual a massa no instante inicial (12% de perda de massa), m_i a massa no instante i e m_f o valor máximo de perda de massa calculado (somatório do oxigênio redutível com o carbono fixo, correspondente a 28,6%). O ponto inicial igual a 12% foi determinado com base no balanço de massa calculado para a mistura nos ensaios de caracterização e a partir da observação da curva obtida nesses ensaios, que demonstra uma mudança de comportamento em torno desse valor. Embora a temperatura medida pelo termopar neste ponto do ensaio seja ainda inferior a 800°C, é bastante provável que a amostra já se encontre em temperaturas próximas a esta marca de temperatura, já que o termopar está posicionado sob o cadinho e a amostra entra antes em contato com a radiação da câmara de aquecimento. Além disso, existe a possibilidade de redução pelos voláteis, conforme sugerido por alguns autores. A figura 3.12 exhibe os resultados dos cálculos de fração reagida.

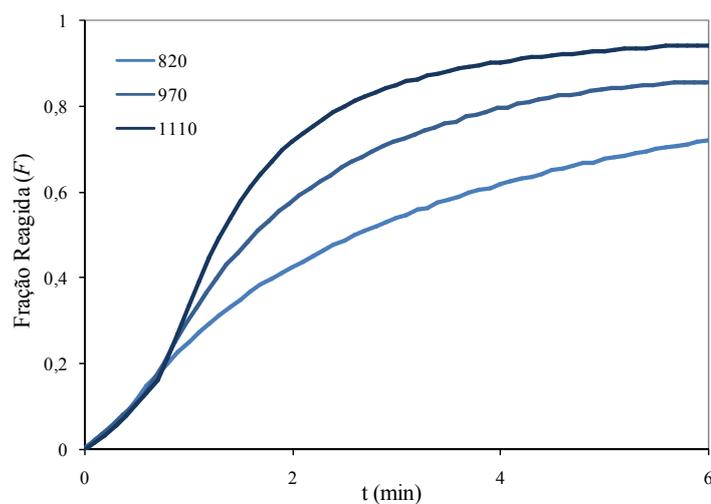


Figura 3.12 - Fração reagida para a etapa de autorredução nos ensaios realizados em condições oxidantes e cadinho parcialmente coberto.

Os diferentes valores de perda de massa observados no gráfico da figura 3.11 refletem-se na máxima fração reagida obtida em cada ensaio. Porém, as curvas apresentadas no gráfico são similares até a marca de 0,2 de fração reagida. Esse comportamento, nos instantes iniciais de autorredução, é justificado pelo fato de que as amostras ainda estão sob o mesmo regime de aquecimento. Cerca de um minuto depois, as amostras distinguem-se quanto às taxas de reação, em virtude, provavelmente, das diferentes temperaturas em que a mistura foi submetida. Quanto mais elevada a temperatura, mais rapidamente a amostra reage.

A partir dos dados de conversão, calcularam-se as constantes cinéticas por meio da inclinação da reta resultante da aplicação da equação 3.16 aos valores de F . Essa equação refere-se ao modelo uniforme de primeira ordem de reação que assume o controle químico durante a autorredução. Tal modelo é frequentemente utilizado nos estudos de autorredução reportados na literatura, conforme foi mostrado na revisão bibliográfica deste capítulo.

$$\ln(1 - F) = -kt \quad (3.16)$$

sendo k a constante cinética em min^{-1} e t o tempo em minutos. A faixa de fração reagida considerada para o cálculo das constantes cinéticas foi de 0,2 a no mínimo 0,65. Este foi o intervalo em que o modelo cinético proposto aplicou-se bem aos dados experimentais. Este fato é razoável, uma vez que somente acima de 0,2 as amostras se aproximam da temperatura de isoterma e a partir de 0,65 outros fenômenos (reações paralelas, transporte de massa etc) interagem sobre a amostra, impedindo o bom ajuste do modelo nas frações finais de reação. Feitas tais considerações, as constantes cinéticas foram calculadas e encontram-se explicitadas na figura 3.13.

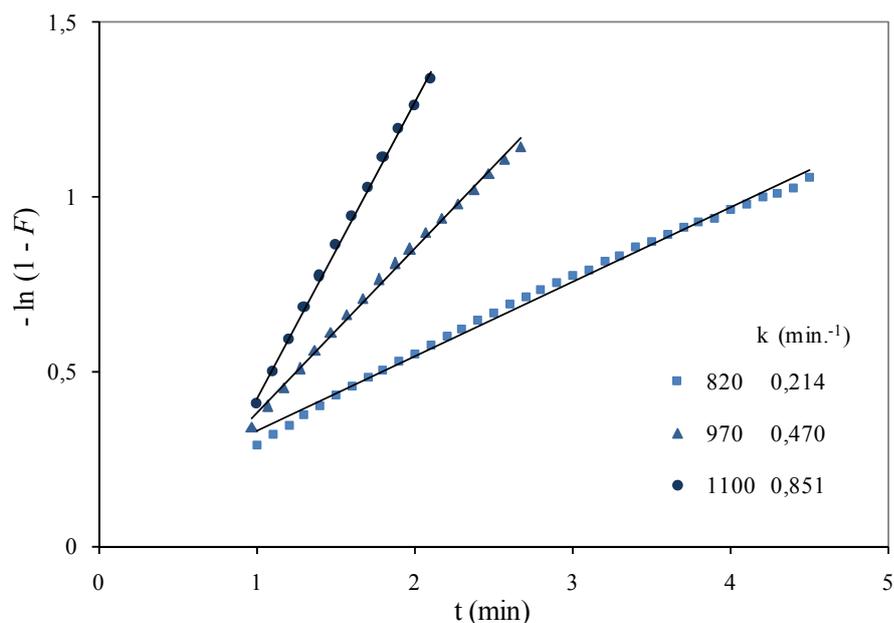


Figura 3.13 - Representação dos dados experimentais pelo modelo escolhido e obtenção das constantes cinéticas (k) de autorredução em diferentes temperaturas de isoterma.

Finalmente, as constantes cinéticas obtidas nas respectivas temperaturas, para condições de autorredução em atmosfera oxidante e cadinho parcialmente coberto, foram colocadas no diagrama de Arrhenius para a determinação da energia de ativação. No entanto, é importante salientar que, para os ensaios de mais alta temperatura, a autorredução considerada no cálculo das constantes cinéticas ocorreu antes da temperatura de isoterma ser atingida. Assim, fez-se uma média da temperatura referente ao período de autorredução considerado, para a qual também se estimou a energia de ativação.

A figura 3.14 apresenta duas curvas, uma que se refere à temperatura nominal de isoterma prevista (mostradas na figura 3.13) e outra que considera a média das marcas de temperatura registrada pelo termopar durante o período de autorredução. Essa última curva adotou os seguintes valores médios de temperatura: 815, 955 e 1054°C. A energia de ativação foi estimada por ambos os métodos de cálculo visando a avaliar o erro atrelado às considerações de temperatura assumidas e, assim, conhecer o intervalo de variação. O gráfico da figura 3.14 relaciona $\ln k$ em função do inverso da temperatura, conforme sugere a equação de Arrhenius.

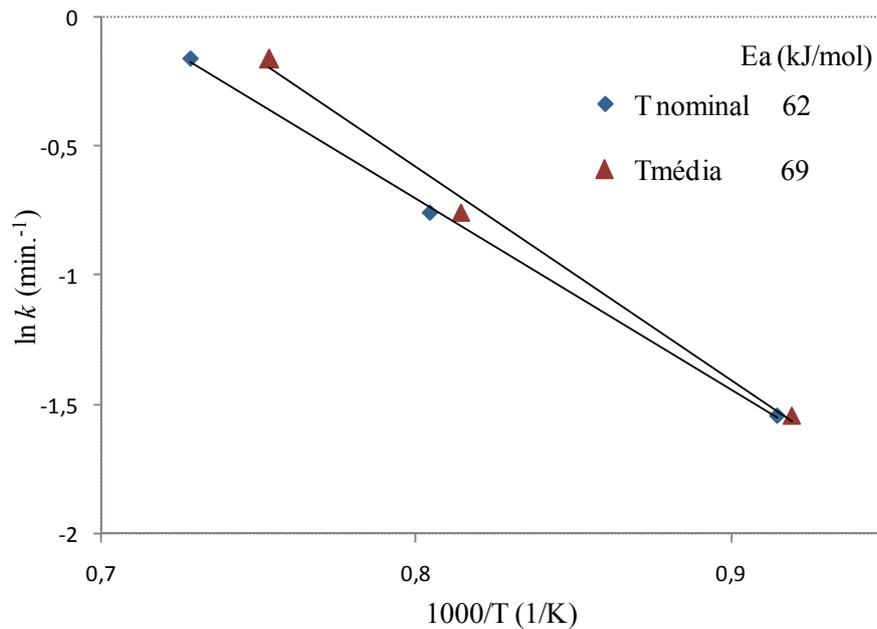


Figura 3.14 - Diagrama de Arrhenius para a autorredução da mistura em condições oxidantes, considerando-se a temperatura de isoterma nominal e a temperatura média no período de autorredução.

Os valores de energia de ativação obtidos para tais condições de análise são relativamente próximos entre si, e variaram de 62 a 69 kJ/mol. Como as médias de temperatura correspondem a valores inferiores às temperaturas nominais, é plausível que o valor da energia de ativação referente às médias seja superior. De qualquer forma, a energia de ativação aparente encontrada é consideravelmente baixa e aproxima-se do limite mínimo dos valores reportados na literatura.

Contudo, tal análise foi de caráter estimativo, com vistas à comparação de grandeza com as energias de ativação obtidas pelas reações individuais de redução da carepa e gaseificação do carvão vegetal. Nota-se, portanto, que a cinética de autorredução para as condições propostas tem uma dependência da temperatura que se aproxima mais das reações de redução da carepa ($E_a = 71 - 80$ kJ/mol) do que da gaseificação dos finos de carvão vegetal ($E_a = 237$ kJ/mol).

3.5 CONCLUSÕES

A mistura utilizada na confecção dos briquetes autorredutores teve como constituintes principais a carepa, os finos de carvão vegetal e aglomerantes. A proporção entre a matéria-prima ferrosa e o material redutor foi determinada visando-se à razão molar C/O igual a 1, considerando-se o carbono fixo e o oxigênio associado ao ferro para fins de tais cálculos.

A caracterização termogravimétrica da mistura em atmosfera inerte refletiu satisfatoriamente os valores calculados a partir da composição química das matérias-primas empregadas. A total perda de massa estimada e observada experimentalmente corresponde a cerca de 40%, e deve-se às etapas sequenciais de secagem, desvolatilização e autorredução da mistura.

Os ensaios em condições de atmosfera oxidante e aquecimento rápido demonstraram elevadas taxas de perda de massa da mistura e uma notável complexidade das reações envolvidas. Nas temperaturas de autorredução, a mistura está sujeita, principalmente, às reações simultâneas de combustão, autorredução e de oxidação do ferro, prevalecendo uma ou outra, dependendo da temperatura e da fração reagida de amostra.

Por meio de procedimentos que buscaram reduzir a complexidade dos fenômenos envolvidos nas condições oxidantes, foi possível estimar de que forma a cinética de reação da mistura depende da temperatura. A energia de ativação aparente calculada, referente aos instantes em que as reações de autorredução são preponderantes nas condições propostas, está entre 62 e 69 kJ/mol.

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DOS AGLOMERADOS AUTORREDUTORES

4.1 INTRODUÇÃO

A introdução de briquetes autorredutores em forno elétrico a arco é uma possível rota para a reciclagem da carepa nas usinas que não dispõem de reatores de redução e buscam a reciclagem desse resíduo nas dependências da própria planta. Mesmo sendo o FEA um reator de fusão de matérias-primas metálicas, há indicativos (Godinskii et al., 2003) que mencionam a adição de quantidades moderadas de briquetes autorredutores na sua carga. Contudo, a grande maioria das pesquisas é voltada aos processos exclusivos de autorredução, como é demonstrado na revisão bibliográfica deste capítulo.

A redução do tempo de corrida (tap-to-tap) e do consumo de energia elétrica dos FEAs tem sido uma busca constante, com vistas à maior produtividade e ao menor custo do aço produzido. Assim, a adição de aglomerados autorredutores (que apresentam grande quantidade de óxidos de ferro) é um grande obstáculo, visto que a fusão desse material pode acarretar custos energéticos, diminuição do rendimento metálico, entre outras implicações. Tal procedimento teria maiores possibilidades de implementação em caso do aglomerado atingir elevados níveis de redução antes da fusão da carga, num intervalo de tempo que normalmente varia entre 10 e 15 minutos. No entanto, se de um lado o forno elétrico a arco apresenta um tempo bastante reduzido para que ocorram as reações de redução dos óxidos de ferro do aglomerado, a alternativa de autorredução caracteriza-se pela sua elevada cinética.

No âmbito das considerações citadas anteriormente, o presente capítulo é voltado para o estudo dos briquetes autorredutores propriamente ditos, com testes que tiveram o propósito de caracterizar e avaliar o potencial de uso desses aglomerados com vistas às condições de operação do forno elétrico a arco.

Além do briquete padrão, cuja mistura já foi alvo de estudo no capítulo 3, dois tipos adicionais de briquetes foram avaliados visando-se a supostas melhorias de cunho cinético. A partir dos resultados desses testes, buscou-se determinar os mecanismos envolvidos na autorredução dos aglomerados.

4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica deste capítulo, inicialmente são abordados alguns aspectos relacionados à reciclagem dos resíduos siderúrgicos por meio de aglomeração e, em seguida, serão introduzidos os tópicos concernentes à fabricação de briquetes, aos fenômenos envolvidos na autorredução e aos aspectos relacionados ao uso dos aglomerados autorredutores. Por fim, é feita uma descrição geral do forno elétrico a arco, reator no qual se busca fazer uso dos briquetes autorredutores em estudo.

4.2.1 Aglomeração como Ferramenta Ambiental

Durante o processo de fabricação do aço em usina integradas a alto-forno a coque, podem ser gerados mais de 400 kg de subprodutos por tonelada de aço produzido. A grande parte destes subprodutos (70 – 80%) está na forma de escória, a qual, após muita pesquisa, agora é amplamente usada na indústria cimenteira e na construção civil e de rodovias. Os demais subprodutos podem ser classificados como pós, lamas e carepas. Tradicionalmente, a maioria do pó, da lama e da carepa é devolvida ao alto-forno por meio do processo de sinterização (Robinson, 2005). Embora a reciclagem de grande parte (80%) desses resíduos ocorra via planta de sinterização, tal prática é pouco recomendável, pois estes resíduos são muito finos e, conseqüentemente, diminuem a permeabilidade da carga e a produtividade da planta (Nascimento, 2004).

As diretrizes para novas tecnologias ou aprimoramento daquelas já existentes, incluindo redução de capital, escassez das matérias-primas, necessidades ambientais e exigência dos clientes, são examinadas por Fruehan (1997). Segundo esse autor, dentre as medidas de contrapartida da indústria a estas demandas, estão o surgimento de novos processos e a melhoria da carga destinada ao forno elétrico a arco (Fruehan, 1997).

Desde a década de 70, o processo de aglomeração é visto como uma possível ferramenta ambiental para a reciclagem de resíduos sólidos gerados pelo setor siderúrgico (Rowem, 1973, Dean et al., 1973, Macdougall, 1973). A necessidade de recuperar partículas finas oriundas de processos de beneficiamento de minérios e de resíduos levou ao desenvolvimento da tecnologia de aglomeração. Este termo é usado para designar operações responsáveis por transformar materiais de granulometria fina em corpos coesos através de

mecanismos físicos e/ou químicos, conferindo-lhes tamanho e forma adequados ao uso (Carvalho e Brinck, 2004).

Já em 1973, MacDougall citou alguns benefícios da aglomeração:

- aumento da densidade da carga que, portanto, facilita o manuseio, transporte e uso de materiais de baixa massa específica;
- redução ou eliminação do pó que seria gerado com o manuseio dos materiais finos;
- prevenção dos materiais quanto à oxidação;
- intensificação das reações sólido-gás ou sólido-líquido.

A escassez de matérias-primas é comum em plantas siderúrgicas, sobretudo nas plantas com ciclos metalúrgicos incompletos. Ao mesmo tempo, o processo de produção também gera resíduos que contém quantidades significativas de óxidos de ferro. De acordo com Gudenau et al. (2005), esses produtos residuais, que normalmente são dispostos em aterros, poderiam retornar ao ciclo de fabricação do aço se fossem primeiramente convertidos em briquetes com adição de agentes redutores e aglomerantes.

Koros (2003) também ressalta que a reciclagem e a utilização de aglomerados de resíduos ferrosos resultam em diversos benefícios industriais, principalmente em relação ao decréscimo dos recursos naturais, à redução de aterros e à economia de energia.

Segundo Godinskii et al. (2003), as experiências anteriores revelam ainda que os resíduos metalúrgicos são mais eficientemente aproveitados nas dependências da planta em que foram gerados. As principais razões citadas pelos autores são:

- a composição das partículas do resíduo (principalmente pós e lamas) corresponde à carga utilizada no processo;
- os requisitos (leis governamentais) relativos à disposição de produtos dentro da planta são menos rigorosos que aqueles que regem o transporte de resíduos para outras instalações;
- a usina já apresenta uma infra-estrutura desenvolvida;
- a dificuldade de transportar por longas distâncias produtos finos e com umidade.

No caso da autorredução, dois principais tipos de processo são comumente empregados para viabilizar a obtenção de aglomerados: pelotização e briquetagem, cujos

produtos são denominados, respectivamente, pelota e briquete (D'abreu, 2008). Comparativamente ao processo de pelotização, a briquetagem tem como característica a maior flexibilidade quanto à granulometria dos constituintes. A mistura a ser briquetada aceita que os constituintes possuam variações do tamanho de partícula, sendo que, geralmente, utilizam-se materiais com granulometria inferior a 1 mm (D'Abreu, 2008). Visto que no presente trabalho os briquetes autorredutores são alvos do estudo, é dada maior ênfase a essa técnica de aglomeração.

4.2.2 Briquetes Autorredutores

A briquetagem consiste na aglomeração de partículas finas por meio de pressão, com ou sem o auxílio de aglutinante, originando um produto compacto, de forma, tamanho e parâmetros mecânicos definidos. Os briquetes autorredutores para uso siderúrgico são comumente compostos de fonte ferrosa, fonte de carbono, ligante e fluxante. O processo de fabricação dos briquetes é realizado, habitualmente, em quatro principais etapas: preparação das matérias-primas, mistura, prensagem da mistura e cura dos briquetes.

Entre as fontes de ferro frequentemente utilizadas, estão os finos de minério, os finos de barragem (provenientes dos processos de extração do minério de ferro) e os rejeitos siderúrgicos (lamas e pós de alto-forno e aciaria, carepa etc). É de interesse que essas fontes ferrosas contenham teores significativos de ferro e/ou carbono (D'Abreu et al., 2008).

O constituinte carbonoso é adicionado à mistura com a tarefa de reduzir os óxidos presentes. As opções de agente redutor mais frequentes são carvão mineral ou vegetal, coque de petróleo e rejeitos siderúrgicos como lama e pó de balão do alto-forno (D'Abreu et al., 2008). Contudo, alguns estudos (desenvolvidos principalmente no Japão) têm sugerido a reciclagem do plástico por meio de briquetes autorredutores, uma vez que este material é rico em hidrocarbonetos, os quais poderiam promover a redução dos óxidos de ferro (Ko-ishiro Ohno et al., 2008).

O ligante tem a função de conferir propriedades mecânicas ao aglomerado e podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Entre os orgânicos destacam-se o melão, amidos e resinas, ao passo que cimento, bentonita, cal e escória são os ligantes inorgânicos de maior uso. O componente dos briquetes dito fluxante tem como finalidade ajustar as características

físico-químicas da escória do aglomerado. No entanto, esse constituinte muitas vezes é considerado facultativo (D'Abreu et al., 2008).

Na etapa de realização da mistura, é importante que o agente ligante esteja uniformemente distribuído e que o tempo de mistura não seja demasiadamente elevado. O processo mais tradicional de briquetagem é o de prensa de rolos (figura 4.1). Nesse tipo de processo, a compressão do material ocorre nas cavidades existentes na superfície dos rolos, os quais são posicionados um diante do outro. Estes rolos giram com mesma velocidade de rotação, porém em sentidos contrários. O material alimentado é comprimido atingindo o valor máximo de compressão no ponto de menor distância entre os rolos, dando origem ao briquete (Carvalho e Brinck, 2004).

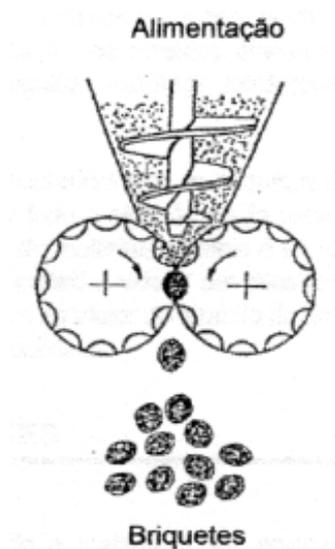


Figura 4.1 - Briquetadora de rolos (Carvalho e Brinck, 2004).

4.2.3 Autorredução em Aglomerados

As condições do aglomerado (composição química, porosidade, geometria, tamanho de partícula dos constituintes etc) e do meio externo (atmosfera, temperatura, taxa de aquecimento etc) são determinantes sobre o seu modelo de redução. Entretanto, a maioria dos casos citados na literatura indica que a redução ocorre de forma topoquímica nos aglomerados autorredutores e alguns desses são citados a seguir.

Sun e Lu (1993) trabalharam com misturas de minério e carvão em cadinhos cilíndricos de aço inoxidável com altura de 148 mm, diâmetro externo de 118 mm e o seu

interior vazado no diâmetro de 48 mm. A mistura compactada no cadinho com densidade de $2,1 \text{ g/cm}^3$ foi submetida ao aquecimento na temperatura de 1200°C e diferentes tempos (0 – 60 min.) de redução. Os autores avaliaram o consumo dos reagentes em camadas com diferentes distâncias da superfície e indicaram a presença de uma frente de reação.

Fortini e Fruehan (2005) elaboraram pelotas autorredutoras constituídas de hematita e carvão vegetal com diâmetro entre 10 e 16 mm. Os ensaios de termogravimetria em condições de aquecimento rápido também demonstraram a formação de uma frente de redução da superfície em direção ao núcleo do aglomerado, indicada pela formação do ferro reduzido.

No estudo feito por Martins et al. (2005), utilizaram-se briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão mineral. Os testes foram realizados em um forno tubular de 65 mm de diâmetro no intervalo de temperatura entre 1000 e 1350°C e tempos de 5 a 45 minutos. As diferentes morfologias de ferro e a quantidade de carbono encontrada na camada externa e no interior do briquete demonstraram que as reações se processaram topoquimicamente.

Ueda et al. (2009) realizaram testes termogravimétricos com briquetes cilíndricos de 10 mm de diâmetro com “pellet feed” e finos de coque. Nesses experimentos, o corpo de prova foi aquecido até 1000°C , mantido nessa temperatura durante 30 minutos e levado a temperatura de 1200°C . Os autores observaram que o compósito reagiu de maneira uniforme em condições de atmosfera inerte de argônio. Ao utilizar uma atmosfera reativa com $70\%\text{CO}-30\%\text{CO}_2$ se teve um decréscimo de porosidade no sentido superfície-centro verificado na seção transversal do briquete, embora os autores tenham verificado a redução uniforme,.

A figura 4.2 ilustra de forma esquemática os fenômenos decorrentes da autorredução e fusão gradual de pelotas por meio do modelo topoquímico (Nogueira et al., 2004 e Gudenau et al., 2005). Primeiramente, com o aquecimento do aglomerado, ocorre a evasão dos voláteis. Com temperatura suficiente na superfície da pelota e a presença de gases redutores, ocorre o processo de redução. Em seguida, as diferenças de temperatura no interior da pelota diminuem a sua velocidade de redução. O aumento gradual da temperatura provoca a formação de uma casca metálica de elevado ponto de fusão no aglomerado, podendo conter wustita e escória no estado líquido no seu interior. Dependendo da quantidade de carbono, é possível que se tenha também a formação da cementita (Fe_3C) no interior da pelota. Finalmente, com o aumento adicional da temperatura, ocorre a formação da mistura Fe- Fe_3C

no interior da pelota (de menor ponto de fusão que a casca de ferro metálico) e se tem o colapso do aglomerado e a separação da fase metálica e a escória.

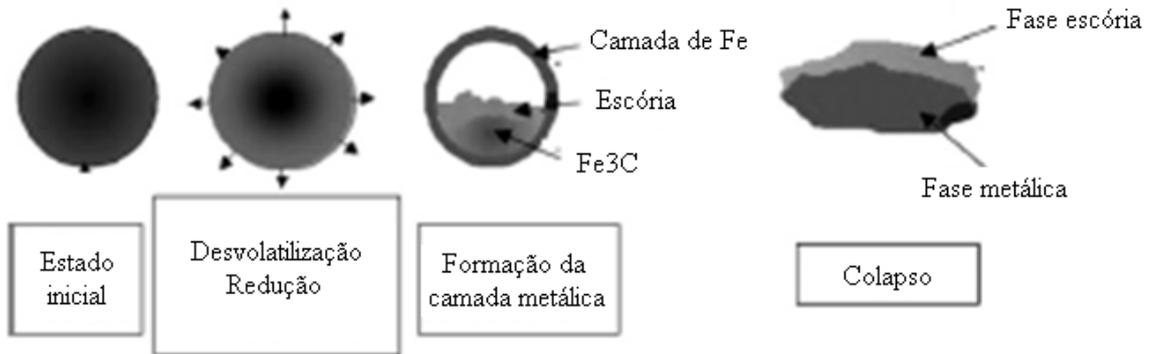


Figura 4.2 - Sequência de eventos que ocorrem durante o aquecimento de uma pelota autorredutora (Gudenau et al., 2005).

4.2.4 Aspectos Morfológicos do Ferro Formado

Os aspectos morfológicos relacionados à formação do ferro através de gases foram descritos no capítulo 1 (item 1.2.6). Tais explanações, detalhadas anteriormente, servem para interpretação e entendimento dos fenômenos associados à natureza do ferro obtido em aglomerados autorredutores, visto que a autorredução ocorre via intermediários gasosos. Contudo, alguns casos exemplares de estudos feitos na autorredução são descritos a seguir.

Nascimento et al. (1997) estudaram a redução gradual da hematita até ferro metálico através de pelotas autorredutoras preparadas com carvão vegetal. Segundo esses autores, durante o estágio de redução da wustita a ferro, a morfologia encontrada é dependente da temperatura e, por conseguinte, do controle exercido pela reação de Boudouard. Nas temperaturas entre 950 e 1050°C, nas quais os autores indicam que a reação de Boudouard é controladora da cinética global de autorredução, foram identificados os *whiskers* (agulhas) de ferro. De outro lado, em 1150°C, quando a reação de Boudouard não foi mais considerada como controladora da etapa química do processo, observou-se um aspecto morfológico misto, de ferro denso (oriundo dos *whiskers*) e ferro poroso.

Em outro trabalho, Nascimento et al. (1999) mostraram que a morfologia do ferro obtido também varia em função da dimensão das pelotas autorredutoras. Nas pelotas de 9,1 mm de diâmetro, a 1150°C, foi observada uma microestrutura constituída de filamentos

cônicos e ferro poroso. De outro lado, quando as pelotas de 15,3 mm de diâmetro foram submetidas ao aquecimento a 1150°C, ocorreu a formação de whiskers de ferro. Os autores sugeriram que o efeito da transferência de calor no interior da pelota ocasionou a redução em mais baixas temperaturas no seu interior e, assim, a formação dos *whiskers*.

Martins et al. (2005) descreveram as diferentes morfologias do ferro formado em briquetes autorredutores de minério hematítico e carvão mineral. Os autores encontraram três morfologias de ferro e indicaram que a formação de tais fases são dependentes, principalmente, da temperatura dos testes. As três fases encontradas foram as seguintes: casca contínua e densa de ferro no exterior do aglomerado, esferas de ferro soltas no interior dos aglomerados e whiskers coexistentes com esferas de ferro entre o centro e o interior dos aglomerados. De maneira geral, nas temperaturas entre 1000 e 1200°C foi verificada a presença das agulhas de ferro (*whiskers*) no interior dos briquetes, ao passo que a partir de 1300°C ocorreu a formação das esferas de ferro. A presença da casca foi observada em ambos os casos de temperatura.

4.2.5 Transferência de calor

Segundo Sun e Lu (1999), a cinética global de autorredução pode ser controlada pelos seguintes fenômenos, que podem ocorrer isolada ou combinadamente: transferência de calor, transferência de massa e reações gás-sólido na interface. A maioria dos estudos (muitos citados no capítulo 3) tem sido desenvolvida com misturas autorredutoras no estado pulverizado e com pequena massa, com vistas à elucidação do controle exercido pelas reações químicas. Mais raros são os estudos realizados com o aglomerado no seu tamanho de uso em escala industrial, em que os três fenômenos indicados anteriormente podem agir sobre a cinética de autorredução (Carvalho et al., 1993).

De modo geral, quanto aos limitantes cinéticos da autorredução em aglomerados, os estudos encontrados na literatura se dividem entre reação química ou transferência de calor. Visto que a cinética das reações químicas em misturas autorredutoras já foi tratada no capítulo 3, a transferência de calor é discutida mais detalhadamente a seguir.

A transferência de calor no sistema em questão pode ocorrer através dos três meios conhecidos (condução, convecção e radiação). Entretanto, Sun e Lu (1999) concluem em seus experimentos que a condução é o mecanismo dominante. Assim, com uma maior

condutividade efetiva da mistura, pode-se aumentar significativamente a taxa das reações. Dessa forma, a transmissão de calor é resultado das características dos constituintes (condutividade, granulometria, densidade etc), das propriedades físicas do aglomerado (porosidade, uniformidade química, dimensões etc) e das condições externas de temperatura às quais o compósito é submetido (Donskoi e McElwain, 2003).

A figura 4.3 mostra como a condutividade térmica dos óxidos de ferro e do ferro densos variam com a temperatura. Como mostra o gráfico, o ferro apresenta condutividade superior aos óxidos, com limite inferior no ponto de transformação cristalina que ocorre na temperatura de 770°C. A hematita e a magnetita densas apresentam condutividades relativamente altas em baixas temperaturas; porém, esses valores decrescem com o aumento da temperatura até atingir uma constante após cerca de 700°C. De outro lado, a wustita apresenta uma condutividade constante com a temperatura e inferior aos demais óxidos (Akyama et al., 1992).

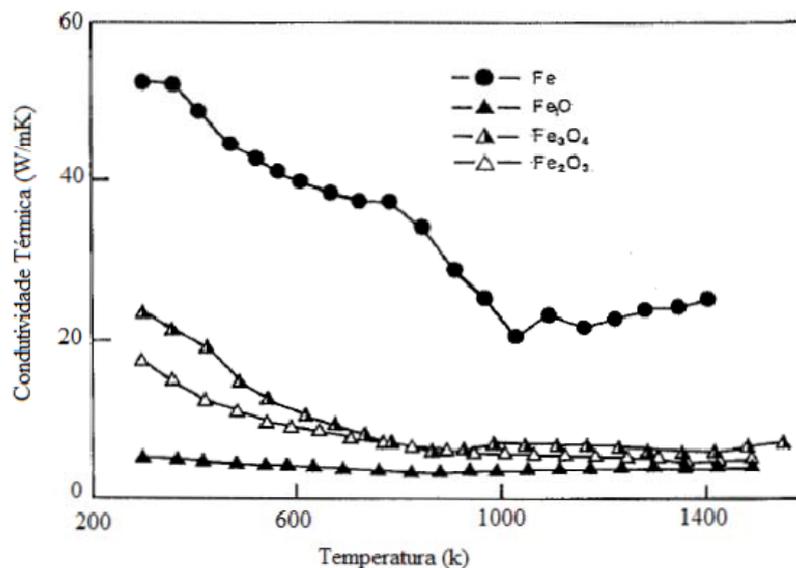


Figura 4.3 - Condutividade térmica do ferro e seus óxidos em função da temperatura (Akyama et al., 1992).

Devido ao fato de as reações químicas nos aglomerados autorredutores serem termicamente ativadas, é possível que o controle cinético seja exercido pelo fornecimento de calor necessário para que essas reações ocorram. Quando a taxa de transferência de calor para dentro da pelota é menor que a taxa de consumo pelas reações químicas, com o aumento de

temperatura, a taxa das reações será progressivamente menor que a taxa que seria obtida caso houvesse calor suficiente para a reação (Carvalho et al. 1993).

Muitos pesquisadores (Sun e Lu, 1993, Seaton et al., 1983, Donskoi e McElwain, 2003) têm enfatizado que a reação de Boudouard, que se caracteriza pela sua elevada endotermicidade, afeta significativamente a taxa de transferência de calor no aglomerado.

Assim, o tamanho do aglomerado também tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores (Nascimento et al., 1999, Srinivasan e Lahiri, 1977, Coetsee et al. (2002). Contudo, Srinivasan e Lahiri (1977) encontraram que o tamanho da pelota teve um efeito desprezível ao estudar espécimes entre 9 e 12 mm. Coetsee et al. (2002) também constataram que o tamanho da pelota não influenciou a cinética global de reação do aglomerado, descartando, portanto, a transferência de calor como etapa controladora do processo.

Seaton et al. (1983) mediram a temperatura do centro e da superfície em pelotas de 14 mm, com temperatura inicial do forno entre 800 e 1200°C. Nesse estudo, os autores indicaram que a etapa controladora da autorredução nas pelotas não teve caráter químico e a taxa na qual o calor é fornecido ao sistema para manter a gaseificação do carbono foi de maior importância.

As baixas energias de ativação obtidas por Carvalho et al. (1993) em pelotas autorredutoras de 15 mm de diâmetro foi atribuída às dificuldades relativas ao aporte de calor para o aumento progressivo da taxa de gaseificação do carbono em altas temperaturas. Os autores enfatizaram que o fornecimento de calor teve fundamental importância na autorredução.

Nascimento et al. (1999) determinaram as energias de ativação de pelotas autorredutoras de 9,1 e 15,3 mm de diâmetro. Para a primeira, foi encontrada uma energia de ativação aparente de 146 kJ/mol, ao passo que, para a segunda, o valor determinado foi de 91 kJ/mol. Em vista desses resultados, os autores indicaram que a transferência de calor tem influência sobre a taxa de reação das pelotas e que o efeito provocado por este fenômeno de transporte é dependente do tamanho do aglomerado.

Em sua monografia, Noldin (2002) indicou a presença de expressivos gradientes térmicos entre a superfície e o núcleo dos briquetes autorredutores testados. O autor cita que a elevada endotermicidade da reação de Boudouard dificulta a transferência térmica no interior dos briquetes e que, em baixas temperaturas, os gradientes são ainda maiores.

Sun e Lu (1993) mediram continuamente a temperatura de misturas de minério e carvão através de termopares dispostos radialmente, para cinco posições diferentes em cadinhos cilíndricos de aço inoxidável. Nesse caso, com um cadinho de trabalho vazado de 118 mm de diâmetro externo e 48 mm de diâmetro interno, os autores observaram um notável gradiente de temperatura e indicaram que a cinética global de autorredução das amostras foi controlada pela transferência de calor. A figura 4.4 ilustra os resultados de transferência de calor obtidos nesse estudo.

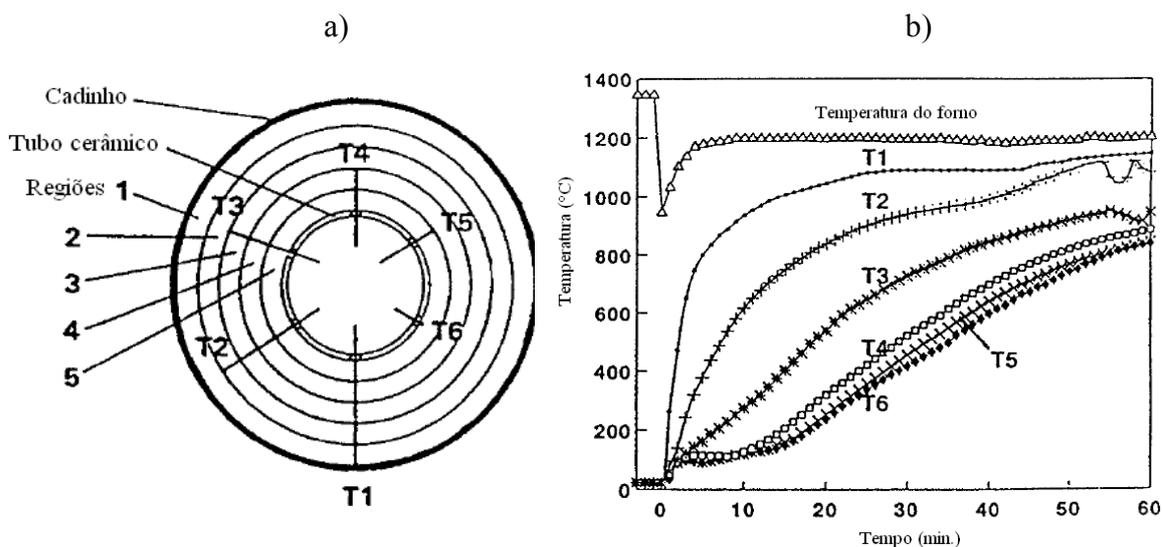


Figura 4.4 - Vista superior da localização dos termopares no cadinho vazado (a) e os perfis de temperatura nos diferentes pontos de medida (b) (Sun e Lu, 1993).

4.2.6 Uso de Aglomerados Autorredutores

Grande parte dos estudos em autorredução tem sido direcionada aos reatores projetados para o uso exclusivo de processos que operam com aglomerados autorredutores, sejam estes processos emergentes ou já consolidados. Os reatores típicos de autorredução podem ser classificados em tipos característicos: os fornos de soleira rotativa (Fastmet, Inmetco, ITmk3 etc) e os fornos de cuba (Tecnoled, Oxicup etc). Descrições detalhadas a respeito dos processos destinados à autorredução são encontradas nas monografias de Noldin (2002) e Nogueira (2010).

Os fornos de soleira rotativa, também conhecidos como fornos RHF, operam com a carga no estado sólido, dando origem ao DRI (Direct Reduced Iron ou ferro-esponja). O

produto apresenta graus de metalização que variam de 60 a 95% e é destinado a processos de fusão que separam a ganga contida, tais como fornos elétricos ou fornos a arco submerso.

Já os reatores ditos fornos de cuba produzem metal líquido, realizando no mesmo reator o processo de redução e separação da ganga. Esse tipo de processo normalmente apresenta maiores índices de produtividade frente aos reatores do tipo RHF (Noldin, 2002).

Contudo, uma parcela das pesquisas tem vislumbrado também o uso de aglomerados autorredutores em reatores já consolidados como o alto-forno (Iguchi, 2005), os fornos de redução direta (Donskoi e Mcelwain, 2003) e o forno elétrico a arco (Godinskii et al., 2003).

A principal vantagem oferecida pela utilização desse tipo de aglomerado no alto-forno ou em reatores de redução direta é a diminuição do consumo de redutor no processamento da carga. Contudo, nesse âmbito de estudo, as pesquisas indicam a grande dificuldade encontrada para se conferir resistência mecânica ao aglomerado, de modo que este possa atender as necessidades exigidas nestes reatores de grande porte (Santos et al. 2001).

Estudos que buscam o carregamento direto de briquetes autorredutores em fornos elétricos a arco são mais raros. A justificativa para uso desses aglomerados em FEA surge da necessidade que as usinas *mini-mills* têm para reciclar os resíduos gerados na própria planta. Nessa linha de aplicação, destaca-se o estudo técnico realizado por Godinskii et al. (2003). Os autores testaram, em escala industrial, a introdução de briquetes contendo carepa, carvão e aglomerantes. Tais briquetes foram produzidos com excesso de carbono em relação aos óxidos, visando a ganhos energéticos com a combustão deste elemento e do CO formado (pós-combustão). Segundo os autores, carregamentos de 15 a 20% desses briquetes em um forno de 25 t não ocasionaram variações significativas nos parâmetros de processo. Além disso, o estudo mostra ganhos relacionados à formação da escória espumante e a presença de uma atmosfera de maior poder redutor.

4.2.7 Forno Elétrico a Arco

Nos dias de hoje, a produção de aço ocorre, principalmente, a partir de duas rotas: alto-forno / aciaria a oxigênio (LD e suas variantes, EOF) e aciaria elétrica (FEA). No cenário mundial a produção de aço via aciaria elétrica corresponde a valores próximos a 29% enquanto que, no Brasil, os fornos elétricos a arco são responsáveis por aproximadamente 24% do total de aço bruto produzido (IABr, 2011). Entretanto, com o passar dos anos e

segundo projeções já realizadas, verifica-se uma tendência de aumento da produção de aço via FEA no Brasil à medida que a reciclagem de sucata aumenta com o processo de industrialização do país.

O aço produzido no FEA oferece diversas vantagens a serem consideradas quando se comparam as distintas rotas. Alguns dos aspectos importantes que justificam a tendência de crescimento dessa alternativa de produção de aço são:

- maior quantidade de sucata pode ser reciclada via FEA, o que é muito importante quando se tem um excedente de sucata gerado;
- a emissão de CO₂ é quatro vezes menor;
- quantidades elevadas de DRI (ferro-esponja) e outros substitutos de sucata podem ser consumidos somente no FEA;
- dependendo do preço da energia elétrica e devido aos custos de investimentos menores, o aço poderá ser produzido de forma mais econômica (Mourão et al. 2007).

Fabricação do Aço via FEA

A literatura disponível nos dias de hoje é bastante ampla (Jones et al., 1998, Leandro 2007) e permite encontrar em maiores detalhes as etapas relacionadas ao processo de fabricação do aço em FEAs. Entretanto, visando fornecer uma visão geral do processo e de acordo com os objetivos do presente trabalho, este item apresenta de forma sucinta os passos de processamento da carga e obtenção do aço em FEAs.

A principal fonte de energia para a fusão no FEA é o calor do arco elétrico estabelecido entre os eletrodos de grafita e a sucata. Os fins primordiais do processamento da carga em FEA são: fusão da carga metálica, descarburização (queima do carbono), elevação da temperatura do banho metálico e desfosforização quando necessária.

De modo geral, o processo de obtenção do aço a partir de fornos elétricos a arco ocorre de acordo com as seguintes etapas:

- carregamento da carga metálica e das cales;
- fusão;
- refino oxidante;
- retirada da escória;

- vazamento.

Inicialmente, a carga metálica é adicionada ao forno através de cestões. Normalmente, utilizam-se dois ou mais cestões por corrida de aço. A carga do cestão deve ser composta por carga metálica com uma composição química esteja abaixo da faixa do aço a ser produzido. Além disso, devem-se observar os parâmetros de rendimento da carga e a capacidade do forno, como volume e massa. O ideal é mesclar uma carga que atenda aos aspectos operacionais, metalúrgicos, segurança e custo.

Normalmente, a sucata leve é adicionada no fundo do cestão para absorver o impacto durante a queda da sucata mais pesada. A sucata pesada deve ser colocada em uma posição intermediária, para evitar arriamentos durante a fusão (podendo extinguir o arco ou quebra de eletrodos). Os fundentes (cal, fluorita etc) e algumas ferroligas (FeNi, FeMo etc) podem ser carregados junto com a carga metálica nos cestões, através de silos e calhas de adição e pela porta de remoção de escória.

Após o primeiro carregamento, inicia-se a fusão da carga, que ocorre a partir do arco elétrico formado quando os eletrodos tocam a carga. Quando a carga estiver suficientemente fundida, adiciona-se o segundo cestão e assim por diante. A fusão pode ser considerada completa quando o banho metálico líquido adquire uma forma horizontal plana, momento em que deve ser realizado um novo carregamento. A etapa de fusão é responsável pelo maior consumo energético da corrida, em que tempo de fusão depende principalmente da potência do transformador, do tipo de carga e da utilização de outras fontes de calor (por exemplo, gás natural, oxigênio) (Vilela et al., 2007).

O refino tem início após a última etapa de fusão e visa a baixar os teores de C (descarburização), P (desfosforação) e, por consequência, de Mn e Si. Também nessa etapa ocorre a oxidação de parte do Fe. Esta operação é chamada de refino oxidante, em que o oxigênio reage com os diversos elementos presentes na carga líquida do forno formando a escória. A adição de oxigênio no banho ocorre por meio de lança manual ou mais comumente, por sistema automatizado.

O uso de escória espumante durante a etapa de refino é uma alternativa bastante difundida. Tal prática se dá via injeção de carbono em pó na escória. A formação de CO resulta na “espumação” da escória, aumentando o seu volume. A escória então envolve o arco,

reduzindo a transferência de calor por irradiação para os refratários e aumentando a transferência de calor para o banho.

Em fornos modernos, a contribuição de energia química por meio da injeção de carbono e oxigênio tem sido bastante significativa. Por conseguinte, tem-se a formação de grande quantidade de gás CO, que adicionalmente, ao ser oxidado a CO₂, gera cerca de três vezes mais energia do que a formação de CO. A oxidação ou queima de CO gerando CO₂ é chamada de Pós-Combustão e ocorre via injeção de oxigênio que oxida o CO presente na atmosfera do forno. Tais reações liberam calor por serem de natureza exotérmica, resultando em economia de energia.

Durante o processo de refino, o forno fica ligeiramente basculado de forma a permitir a contínua remoção de escória. Após atingir o percentual de carbono e oxigênio desejado, a temperatura adequada e a remoção do excesso de escória, inicia-se o processo de vazamento do aço para a panela, onde é realizado o refino secundário (Mourão et al. 2007, Vilela et al., 2007). Uma ilustração esquemática do forno elétrico a arco e seu funcionamento é demonstrada na figura 4.5.

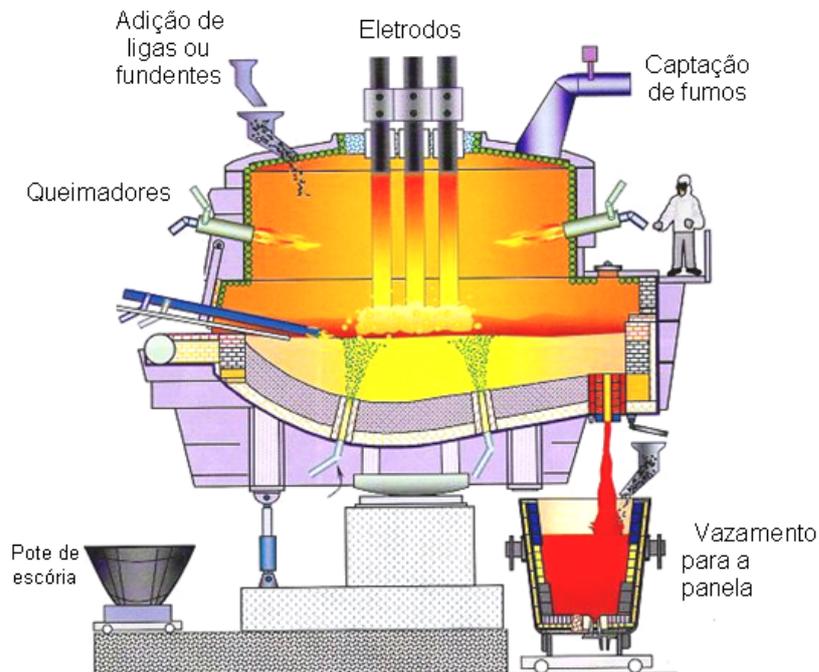


Figura 4.5 - Esquema de um Forno Elétrico a Arco. Fonte: Introdução aos Processos de Refino Primário nos Fornos Elétricos a Arco, ABM, 2006.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, além do briquete elaborado com a mistura padrão citada no capítulo 3, mais dois tipos de briquete foram avaliados. Com vistas à examinação das propriedades químicas dos briquetes obtidos e dos fatores cinéticos que regem a sua autorredução, foi realizada uma série de ensaios em alta temperatura: caracterização em macrotermobalança, medição do gradiente de temperatura e ensaios interrompidos em forno mufla. Adicionalmente, foi realizada a análise de porosidade de exemplares dos briquetes produzidos. Os itens a seguir descrevem a metodologia empregada na confecção dos briquetes e os testes aos quais os mesmos foram submetidos.

4.3.1 Elaboração de Briquetes Autorredutores

A partir da mistura utilizada para a confecção do aglomerado padrão (B1), outros dois tipos de briquete foram elaborados, com vistas à obtenção de benefícios de caráter cinético na autorredução.

O briquete denominado B2 foi produzido com a carepa cominuída, segundo a distribuição granulométrica exposta no gráfico da figura 4.6. A moagem foi realizada por moinho de martelos da marca Garthen modelo GT 2000 MD nas dependências da empresa Renova (Canoas – RS).

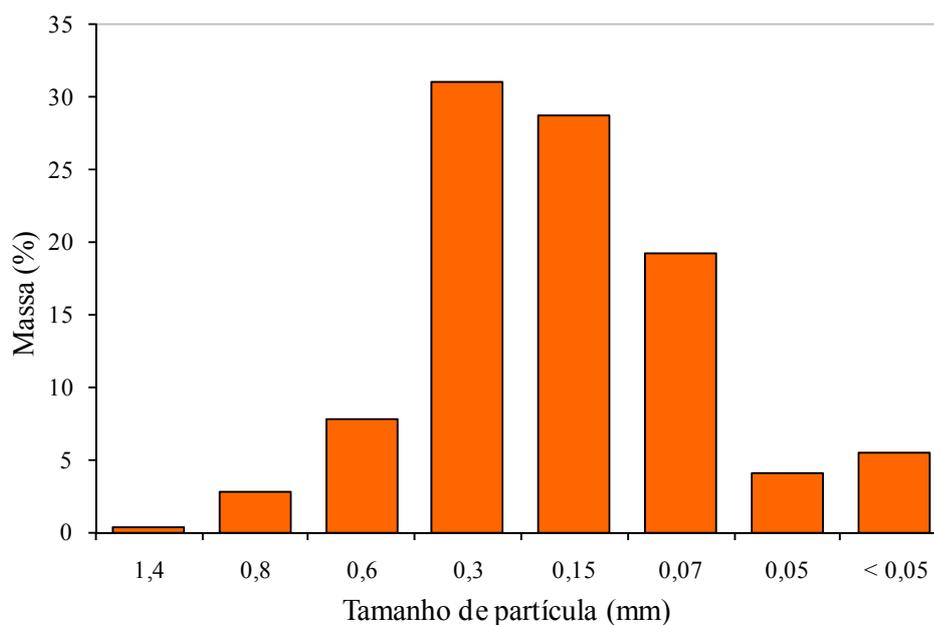


Figura 4.6 - Distribuição granulométrica da carepa após cominuição.

Observa-se que houve uma redução relevante do tamanho das partículas, sendo que agora a maior parcela (cerca de 60%) do material encontra-se entre 0,6 e 0,15 mm. Tal distribuição granulométrica foi estabelecida em função dos recursos (equipamentos) disponíveis para a moagem e do custo de processamento considerado pela empresa.

A outra variação proposta (B3) refere-se à introdução de 20% de um resíduo rico em ferro metálico no briquete. Este material é proveniente da indústria metal-mecânica (mistura de pó de granalha, borra de retífica etc) e é frequentemente recebido pela empresa na qual os briquetes foram produzidos. O emprego desse resíduo na confecção do briquete visou um incremento de transferência de calor no interior do aglomerado devido ao ferro metálico. Visto que este resíduo substituiu parcialmente a carepa e a quantidade de redutor foi mantida, a relação molar C/O foi superior a dos demais briquetes. Uma análise simplificada deste material, indicada pela empresa receptora, é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química simplificada da mistura de resíduos utilizada no B3.

Fe _{total} (%)	Fe _{metálico} (%)	Voláteis (%)
77,7	37,5	10,2

Assim, as variações propostas para esse briquetes buscaram avaliar o efeito da granulometria da carepa e da introdução de um resíduo contendo ferro metálico sobre a cinética global de autorredução. A característica proposta para os briquetes produzidos estão na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características propostas para os diferentes tipos de briquete.

Briquetes	Carepa		Relação molar C/O		Resíduo rico em Fe
	Bruta	Cominuída	1	> 1	
Briquete 1*	X		X		
Briquete 2		X	X		
Briquete 3	X			X	X

*Briquete padrão utilizado no estudo.

Nesses briquetes, assim como naquele referente à mistura padrão, adicionou-se um percentual de 6% melação e 4% cal em massa com a função de aglomerar a mistura. A composição desses componentes é apresentada no capítulo 3, item 3.3.1.

Finalmente, os briquetes foram produzidos em uma briquetadora do tipo prensa de rolos de escala industrial instalada na Empresa Renova Resíduos no estado de São Paulo. A máquina de briquetagem utilizada foi condicionada a produzir briquetes para fins de uso industrial com geometria em torno das seguintes medidas: 74 mm x 50 mm x 38 mm (comprimento x largura x altura). Os briquetes produzidos são mostrados em seu formato original na figura 4.7, e as composições apresentadas na tabela 4.3.



Figura 4.7 - Briquetes produzidos em escala industrial.

Tabela 4.3 - Composição dos briquetes utilizados no estudo (%).

Componentes	Briquete 1	Briquete 2	Briquete 4
Carepa bruta	71		51
Carepa cominuída		71	
Mistura de resíduos ferrosos			20
Carvão vegetal	19	19	19
Melaço	6	6	6
Cal	4	4	4

Adicionalmente, os briquetes B1 e B2 foram submetidos à análise de porosidade e densidade via porosímetro de mercúrio, segundo a metodologia já descrita no capítulo 1 (1.3.2.2). Utilizou-se, para este tipo de medida, amostras de fragmentos do briquete com aproximadamente 1,2g.

4.3.2 Ensaios em Macrotermobalança

A Macrotermobalança permite avaliar a variação de massa da amostra em função do tempo e da temperatura. Entretanto, comparativamente à termobalança tradicional com a macrotermobalança, é possível trabalhar com uma maior massa de amostra, o que possibilitou a realização de testes com o próprio briquete.

Na macrotermobalança, a amostra é colocada sobre um leito de esferas de alumina no interior de um tubo cilíndrico de aço inoxidável aquecido ao entrar em um forno resistivo. Este forno é simetricamente bipartido e controlado por um sistema automático de abrir e fechar que permite a introdução do tubo cilíndrico no seu interior. A medida de massa é feita continuamente através de um sistema que possui o tubo com a amostra suspenso na extremidade de uma barra, que na outra extremidade, é conectada a um contrapeso colocado sobre uma balança. Esta balança é acoplada a um microcomputador com um software específico para o recebimento dos dados de variação de massa. O equipamento também permite o controle da atmosfera no interior da câmara de aquecimento por meio da injeção de gases pela base inferior e saída na região superior do tubo cilíndrico. O intervalo de temperatura de trabalho do forno é de 25 a 1200°C e o controle de temperatura é feito a partir de termopares do tipo K, dispostos na região inferior da câmara e próximos da amostra. A macrotermobalança utilizada nesse estudo é da marca DASFOS e o seu esquema de funcionamento e foto são apresentados, respectivamente, nas figuras 4.8 e 4.9.

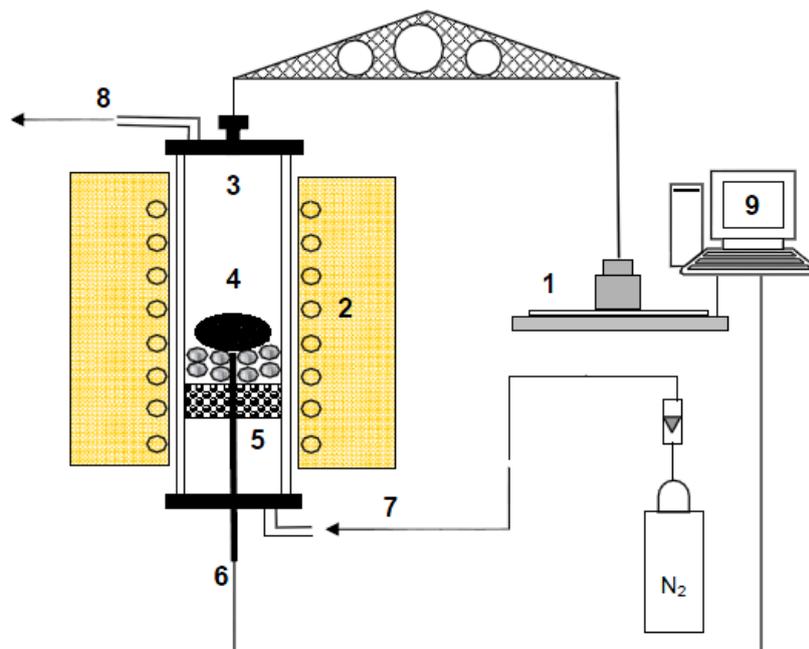


Figura 4.8 - Esquema dos componentes de funcionamento da macrotermobalança. (1) Balança, (2) forno, (3) reator, (4) briquete, (5) leito de alumina para a homogeneização do gás, (6) termopar, (7) entrada de gás, (8) saída de gás e (9) computador.



Figura 4.9 - Foto da macrotermobalança utilizada no estudo.

Os briquetes produzidos, segundo a tabela 4.3, foram submetidos à caracterização termogravimétrica na macrotermobalança. Nesses ensaios, o briquete foi aquecido até a temperatura de 1050°C sob injeção contínua de 2L/min de nitrogênio e mantido nessa temperatura até que a sua massa permanecesse constante. Os briquetes utilizados na execução desses ensaios foram amostrados aleatoriamente.

Além das medidas de termogravimetria oferecidas pela macrotermobalança, utilizou-se um analisador de gases Mannesmann Hartmann & Braun (modelo URAS 10E) para análise qualitativa e quantitativa de CO e CO₂ gerados durante o aquecimento dos briquetes. Esse equipamento foi instalado de forma a receber uma parcela dos gases de saída capturados na região superior da câmara de aquecimento. A partir do uso desse analisador de gases, foi possível obter a análise contínua de CO e CO₂ gerados durante os ensaios.

Após a realização dos ensaios, os briquetes foram submetidos à análise de carbono e a análise morfológica em microscópio óptico. As análises de carbono foram realizadas com a amostra cominuída na granulometria de 0,07 mm por meio do analisador de carbono e enxofre da marca LECO (modelo CS – 225), ao passo que para a análise morfológica o briquete foi embutido em resina (de acordo com a metodologia descrita no capítulo 1, item 1.3.2.2) e observado no microscópio óptico (marca Reichert-Jung MeF3).

Os ensaios realizados na macrotermobalança com análise dos produtos gerados (gases e carbono remanescente) tiveram como foco a caracterização dos briquetes. Foi possível conhecer como se dá a perda de massa do aglomerado em função da temperatura, embora, com vistas à prática industrial, existam limitações do equipamento quanto à taxa de aquecimento e a máxima temperatura de ensaio. Essas análises foram realizadas no Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux da École Centrale Paris.

4.2.3 Medidas do Gradiente de Temperatura

As diferenças de temperatura entre a superfície e a região interna dos aglomerados autorredutores são de interesse quando se avaliam os fenômenos cinéticos envolvidos. Conforme já citado na revisão bibliográfica deste capítulo, a transferência térmica pode ser controladora da taxa global de autorredução.

Para a avaliação da transferência de calor no interior dos briquetes, os espécimes foram aquecidos em um forno resistivo da marca Nabertherm P320 com temperatura nominal máxima igual a 1100°C. Adicionalmente, construiu-se um sistema composto de uma porta móvel conectada a uma grelha de fios de aço utilizada para a suspensão do briquete dentro do forno. Este conjunto de equipamentos está presente nas instalações no Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux da École Centrale Paris

A medição contínua de temperatura foi feita por termopares do tipo K, de 1,5 mm de diâmetro, acoplados a um registrador dos dados de temperatura. Para a realização dos ensaios os termopares, foram dispostos em três regiões distintas no sentido transversal do briquete (vide figura 4.10): superfície, distância média entre o núcleo e a superfície e núcleo. Os termopares foram colocados nos briquetes de forma a permanecerem imóveis durante o ensaio.

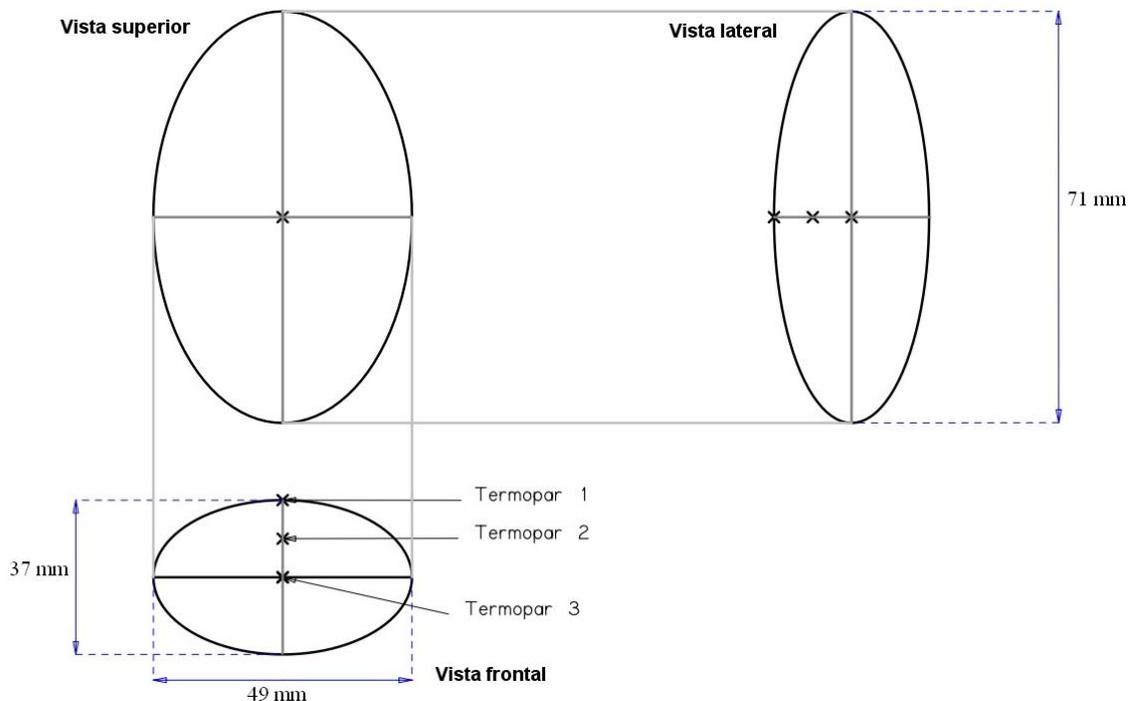


Figura 4.10 - Figura esquemática do posicionamento dos termopares (distância da superfície em mm) a partir das vistas superior, lateral e frontal.

O briquete com os termopares acoplados era introduzido no forno através de uma grelha que o mantinha na posição vertical e equidistante das paredes. Todo este conjunto (grelha com briquete e termopares) estava unido à porta móvel. Os detalhes a respeito dos aparatos utilizados podem ser observados na figura 4.11.

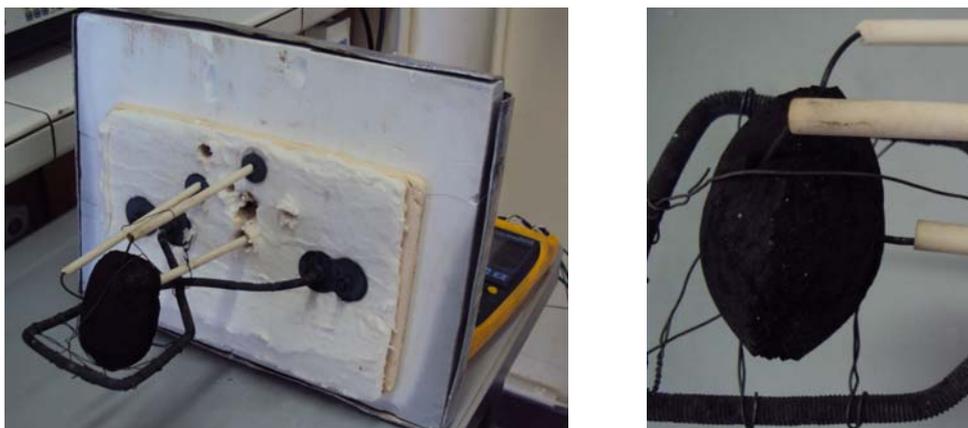


Figura 4.11 - (a) Sistema da porta móvel acoplada à grelha sustentadora do briquete e (b) os três termopares em contato com as diferentes regiões de medida previstas.

Os ensaios foram conduzidos da seguinte maneira: aquecimento prévio do forno a 950°C , abertura do forno, introdução da porta móvel/grelha com os termopares acoplados no briquete e medição contínua de temperatura. Com a postagem da porta móvel, introduziu-se ainda um quarto termopar para medição contínua da temperatura na parede refratária. Fez-se a medição contínua até o momento de igualdade de temperatura entre as três regiões inspecionadas do briquete. A figura 4.12 apresenta a vista externa do forno com a porta móvel durante o ensaio.

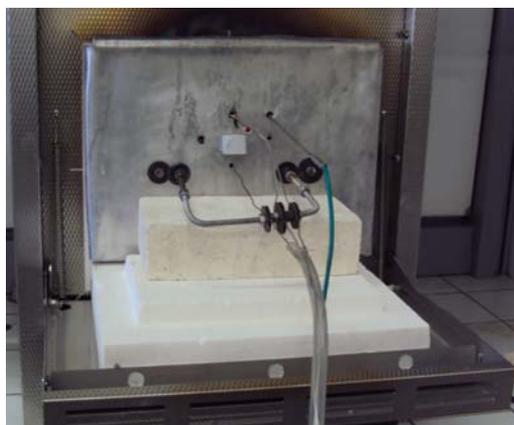


Figura 4.12 - Forno mufla Nabertherm P320 com o sistema de porta móvel acoplado.

A partir dessa metodologia, foi possível obter as curvas de temperatura em função do tempo nas diferentes regiões do briquete e conhecer como ocorre a transferência de calor no interior desses aglomerados. A temperatura de 950°C foi determinada com base nas possibilidades de uso do equipamento e com vistas à ocorrência das reações de autorredução.

4.2.4 Ensaios Interrompidos em Forno Mufla

Dois tipos de fornos mufla foram utilizados para a realização dos ensaios interrompidos, com vistas à obtenção de resultados com cunhos diferentes. No entanto, ambos são nomeados interrompidos pela semelhança com relação à técnica de resfriamento rápido adotada. A seguir, são descritos os detalhes a respeito dos fornos bem como as respectivas metodologias e objetivos vislumbrados para cada teste.

Ensaios Interrompidos em Forno Mufla Sanchis

Esses ensaios interrompidos foram executados com vistas à determinação do consumo dos reagentes dos briquetes para diferentes condições de tempo e temperatura. Apenas o briquete elaborado padrão (B1) foi submetido a esse tipo de ensaio.

Para a execução desses testes utilizou-se o forno mufla da marca Sanchis ($T_{\text{máx}} = 1300^{\circ}\text{C}$) e um cadinho de grafita envernizado externamente e revestido internamente de material refratário (sílica e alumina). As dimensões internas do cadinho, de diâmetro e altura, são, respectivamente, 100 e 200 mm. As figuras 4.13a e 4.13b apresentam, respectivamente, o forno e o cadinho utilizados nesses ensaios.

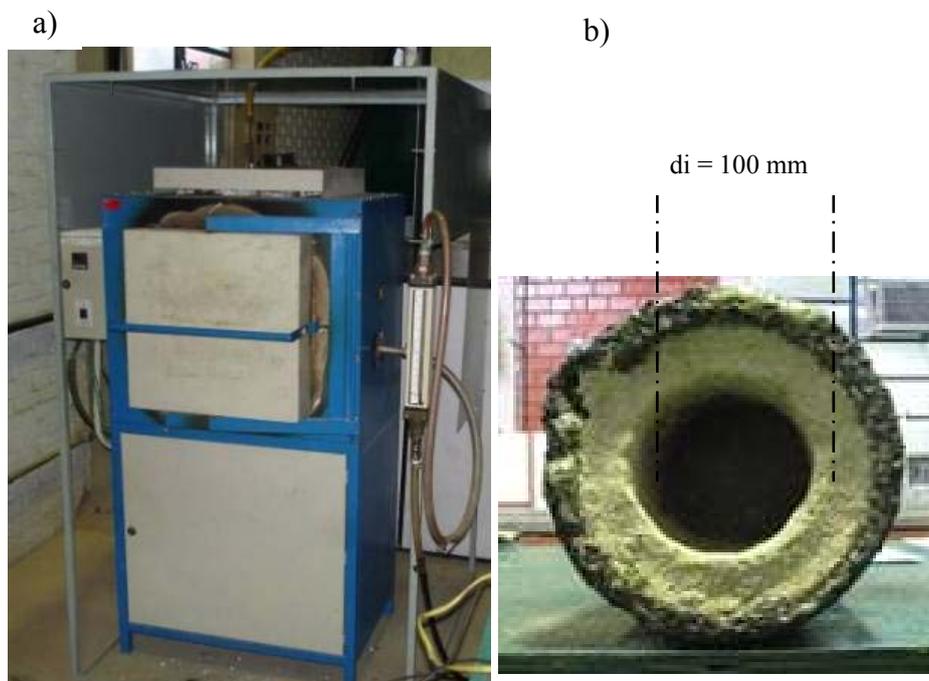


Figura 4.13 - (a) Forno mufla e (b) cadinho utilizado na realização dos ensaios.

Nesses testes, o forno com o cadinho refratário no seu interior foi aquecido até a temperatura de isoterma prevista (lida pelo termopar do equipamento). Após o tempo de cinco minutos de encharque, a porta do forno era aberta para o carregamento dos briquetes. Dois briquetes por teste eram carregados por meio de uma haste metálica com uma concha de inox numa das suas extremidades. O aquecimento do briquete se deu em condições oxidantes de ar atmosférico contido no forno para temperaturas de isoterma de 1100, 1200 e 1260°C em tempos de 10, 15, 20 ou 30 minutos. Os valores foram determinados em função das condições de temperatura em que se teria a autorredução no processo industrial e também devido às limitações do forno. Após o tempo de aquecimento previsto, o cadinho era retirado do forno e basculado para que se despejassem os briquetes em um recipiente contendo nitrogênio líquido, ocasionando um resfriamento rápido de modo a interromper as reações químicas de redução e/ou oxidação.

As amostras remanescentes desses ensaios foram cominuídas abaixo de 0,25 mm (60 mesh), homogeneizadas e submetidas à análise química de via úmida e à análise de carbono. A análise química de via úmida permite quantificar o percentual de ferro metálico e ferro total contido na amostra e, por conseguinte, o valor de metalização ($Fe_{\text{metálico}}/Fe_{\text{total}}*100$). A metodologia empregada nesse tipo de análise está descrita no anexo C. A análise de carbono foi realizada pelo analisador de carbono Vario Max da marca Elementar.

Esses testes foram realizados no Laboratório de Siderurgia e as análises químicas no laboratório de Análises Estudos Ambientais para a Metalurgia, ambos localizados no Centro de Tecnologia da UFRGS.

Maiores detalhes a respeito da metodologia empregada nesses ensaios bem como dos resultados de metalização obtidos são encontrados na dissertação de mestrado do Eng. Pedro Buzin (Buzin, 2009). No presente trabalho, a discussão dos resultados limitar-se-á essencialmente às análises de carbono e aos cálculos da energia de ativação, os quais não foram explorados no trabalho anterior.

Ensaio Interrompidos em Forno Mufla Jung de Alta Temperatura

Os ensaios interrompidos em forno mufla permitem o aquecimento rápido dos briquetes até níveis elevados de temperatura. Assim, a execução desses ensaios busca suprir certas limitações impostas pelos equipamentos utilizados anteriormente.

A realização desses ensaios se deu em um forno mufla resistivo da marca Jung modelo LF0916, com capacidade máxima de temperatura igual a 1550°C (vide figura 4.14). Esse forno apresenta uma câmara interna revestida de material refratário com as seguintes medidas de largura, altura e profundidade: 200, 160 e 300 mm. O acesso à câmara interna ocorre através de um sistema de base móvel com acionamento elétrico e que se movimenta no sentido vertical.



Figura 4.14 - Forno mufla Jung LF0916 de alta temperatura.

Para a realização desses ensaios, o briquete foi introduzido no forno pré-aquecido a 1050°C sobre uma chapa refratária e submetido ao aquecimento contínuo durante 15 minutos na presença de ar atmosférico no interior do forno. Neste tempo de aquecimento, a temperatura máxima visada para o ensaio foi de 1400°C, de modo a evitar a fusão do briquete. Tais condições de tempo, temperatura e atmosfera foram propostas com intuito de se aproximar das circunstâncias presentes na prática de operação do FEA.

Após os 15 minutos de ensaio, o briquete era retirado do forno e submetido ao resfriamento rápido com nitrogênio líquido, de modo a interromper as reações de autorredução/oxidação do aglomerado. O procedimento decorrente da metodologia empregada nos ensaios é representado na figura 4.15 (a, b, c e d).

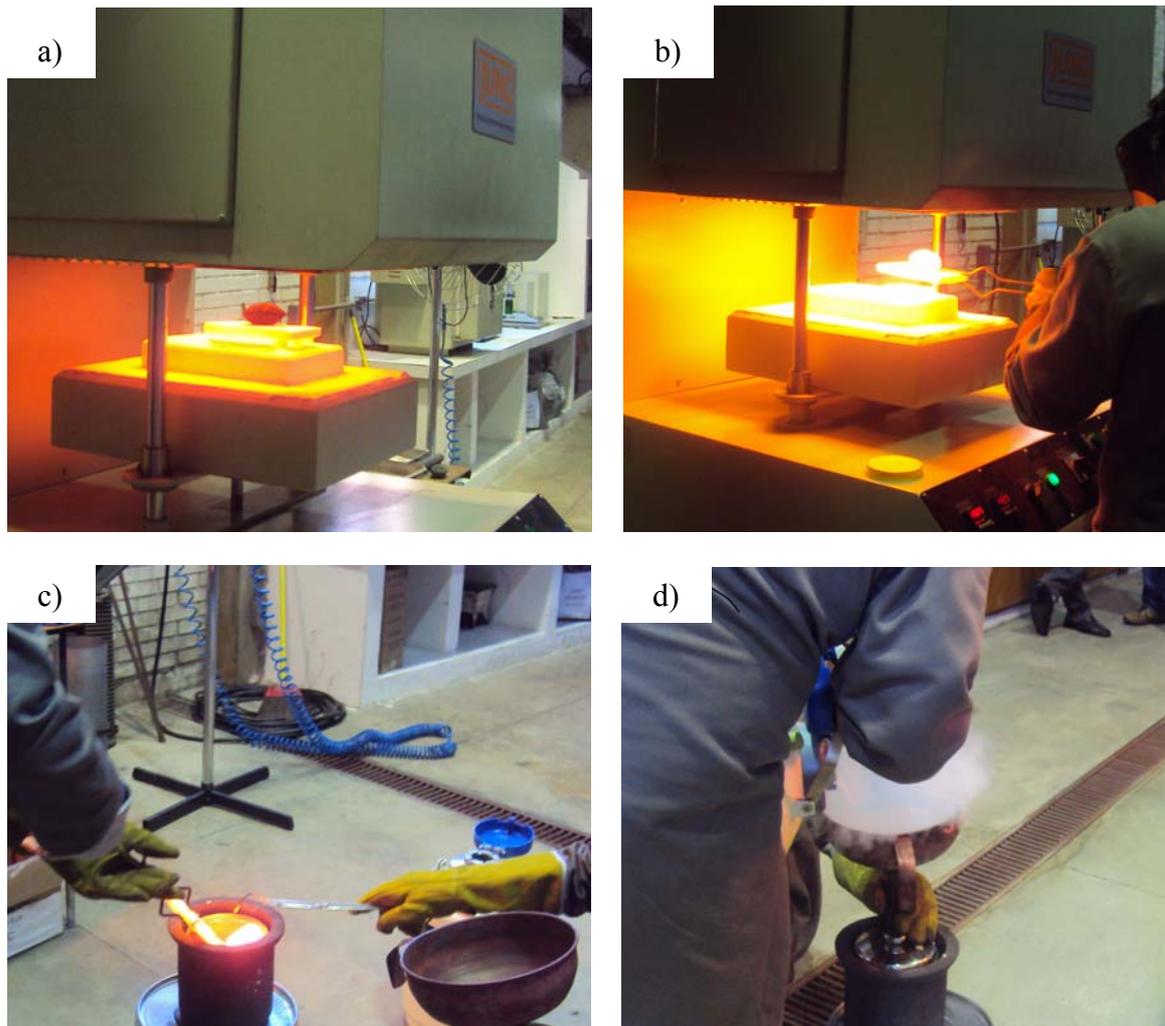


Figura 4.15 - Procedimento seguido para os ensaios de autorredução em alta temperatura: (a) posicionamento do briquete no forno, (b) retirada do briquete do forno sobre a chapa refratária, (c) introdução do briquete no recipiente de resfriamento e (d) adição de nitrogênio líquido sobre o briquete.

A etapa de resfriamento foi feita em um cadinho de aço inox tampado, que apresenta um pequeno orifício na sua lateral (de 10 mm de diâmetro) para a saída do nitrogênio contido em excesso no recipiente e outro (de 40 mm) na tampa, utilizado para introdução de nitrogênio. O vazamento de nitrogênio pelo orifício da tampa se deu através do posicionamento de um funil metálico que recebia nitrogênio continuamente durante os dois primeiros minutos de resfriamento. O isolamento propiciado pelo recipiente tampado, associado à introdução contínua de nitrogênio líquido, permitiu o resfriamento rápido do briquete em condições inertes de atmosfera.

Os três tipos de briquete foram submetidos a esses testes de alta temperatura. A avaliação da autorredução dos briquetes foi realizada a partir das medidas de perda de massa e da metalização antes e após os ensaios. A metalização das amostras foi determinada através da análise química de via úmida, conforme já indicado no item anterior (ensaios interrompidos em forno mufla Sanchis).

Enfim, a metodologia aplicada para esses ensaios visou a uma aproximação da prática industrial, em termos de tempo, temperatura e atmosfera. Acredita-se que a partir dos resultados fornecidos por esses testes, é possível avaliar a possibilidade do uso de tais briquetes no forno elétrico a arco quanto a sua cinética de autorredução. Tais ensaios foram realizados no Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

4.2.5 Síntese dos Ensaios Realizados com os Briquetes

Com intuito fornecer uma visão geral a respeito dos ensaios de aquecimento realizados com os briquetes, a tabela 4.4 apresenta uma síntese que relaciona os fornos utilizados com as características principais de cada teste.

Tabela 4.4 – Síntese dos ensaios de aquecimento realizados com os briquetes.

	Macrotermobalança	Forno com grelha móvel	Forno Sanchis	Forno Jung de alta temperatura
Condições de aquecimento / Temperatura	Lento T _{máx.} = 1050°C	Rápido T _{máx.} = 950°C	Rápido T _{máx.} = 1100, 1200 e 1260°C	Rápido T _{máx.} = 1400°C
Resfriamento	Lento	Lento	Rápido	Rápido
Atmosfera	Nitrogênio	Ar atmosférico	Ar atmosférico	Ar atmosférico
Objetivo do ensaio	Caracterização termogravimétrica / análise de gases	Perfil de temperatura no interior do briquete	Determinação da Ea	Aproximação da prática industrial

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Características dos Briquetes Produzidos

Com base nos dados de composição química e de proporção das matérias-primas (tabela 4.5), calculou-se a composição dos briquetes produzidos. A tabela 4.4 apresenta a composição química estimada dos briquetes.

Tabela 4.5 - Composição estimada em percentual de massa dos briquetes. C_{fix} = carbono fixo, MV = matéria volátil, U = umidade, $C_{\text{fix}}/O_{\text{Fe}}$ = razão molar de carbono fixo sobre o oxigênio associado ao ferro.

	Fe	O	C_{fix}	MV	Ganga	U	$C_{\text{fix}}/O_{\text{Fe}}$
B1 e B2	50,1	16	12,6	9,8	9,7	1,9	1,05
B3*	51,5	13,9	12,6	11,8	8,5	1,7	1,2

*Briquete com mistura de resíduos ferrosos.

A figura 4.16 apresenta as imagens de um corte transversal dos briquetes embutidos em resina, o que permite observar a distribuição dos constituintes na sua estrutura interna.

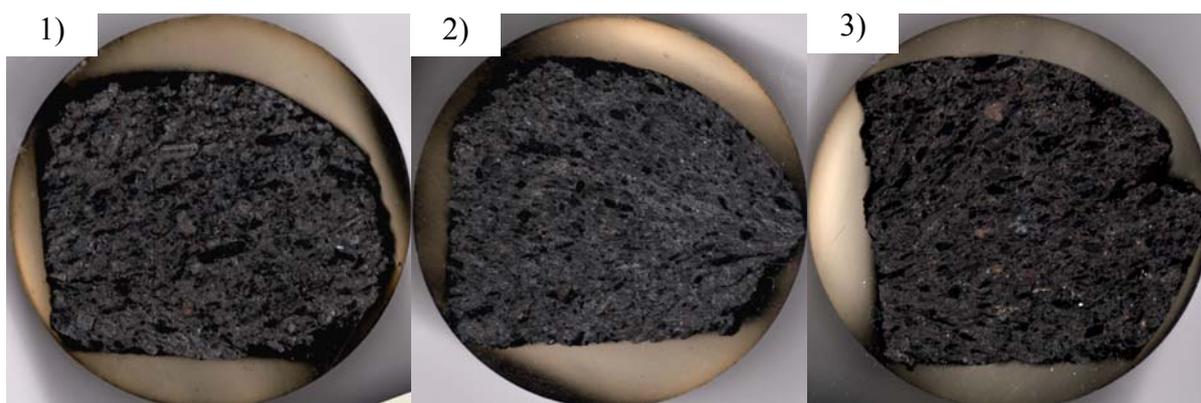


Figura 4.16 - Seção transversal dos três tipos de briquete.

A porosidade e as densidades real e aparente foram medidas apenas para os briquetes 1 e 2. Os resultados dessas medidas, obtidos em porosímetro de mercúrio, são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores das densidades (aparente e real) e porosidade para os briquetes 1 e 2.

Amostra	Densidade aparente (g/ml)	Densidade real (g/ml)	Porosidade (%)
B1	2,30	3,15	27,0
B2	2,53	3,5	27,5

A densidade aparente medida para os briquetes 1 e 2 foi de 2,3 e 2,5, respectivamente. A medida desse tipo de densidade é importante quando se busca avaliar as condições de armazenagem, transporte e carregamento do material. Os valores de densidade real obtidos são superiores àqueles de densidade aparente, de acordo com o esperado. Esses últimos valores de densidade são de menor importância com vistas à prática industrial, mas são indicativos do quão poroso é o aglomerado.

Observa-se que os valores de densidade (aparente e real) são ligeiramente superiores para o briquete do tipo 2. É possível que a carepa de menor granulometria utilizada na confecção do briquete 2 tenha ocasionado uma melhor acomodação das partículas durante o processo de briquetagem, propiciando um aumento da densidade aparente deste aglomerado. Além disso, a cominuição da carepa pode ter provocado a ruptura do material nas regiões de elevada porosidade (ou de grandes poros), que são mais frágeis, implicando numa diminuição dos poros contidos. Partindo-se desse último pressuposto, é razoável que o B2 tenha também um maior valor de densidade real.

Quanto à porosidade, os briquetes 1 e 2 são praticamente equivalentes. No entanto, embora o B2 tenha apresentado maiores valores de densidade, a porosidade calculada para esse briquete foi superior a do B1. Esse fato se explica pela maior diferença que existe entre a densidade real e a densidade aparente das amostras (visto que $P = 1 - D_{\text{aparente}}/D_{\text{real}}$). Dessa forma, nota-se que a cominuição das partículas teve maior repercussão sobre a densidade real do B2, justificados anteriormente.

Enfim, estes valores devem estar relacionados aos valores de densidade e porosidade das matérias-primas contidas nos briquetes bem como nos vazios oriundos do processo de briquetagem das partículas. A estimativa teórica realizada para o B1 (mostrada no apêndice B), através da proporção dos principais constituintes do briquete, indica valores de densidade real e porosidade iguais a 3,45g/ml e 26%, respectivamente. Os valores encontrados são condizentes com os resultados experimentais, uma vez que se consideraram apenas a carepa e o carvão vegetal como constituintes do briquete e não foi levado em conta a porosidade ocasionada pelo processo de briquetagem.

Na figura 4.17 são apresentadas as curvas relativas à porosidade medida para os briquetes 1 e 2. O gráfico relaciona o volume de mercúrio penetrante em função tamanho dos poros da amostra.

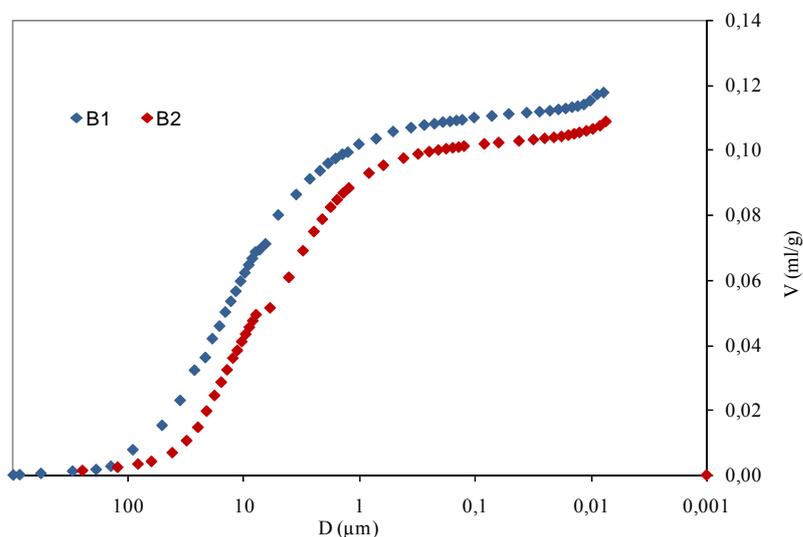


Figura 4.17 - Curva de distribuição dos poros dos briquetes 1 e 2.

As curvas são relativamente semelhantes entre si, sendo que o tamanho de poros predominante nas amostras encontra-se na faixa entre 50 e 1 μm . As diferenças encontradas entre os briquetes estão relacionadas essencialmente à presença de poros em torno de 100 μm , que estão presentes mais expressivamente no briquete do tipo 1 do que no briquete do tipo 2. Esses dados estão de acordo com as afirmações descritas anteriormente, em que se presumiu que a cominuição da carepa poderia acarretar numa diminuição dos poros relativamente grandes, tanto pela melhor acomodação das partículas no interior do briquete como pela ruptura das regiões porosas, as quais são de maior fragilidade.

4.4.3 Ensaio em Macrotermobalança

Os ensaios em macrotermobalança visaram à caracterização termogravimétrica dos briquetes no seu estado íntegro. Tais ensaios foram realizados com auxílio de um analisador de gases. Na figura 4.18 encontram-se as curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para os três tipos de briquete. Os valores de perda de massa mostrados no gráfico foram plotados com sinal positivo, da mesma maneira que os dados são gerados no software de trabalho do equipamento.

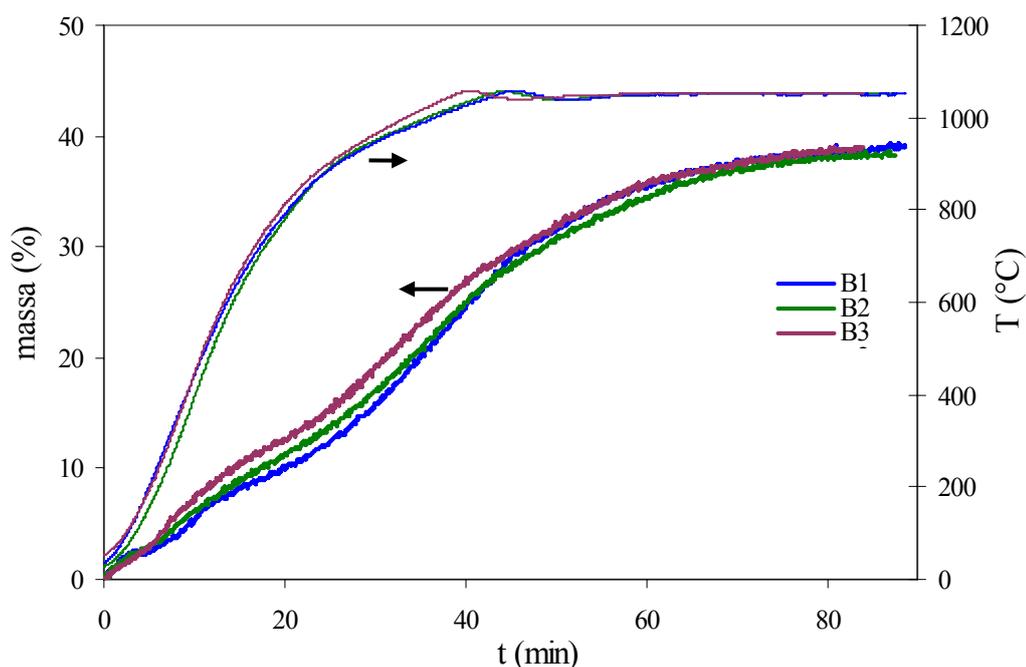


Figura 4.18 - Ensaio termogravimétrico em macrotermobalança realizado para os briquetes 1, 2 e 3.

Mesmo em baixas temperaturas, as amostras já começam a perder massa e até cerca de 250°C as curvas são praticamente idênticas. Acredita-se que tal perda de massa esteja relacionada à evaporação da umidade contida nos briquetes. Após esse período inicial de aquecimento, sugere-se que a perda de massa observada durante o aumento progressivo da temperatura deve-se essencialmente à evasão dos compostos voláteis. A partir de valores em torno de 10% de perda de massa, a temperatura é próxima de 800°C; então, as reações de autorredução devem prevalecer até o final do ensaio como responsáveis pelo decréscimo de massa do briquete. No entanto, é importante salientar que essas etapas não devem ocorrer de

forma isolada uma das outras, já que se necessita de um tempo mínimo de reação e a temperatura medida refere-se à superfície do briquete.

Nota-se no gráfico que o briquete do tipo 3 diferenciou-se dos demais por apresentar maior de perda de massa em temperaturas próximas a 250°C. Após esse incremento de perda de massa, a curva correspondente a esse briquete procedeu de maneira similar às demais. Aponta-se como justificativa para esse comportamento o maior teor de voláteis contido na composição química desse briquete.

Em análise geral, o comportamento termogravimétrico dos briquetes foi semelhante e condizente com as suas composições químicas. Para os três tipos de briquete, a perda de massa total foi de em torno de 39%, o que provavelmente não corresponde ao total consumo de reagentes, uma vez que os aglomerados possuem excesso de redutor e os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio.

Na figura 4.19 estão os dados resultantes da análise dos gases CO e CO₂ realizadas durante os ensaios termogravimétricos. Esses resultados são expressos pela pressão parcial de CO em função da temperatura. Os gráficos referentes ao volume dos gases analisados encontram-se no Apêndice C.

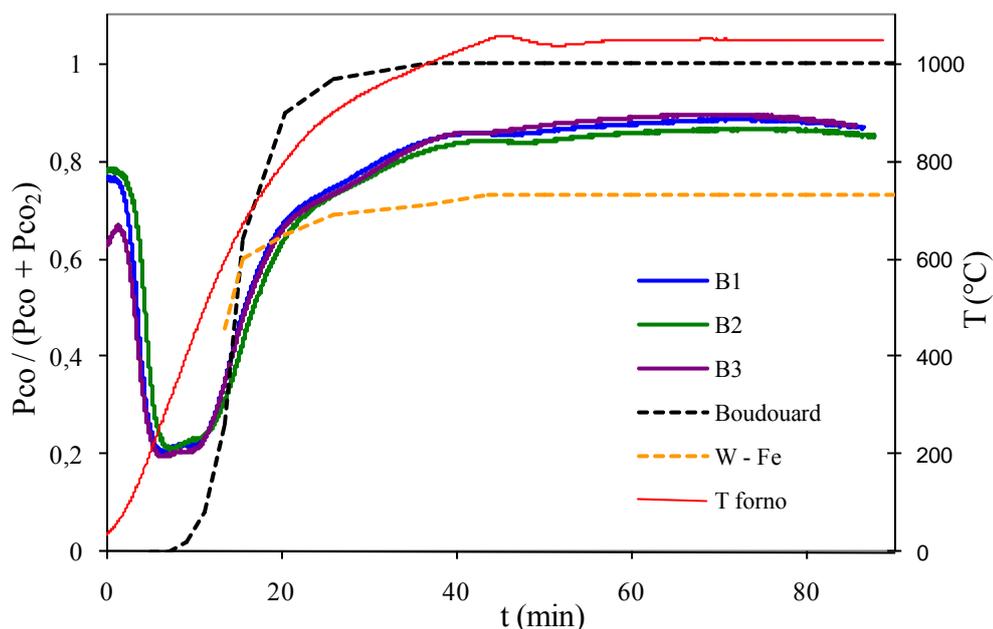


Figura 4.19 - Análise dos gases resultantes dos ensaios termogravimétricos realizados em macrotermobalança com as pressões parciais de CO do equilíbrio relativo à reação de Boudouard e de redução da wustita.

Nos primeiros minutos do ensaio, observa-se um decréscimo abrupto da pressão parcial CO. Embora nesses instantes iniciais ocorra um acréscimo do volume de CO produzido (vide apêndice C), o aumento da geração de CO₂ é superior, o que justifica a queda da pressão parcial de CO. Esses gases são, muito provavelmente, resultantes da saída dos voláteis provenientes, principalmente, do carvão vegetal contido nos briquetes. Conforme apontado no Capítulo 2, CO e CO₂ são os principais gases oriundos da desvolatilização desse redutor naquelas condições de teste. Por meio da figura 4.19, evidencia-se a preponderância da formação de CO₂ sobre o CO até cerca de 600°C. Esse resultado é relativamente coerente, uma vez que nesse intervalo de temperatura as reações de desvolatilização devem ser predominantes.

Após a temperatura de aproximadamente 600°C, a pressão parcial de CO eleva-se rapidamente, devido à diminuição gradativa de CO₂ e, sobretudo, ao aumento do CO formado (vide Apêndice C). Nesses instantes, é bastante provável que se tenha a ocorrência da reação de Boudouard, que é favorecida no seu sentido direto com aumento progressivo da temperatura. Com o decorrer do ensaio, após a câmara de aquecimento atingir a temperatura de isoterma prevista (em torno de quarenta minutos de ensaio), a pressão parcial de CO estabiliza-se em torno de 0,9 para os três briquetes, embora se tenha uma diminuição do volume de ambos os gases analisados.

A figura 4.19 também apresenta a pressão parcial de CO em função da temperatura para o equilíbrio das reações de Boudouard e de redução da wustita. Conforme se observa na figura, durante a etapa de redução (acima de 800°C), a composição gasosa gerada pelas reações decorrentes do aquecimento do briquete é superior à composição gasosa referente à redução da wustita e inferior à curva de Boudouard. É possível afirmar, portanto, que para todos briquetes testados, há CO suficiente no sistema para reduzir a wustita a ferro e, assim não seria a reação de gaseificação do redutor o único fator limitante da cinética global de autorredução. Contudo, mesmo a 1050°C, a pressão parcial de CO não atinge o valor igual a 1, que se refere ao equilíbrio da reação de Boudouard. Nesse caso, considera-se que as reações estão sob controle misto, isto é, tanto a reação de Boudouard como a de redução influenciam a cinética de autorredução dos briquetes.

A imagem da figura 4.20 refere-se a um briquete exemplar resultante dos testes em macrotermobalança que, ao ser fragmentado, exhibe diferentes tonalidades em regiões distintas. Nota-se, a olho nu, que a superfície do aglomerado apresenta uma tonalidade mais

clara que nas regiões próximas ao núcleo, o que indica a presença de um gradiente de composição química no sentido radial.



Figura 4.20 - Fragmento do briquete resultante de um teste com 39% de perda de massa em macrotermobalança.

Para verificar a existência desse gradiente de composição química no interior dos briquetes investigou-se a quantidade de carbono em três regiões distintas com relação ao raio dos espécimes do tipo 1. Essas análises foram realizadas com amostras obtidas na camada superficial, na camada intermediária e no núcleo dos briquetes, de acordo com as diferenças de tonalidade. Adicionalmente àquele que foi levado até o término do ensaio (cerca de 40% de perda de massa), foram submetidos a esse tipo de análise briquetes resultantes de ensaios interrompidos em torno 20 e 30% de perda de massa. Os resultados obtidos são mostrados no gráfico da figura 4.21, que relaciona o percentual de carbono em função da perda de massa para as três diferentes regiões examinadas. O ponto correspondente ao zero em perda de massa refere-se ao percentual de carbono contido nesse briquete antes do ensaio (13,9%).

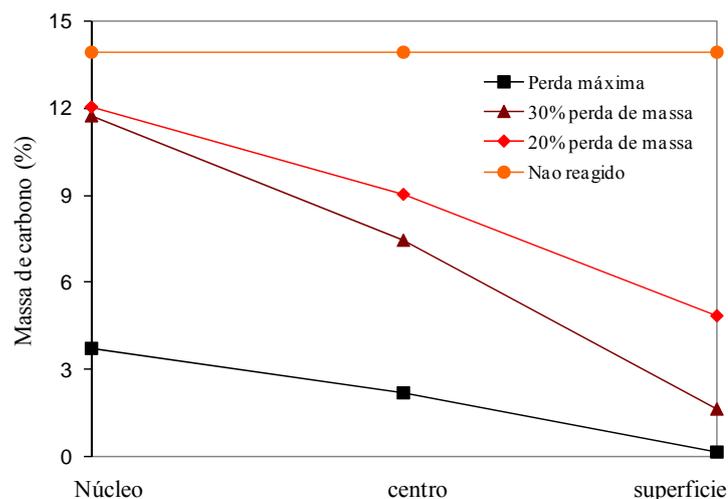


Figura 4.21 - Análise de carbono para diferentes regiões do briquete e de perda de massa.

Conforme indicado no gráfico, quanto maior a perda de massa, menor é o teor de carbono contido para as três regiões examinadas. Nota-se, também, que há diferenças significativas entre as distintas posições radiais do briquete.

Com 20% de perda de massa, já se observa uma diminuição significativa de carbono, uma vez que, nessas condições, ocorrem (ou ocorreram) a desvolatilização e a redução parcial do briquete. O consumo aumentou progressivamente da região superficial em direção ao núcleo. Enquanto o núcleo apresenta o decréscimo de apenas 1% de carbono na sua periferia, cerca de 8% do carbono já foi consumido, o que significa uma diferença de 7% entre essas regiões.

Com relação ao ensaio interrompido a 30% de perda de massa, o decréscimo de carbono no núcleo é ainda pequeno. No entanto, na região intermediária e, sobretudo, na superfície do briquete, o consumo de carbono acentua-se comparativamente àquele de 20%. No caso desse briquete, a diferença da concentração de carbono na sua seção radial é ainda mais expressiva e atinge cerca de 10%.

Quando o briquete atinge a sua perda de massa máxima (próxima a 40%), o percentual de carbono contido no seu núcleo decresce drasticamente em comparação aos estágios anteriores de análise (20 e 30%) e corresponde a 3,7%. Já na região superficial, o carbono foi quase consumido por completo (0,19%). Nesse briquete, relativo à total perda de massa, as diferenças encontradas nas três regiões de análise são inferiores àquelas observadas para os outros dois valores de perda de massa.

Esse tipo de análise mostrou, portanto, que há um consumo de carbono progressivo com o tempo de ensaio e no sentido superfície-núcleo do briquete. Esse detalhe revela que, embora haja condições de aquecimento relativamente lentas, as reações ocorrem segundo um modelo topoquímico.

De acordo com Huang e Lu (1993), a maior temperatura nas regiões periféricas do aglomerado promove uma maior intensidade das reações de autorredução comparativamente às regiões internas. Assim, parte dos gases redutores gerados nas regiões periféricas desloca-se em direção ao interior do briquete reduzindo os óxidos de ferro e, portanto, diminuindo o consumo de carbono nessas regiões.

Enfim, o percentual de carbono remanescente no briquete, para o caso daquele em que a perda de massa foi máxima, evidencia que o carbono foi adicionado à mistura em excesso e,

por consequência, não se observou a total perda de massa calculada considerando-se o total consumo dos reagentes.

A morfologia de redução da carepa, obtida com o do embutimento de um briquete parcialmente reagido (30% de perda de massa), é mostrada na figura 4.22. Esta imagem permite que se observe como se deu a redução de uma partícula íntegra de carepa.

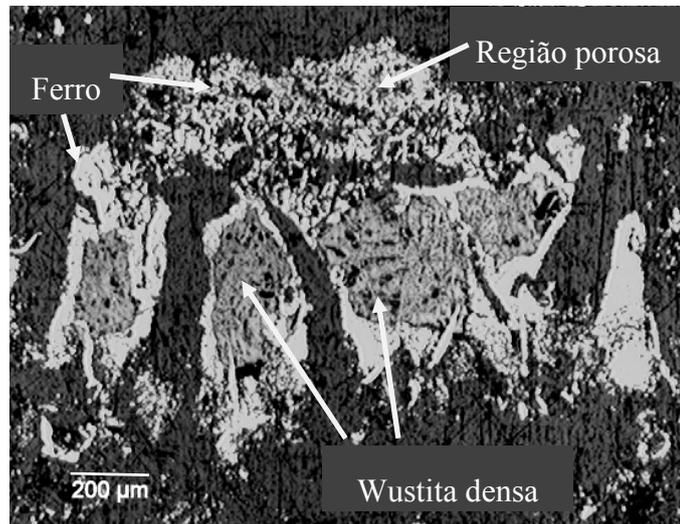


Figura 4.22 - Carepa parcialmente reduzida contida no briquete após ensaio em macrotermobalança.

Considerando-se as regiões mais claras como sendo ferro metálico, a imagem revela que, para a partícula em questão, há uma parcela totalmente reduzida e outra reagida apenas parcialmente. A parcela totalmente reduzida, a qual deve ter reagido de maneira uniforme, refere-se à região porosa da carepa, conforme apontado no capítulo 1 e 2. Por outro lado, a região na qual se observa a redução parcial refere-se à zona densa da carepa. A frente de reação verificada nessa região é característica de um comportamento de reação topoquímico na partícula. Essa análise evidencia que, tanto na redução com gás ou carbono sólido em termobalança, quanto no briquete, a redução da carepa ocorre de forma preferencial e homogênea nas regiões porosas, e topoquimicamente nas partes densas.

4.4.4 Medida do Gradiente de Temperatura

Os briquetes foram submetidos ao aquecimento rápido em um forno aquecido previamente a 950°C. Para avaliar os gradientes térmicos existentes no aglomerado,

termopares foram dispostos em três pontos radiais distintos no sentido da menor dimensão do briquete (espessura). Ainda, segundo explanado na metodologia, ao introduzir o briquete no forno, um quarto termopar foi posto em contato com a parede no interior da câmara de aquecimento.

Os resultados diretos obtidos pela aplicação dessa metodologia são quatro curvas de medidas contínuas de temperatura em função do tempo de aquecimento no forno. Um resultado exemplar é mostrado na figura 4.23, para o briquete padrão B1. Essa figura mostra que a temperatura medida na parede do forno e em cada ponto do briquete aumenta com diferentes taxas no decorrer do ensaio.

A temperatura da parede refratária do forno cresce mais rapidamente do que em qualquer região do briquete, o que é bastante razoável, uma vez que esta superfície já tinha elevado a sua temperatura durante o pré-aquecimento do forno. São necessários cerca de quatro minutos para a parede do forno recuperar o nível de temperatura em que foi pré-aquecida, ou seja, atingir a marca de 950°C.

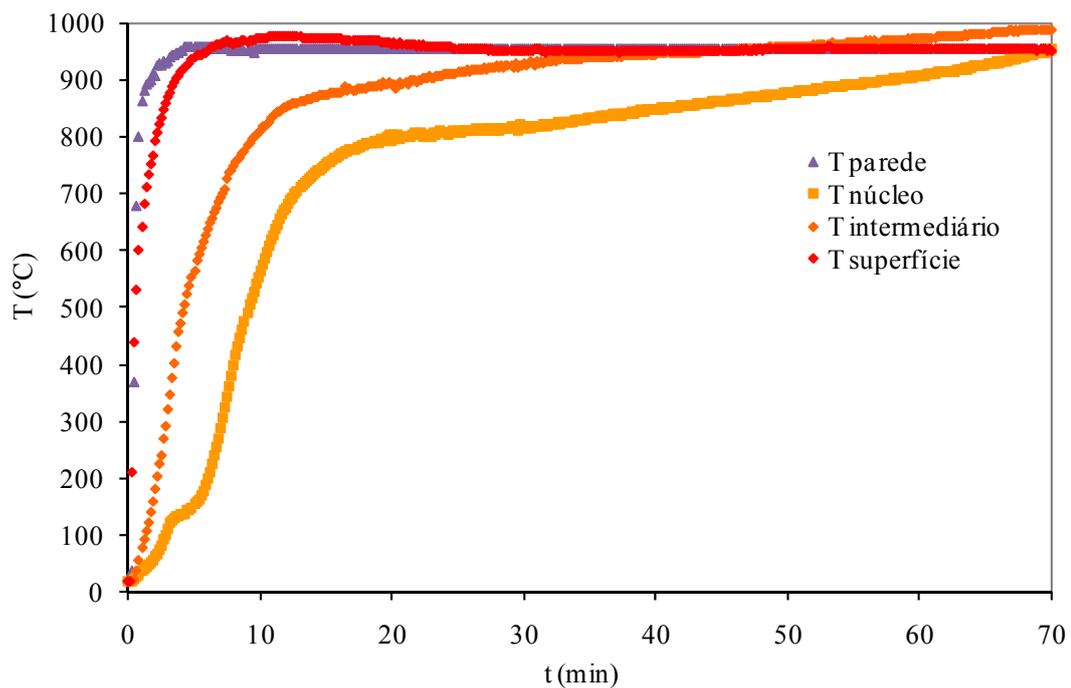


Figura 4.23 - Medidas de temperatura em diferentes regiões do briquete e da parede do forno durante aquecimento a 950°C.

Com relação aos pontos de medida no briquete, a temperatura concernente à superfície é a que se eleva mais rapidamente em comparação às demais. Em aproximadamente seis

minutos de aquecimento, a superfície do briquete iguala-se a temperatura da parede refratária e à programada no forno (950°C). Nota-se ainda que, após os seis minutos, a temperatura nesse ponto do briquete continua subindo e atinge marcas em torno de 975°C. Somente depois de ter transcorrido quase trinta minutos de ensaio com um decréscimo lento de temperatura, é que as medidas estabilizaram-se em 950°C. Considera-se provável que, em tais circunstâncias de atmosfera oxidante, esse acréscimo de temperatura frente ao ajuste do forno seja decorrente de reações de combustão do carbono na superfície do briquete ou mesmo dos gases gerados (CH₄, CO etc) no seu interior. Sabe-se que as reações de combustão caracterizam-se pela sua exotermicidade, o que poderia promover o aumento localizado de temperatura.

O ponto de medição dito intermediário refere-se ao posicionamento do termopar na distância média entre a superfície e o núcleo do aglomerado. Nessa região do briquete, as medidas obtidas indicam que a temperatura aumenta mais lentamente do que na superfície, porém, de forma mais rápida que no núcleo. O perfil de temperatura nesse ponto do briquete demonstra um rápido crescimento nos instantes iniciais do ensaio até em torno de 800°C (9 minutos de aquecimento). Posteriormente a esse instante do ensaio, a temperatura cresce de maneira relativamente lenta e atinge a temperatura do forno somente por volta de trinta minutos de ensaio, quando se iguala à temperatura da superfície do briquete. Visto que a mudança do perfil de temperatura se dá em temperaturas próximas a 800°C e que o compósito contém quantidades expressivas de carbono, indica-se como uma possível causa desse comportamento a ocorrência da reação de Boudouard na região entre esse ponto de medida e a superfície do briquete. O grande poder endotérmico dessa reação deve ocasionar um decréscimo da taxa de transferência de calor no interior do briquete, uma vez que parte da energia introduzida estaria sendo consumida pela sucessão da reação de gaseificação do carbono. Outro fator que deve exercer influência é a decomposição do aglomerado durante o aquecimento, pois esse fator promove o aumento de porosidade no interior do briquete, devido à saída de parte dos elementos que o compõem, o que diminui a transferência de calor.

As medidas contínuas de temperatura verificadas para o termopar colocado no núcleo do briquete revelam que esse foi o ponto que aqueceu de forma mais lenta quando comparado aos demais. Já nos instantes iniciais do experimento, a taxa de aumento de temperatura é relativamente pequena e, por volta de 130°C, a curva praticamente estabiliza nessa temperatura por cerca de dois minutos. É importante salientar que esse comportamento só foi evidenciado nesse ponto de análise. Em seguida, a temperatura volta a crescer com taxas

comparáveis aos outros pontos até aproximadamente 700°C, quando a curva apresenta um novo ponto de inflexão (similar a do ponto intermediário). A partir dessa última inflexão da curva, a temperatura passa a subir de forma bastante lenta e só atinge o mesmo nível que os demais pontos do briquete após cerca de 70 minutos de ensaio.

Como se observa no gráfico, nos instantes iniciais do ensaio, a temperatura referente aos outros pontos de medida já está bastante elevada e, por conseguinte, essas regiões já estão suscetíveis à ocorrência das reações de secagem, desvolatilização, redução e gaseificação do carbono. Sugere-se que essas reações, sobretudo as de secagem e de Boudouard, sejam responsáveis pelo decréscimo da transferência de calor para o centro do briquete nesses primeiros minutos do experimento. Na etapa final do ensaio, o lento aquecimento do núcleo até a temperatura dos demais pontos medidos deve estar atrelado principalmente ao efeito ocasionado pela reação de Boudouard (que nesses instantes deve ocorrer quase simultaneamente em quase toda a extensão do briquete) e a degradação física (aumento de porosidade) do aglomerado.

Este mesmo método de análise da transferência de calor no briquete foi aplicado para os espécimes dos tipos 2 e 3. As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 mostram os gráficos comparativos entre os três tipos de briquete para cada ponto de medida.

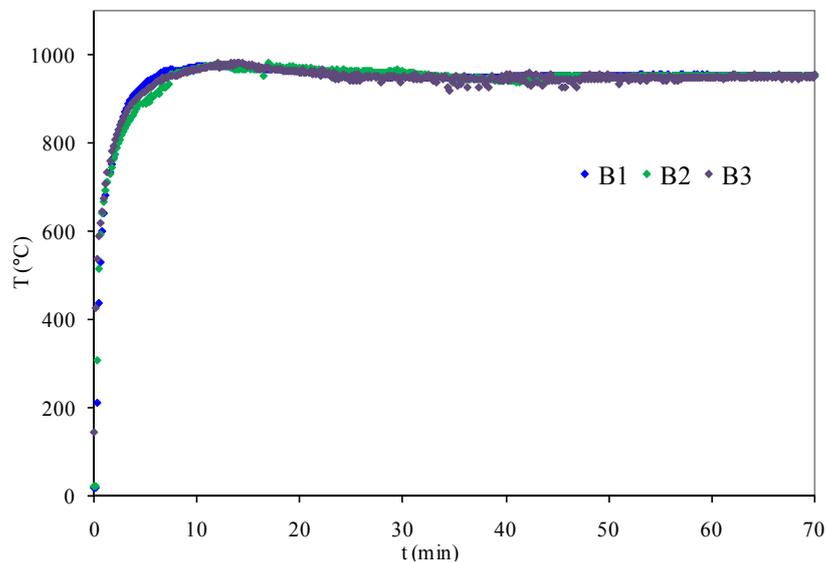


Figura 4.24 - Medidas de temperatura da superfície dos briquetes 1, 2 e 3 durante aquecimento a 950°C.

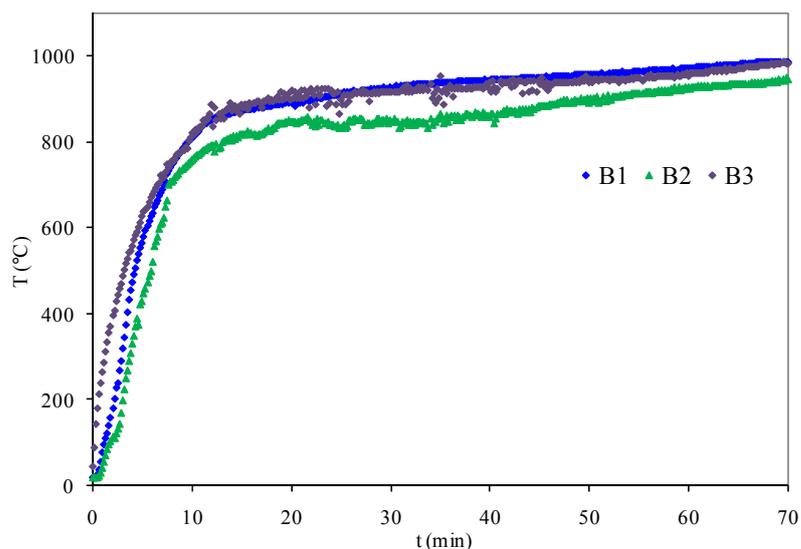


Figura 4.25 - Medidas de temperatura da região intermediária dos briquetes 1, 2 e 3 durante aquecimento a 950°C.

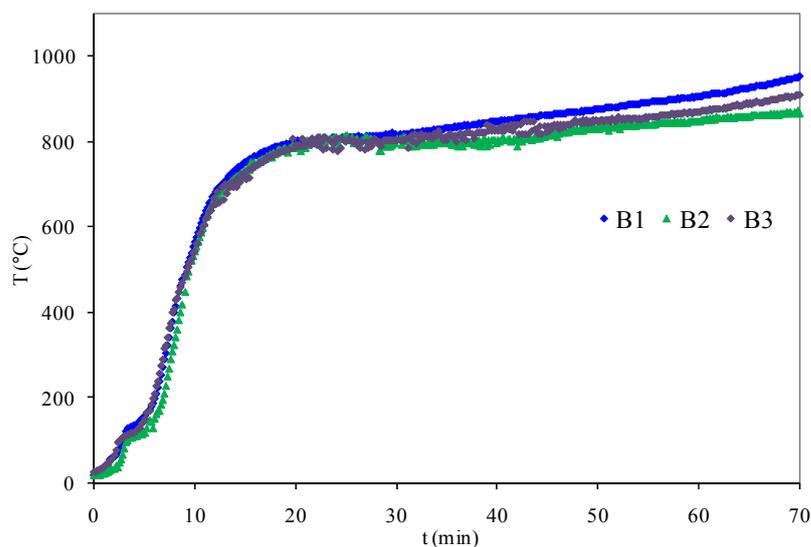


Figura 4.26 - Medidas de temperatura do núcleo dos briquetes 1, 2 e 3 durante aquecimento a 950°C.

As diferenças mais expressivas referem-se às curvas concernentes ao ponto intermediário de medida de temperatura (figura 4.25). Observa-se, por meio do gráfico que, nos instantes iniciais de aquecimento, até aproximadamente 600°C, o briquete 3 apresenta uma maior taxa de aquecimento frente aos demais. É possível que a variável que diferencia esse tipo de briquete, relativa à introdução de ferro metálico, tenha contribuído para acentuar a velocidade de aquecimento no seu interior. Contudo, esse ganho de transferência de

temperatura não se refletiu para o termopar introduzido no núcleo desse briquete. Como mostra a figura 4.26, o comportamento de aquecimento no núcleo dos briquetes é bastante similar.

Outra distinção entre as curvas nesse mesmo ponto de medida refere-se às mais baixas temperaturas do briquete 2 durante todo o experimento. O fator diferencial desse briquete, relativo ao menor tamanho das partículas de carepa, poderia justificar esse comportamento. É possível que a menor granulometria da carepa tenha uma influência negativa sobre o aquecimento do aglomerado, em que os maiores tamanhos de partícula favoreceriam a transferência de calor.

Contudo, é importante ressaltar as dificuldades relativas à introdução do termopar na região média do briquete devido à inclinação da superfície. Assim, as diferenças encontradas nesse ponto de análise também podem ser resultantes de alguma imprecisão do posicionamento do medidor de temperatura.

De modo geral, os gráficos comparativos exibem que as curvas são bastante semelhantes e, portanto, as explicações detalhadas anteriormente para as variações de temperatura cada ponto de análise do briquete 1, são também sugeridas para os demais briquetes.

O gradiente térmico no sentido transversal dos briquetes também pode ser observado por meio do gráfico da figura 4.27, que apresenta a diferença entre a temperatura da superfície e do núcleo dos briquetes em função do tempo de aquecimento.

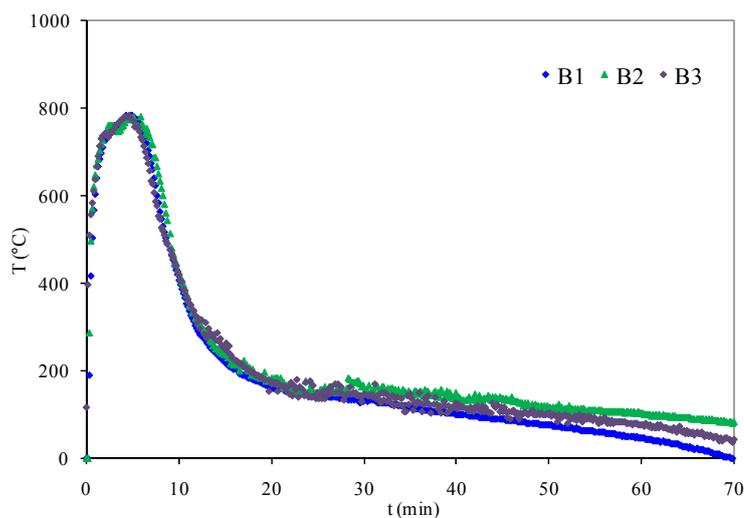


Figura 4.27 - Diferença de temperatura entre a superfície e o núcleo dos briquetes 1, 2 e 3 nos aquecimentos de 950°C.

Nota-se que a maior disparidade de temperatura entre estes dois pontos de medida se dá nos primeiros minutos de ensaio (em torno de cinco minutos), o que deve ser resultado da baixa condutividade térmica dos briquetes e das reações endotérmicas, já indicadas anteriormente. Em seguida, o gradiente de temperatura no interior do briquete diminui rapidamente e, por volta de vinte minutos de ensaio, as diferenças são de aproximadamente 200°C. A partir desse instante (20 min.), o decréscimo das diferenças de temperatura torna-se bastante lento e deve estar relacionado principalmente ao aumento de porosidade do aglomerado e da reação de Boudouard, conforme já mencionado.

Enfim, para as condições impostas nesses ensaios, observaram-se gradientes térmicos bastante expressivos no sentido transversal do briquete. Tais diferenças de temperatura devem estar relacionadas à baixa condutividade dos constituintes, à elevada endotermicidade da reação de gaseificação do carbono e à progressiva evolução da porosidade resultante das reações decorrentes do aquecimento do briquete.

De outro lado, as variáveis que distinguem os briquetes não repercutiram de modo significativo na transferência de calor dos aglomerados. Esse fato é indicativo de que os fatores relacionados ao consumo de calor ocasionado pela reação de Boudouard e as condições porosas do briquete sobrepõem-se ao efeito de condutividade dos constituintes testados.

4.4.5 Ensaios Interrompidos em Forno Mufla

Ensaios com diferentes metodologias de aquecimento utilizaram a técnica de resfriamento rápido dos briquetes com nitrogênio líquido e, por essa razão, foram denominados ensaios interrompidos. A seguir, são apresentados os resultados obtidos a partir de diferentes fornos do tipo mufla.

Ensaios Interrompidos em Forno Mufla Sanchis

Nesses ensaios de autorredução, o briquete foi submetido ao aquecimento em diferentes temperaturas/tempos de isoterma e, em seguida, resfriado rapidamente com nitrogênio líquido para a interrupção das reações de autorredução e de oxidação. A avaliação da eficiência de redução para cada condição proposta deu-se por meio das análises de

metalização ($\text{Met} = 100 \cdot \text{Fe}^0 / \text{Fe}_{\text{total}}$) e de carbono remanescente nos briquetes. Os resultados desses testes, obtidos para o B1, encontram-se na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultados de metalização e de carbono dos briquetes em função da temperatura e do tempo de isoterma.

Temperatura / tempo	10 min.		15 min.		20 min.		30 min.	
	Met.	C	Met.	C	Met.	C	Met.	C
1100 ⁰ C	16,4	12,0	31,2	11,3	69,6	7,0	88,7	6,0
1200 ⁰ C	35,2	10,1	69,3	6,8	74,3	4,1	93,2	1,8
1260 ⁰ C	56,7	8,1	84,8	3,5	88,3	2,3	93,3	1,6

Conforme já salientado previamente, o briquete em questão parte de um percentual de metalização de em torno de 1% (resultados mostrados no capítulo 1 para a carepa) e 13,9% de carbono (figura 4.21).

De maneira geral, observa-se o aumento de metalização e a diminuição de carbono em função do tempo e da temperatura. Verifica-se também na tabela 4.7 que o aumento da metalização é acompanhado de forma relativamente proporcional ao decréscimo do carbono contido nos briquetes. Contudo, com o aumento da temperatura, maior é o consumo de carbono para níveis equivalentes de metalização. Por exemplo, comparando-se o ensaio de 20 minutos a 1100⁰C com o de 15 minutos a 1200⁰C, que possuem valores de metalização em torno de 69%, a quantidade de carbono remanescente no de maior temperatura é inferior, mesmo para um menor período de tempo de ensaio. Esse fato também pode ser percebido nos valores de metalização e carbono correspondentes a 30 minutos de ensaio para as três temperaturas testadas.

Conforme citado na metodologia desses ensaios, os resultados concernentes aos resultados de metalização já foram discutidos detalhadamente em outro trabalho (Buzin, 2009).

No corrente estudo, fez-se uso das medidas de carbono presente nas amostras para estimar a energia de ativação aparente do briquete do tipo 1. Para isso, calcularam-se a fração

reagida de carbono e em seguida as constantes cinéticas. O cálculo de fração reagida foi realizado segundo a equação 3.15 (capítulo 3, item 3.4.4), considerando-se o teor de carbono inicial igual a 13,9%. Os resultados de fração reagida são apresentados na figura 4.28.

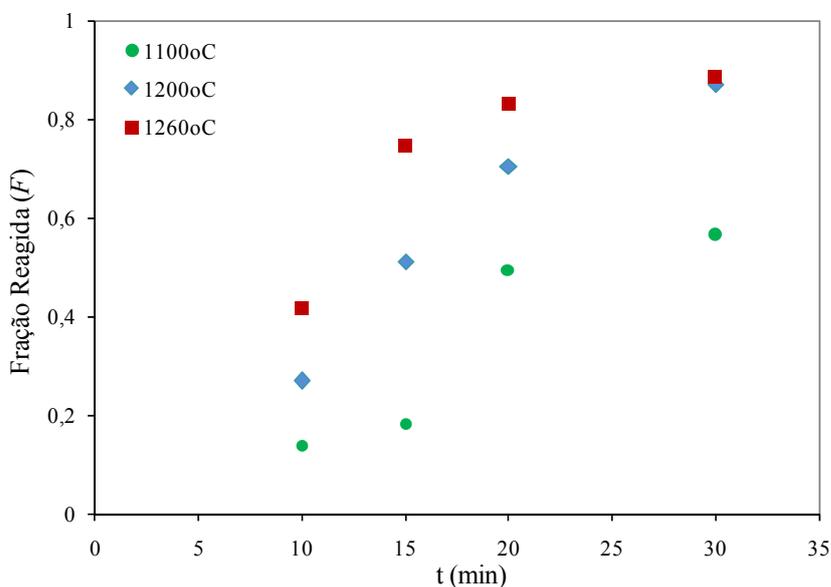


Figura 4.28 - Fração reagida de carbono nos briquetes em função do tempo e da temperatura.

O gráfico evidencia o aumento do consumo de carbono em função do tempo e da temperatura, conforme já salientado anteriormente. Por meio do gráfico, observa-se que os valores de fração reagida aumentam progressivamente até o tempo de 20 minutos de ensaio, ao passo que na marca de 30 minutos, há uma desaceleração do consumo desse constituinte dos briquetes.

Para a obtenção das constantes cinéticas de consumo de carbono nos briquetes, adotou-se o modelo de reação uniforme de primeira ordem, que assume o controle químico durante a autorredução (equação 3.16, item 3.4.4). Esse modelo é frequentemente utilizado para a representação dos dados de aglomerados autorredutores (Santos et al. 2001, Noldin, 2002, Carvalho et al. 1993) e representou relativamente bem os dados de fração reagida de carbono nos tempos de 10, 15 e 20 minutos de ensaio (correspondentes a, no mínimo, 0,5 de fração reagida). Acredita-se que o tempo de incubação térmica do briquete no início do ensaio e a escassez de reagentes no tempo de 30 minutos tenham sido os limitantes da aplicação do modelo em um intervalo mais amplo de tempo e conversão. As constantes cinéticas foram obtidas a partir do coeficiente angular das retas partir do gráfico da figura 4.29.

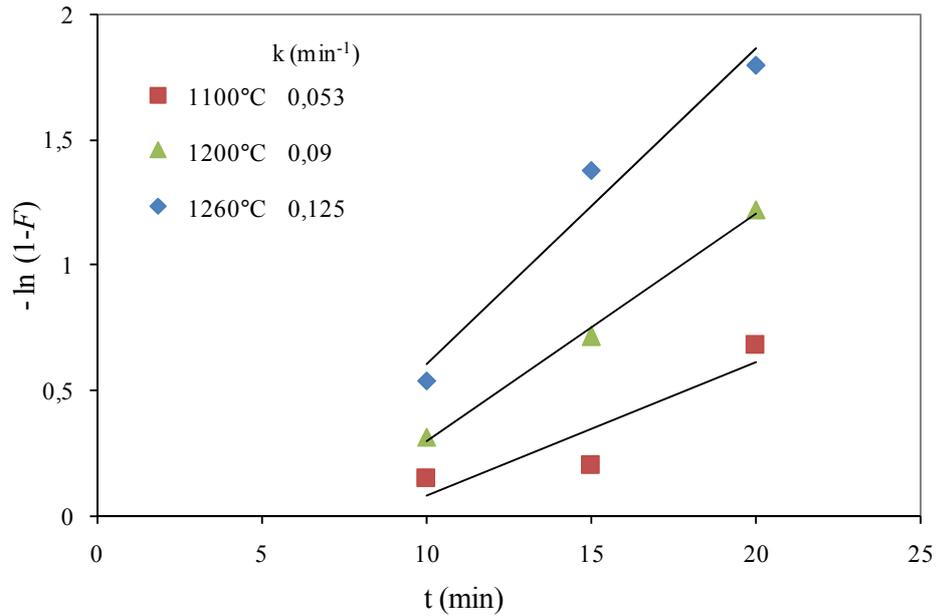


Figura 4.29 - Representação dos dados experimentais pelo modelo escolhido e obtenção das constantes cinéticas (k) de autorredução.

Uma vez que as constantes cinéticas foram calculadas para diferentes temperaturas, estimou-se a energia de ativação aparente de autorredução do briquete. O gráfico referente à equação de Arrhenius para os dados obtidos é apresentado na figura 4.30.

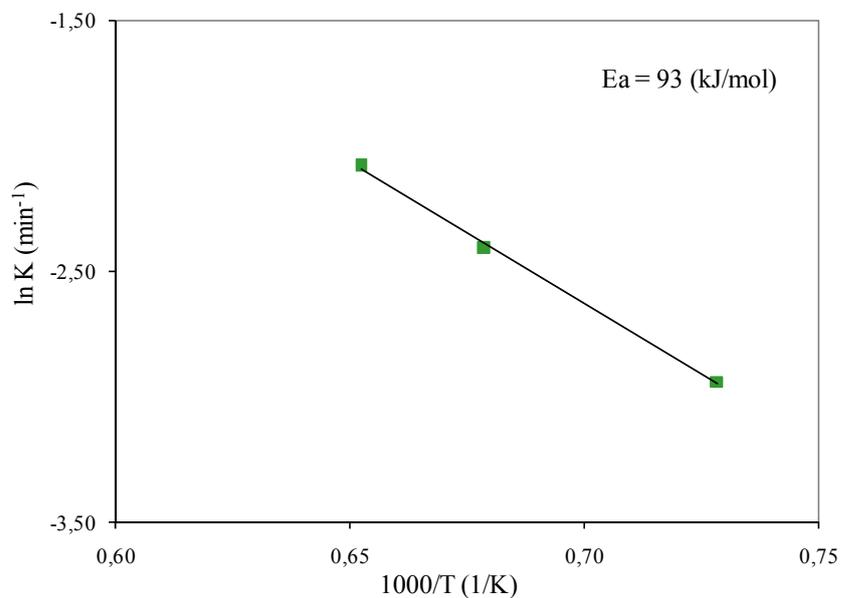


Figura 4.30 - Diagrama de Arrhenius para a autorredução do briquete do tipo 1.

A energia de ativação aparente encontrada, referente nos pontos de medida considerados, foi de 93 kJ/mol. É importante salientar que essa medida teve apenas o cunho estimativo, uma vez que as constantes cinéticas obtidas para diferentes valores de fração reagida dos briquetes podem ocasionar desvios da E_a obtida. Contudo, acredita-se que tais desvios não devem alterar a ordem de grandeza dos valores calculados.

Comparativamente a maioria dos estudos realizados com aglomerados autorredutores (vide tabela 3.1), a energia de ativação estimada para o briquete autorredutor em questão é relativamente baixa. No entanto, são coerentes com aqueles determinados por Nascimento et al. (1999) (91 kJ/mol) para a etapa de redução da wustita em pelotas produzidas com finos de hematita e carvão vegetal. Além disso, a energia de ativação citada por Donskoi et al. (2003) no trabalho de Ghosh e Tiwary (tabela 3.1), que indica que a etapa controladora da cinética global é a redução do FeO, é da mesma ordem de grandeza (78,2 kJ/mol) que a determinada no corrente trabalho.

Ensaio Interrompidos em Forno Mufla Jung de Alta Temperatura

Esses ensaios tiveram caráter exploratório com vistas à introdução dos briquetes em forno elétrico a arco. Para tanto, os ensaios foram conduzidos em alta temperatura com elevadas taxas de aquecimento e atmosfera oxidante. O perfil de temperatura do forno durante o tempo de quinze minutos previsto nesses testes é mostrado na figura 4.27.

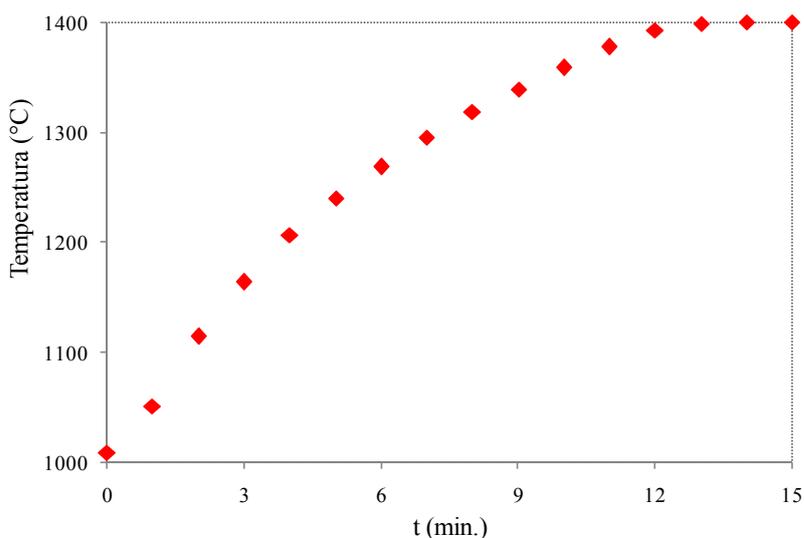


Figura 4.31 - Perfil térmico do forno durante o aquecimento do briquete nos ensaios de alta temperatura.

Conforme foi programado, a temperatura máxima atingida no ensaio foi de 1400°C. Observa-se também que, embora o pré-aquecimento do forno tenha sido feito na temperatura de 1050°C, a temperatura inicial dos ensaios é inferior (próxima de 1010°C). Esse ocorrido deve-se à etapa de abaixamento da base móvel (abertura do forno) para a introdução do briquete e a consequente entrada de ar com temperatura ambiente no forno.

Os resultados de perda de massa em percentual para os três tipos de briquete, bem como os respectivos valores de máxima perda de massa teórica calculada a partir da tabela 4.4, são mostrados na tabela 4.8. Essa tabela apresenta ainda perda de massa relativa das amostras, obtida a partir da razão entre massa perdida no ensaio e a massa teórica estimada.

Tabela 4.8 - Dados da perda de massa estimada, medida e relativa para os ensaios interrompidos em forno mufla.

Briquete	Máxima perda de massa (%)	Perda de massa medida (%)	Perda de massa relativa
1	40,3	33,2	0,82
2	40,3	33,3	0,82
3	40,1	32,5	0,81

Todos os briquetes apresentaram valores expressivos de perda de massa, o que deve ser resultado da secagem, desvolatilização e autorredução decorrentes do aquecimento dos aglomerados, discutidos detalhadamente no capítulo 3. A perda de massa relativa permite comparar de forma mais clara os resultados obtidos para os três tipos briquetes.

A perda de massa obtida nesses testes ainda está aquém do máximo teórico calculado através da composição química dos briquetes. Possivelmente, esse fato deve-se à presença de óxidos de ferro e carbono remanescentes nos briquetes após o ensaio, já que as reações de secagem e saída dos voláteis ocorrem em temperaturas mais baixas comparativamente às de autorredução.

No caso dos briquetes 1 e 2, o somatório de umidade e matéria volátil teórico, corresponde a 11,7%. A diferença entre esse valor e a perda de massa obtida no ensaio (igual a 21,3%) deve ser equivalente à saída de oxigênio e carbono do briquete, resultante das reações de autorredução. Considerando-se, para fins de cálculos estimativos, a premissa de

que não ocorreu a combustão do carbono e que em tais condições de temperatura, 100% de CO é formado como produto da autorredução, é possível estimar a quantidade de carbono fixo e oxigênio associado aos óxidos de ferro consumidos no ensaio. Realizando-se os cálculos a partir de tais considerações, os valores de carbono ($21,3 \times 0,43$) e oxigênio ($21,3 \times 0,57$) consumidos são, respectivamente, 9,1 e 12,2%. Isso significa que 72% ($9,1/12,6$) do carbono e 76% ($12,2/16$) do oxigênio contido nesses briquetes foram consumidos.

Efetuada essa mesma metodologia de cálculo para o B3, os valores de carbono e oxigênio consumidos correspondem, respectivamente, a 65 ($8,2/12,6$) e 78% ($10,8/13,9$) do total contido no briquete.

A tabela a seguir exibe os valores de ferro total, ferro metálico e metalização ($(100 \times (Fe_{\text{metálico}}/Fe_{\text{total}}))$) das amostras antes e após os ensaios de autorredução. Esses valores foram obtidos por meio da análise química de via úmida.

Observa-se na tabela que para os três tipos de briquete a quantidade de ferro total, ferro metálico e de metalização, aumentou após o ensaio. O incremento desses três parâmetros avaliados é bastante plausível, uma vez que esses ensaios promoveram a saída de umidade, voláteis, carbono e oxigênio, segundo sugerem os resultados de perda de massa mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.9 - Análise química via úmida para os briquetes 1, 2 e 3 antes e após os ensaios de alta temperatura.

Amostra	Antes do ensaio (%)			Após o ensaio (%)		
	Fe _{total}	Fe _{met.}	Met.	Fe _{total}	Fe _{met.}	Met.
B1	51	1,1	2	75,6	57,4	76
B2	51	1,0	2	76,6	58,0	76
B3	51,8	7,2	13,9	75,2	59,7	79

Com relação aos briquetes 1 e 2, a metalização inicial (antes do ensaio) era relativamente baixa, e o aquecimento dos mesmos nas condições propostas pelos testes em questão ocasionaram um aumento expressivo de metalização. O briquete do tipo 3 atingiu um

valor de metalização superior aos demais após o ensaio; contudo, o mesmo partiu de um grau de metalização significativamente maior. A maior metalização do B3 na sua condição inicial reflete a particularidade apresentada por este espécime, a qual se refere à presença do resíduo contendo ferro metálico na sua composição.

Em análise geral, os resultados de metalização dos briquetes 1 e 2 são condizentes com os resultados de perda de massa. Conforme foi mostrado, as amostras não chegaram à total metalização assim como não atingiram a total perda de massa prevista. Ainda, a similaridade dos resultados obtidos para o B1 e o B2 com relação às medidas de perda de massa também são verificadas na análise de metalização. Embora o B3 tenha atingido um valor final de metalização superior ao B1 e B2, o acréscimo proporcional de ferro metálico nesse briquete foi menor.

A tabela mostra que, para os briquetes 1 e 2, cerca de 18% do ferro (diferença entre Fe_{total} e $Fe_{metálico}$) ainda encontram-se na forma de óxidos. Ao considerar, para fins de cálculo, que todo esse ferro oxidado encontra-se na forma de wustita, chega-se a valores próximos de 5% de oxigênio. Nota-se que o resultado desse cálculo é condizente com os valores de perda de massa (e de oxigênio remanescente) mostrados anteriormente.

Assim como nos cálculos realizados para os briquetes 1 e 2, para o B3, 14,2% do ferro está na forma de óxidos. Considerando-se a wustita como único óxido, a quantidade de oxigênio restante estaria em torno de 4%, relativamente próximo do estimado pelos cálculos de perda de massa.

A partir dos resultados de perda de massa e de metalização, constata-se que os briquetes em questão tiveram um rendimento cinético satisfatório com potencial para uso em fornos elétricos a arco.

Não obstante, os resultados de perda de massa e metalização indicam que não há grandes benefícios a partir das variantes impostas ao briquete padrão. Tanto a diminuição da carepa como a introdução de um resíduo com maior teor de ferro metálico não trouxeram ganhos de ordem cinética para as condições impostas nesses ensaios.

Com intuito conhecer o modelo de redução que se impôs nesses ensaios exploratórios que visam a uma aproximação da prática industrial, o briquete padrão foi inspecionado a partir de cortes no sentido longitudinal e transversal. A observação a olho nu dessas regiões seccionadas do briquete (vide figura 4.27) revela as diferentes tonalidades do material no seu

sentido radial. De modo a conhecer as possíveis características de composição química das diferentes camadas do briquete, foi realizada a análise química de via úmida para três regiões com tonalidades características e que se distinguem quanto à sua posição radial. Os resultados dessa análise também são mostrados na figura 4.28.



Figura 4.32 - Análise visual da (a) seção longitudinal e (b) transversal do B1 após os testes de alta temperatura (33% de perda de massa) e os valores de metalização das diferentes camadas.

A camada superficial do briquete é relativamente fina e tem coloração mais clara que as demais. Essa região, que circunda o briquete, apresentou metalização de 85% e caracteriza-se por apresentar uma elevada dureza comparativamente às regiões internas do briquete. A camada intermediária mostra-se mais espessa e com tonalidade mais escurecida que a camada externa. Nessa região, que se degrada facilmente, a metalização medida foi de 83%. O núcleo do briquete apresentou um aspecto similar ao briquete antes do ensaio, embora com maior friabilidade. Para essa camada, de coloração escurecida, a metalização obtida foi de apenas 37%.

Em vista do gradiente de composição química, na qual se observa uma diminuição gradual de metalização no sentido superfície-núcleo do briquete, é possível afirmar que o briquete seguiu um modelo topoquímico de reação. Para tais condições de ensaio, o briquete caracteriza-se por apresentar uma camada externa resistente, fina e de alta metalização, ao passo que o seu interior é constituído de material parcialmente reagido e de fácil degradabilidade.

4.5 CONCLUSÕES

Nessa etapa do trabalho, briquetes constituídos, essencialmente, de carepa e carvão vegetal foram submetidos à caracterização e à avaliação com vistas ao uso em forno elétrico a arco.

Os briquetes produzidos apresentaram valores de densidade aparente em torno de 2,5 g/ml e 27% de porosidade. Os ensaios de caracterização em macrotermobalança demonstraram que a perda de massa desses briquetes em atmosfera inerte foi de 39% e que, embora as condições de aquecimento não tenham sido bruscas, foram observados gradientes de consumo de carbono no sentido transversal do aglomerado. A análise dos gases de saída resultante desse tipo de ensaio apresentou, a 1050°C, uma pressão parcial de CO condizente ao controle misto sobre a taxa global das reações, isto é, tanto a reação de Boudouard como a de redução da wustita exercem influência na cinética de autorredução desses briquetes. Ainda, a análise micrográfica de um briquete parcialmente reagido nessas condições de ensaio evidenciou que, assim como na redução com gás e com carbono sólido em termobalança, no briquete, a redução da carepa ocorre preferencialmente e de modo uniforme nas regiões porosas e topoquimicamente nas regiões densas.

As diferenças de temperatura no sentido superfície-núcleo do aglomerado mostraram ser bastante expressivas para os três tipos de briquete nos ensaios realizados a 950°C. Embora o B3 tenha sido composto de um maior teor de ferro metálico, não foram observadas distinções significativas de temperatura entre os espécimes. Acredita-se que a baixa condutividade dos constituintes, a elevada endotermicidade da reação de Boudouard e o efeito da porosidade desses aglomerados sejam responsáveis pelos elevados gradientes de temperatura.

Os testes com diferentes temperaturas de isoterma em forno mufla indicaram o aumento progressivo de metalização e consumo de carbono com o aumento do tempo e da temperatura. Observou-se ainda que, para valores equivalentes de metalização, o consumo de carbono aumenta com a temperatura. A energia de ativação aparente estimada a partir desses ensaios foi de 93 kJ/mol.

Os testes que buscaram representar as condições de temperatura, tempo e atmosfera, relacionadas ao funcionamento do FEA, demonstraram que os briquetes atingiram valores de metalização entre 76 e 79%. Também nessas condições foi observado o modelo topoquímico

de reação, em que o aglomerado apresentou uma casca rígida e de maior metalização que as regiões internas do briquete.

Finalmente, em todos os ensaios propostos, o briquete padrão apresentou rendimentos comparáveis àqueles nos quais se introduziu variantes que almejaram o aumento da cinética de autorredução.

5. DISCUSSÃO FINAL

A discussão apresentada a seguir tem o intuito de englobar e apresentar as constatações de maior interesse à luz dos objetivos do presente trabalho. De maneira geral, os tópicos são discutidos e encontram-se na seguinte ordem cronológica: caracterização e redutibilidade da carepa, aspectos favoráveis ao uso do carvão vegetal, cinética de autorredução da mistura e estudo dos briquetes autorredutores.

Caracterização e Redutibilidade da Carepa

Constatou-se que a carepa é um resíduo rico em ferro (cerca de 70%), constituído principalmente de wustita e com quantidades menores de magnetita e hematita. O material, no seu estado íntegro, apresenta-se na forma de plaquetas e, assim como é mostrado por muitos pesquisadores da área (Chen e Yuen, 2003 e Krzyzanowski et al., 2010, Basabe e Szpunar, 2008), a carepa é composta por camadas que se distinguem quanto aos seus aspectos químicos e físicos. Verificou-se a presença de uma camada externa relativamente fina e porosa composta de hematita e magnetita e duas camadas espessas de wustita no seu interior, as quais se distinguem pelas suas porosidades (vide tabela 5.1).

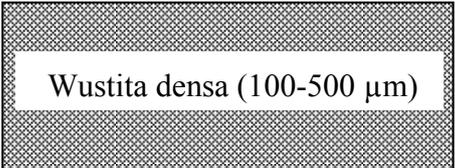
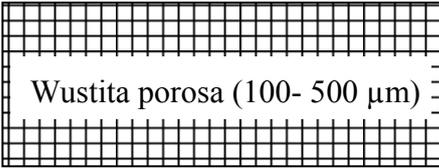
A particularidade das diferentes camadas reflete-se nos seus comportamentos de redutibilidade. Em virtude da sua espessura e da presença ou não de poros, as fases devem apresentar modelos de redução distintos. De modo geral, no presente estudo, observou-se que as fases porosas da carepa se reduzem preferencialmente (anteriormente) à fase densa. A carepa segue um modelo de redução topoquímico, isto é, a frente de reação desloca-se gradualmente da superfície no sentido do centro das plaquetas. Esse modelo de redução foi verificado tanto para as partículas de carepa reduzidas com gás e com carbono sólido em termobalança como também na autorredução dos briquetes.

Nos experimentos de redução realizados com gás, o estudo cinético foi afetado pela deposição de carbono no ferro. Tal fenômeno, verificado tanto no uso de CO puro como com misturas 90%CO-10%CO₂, foi observado em temperaturas iguais ou menores que 1000°C. Conforme já colocado no capítulo 1 deste trabalho, outras pesquisas citadas na literatura (Turkdogan e Vinters, 1971, Mondal et al., 2004) relatam a deposição do carbono em tais condições. Contudo, conforme apontaram os experimentos realizados na presença de carbono sólido, não se verificou a ocorrência de tal fenômeno. No caso da redução com carbono

sólido, a disponibilidade permanente desse elemento durante os ensaios não oferece possibilidades para que a reação de Boudouard ocorra no sentido inverso.

Na tabela 5.1, são apresentadas as fases encontradas na carepa em estudo com as respectivas reações e comportamentos de redução.

Tabela 5.1 – Tabela esquemática das reações e comportamento de redução para as diferentes fases da carepa.

	Esquema de reação	Cinética
1 	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	Alta redutibilidade Reação homogênea
2 	<p>Alta temperatura</p> $'\text{FeO}' + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ <p>Baixa temperatura</p> $'\text{FeO}' + \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	Redutibilidade intermediária Redução topoquímica
3 	<p>Alta temperatura</p> $'\text{FeO}' + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ <p>Baixa temperatura</p> $'\text{FeO}' + \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	Baixa redutibilidade Redução topoquímica

A redutibilidade da carepa é melhor analisada, portanto, em temperaturas superiores a 1000°C. Embora a literatura seja rica em estudos de redução de óxidos de ferro, a obtenção das taxas é dificultada pelo fato de que muitos autores utilizam modelos que expressam suas constantes cinéticas em unidades de área superficial.

Na figura 5.1, as taxas de redução da carepa nas duas granulometrias analisadas são comparadas às de redução da wustita e da hematita obtidas em outros estudos. As taxas referem-se à fração de oxigênio removido em função do tempo. A wustita utilizada nos

estudos de Murayama (1977) e Dutta e Gosh (1993) são provenientes da redução parcial da hematita.

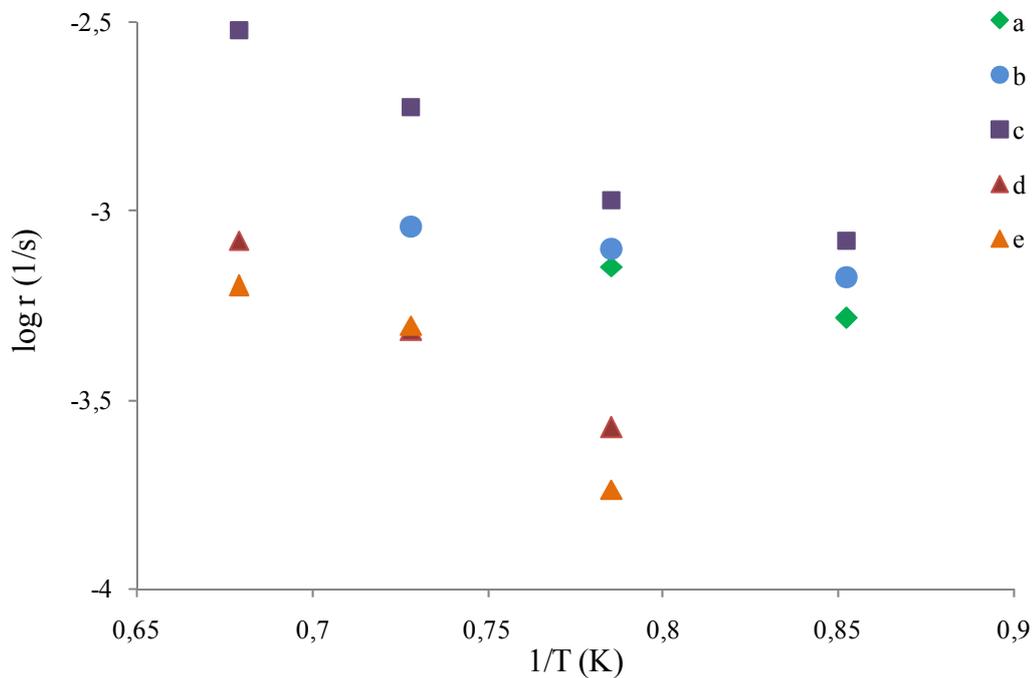


Figura 5.1 – Comparação das taxas de redução da carepa com outros óxidos de ferro para etapas iniciais de fração reagida (em torno de 0,2). (a) Murayama et al. (1977) - pelotas de 6 mm de FeO, (b) Dutta e Gosh (1993) - partículas abaixo de 0,15 de FeO, (c) Turkdogan e Vinters (1972) - hematita abaixo de 0,4 mm, (d) Carepa de 0,3 a 0,6 mm e (e) Carepa de 1 - 2,5 mm.

Segundo está apontado no gráfico, as taxas de redução da carepa são inferiores a dos óxidos avaliados por outros autores. O minério hematítico avaliado por Turkdogan e Vinters (1972) mostrou ser o de maior redutibilidade comparativamente aos demais óxidos.

Halder e Fruehan (2008) estudaram a redutibilidade da wustita obtida por meio da redução parcial da hematita natural e hematita artificial. Os autores observaram uma maior redutibilidade da wustita proveniente da hematita natural, explicada pela sua maior porosidade interna. Nesse sentido, a morfologia particular encontrada na carepa deve ser responsável pela sua menor redutibilidade frente aos outros óxidos de ferro apresentados na figura 5.1.

Aspectos Favoráveis ao Uso do Carvão Vegetal

Os ensaios de gaseificação ao CO_2 indicaram que o carvão vegetal foi o mais reativo comparativamente aos demais materiais carbonosos testados (carvão mineral e coque de petróleo) e, portanto, esse foi o redutor escolhido para uso nos briquetes autorredutores. Não obstante, o fato de o carvão vegetal em questão se tratar de um resíduo da indústria carvoeira do RS também contribuiu para a seleção desse redutor. Esse material considerado como finos pela indústria carvoeira apresenta cerca de 10% de cinzas e 20% de matéria volátil.

A ordem decrescente de reatividade dos materiais carbonosos testados foi a seguinte: carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. Esses resultados são condizentes com aqueles reportados na literatura (Fruehan, 1972, Beneduce et al., 2006) e também podem ser observados na figura 5.2.

No gráfico da figura 5.2 as taxas iniciais (0,2 de fração reagida) de gaseificação ao CO_2 do carvão vegetal na granulometria entre 0,18 e 0,04 mm são comparadas às taxas iniciais de gaseificação de diversos redutores em função da temperatura. Os valores de taxa foram obtidos a partir da fração de carbono gaseificada em função do tempo. Tais resultados comparativos referem-se às taxas intrínsecas de reação, o que indica que os testes foram realizados com amostras de baixa granulometria.

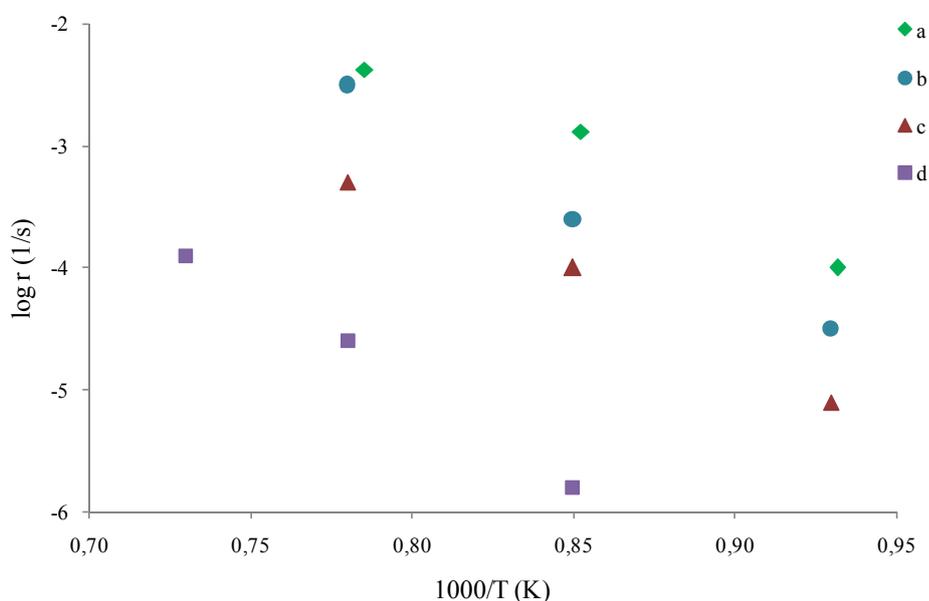


Figura 5.2 - Comparação da taxa de gaseificação ao CO_2 de diversos redutores. (a) Carvão vegetal do presente estudo, (b) carvão de coco (Turkdogan, 1972), (c) coque de petróleo (Tyler e Smith, 1975) e Grafita (Turkdogan e Vinters, 1969).

O carvão vegetal utilizado neste estudo tem as maiores taxas de gaseificação mostradas no gráfico da figura 5.2. A reatividade desse redutor mostrou-se até mesmo superior ao carvão de coco (espécie de carvão vegetal) testado por Fruehan (1972).

Embora a indústria do carvão classifique esse resíduo como finos, sua granulometria é ainda relativamente grosseira comparativamente aos finos de carvão vegetal do setor siderúrgico. Visando a uma distribuição uniforme de redutor, o material foi cominuído para uso nos briquetes autorredutores. Os testes de reatividade ao CO₂ realizados para diferentes tamanhos de partículas representativas da distribuição granulométrica do carvão vegetal cominuído demonstraram que não há diferenças significativas de reatividade, o que se justifica pelo fato das partículas terem a forma de plaquetas e elevada porosidade.

Cinética de Autorredução da Mistura

Conforme mostrado nos tópicos anteriores, a carepa apresentou uma menor redutibilidade frente a óxidos de ferro de outras naturezas (hematita e wustita proveniente da hematita) e, de outro lado, o carvão vegetal em estudo mostrou-se mais reativo que outros materiais carbonosos citados na literatura.

Em virtude da particularidade dos constituintes do briquete, inicialmente se fez a análise cinética voltada estritamente para as reações químicas decorrentes da autorredução. As taxas iniciais (a 0,2 de fração reagida) das reações individuais relativas à autorredução no intervalo de temperatura entre 800 e 1200°C são comparadas na figura 5.3. O cálculo das taxas de redução da carepa pelo CO e de gaseificação do carvão vegetal pelo CO₂ foi realizado segundo a equação 2.3, para os tamanhos de partícula testados no trabalho, quais são representativos da distribuição granulométrica usada na confecção dos briquetes.

Adicionalmente, para efeito comparativo, foram plotados no gráfico os pontos referentes aos ensaios de autorredução não-isotérmicos realizados em termobalança. Calculou-se as taxas de autorredução do experimento relativo à mistura autorredutora com a composição do briquete (Capítulo 3, figura 3.8) e também àquelas concernentes a mistura de carepa cominuída abaixo de 0,15 mm e carvão vegetal abaixo de 0,074 mm (Capítulo 2, figura 2.11). Já que esses ensaios de autorredução foram realizados apenas em condições não-isotérmicas, a obtenção das taxas em diferentes temperaturas implicou também na variação da fração reagida das amostras. Contudo, os valores colocados no gráfico correspondem aos

instantes iniciais de fração reagida (0,1; 0,2; 0,3 e 0,5), que aumenta progressivamente com a temperatura.

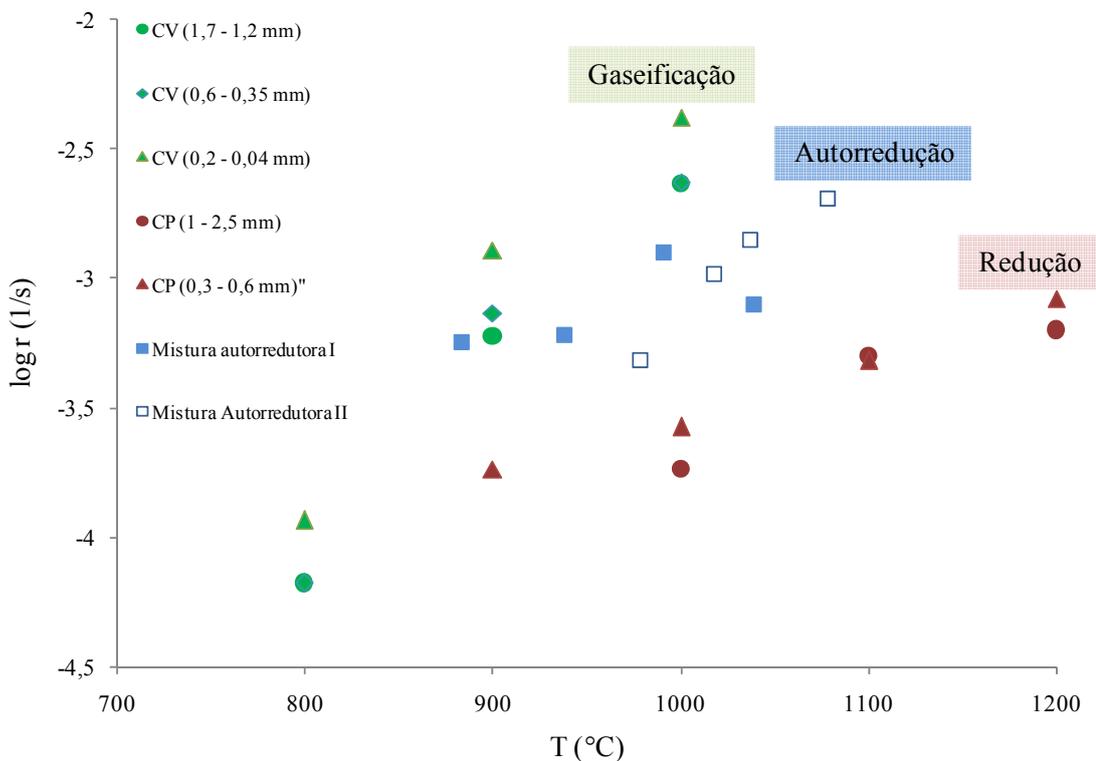


Figura 5.3 – Comparação das taxas de redução da carepa (CP), gaseificação do carvão vegetal (CV), mistura autorredutora I (utilizada nos briquetes) e mistura autorredutora II (carepa abaixo de 0,15 mm e carvão vegetal entre 0,074 e 0,044 mm).

As taxas de redução da carepa nas temperaturas em torno de 800°C não são apresentadas no gráfico em virtude do fenômeno de deposição de carbono estar presente já em 0,2 de fração reagida. Entretanto, seguindo-se a tendência de inclinação dos pontos, observa-se, que no intervalo de temperatura entre 800 e 900°C, as taxas de redução da carepa e de gaseificação do carvão vegetal são comparáveis. No entanto, o aumento da temperatura tem maior influência sobre a reatividade do carvão vegetal e, a partir de 900°C, as taxas de gaseificação do redutor são visivelmente maiores que as de redução da carepa. O efeito da temperatura sobre a reatividade de tais constituintes também se confirma por meio da energia de ativação obtida para as reações individuais, que corresponde a valores acima de 200 kJ/mol para a gaseificação do carvão vegetal ao CO₂ e próximo de 80 kJ/mol para a redução da carepa com CO.

Com relação às misturas autorredutoras, verifica-se que as taxas obtidas em torno de 900°C são da mesma ordem de grandeza das taxas de gaseificação do carvão vegetal. O aumento da temperatura ocasiona o aumento das taxas de autorredução, no entanto, este acréscimo não segue o comportamento do carvão vegetal e a partir de aproximadamente 1000°C, os pontos mostram-se dispostos na região intermediária com relação às reações individuais à redução e à gaseificação.

Entre as misturas autorredutoras, nota-se que aquela referente aos constituintes cominuídos (mistura II) aumenta suas taxas de reação posteriormente, fato este que pode ser atribuído às menores taxas de aquecimento nos ensaios realizados com essa mistura. Contudo, observa-se que a taxa de autorredução da mistura II sofre maior influência da temperatura, o que indica uma maior influência da gaseificação do carvão vegetal quando a carepa é usada em menores granulometrias.

Por conseguinte, tendo-se em vista as taxas das reações individuais e das misturas autorredutoras, acredita-se que a partir, de 1000°C, a reação de redução da carepa tem influência expressiva sobre a taxa global de autorredução. Ainda, o gráfico da figura 5.4 mostra que o aumento progressivo da temperatura deve favorecer o controle cinético exercido pela reação de redução.

Esses resultados estão parcialmente de acordo com a grande maioria dos estudos citados na literatura, que indicam que, com o aumento da temperatura, a reação de Boudouard deixa de ser a única etapa controladora da cinética de autorredução. Contudo, a faixa de temperatura em que uma ou outra reação (gaseificação ou redução) controla a taxa global varia em função dos constituintes do compósito.

Os estudos realizados com finos de carvão vegetal e hematita indicam que a reação de Boudouard é a etapa controladora da cinética global de autorredução até marcas de temperatura entre 1050 (Nascimento et al., 1997) e 1100°C (Halder e Fruehan, 2008). Contudo, na autorredução de compósitos elaborados com finos de minério e coque ou grafita como redutor, a literatura cita que a reação de Boudouard exerce o controle global das taxas de autorredução até 1200°C (Moon e Sahajwalla, 2006).

No entanto, a maior parte dos estudos desenvolvidos em autorredução utiliza finos de minério de ferro hematítico ou magnetítico e redutores de reatividade média (chars de carvão) e baixa (moinha de coque, coque de petróleo e grafita). A luz dessas constatações foi

construído o gráfico esquemático da figura 5.4, que mostra onde o presente estudo se coloca em comparação a outros já realizados e evidencia a sua particularidade.

No presente estudo, entretanto, acredita-se que a combinação da baixa redutibilidade da carepa comparativamente a outros óxidos e a elevada reatividade do carvão vegetal sejam responsáveis pelo fato de a reação de redução ter influência sobre a cinética global da mistura em temperaturas mais baixas que aquelas normalmente citadas na literatura.

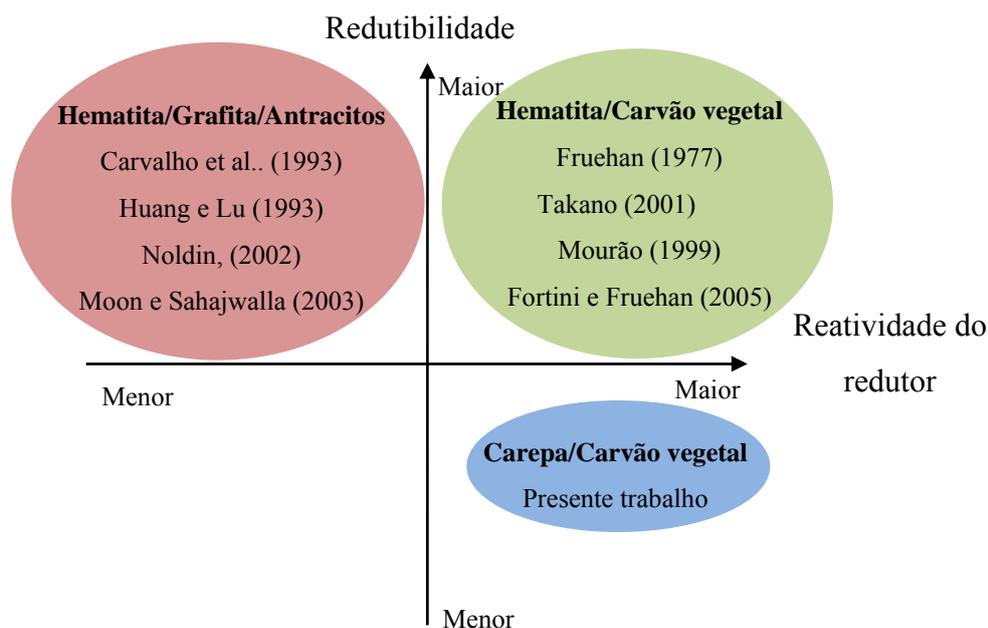


Figura 5.4 - Esquema proposto para posicionar o presente estudo em comparação a casos da literatura.

Nos ensaios termogravimétricos realizados em condições de atmosfera oxidante e aquecimento rápido, observou-se uma notável complexidade das reações envolvidas. Nas temperaturas de autorredução, a mistura está sujeita às reações simultâneas de autorredução, oxidação do ferro e combustão do carbono. Contudo, nesses ensaios, foram necessários apenas cerca de cinco minutos em temperaturas acima de 800°C para a amostra atingir o seu máximo valor de perda de massa. A energia de ativação estimada nessas condições, para a mistura autorredutora, foi próxima de 70 kJ/mol. Comparativamente às reações individuais, nota-se que a de energia de ativação da mistura em condições oxidantes é mais próxima daquela obtida para a redução da carepa. Assim, este fato também é indicativo da importância da reação de redução da carepa nas taxas globais de autorredução.

Estudo dos Briquetes Autorredutores

A mistura autorredutora aglomerada a partir do processo de briquetagem originou briquetes com valores de densidade aparente em torno de 2,5 g/ml. A porosidade encontrada para estes aglomerados foi de aproximadamente 27% e tais poros estão relacionados, essencialmente, à natureza de porosidade da carepa e do carvão vegetal que constituem os briquetes.

Os briquetes autorredutores foram submetidos a quatro diferentes tipos de ensaios de aquecimento com finalidades distintas, que são complementares e corroborativos uns dos outros. Uma síntese desses testes é apresentada na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Síntese dos ensaios de aquecimento realizados com os briquetes.

Tipo de Forno	Condições de aquecimento / Temperatura	Atmosfera	Objetivo do ensaio
Macrotermobalança	Lento T _{máxima} = 1050°C	Nitrogênio	Caracterização termogravimétrica / análise de gases
Forno mufla com grelha móvel	Rápido T _{máxima} = 950°C	Ar atmosférico	Perfil de temperatura no interior do briquete
Forno mufla	Rápido T = 1100, 1200 e 1250°C	Ar atmosférico	Determinação da energia de ativação
Forno mufla de alta temperatura	Rápido T _{máxima} = 1400°C	Ar atmosférico	Aproximação da prática industrial

Na caracterização termogravimétrica em atmosfera inerte, tanto para pequenas quantidades mássicas (ensaios de termobalança), como para os briquetes (ensaios em macrotermobalança), observou-se valores de perda de massa de em torno de 40%, qual se devem as etapas sequenciais de secagem, desvolatilização e autorredução.

Embora os testes realizados em macrotermobalança não tenham tido cunho cinético, a análise dos gases de saída resultantes desses ensaios demonstrou que a 1050°C, a pressão parcial de CO é condizente à presença de um controle misto sobre taxa global de autorredução do briquete. Este resultado corrobora aqueles já indicados anteriormente para pequenas quantidades de massa, os quais indicaram que acima de 1000°C, tanto a reação de Boudouard como a de redução da carepa exercem influência na cinética de autorredução desses briquetes.

Conhecendo-se as propriedades relativas à cinética química que rege a autorredução e sabendo-se que a transferência de massa é de menor importância para o caso dos aglomerados autorredutores (Sun e Lu, 1999), avaliou-se também a transferência de calor no interior dos briquetes em estudo.

A figura 5.6a apresenta as curvas de temperatura em função do raio na direção transversal do briquete padrão, obtidas por meio das medidas de temperatura em três posições distintas do aglomerado. Além dos três pontos de medida, fez-se uma interpolação dos dados para a obtenção de uma maior número de pontos de temperatura na construção das curvas. No eixo das abscissas, o ponto zero corresponde à superfície, ao passo que o valor máximo (19) refere-se ao núcleo do briquete.

A figura 5.6b apresenta as curvas de temperatura em função da fração de volume ocupado pela frente de reação no sentido transversal do briquete, estimados a partir dos dados mostrados na figura 5.6a. No eixo inferior das abscissas, a fração de volume foi calculada considerando-se uma geometria esférica do aglomerado (equação 5.1), já que o calor deve se propagar na direção transversal do briquete.

$$V_i/V_{\text{máximo}} = 1 - (r_i/r_{\text{máximo}})^3 \quad (5.1)$$

onde V_i é o volume ocupado pela frente de reação no instante i , $V_{\text{máximo}}$ o volume máximo do aglomerado, r_i o raio atingido pela frente de reação no instante i e $r_{\text{máximo}}$ o raio do aglomerado (19 mm). Também no gráfico da figura 5.5 é apresentado no eixo das abscissas superior o raio correspondente ao volume da abscissa inferior.

A figura 5.5c ilustra esquematicamente os resultados obtidos nos gráficos das figuras 5.5a e 5.5b. Para efeito representativo, considerou-se que a desvolatilização tem início em 300°C e a autorredução em 800°C.

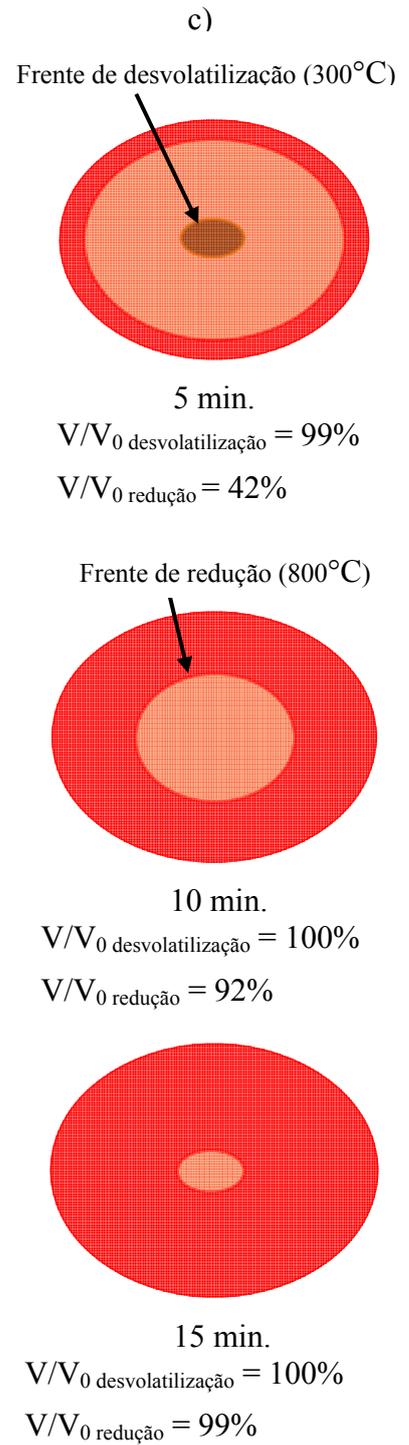
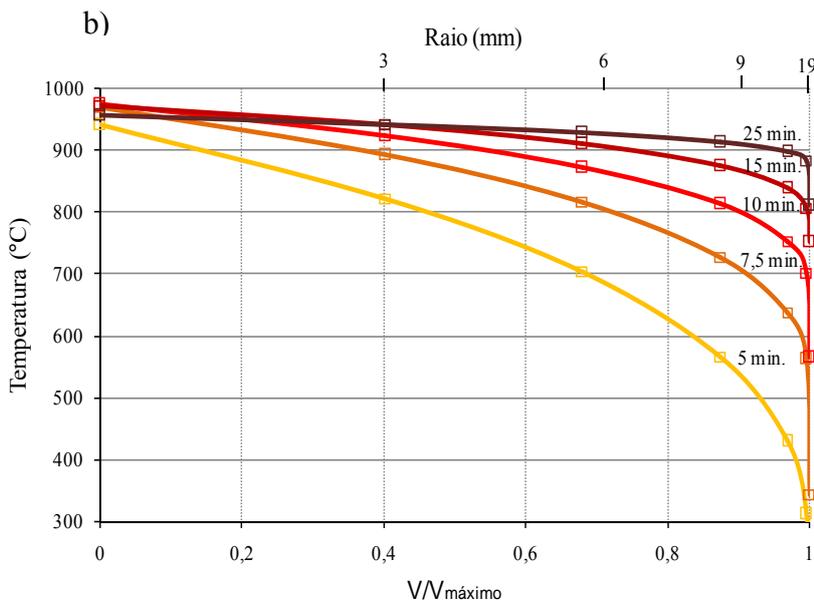
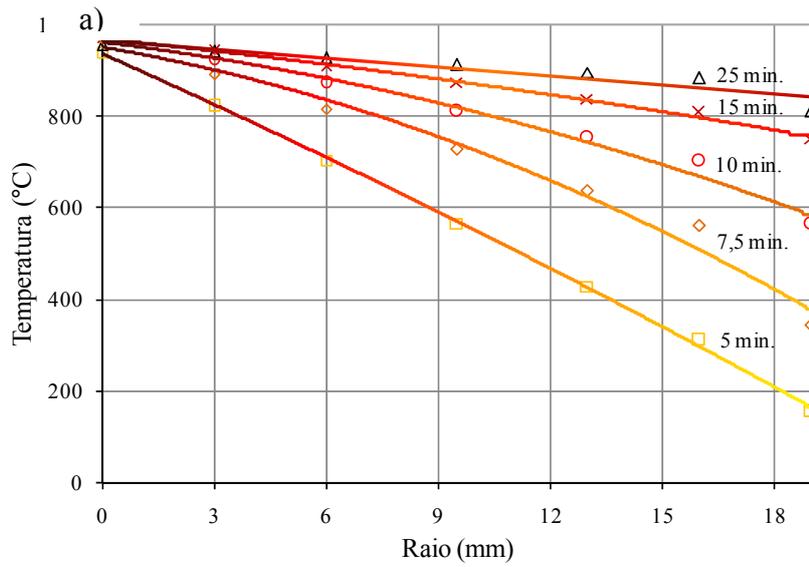


Figura 5.5 – (a) Gráfico de variação da temperatura em função do raio do briquete em diferentes tempos de aquecimento, (b) Gráfico de variação da temperatura em função da fração de volume aquecida e (c) Ilustração esquemática do deslocamento da frente de volatilização e de redução na seção transversal do briquete para diferentes instantes de tempo.

Fazendo-se a leitura dos gráficos através do esquema proposto pela figura 5.5, nota-se que, em 5 minutos de ensaio, quase todo o aglomerado já atingiu a temperatura de desvolatilização e a frente de redução propagou-se em 3 mm para o interior do briquete, o que corresponde a aproximadamente 42% do seu volume. Em 10 minutos de aquecimento, cerca de 90% (10 mm de raio) do aglomerado já atingiu a temperatura de 800°C. Somente após ter transcorrido cerca de 25 minutos de ensaio é que o briquete como um todo atinge temperaturas próximas daquela de aquecimento do forno, igual a 950°C.

Nota-se por meio do gráfico da figura 5.6b que são necessários apenas cerca de 10 minutos para que quase 90% do volume do briquete atinja 800°C. No entanto, após ter atingido tal marca de temperatura, são necessários ainda cerca de 15 minutos (25 minutos de ensaio) para que esta mesma fração volumétrica do briquete aumente 100°C e alcance os valores de temperatura próximos da superfície. É bastante provável que a reação de Boudouard, que se caracteriza por sua elevada endotermicidade, seja responsável por esse decréscimo da taxa de transferência de calor. Visto que o redutor utilizado nos briquetes é bastante reativo, já em temperaturas próximas a 800°C a taxa de consumo de calor para a ocorrência da reação de Boudouard deve ser expressiva. Assim, conforme já sugerido por diversos autores (Sun e Lu, 1993, Carvalho et al., 1993, Nascimento et al., 1999, Noldin, 2002) a gaseificação do carbono age como uma barreira química, dificultando a entrada de calor nos briquetes.

Os ensaios realizados em forno mufla para marcas de tempo e temperatura distintas permitiram estimar a energia de ativação do aglomerado padrão (B1) utilizado no estudo. Os cálculos basearam-se nas análises de consumo de carbono e, por meio do modelo de redução uniforme frequentemente utilizado por outros autores (Santos et al., 2001, Carvalho et al., 1993, Noldin, 2002), a energia de ativação aparente obtida foi de 93 kJ/mol. Comparativamente a outros estudos de autorredução de aglomerados, a energia de ativação estimada é relativamente próxima daquelas determinadas por Nascimento et al. (1999) (91 kJ/mol) e Carvalho et al. (1993) (96 kJ/mol). Ainda, este valor é da mesma ordem de grandeza da energia de ativação obtida para a redução dos óxidos da carepa e, assim como indicaram Ghosh e Tiwary (tabela 3.1), em temperaturas elevadas, essa reação deve ser controladora da cinética global de autorredução desses aglomerados.

Por fim, os ensaios realizados com vistas ao uso dos briquetes no FEA expuseram as possibilidades de uso destes briquetes. Com elevadas taxas de aquecimento ($>$ que

100°C/min.) até a temperatura de 1400°C e condições de atmosfera oxidante de ar, em quinze minutos de ensaio os briquetes testados chegaram a um percentual de metalização próximo de 80%. Nesses ensaios, como até mesmo naqueles de menores taxas de aquecimento (em macrotermobalança), verificou-se a redução topoquímica dos briquetes testados.

O briquete resultante dos experimentos realizados em forno mufla até 1400°C apresentou uma casca metálica enrijecida com material friável e de menor metalização no seu interior (vide figura 5.7). Esse modelo de redução já foi observado e avaliado em maiores detalhes por Nogueira et al. (2004) e Gudenau et al. (2005). Contudo, para condições de atmosfera oxidante, é provável que ocorra ainda a combustão na superfície do aglomerado, como sugerem os resultados de termobalança (com atmosfera oxidante) e de medida de temperatura na superfície dos briquetes. Devido à sua exotermia, a reação de combustão promove um aumento de temperatura na superfície do briquete, o que contribui para a sinterização do ferro formado nessa região e o consequente endurecimento da casca metálica.

Apesar de as condições desses experimentos não serem tão rigorosas com relação à concentração de oxigênio da atmosfera, acredita-se que a oxidação do ferro produzido no interior do briquete seja dificultada em virtude da casca metálica formada e da grande quantidade de gases expelidos pelo aglomerado.

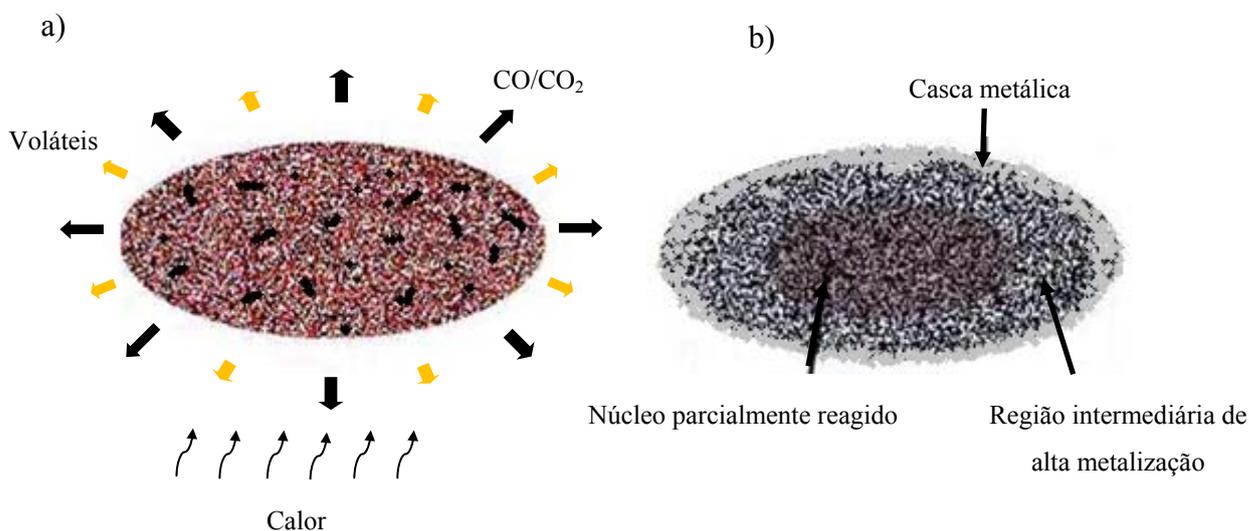


Figura 5.6 – Ilustração esquemática do (a) briquete durante o aquecimento e (b) após 15 minutos em alta temperatura (versão modificada de Buzin, 2009).

A partir das constatações concernentes às taxas das reações químicas individuais, à avaliação da distribuição de temperatura no interior dos aglomerados e ao modelo de redução encontrado nos ensaios de alta temperatura, acredita-se que tanto a cinética de redução da carepa como a transferência de calor sejam obstáculos limitantes da cinética global do briquete. O elevado gradiente de temperatura no interior desse aglomerado deve ser resultado, principalmente, da reação de Boudouard que ocorre de forma intensa em função da alta reatividade do redutor utilizado. Assim, essa “barreira” química dificulta a entrada de calor no briquete, reduzindo o tempo de alta temperatura no seu interior, e, conseqüentemente, a taxa de redução da carepa.

Embora as variantes introduzidas nos briquetes sejam razoavelmente plausíveis no intuito de incrementar o potencial cinético de autorredução dos briquetes, o grau de cominuição empregado para a carepa e a quantidade de ferro metálico introduzido não trouxeram benefícios valiosos na metalização dos briquetes. Não obstante, novas tentativas com briquetes de menor espessura e/ou com carepa em granulometrias ainda menores (abaixo de 0,1 mm) podem refletir-se em ganhos cinéticos, tendo-se em vista os fenômenos apontados como controladores.

Finalmente, no âmbito cinético, os resultados dão indícios da possibilidade de uso desses briquetes em FEA, uma vez que grande parte dos óxidos foi reduzida no tempo de 15 minutos para as condições de alta temperatura. Acredita-se, que o carregamento de briquetes autorredutores em FEA deve ter maior êxito quando adicionado nas regiões de altura intermediária e próximo das paredes do forno, de modo a ter um intervalo de tempo mais longo para a sua fusão (distante do “fundo úmido” e dos eletrodos) bem como evitar condições mais severas de oxidação (presentes no topo da carga). De qualquer forma, dependendo da proporção de briquetes na carga fria do forno, a fusão dos óxidos remanescentes não deve causar grandes impactos sobre os parâmetros de controle do FEA. De acordo com Godinskii (2003), tais óxidos podem favorecer a espumação da escória, sendo incorporados pela mesma ou reduzidos retornando para o banho, caso ocorra a fusão antes da total redução. Caso esses óxidos sejam agregados à escória, o equilíbrio banho-escória ($Fe_{l}-FeO_{l}$) poderá diminuir a oxidação do ferro no banho, não tendo maiores efeitos sobre o rendimento metálico do FEA.

CONCLUSÕES GERAIS

A problemática relacionada à reciclagem da carepa em usinas mini-mills que operam com FEA foi motivadora da presente tese. Visto que na maioria das vezes esse tipo de usina não dispõe de reatores de redução, avaliou-se a possibilidade de reciclar o ferro contido nesse resíduo por meio da introdução de aglomerados autorredutores em FEA. Para isso, o corrente estudo dispôs-se a conhecer as propriedades da carepa, escolher o redutor adequado e avaliar o potencial de redução bem como os fatores que regem a cinética de reação dos briquetes produzidos com essas matérias-primas. As principais conclusões concernentes a esses tópicos são descritas a seguir.

A carepa utilizada neste estudo é constituída de uma mistura de óxidos de ferro com teor relativamente baixo de impurezas (8%) e grau de oxidação (O/Fe) médio em torno de 1,15. Os exames microscópicos revelaram que esse resíduo é estratificado em três camadas que se distinguem quanto aos seus aspectos morfológicos. A camada externa, relativamente fina e porosa, é composta principalmente de hematita e magnetita. A camada intermediária e a camada interna são compostas, respectivamente, de wustita densa e wustita porosa. Através das análises químicas e das observações em microscópio, constatou-se que a wustita é a fase majoritária presente na carepa.

A energia de ativação aparente de redução da carepa, encontrada através da aplicação do modelo de redução uniforme nos instantes iniciais de redução com CO puro e mistura 90%CO-10%CO₂, foi de 71 a 80 kJ/mol, respectivamente. Observou-se a presença de duas morfologias características como produtos de redução dos óxidos de ferro da carepa: ferro poroso e *whiskers* de ferro. Em altas temperaturas (acima de 1000°C) prevaleceu a presença do ferro poroso, ao passo que as agulhas de ferro (*whiskers*) apareceram mais claramente em temperaturas abaixo de 1000°C. Nos experimentos de redução realizados com gás, foi verificada a deposição de carbono no ferro em temperaturas iguais ou menores que 1000°C.

O material carbonoso escolhido para a função de agente redutor dos briquetes foi os finos de carvão vegetal residuais da indústria carvoeira do interior do Estado do Rio Grande do Sul. Contudo, tal material é relativamente grosseiro frente aos finos empregados na indústria siderúrgica, e caracteriza-se por sua elevada porosidade (em torno de 50%) e

reatividade. A escolha desse redutor deve-se à sua elevada reatividade em comparação a outros. Os ensaios de gaseificação dos redutores testados neste estudo apresentaram a seguinte ordem decrescente de reatividade: carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. A energia de ativação aparente obtida a partir desses ensaios foi de 237, 214 e 335 kJ/mol, respectivamente, para o CV, CM e CP. Os resultados cinéticos observados nos ensaios de gaseificação dos redutores refletiram-se nos testes de autorredução realizados com a carepa.

A mistura utilizada na confecção dos briquetes autorredutores, que teve a carepa, os finos de carvão vegetal e os aglomerantes como constituintes principais, tem como máxima perda de massa valores próximos a 40% que se devem as etapas de secagem, desvolatilização e autorredução. Os ensaios dessa mistura em termobalança em condições de atmosfera oxidante e aquecimento rápido (em torno de 100°C/min) demonstraram uma notável complexidade das reações envolvidas. Nas temperaturas de autorredução, a mistura está sujeita às reações simultâneas de autorredução, oxidação do ferro e combustão do carbono.

Os briquetes produzidos com a mistura autorredutora apresentaram valores de densidade aparente em torno de 2,5 g/ml e 27% de porosidade. Do ponto de vista cinético, a combinação da baixa redutibilidade da carepa em comparação a de outros óxidos assim como a elevada reatividade do carvão vegetal indicam que a reação de redução afeta consideravelmente a cinética global da autorredução dos briquetes em temperaturas acima de 1000°C. Esse fato foi corroborado pelo valor de energia de ativação aparente encontrado para o briquete, que foi de 93 kJ/mol, resultado esse relativamente próximo da E_a de redução da carepa.

Contudo, as diferenças de temperatura e de composição química no sentido superfície-núcleo do aglomerado foram bastante expressivas, o que sugere que a transferência de calor no interior dos briquetes tem influência significativa na sua cinética de redução. Tanto a redução do briquete como a redução das partículas de carepa no interior do aglomerado seguiram um modelo topoquímico de reação.

Os testes que buscaram representar as condições de temperatura, tempo e atmosfera, relacionadas ao funcionamento do FEA, demonstraram que os briquetes atingiram valores de metalização entre 76 e 79%. As variantes introduzidas nos briquetes não trouxeram benefícios valiosos na metalização dos aglomerados estudados.

Enfim, uma diretriz para a reciclagem da carepa gerada nas usinas mini-mills que não dispõem de reatores de redução foi apontada na presente tese. O detalhamento a respeito das particularidades de redutibilidade e dos aspectos acerca dessa propriedade da carepa são subsídios que devem atender as necessidades desse tipo de usina e contribuir para trabalhos futuros. O estudo dedicado ao carvão vegetal tratado como resíduo no interior do RS e o seu emprego na siderurgia também pode acarretar benefícios econômicos e ambientais para os setores diretamente envolvidos (carvoarias e siderúrgicas). Por sua vez, as pesquisas realizadas neste trabalho com briquetes autorredutores também devem refletir em ganhos científicos e tecnológicos para a ciência emergente de autorredução, a qual tem como ideal a reciclagem de resíduos siderúrgicos e, por conseguinte, o aumento de sustentabilidade almejado por este setor industrial.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a avaliação dos resultados obtidos a partir do presente trabalho é possível fazer uma série de sugestões visando à continuidade do estudo. A seguir, apresentam-se algumas indicações para o avanço do conhecimento nesse tema em função dos tópicos já abordados e também daqueles ainda não tratados:

- confecção e execução de testes com briquetes de menor espessura e menor granulometria de carepa que àqueles testados no presente trabalho, visando a ganhos cinéticos de autorredução;
- avaliação das propriedades de resistência mecânica dos briquetes antes e após os ensaios de autorredução;
- balanço térmico dos briquetes;
- modelagem numérica dos briquetes utilizados neste estudo, de modo a obter uma ferramenta de menor custo e maior praticidade para simular a presença de variáveis sobre a cinética química e a transferência de calor nos aglomerados;
- testes programados em escala industrial com análise detalhada dos parâmetros de rotina de maior relevância (consumo de energia, rendimento metálico, FeO na escória etc) durante o processamento da carga em FEA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOLFI, B. A.; EKMAN T.; SCHÉELE, J. V.; BLASIAK, W. Scale Formation and Surface Quality of Carbon Steel at Oxyfuel Heating, **Steel Rolling**, Paris 2006.

Apostila de Processos Siderúrgicos – Parte 2 – Aciaria, Mestrado Profissional, **Programa de pós-graduação em Minas, Metalurgia e Materiais – PPGEM**, da Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2007.

BALAJEE, S. R.; CALLAWAY, P. E.; KEILMAN, L. M. Production and BOF Recycling of Waste Oxide Briquettes Containing Steelmaking Sludges, Grit, and Scale at Inland Steel, **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 51-65, 1995.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do Carvão Vegetal Através do uso de Espectroscopia no Infravermelho Próximo**, Viçosa, UFV, 2007. Tese, Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa.

BASABE, V. V.; SZPUNAR, J. A. Effect of O-2 in heating atmosphere on hydraulic descaling in hot rolling of low carbon steel. **ISIJ International**, v. 48, n. 4, p. 467-474, 2008.

BOGDANDY L. V., ENGELL H. J. **The Reduction of Iron Ores**, Springer-Verlag, 1971.

BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco**, Porto Alegre: UFRGS, 2009. Dissertação (Mestrado em Metalurgia), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CARVALHO, E. A.; BRINCK, V. **Briquetagem, Tratamento de Minérios, Centro de Tecnologia Mineral**, 4ª. Edição, Rio de Janeiro, 2004, pg. 613-636.

CARVALHO, R. J.; NETO, P. G. Q.; D'ABREU J. C. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon, **Canadian Metallurgical Quarterly**, Vol. 33, n. 3, p. 217-225, 1994.

CHEN, R. Y.; YUEN, W. Y. D. Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. **Oxidation of Metals**, v. 59, n. 5-6, p. 433-468, Jun 2003.

CHOWDHURY, G. M.; ROY, G. G.; ROY, S. K. Reduction kinetics of iron ore-graphite composite pellets in a packed-bed reactor under inert and reactive atmospheres. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 39, n. 2, p. 160-178, Apr 2008.

COETSEE, T.; PISTORIUS, P. C.; VILLIERS, E. E. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, **Minerals Engineering**, v. 15, p. 919-929, 2002.

CONTRUCCI, M. A. **Processo Tecnoed Status da Planta de Demonstração Industrial**, 2005, Trabalho apresentado no 60º Congresso Anual da ABM, 3º Seminário de Auto-redução e Aglomeração a Frio, Belo Horizonte, MG, julho 2005.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos, **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 111-116, 2006.

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

DEAN, K. C.; HAVEN, R.; VALDEZ, E. G. Agglomeration as in Treating Waste Materials, **Proceeding, Institute for Briquetting Agglomeration**, v. 13, p. 23-36, 1973.

DONSKOI, E.; MCELWAIN, D. L. S.; WIBBERLEY, L. J. Estimation and modeling of parameters for direct reduction in iron ore/coal composites: Part II. Kinetic parameters. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 34, n. 2, p. 255-266, Apr 2003.

DUKELOW, D. A.; WERNER, J. P.; SMITH, N. H. Use of Waste Oxides in the Great Lakes BOP, **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 67-72, 1995.

EL-HUSSINY, N. A.; SHALABI, M. E. H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. **Powder Technology**, v. 205, n. 1-3, p. 217-223, Jan 10 2011.

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

FRUEHAN, R. J. Rate of reduction of iron-oxides by carbon. **Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy**, v. 8, n. 2, p. 279-286, 1977.

FRUEHAN, R. J. Future steelmaking technologies and the role of basic research. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 28, n. 10, p. 1963-1973, Oct 1997.

GODINSKII, N. A. et al. Use of iron-carbon-bearing briquets in electric steelmaking. **Metallurgist**, v. 47, n. 1-2, p. 16-19, Jan-Feb 2003.

GUDENAU, H. W.; SENK, D.; WANG, S.; MARTINS, K. M.; STEP'HANY, C. Research in the Reduction of Iron Ore Agglomeration Including Coal and C-Containing Dust, **ISIJ International**, v. 45, p. 603-605, 2005.

HALDER, S.; FRUEHAN, R. J. Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 39, n. 6, p. 784-795, Dec 2008.

HAQUE, R.; RAY, H. S. Role of ore/carbon contact and direct reduction in the reduction of iron oxide by carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 26, n. 2, p. 400-401, Apr 1995.

HUANG, B-H.; LU, W-K. Kinetics and Mechanisms of Reaction in Iron Ore/Coal Composites, **ISIJ International**, v. 33, n. 10, p. 1055-1061, 1993.

JIE, S. et al.. Reduction of oxide scale on hot-rolled strip steels by carbon monoxide. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p. 3500-3502, Jul 2008.

JONES, J. A. T.; BOWMAN, B.; LEFRANK, P. A. Electric Furnace Steelmaking. In: **The making, Shaping and Treating of Steel, 11th edition, Steelmaking and Refining Volume**. :The AISE Steel Foundation, 1998.

OHNO, K.; UEKI, Y.; MAEDA, T.; NISHIOKA, K.; SHIMIZU, M. Utilization of Waste Plastic Material as Reducing Agent and Gaseous Source During Iron Reduction Process, **VII Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy – Environment in Metallurgical Industries – ABM**, 2008.

KALKREUTH, W. et al.. Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection. **Fuel**, v. 84, n. 6, p. 763-772, Apr 2005.

KONISHI, H.; ICHIKAWA, K.; USUI, T. Effect of Residual Volatile Matter on Reduction of Iron Oxide in Semi-charcoal Composite Pellets. **ISIJ International**, v. 50, n. 3, p. 386-389, 2010.

KOROS, P. J.; Dus, Scale, Slags, Sludges... Nor Wastes, but Sources of Profits, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34B, p. 769-779, 2003.

KRZYŻANOWSKI, M.; BEYNON, J. H.; FARRUGIA, D. C. J. **Oxide Scale Behavior in High Temperature Metal Processing**, Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2010.

LEANDRO, C.; MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; TAKANO, C.; QUITES, E. C.; GENTILE, E. F.; LENZ E SILVA, G.; BOLOTA, J. R.; GONÇALVES, M.; FAÇO, R. Introdução à Siderurgia, **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM**, São Paulo, 2007.

LIMA, S. D. et al.. Effect of Processing Parameters on Scale Formation During Hot Steel Strip Rolling. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 13, n. 1, p. 11-14, Jan-Mar 2010.

LU, W-K. Kinetics and Mechanisms in Direct Reduced Iron. In: FEINMAN, J.; RAE D. R. M. **Direct Reduced Iron Technology and Economics of Production and Use**. USA: The Iron & Steel Society, 1999, p.43-57.

LUCENA, D. A.; MEDEIROS, R. D.; FONSECA, U. T.; ASSIS, P. S. Aglomeração de Moinha de Carvão Vegetal e sua Possível Aplicação em Alto-forno e Geração de Energia, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 4, p. 1-6, 2008.

LÚCIO, A. **Físico-química Metalúrgica – Segunda Parte**, Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Departamento de Engenharia Metalúrgica, 1981.

MACDOUGALL, J. A. Iron Recovery and Pollution Abatement Using Briquetting Circuits, **Proceeding, Institute for Briquetting Agglomeration**, v. 13, p. 23-36, 1973.

MACKELLAR, W. Wastes Oxides Suitable for Recycling, **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 417-422, 1998.

MARTINS, K. M.; D'ABREU, J. C.; NOLDIN, J. H. J. Aspectos Morfológicos e Teor de Carbono do Ferro Metálico Gerado na Redução de Briquetes Auto-redutores, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 2, n. 2, p. 1-5, out. – dez. 2005.

MERMOUD, F.; GOLFIER, F.; SALVADOR, S.; VAN DE STEENE, L.; DIRION, J. L. Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. **Combustion and Flame**, v. 145, p. 59-79, 2006.

MOLINA, A.; MONDRÁGON, F. Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO₂. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1831-1839, 1998.

MONDAL, K.; LORETHOVA, H.; HIPPO, E.; WILTOWSKI, T.; LALVANI, S. B. Reduction of Iron Oxide in Carbon Monoxide Atmosphere – Reaction Controlled Kinetics, **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 33-47, 2004.

MOON, J.; SAHAJWALLA, V. Kinetic model for the uniform conversion of self reducing iron oxide and carbon briquettes. **Isij International**, v. 43, n. 8, p. 1136-1142, 2003.

_____. Investigation into the role of the Boudouard reaction in self-reducing iron oxide and carbon briquettes. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 37, n. 2, p. 215-221, Apr 2006.

MOUJAHID, S.; EL RIST, A. The Nucleation of Iron on Dense Wustite: A Morphological Study, **Metallurgical Transactions B**, v. 19B, p. 787-802, 1988.

MURAYAMA, T.; ONO, Y.; KAWAI, Y. Step-wise Reduction of Hematite Pellets with CO-CO₂ Gas Mixtures, **Transactions ISIJ**, v. 18, p. 579-587, 1978.

NASCIMENTO, R. C.; LENZ, G.; MARTINS, D.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B.; The Carbothermic Reduction of Self-Reducing Briquettes Containing Wastes From Blast Furnace

and BOF Sludges, **V Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy – Environment in Metallurgical Industries – ABM**, p. 507-516, 2004.

NASCIMENTO, R. C.; LENZ, G.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, D. T. Self-reducing of Iron and Steelmaking Wastes: Effects of the Thermal Cycles, **Third Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries**, p. 61-74, 2001.

NASCIMENTO, R. C.; SILVA, G. F. B. L.; CAPOCCHI, J. D. T.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Caracterização de Resíduos Sólidos de Aciaria a Oxigênio Visando Reciclagem por Auto-redução. **XXIX Seminário de Redução de Minério de Ferro**, Belo Horizonte, MG, 1998.

NETO, F. B.; NETO, J. B. F.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Avaliação da Reatividade de Produtos Carbonosos, 61º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, Rio de Janeiro, RJ julho 24-28, 2006.

NICOLLE, R.; RIST, A. Mechanism of Whisker Growth in the Reduction of Wustite, **Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy**, v. 10B, p. 429, 1979.

NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Study of the Process of Reduction and Smelting of Self-reducing Pellets Between 1573 and 1673K, **V Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries - ABM**, p. 695-704, 2004.

NOLDIN JÚNIOR, J. H. **Contribuição ao Estudo da Cinética de Redução de Briquetes Auto-redutores**, Rio de Janeiro: PUC – RJ, 2002. Dissertação, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

NOLDIN JÚNIOR, J. H.; BENTES, M. A. G.; D'ABREU, J. C.; ROSSI, L. A.; LEITE, A. B. Recycling of CST By-products by TecnoRed Ironmaking, **Technical Contribution to the 2nd International Meeting on Ironmaking, Theme “Environment / wastes recycling”**, 12 a 15 de setembro de 2004, Vitória, ES, Brasil.

NOLDIN JÚNIOR, J. H.; D'ABREU, J. C.; MARCHEZE, E. S.; COSTA, P. H. C. Flexibilidade de Matérias-primas no Processo Tecno-red. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 3, p. 22-27, 2007.

OLIVEIRA, F. **Étude des Matériaux Carbonés Utilisés comme Réducteurs pour La Production des Alliages de Manganèse dans le Four Électrique**, Paris: École Centrale Paris, 2010. Thèse, Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, École Centrale Paris.

ONO-NAKAZATO, H.; KOYAMA, T.; USUI, T. Improvement of Gas Utilization Ratio in the Gaseous Reduction of Iron Oxide and Suppression of Dioxins Formation in Combustion Processes by the Enhancement of Carbon Deposition, **Journal of High Temperature Society**, v. 34, n. 1, p. 9-13, 2008.

PELTON, A. D.; BALE, C. W. Thermodynamics. In: FEINMAN, J.; RAE D. R. M. **Direct Reduced Iron Technology and Economics of Production and Use**. USA: The Iron & Steel Society, 1999, p. 25-41.

REIS, W. L. C. **Otimização da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos por Redução Carbotérmica**, São Carlos: UFSCAR, 2008. Tese, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

RHODE, G. M.; Carvão Vegetal no Estado do Rio Grande do Sul, In: **Atlas Socioeconômico Rio Grande do Sul**, disponível em [HTTP://www.scp.rs.gov.br/atlas/default.asp](http://www.scp.rs.gov.br/atlas/default.asp), acesso em 12 dez 2008.

ROBINSON, R. High Temperature Properties of by-product Cold Bonded Pellets Containing Blast Furnace Flue Dust, **Thermochimica Acta** **432**, p. 112-123, 2005.

ROWEM, H. E.; Agglomeration an Environmental Tool, **Proceeding, Institute for Briquetting Agglomeration**, v. 13, p. 59-67, 1973.

SANTOS, D. M.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Análise Qualitativa e Quantitativa do Ferro Metálico Formado na Redução Carbotérmica em Elevadas Temperaturas de Pelotas Auto-redutoras de Minério de Ferro, **63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil**.

SEATON, C. E.; FOSTER, J. S.; VELASCO, J. Structural-changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 6, p. 497-503, 1983.

SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A. K. Studies on reduction of hematite by carbon. **Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy**, v. 8, n. 1, p. 175-178, 1977 1977.

STREZOV, V. et al.. Computational calorimetric study of the iron ore reduction reactions in mixtures with coal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 3, p. 621-626, Feb 2 2005.

STRUIS, R. et al.. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 17, p. 3581-3592, Sep 2002.

SUN S., LU W. K. A study of kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites, **Steelmaking Conference Preceedings**, p. 641-648, 1996.

SUN, S.; LU, W. K. A theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite. **Isij International**, v. 39, n. 2, p. 123-129, 1999 1999.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y. **Gas-Solid Reactions**, Academic Press INC, New York, NY, 1976.

TURKDOGA.ET; VINTERS, J. V. Gaseous reduction of iron oxides .1. reduction of hematite in hydrogen. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 11, p. 3175-&, 1971 1971.

_____. Catalytic effect of iron on decomposition of carbon-monoxide .1. carbon deposition in h₂-co mixtures. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 1, p. 11-19, 1974.

Turkdogan, E. T. **Physical Chemistry of High Temperature Technology**. New York: Academic Press, 1980.

UEDA, S. et al.. Reaction Model and Reduction Behavior of Carbon Iron Ore Composite in Blast Furnace. **Isij International**, v. 49, n. 6, p. 827-836, 2009 2009.

UMADEVI, T.; KUMAR, M. G. S.; MAHAPATRA, P. C.; BABU, T.; M AND RANJAN, M. Recycling of steel plant mill scale via iron ore pelletisation process, **Ironmaking and Steelmaking**, v. 36, n. 6, p. 409 - 415, 2009.

APÊNDICE A

Tabela 1 - Valores de pressão do CO em equilíbrio com a linha wustita-ferro para dada temperatura (diagrama de oxi-redução) e pressão de CO mantida nos ensaios com CO puro.

Temperatura (°C)	P _{co} * (atm)	P _{co} usada no ensaio (atm)
900	0,69	1
1000	0,72	1
1090	0,74	1
1190	0,76	1

Tabela 2 - Valores de pressão do CO em equilíbrio com a linha wustita-ferro para dada temperatura (diagrama de oxi-redução) e pressão de CO mantida nos ensaios com 90%CO-10%CO₂.

Temperatura (°C)	P _{co} * (atm)	P _{co} usada no ensaio (atm)
925	0,70	0,9
1000	0,72	0,9
1090	0,74	0,9
1190	0,76	0,9

APÊNDICE B

Para estes cálculos estimativos, considerou-se apenas a carepa e o carvão vegetal como constituintes dos briquetes. Primeiramente, calcularam-se as frações volumétricas desses constituintes no interior dos briquetes a partir de suas densidades aparentes e, em seguida, a densidade real, densidade aparente e porosidade do briquete. Nesses cálculos utilizaram-se os valores de densidade e porosidade médios obtidos para cada constituinte.

Cálculo das frações volumétricas

$$D_{\text{carepa}} = 5,4 \text{ g/cc} = m/V$$

$$V = 71\text{g}/5,4\text{g/cc}$$

$$V = 13,15 \text{ cc}$$

$$D_{\text{carepa}} = 1,5 \text{ g/cc} = m/V$$

$$V = 19\text{g}/1,5/\text{cc}$$

$$V = 12,67 \text{ cc}$$

$$V_{\text{total}} = 25,82 \text{ cc}$$

$$\text{Fração volumétrica de carepa} = 13,15 \text{ cc} / 25,83 \text{ cc} = 0,51$$

$$\text{Fração volumétrica de carvão vegetal} = 12,67 \text{ cc} / 25,83 \text{ cc} = 0,49$$

Cálculo da densidade real

$$D_{\text{total}} = (D_{\text{carepa}} \times V_{\text{carepa}}) + (D_{\text{carvão vegetal}} \times V_{\text{carvão vegetal}})$$

$$D_{\text{total}} = (5,4 \times 0,51) + (1,5 \times 0,49)$$

$$D_{\text{total}} = 3,49 \text{ g/cc}$$

Cálculo da densidade aparente

$$D_{\text{total}} = (D_{\text{carepa}} \times V_{\text{carepa}}) + (D_{\text{carvão vegetal}} \times V_{\text{carvão vegetal}})$$

$$D_{\text{total}} = (4,5 \times 0,51) + (0,65 \times 0,49)$$

$$D_{\text{total}} = 2,61 \text{ g/cc}$$

Cálculo da densidade aparente

$$P_{\text{total}} = (P_{\text{carepa}} \times V_{\text{carepa}}) + (P_{\text{carvão vegetal}} \times V_{\text{carvão vegetal}})$$

$$P_{\text{total}} = (0,2 \times 0,51) + (0,5 \times 0,49)$$

$$P_{\text{total}} = 0,3$$

APÊNDICE C

A análise dos gases CO_2 e CO gerados durante os ensaios em macrotermobalança para os três tipos de briquete é mostrada nas figuras A4.1, a4.2 e A4.3. Os gráficos apresentam o percentual de volume em função do tempo.

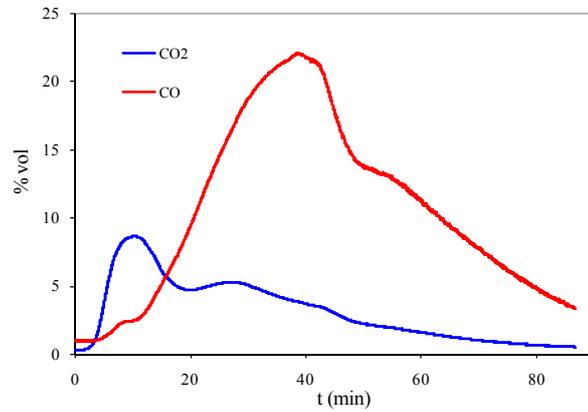


Figura A2.1 - Volume de CO_2 e CO gerados pelo briquete 1 em macrotermobalança.

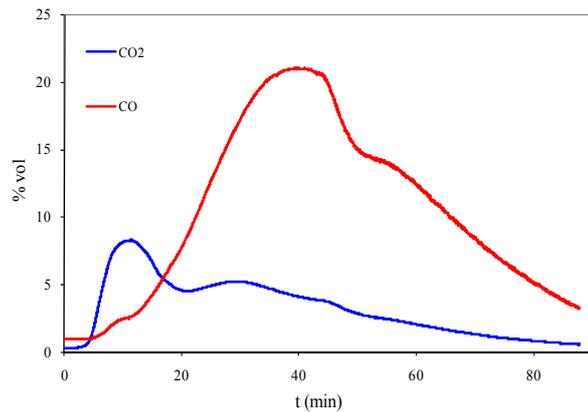


Figura A2.2 - Volume de CO_2 e CO gerados pelo briquete 2 em macrotermobalança.

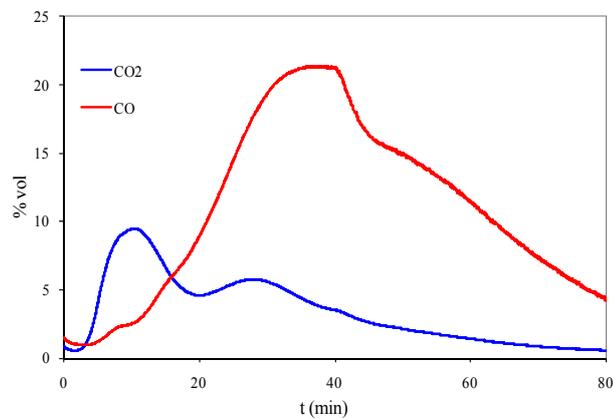


Figura A2.3 - Volume de CO_2 e CO gerados pelo briquete 3 em macrotermobalança.

ANEXO A

A preparação e digestão das amostras para a análise elementar por ICP (inductively Coupled Plasma) seguiu a metodologia EPA 3050B. O procedimento consistiu em adicionar 0,5 g de amostra seca e cominuída abaixo de 0,149 mm em 10 ml de ácido nítrico 1:1. Posteriormente, a mistura foi aquecida a 95C (+- 5) e, após o término da geração dos fumos marrons (NO₂ - que indicam a oxidação da amostra), foi adicionado 10 ml de ácido clorídrico 1:1, mantendo o aquecimento por algumas horas. Após o resfriamento da solução, adicionou-se 5 ml de peróxido de hidrogênio a 30% para oxidar os possíveis interferentes e melhorar a vizualização, uma vez que a solução fica completamente transparente. A etapa seguinte consistiu da transferência da solução para um balão volumétrico de 100 ml e avolumado com água deionizada, para a leitura dos extratos.

ANEXO B

A medida de porosidade em mercúrio consiste em colocar uma amostra de massa conhecida (pó ou particulados grosseiros) em uma célula de medida chamada penetrômetro. Em seguida, é feito o vácuo da amostra no próprio equipamento e então o penetrômetro é preenchido pelo mercúrio que envolve o sólido sem entrar nos poros, uma vez que uma baixa pressão é exercida. Conhecendo o volume do penetrômetro vazio e com mercúrio injetado, se pode calcular o volume aparente da amostra e a massa correspondente. Após essa etapa inicial, a pressão exercida sobre o mercúrio aumenta em patamares sucessivos. A cada patamar o volume de mercúrio introduzido é medido. Em geral, esse volume corresponde ao volume de poros, os quais apresentam um raio relacionado ao intervalo entre as duas pressões exercidas, calculado segundo a equação A1.1.

$$d_p = - \frac{4\gamma \cos \theta}{p} \quad (\text{A1.1})$$

onde γ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato líquido/sólido e a pressão de mercúrio.

Essas informações permitem estabelecer a distribuição do tamanho de poros e considerando que os poros apresentam um formato cilíndrico, é possível calcular a superfície interna dos poros em cada etapa. Enfim, supondo que o volume final de mercúrio que

penetrou no sólido tenha o volume da porosidade, pode-se deduzir a massa volumétrica do esqueleto.

O porosímetro Micromeritics PoreSizer 9320 foi utilizado com um limite máximo de pressão igual a 200 MPa, o que permite medir poros com tamanho que variam entre 360 a 0,006 μ .

ANEXO C

Método Analítico para ferro total

1. Pesar 0,2 gramas de amostra, com precisão de 0,1 mg, para um erlenmayer de 250 mL.
2. Dissolver com 15 mL de ácido clorídrico concentrado e 2 mL de solução de cloreto de estanho 15% , cobrir com um vidro de relógio e aquecer até completa dissolução - de 30 a 60 minutos - (se diminuir o volume, colocar mais ácido clorídrico ou água destilada).
3. Adicionar solução de clorato de sódio 0,68% (até ficar amarelo – 2-5 mL) e deixar ferver até completa evaporação do cloro (aproximadamente de 20 a 30 min.).
4. Adicionar solução de cloreto de estanho 15% gota a gota, até que a última torne a solução incolor (adicionar 2 a 3 gotas em excesso).
5. Esfriar e adicionar 50 mL de água destilada e 15 mL de solução de cloreto de mercúrio 5%. Esperar dois minutos para a formação de um precipitado branco sedoso, se este for cinza ou preto, a solução deve ser desprezada, pois indica excesso de cloreto de estanho.
6. Adicionar 25 mL de mistura ácida, 1 mL de solução indicadora de difenilaminosulfonato de sódio e titular com solução de bicromato de potássio 0,1 N.
7. Perto do ponto final a solução torna-se azul esverdeada. Adicionar lentamente a solução de bicromato até mudança de cor para violeta azul intenso.
8. Cálculo do percentual de ferro total:

$$\% \text{Fe}_T = \frac{V \times N \times 0,05585 \times 100}{P}$$

P

onde:

V = Volume de solução de bicromato gasta na titulação

N = Normalidade da solução de bicromato

P = Peso da amostra

Método Analítico para ferro metálico

Reagentes necessários:

a) Solução de CuSO₄ a 4%

b) Ácido sulfúrico p.a (H₂SO₄)

c) Zinco metálico p.a. (em pó)

Procedimento:

1. Pesar 0,5 gramas de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para o copo de erlenmayer de 300 mL.
2. Adicionar 50 mL de solução de CuSO₄ a 4%.
3. Aquecer e manter em ebulição branda por sessenta minutos. Manter o volume com adições de água quente durante o aquecimento.
4. Diluir com 30 mL de água fria e filtrar para separar o resíduo, recebendo o filtrado em becker de 600 mL (usar papel de média porosidade).
5. Lavar o resíduo com água até o volume total de aproximadamente 200 mL.
6. Eliminar o resíduo (pode ser utilizado para outros ensaios).
7. Ao filtrado adicionar 10 mL de H₂SO₄ e zinco metálico (~ 2,5 g) e cobrir o becker com vidro de relógio.
8. Deixar em repouso por cinco horas até cessar a reação e desaparecer todo o vestígio de coloração azul (cobre não reduzido). Caso persista a cor azulada, adicionar mais pó de zinco e aguardar.
9. Filtrar em papel de baixa porosidade e lavar o resíduo com água quente .
10. Esfriar.

11. Adicionar 20 mL de solução ácida sulfofosfórico e três gotas de indicador.
12. Titular com solução de bicromato até virar para violeta.

Cálculo:

$$\% \text{ Fe} = \frac{V \times (N \times 0,05585 \times 100)}{P}$$

onde:

V = Volume de solução de bicromato gasta na titulação

N = Normalidade da solução de bicromato (0,1)

P = Peso da amostra

Reação Química :

