



CARACTERIZAÇÃO DE AGLOMERADOS AUTO-REDUTORES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Guilherme Galvão Ferreira da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro

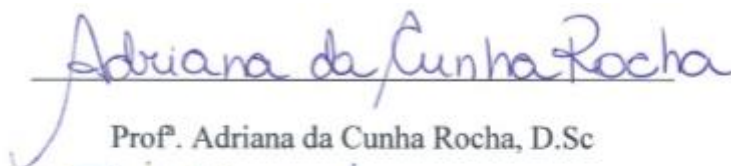
Agosto 2015

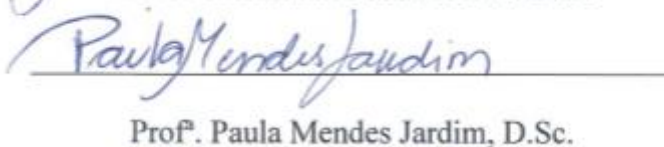
CARACTERIZAÇÃO DE AGLOMERADOS AUTO-REDUTORES POR
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Guilherme Galvão Ferreira da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:


Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.


Prof. Paula Mendes Jardim, D.Sc.


Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.


Elisa Pinto Rocha, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2015

Silva, Guilherme Galvão Ferreira da

Caracterização de aglomerados auto-redutores por difração de raios-X/Guilherme Galvão Ferreira da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2015.

X, 50 p.: il.; 29,7cm

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Projeto de Graduação – UFRJ/Escola Politécnica/
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 47-50

1. Difração de Raios-X 2. Autorredução 3. Biomassa. 4. Cinética de Redução. I. Rocha, Adriana da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III Caracterização de aglomerados auto-redutores por difração de raios-X.

“Veni, vidi, vici.”

Júlio César

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Edmilson e Marilúcia, e irmã, Annanda, pela fé, sabedoria e vivência transmitidas todos os dias em forma de atitudes e amor. Após todos estes anos, o aprendizado com vocês nunca foi, nem será, superado por diplomas.

Aos demais familiares e amigos de longa data, pelo suporte e compreensão nos momentos de ausência.

Aos amigos que dividiram o mesmo teto e rotina durante esta empreitada e cederam um pouco de suas vidas para somar na minha.

Agradeço aos responsáveis pelo meu estágio, Frederico Salomão Hackbart e Fernando Rocha, por serem flexíveis e compreensíveis quanto às necessidades acadêmicas.

Aos professores da graduação, pelo conhecimento transmitido.

Agradeço especialmente à minha orientadora Adriana da Cunha Rocha, pela disposição em assumir este trabalho e pela didática de forma humana, sendo, por sua capacidade, a grande provedora da realização deste.

Agradeço a pesquisadora Elisa Pinto Rocha e a engenheira Andrea Pedroza, pela atenção e tempo empenhados neste trabalho.

Aos integrantes da equipe de cabo de guerra, pelas conquistas e glórias, por cada passo dado para trás que trouxeram medalhas que desequilibram para frente.

Agradeço, por fim, à todas as pessoas que conheci através e durante os anos de universidade, são essas os amigos de trabalho, de sala de aula, de congressos, de competições, de chopadas e de intercâmbio, à todos, muito obrigado por dividirem comigo suas experiências e tornarem as minhas suficientemente incríveis para caracterizar estes anos, como os melhores de nossas vidas.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Caracterização de aglomerados auto-redutores por difração de raios-x.

Guilherme Galvão Ferreira da Silva

Agosto/2015

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Curso: Engenharia Metalúrgica

O presente trabalho teve por objetivo analisar o processo de redução de aglomerados auto-redutores fabricados com biomassa de capim elefante, através da quantificação de fases pela técnica de difração de raios-x. A análise dos valores calculados após 60 minutos de ensaio revelou que não ocorre a redução completa dos óxidos em Fe puro, para temperaturas inferiores a 1100°C. Também foi possível observar a diferença na velocidade de reação para diferentes intervalos de tempo, principalmente naqueles inferiores a 6 minutos, graças aos valores calculados após a difração de raios-x. De modo geral, concluiu-se que a técnica de difração de raios-x, utilizando-se método de quantificação de Rietveld, mostrou-se uma importante ferramenta para determinação dos aspectos cinéticos dos processos de autorredução de aglomerados fabricadas com capim elefante.

Palavras-chave: Difração de Raios-X; Autorredução; Biomassa; Cinética de Redução.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Characterization of self-reductive agglomerates by X-ray diffraction

Guilherme Galvão Ferreira da Silva

August/2015

Advisor: Adriana da Cunha Rocha

Course: Metallurgical Engineering

The aim of this study is to analyse the self-reduction process of agglomerates made with napier grass biomass through X-ray Diffraction quantification, using the Rietveld method. The analysis of the calculated values showed that the complete reduction of pure Fe oxides did not occur for temperatures below 1100°C. In addition, it also observed the difference in the reaction speed for different time intervals, especially for those reactions happening in less than 6 minutes. according to the values calculated after the X-ray diffraction. In general, the X-ray diffraction technique using the Rietveld quantification method was able to calculate all the values necessary for the determination of the kinetic aspects of the self-reduction process of napier grass biomass agglomerates.

Keywords: X-ray Diffraction; Self-reduction; Biomass; Kinetics of Reduction.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Processos de Obtenção do Aço	4
2.2 Minerais Portadores de Ferro	5
2.3 Redução dos Óxidos de Ferro	6
2.4 Diagrama C-O (Reação de Boudouard)	7
2.5 Diagrama de Chaudron.....	9
2.6 Autorredução.....	10
2.7 Pelotização e Briquetagem	14
2.8 Fornos em cuba - Processo Tecnored.....	16
2.9 Estado da Arte	18
2.10 Difração de Raios-X.....	20
2.10.1 O Espectro de Raios-X	20
2.10.2 Lei de Bragg.....	21
2.10.3 Geometria de um difratômetro de raios-x.....	22
2.10.4 Método de Rietveld.....	24
2.11 Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV	27
3. Materiais e Métodos	28
3.1 Produção das pelotas	31
3.2 Caracterização das pelotas	32
4. Apresentação dos Resultados	33
5. Análise e Discussão dos Resultados.....	41
6. Conclusões	45
7. Sugestões para trabalhos futuros	46
8. Bibliografia.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas do Equilíbrio de Boudouard.....	8
Figura 2 – Diagrama de Chaudron	10
Figura 3 – Exemplo de aglomerado auto-redutor	11
Figura 4 – Esquema de aglomerado auto-redutor.....	12
Figura 5 – Exemplo de processo de pelotização	15
Figura 6 – Esquema do processo TecnoRed	17
Figura 7 – Representação de um espectro de raios-X	20
Figura 8 – Difração de raios-x.....	22
Figura 9 – Esquema de difratômetro de Bragg-Brentano.....	23
Figura 10 – Exemplo de difratograma obtido pela configuração de Bragg-Brentano ...	24
Figura 11 – Exemplo de ajuste pelo método de Rietveld	26
Figura 12 – Procedimento de produção das pelotas convencionais e auto-redutoras	31
Figura 13 - (a) Amostras posicionadas para serem levadas ao (b) forno tipo mufla e (c) sendo removidas após determinado tempo de ensaio.....	32
Figura 14 – Porta amostras (a) sem amostra e (b) com amostra posicionada	33
Figura 15 – Imagem de pelota submetida a 900°C durante 18 minutos	34
Figura 16 – MEV de pelota submetida a 900°C durante 18 minutos	34
Figura 17 – Difratogramas obtidos para as pelotas tratadas a 900°C.....	35
Figura 18 – Evolução das fases para as pelotas processadas a 900°C.....	36
Figura 19 – Imagem de pelota submetida a 1000°C durante 30 minutos	36
Figura 20 – Imagem de pelota submetida a 1000°C durante 36 minutos	37
Figura 21 – Difratogramas obtidos para as pelotas tratadas a 1000°C.....	37
Figura 22 – Evolução das fases para as pelotas processadas a 1000°C.....	38
Figura 23 – Imagem de pelota submetida a 1100°C durante 60 minutos	39
Figura 24 – Imagem de pelota submetida a 1100°C durante 36 minutos	39
Figura 25 – Difratogramas obtidos para as pelotas tratadas a 1100°C.....	40
Figura 26 – Evolução das fases para as pelotas processadas a 1100°C.....	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais Minerais Portadores de Ferro.....	5
Tabela 2.2 – Significado dos parâmetros da equação 9.....	24
Tabela 2.3 – Significado dos parâmetros da equação 10.....	25
Tabela 2.4 – Significado dos parâmetros da equação 10.....	26
Tabela 3.1 - Proporção de constituintes da pelota auto-redutora	28
Tabela 3.2 – Fases presentes nos finos provenientes do conversor a oxigênio da CSN	29
Tabela 3.3 – Distribuição granulométrica da poeira de conversor LD usada.....	29
Tabela 3.4 – Composição química da biomassa de capim elefante usada para a produção de pelotas auto-redutoras	29
Tabela 3.5 – Composição química das cinzas presentes no capim elefante.....	30
Tabela 3.6 – Composição química do pellet-feed usado para a produção da pelota auto-redutora.....	30
Tabela 3.7 – Distribuição granulométrica do pellet-feed usado	30
Tabela 4.1 – Frações volumétricas obtidas por difração de raios-X para diferentes intervalos de tempo de pelotas a 900°C	35
Tabela 4.2 – Frações volumétricas obtidas por difração de raios-X para diferentes intervalos de tempo de pelotas a 1000°C	38
Tabela 4.3 – Frações volumétricas obtidas por difração de raios-X para diferentes intervalos de tempo de pelotas a 1100°C	40

1. Introdução

O aço é uma liga composta por ferro e carbono, com a quantidade de carbono variando entre 0,008 e 2,11%. Sua alta demanda nas mais variadas aplicações do dia a dia é atribuída as excelentes propriedades mecânicas: resistência considerável à compressão, à tração, à flexão, e por ser um material dúctil, pode ser forjado, laminado, estampado, estirado e suas propriedades podem ser alteradas por tratamentos químicos e térmicos.

O ferro, componente em maior quantidade no aço, é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (4,5% em massa), sendo superado apenas pelo oxigênio, o silício e o alumínio. Embora esteja presente na composição de diversos minerais, apenas alguns possuem relevância econômica, atribuída a quantidade, concentração ou distribuição dos minerais nas rochas que compõe o minério.

Os minérios de ferro explorados são classificados quanto à composição química como: carbonatos, sulfetos, silicatos e óxidos. Para a obtenção de ferro, apenas os óxidos têm expressão econômica.

Para a produção de aço, o ferro deve estar em seu estado puro, e para isto, é necessário separá-lo do oxigênio. Esta separação é feita através de processos siderúrgicos de redução. Assim, este processo de redução tem papel fundamental na produção do aço, sendo uma das etapas siderúrgicas mais críticas para obtenção do produto final.

Com a crescente demanda mundial por minério de ferro, impulsionada pela China, e com a tendência de aumento dos custos operacionais, devido a fatores como a queda na qualidade das reservas minerais, a dificuldade de encontrar minas de classe mundial, as medidas ambientais que vem sendo adotadas e as oscilações no custo da energia (25% do custo total dos produtores no Brasil), novos estudos vem sendo realizados visando melhorias quanto à eficiência energética, vida útil dos equipamentos, uso dos recursos naturais e respeito a questões ambientais.

Entre estes estudos encontram-se as pesquisas sobre aglomerados auto-redutores, que são feitos a partir de granulados e finos de minério de ferro misturados com um agente redutor e um agente aglutinante. A maior vantagem destes aglomerados redutores é o aumento da área de contato entre a carga ferrífera e o agente redutor que, em conjunto com os gases que participam da reação, resultam em melhoras na cinética de redução dos aglomerados. Apesar de uma participação razoável de apenas 12% na produção mundial de pelotas, aglomerados auto-redutores vem recebendo cada vez mais atenção no Brasil.

A motivação do uso de biomassa como fonte carbonácea (no papel de agente redutor) no Brasil está associada a grande disponibilidade para áreas de plantio e maior independência ao coque e carvão mineral, que são importados da China. O uso de capim elefante tem como vantagem o curto tempo de colheita (7 meses) comparado ao eucalipto utilizado para produção de carvão vegetal (4 anos).

Assim, novos estudos têm focado na produção de pelotas auto-redutoras pelo uso de biomassa como alternativa ambiental e econômica em comparação com as fontes minerais usualmente utilizadas. Para que esta utilização se torne viável e eficiente entretanto, é fundamental que se compreenda de forma clara a influência das proporções

de biomassa no conjunto óxido+carvão e como as quantidades destes óxidos se transformam ao longo do processo de redução. Assim, torna-se crítico o conhecimento das quantidades reduzidas ou não, ao longo do processo.

Para o estudo e caracterização destas quantidades transformadas (reduzidas), uma das alternativas é o uso da difração de raios-x através de análise quantitativa de fases. Por esta técnica, é possível caracterizar-se não apenas as fases formadas/transformadas durante os processos de redução como também quantificá-las, relacionando então estes valores ao grau de redução destas pelotas. .

O presente estudo visa analisar a eficiência do processo de redução de pelotas auto-redutoras fabricadas com biomassa de capim elefante, através da quantificação de fases pela técnica de difração de raios-x. São analisadas diferentes amostras submetidas a vários ensaios redutores isotérmicos em diferentes intervalos de tempo. Após a redução, as fases resultantes em cada ensaio são determinadas e quantificadas, sendo então os resultados relacionados a redução destas pelotas. Através dos resultados obtidos na autorredução, será possível então investigar as relações cinéticas mais importantes deste processo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Processos de Obtenção do Aço

De acordo com a forma como o minério de ferro é reduzido, os processos de obtenção do aço se dividem em duas formas: a redução direta e a redução indireta. Nos processos de redução direta, as temperaturas empregadas não fundem a carga e o produto obtido é sólido, o ferro-esponja ou *Direct Reduced Iron* (DRI), que é empregado em fornos elétricos em usinas semi-integradas. Em uma atmosfera redutora, formada pelo monóxido de carbono ou por uma mistura contendo monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), a redução dos óxidos ocorre na fase sólida. Este processo utiliza gás natural ou carvões não-coqueificáveis para prover agentes redutores ao processo.

Já no processo de redução indireta, submete-se a carga metálica a temperaturas elevadas no interior do alto-forno, que resulta na fusão da mesma e na obtenção do ferro-gusa líquido. O ferro-gusa obtido apresenta um elevado teor de carbono (aproximadamente 4%), sendo necessária uma etapa posterior de refino para adequação a composição química do aço e para remoção de impurezas como silício, fósforo e enxofre. As impurezas são oriundas do coque e do minério de ferro e são levadas ao ferro-gusa devidas às condições termodinâmicas no interior do alto-forno. Este processo caracteriza uma redução carbotérmica, que é a redução química de um mineral com o emprego de monóxido de carbono (CO) oriundo de uma substância carbonácea, geralmente nas formas de coque e carvão vegetal para a produção de um metal [1].

2.2 Minerais Portadores de Ferro

Ao se combinar com o oxigênio ou outros elementos, o ferro forma diversos tipos de minérios, como a Hematita, Magnetita e Pirita. Entretanto apenas a exploração de óxidos tem expressão econômica para a obtenção de ferro. A tabela 2.1 apresenta os principais minerais portadores de ferro, sua fórmula química e seus teores de ferro (%).

Tabela 2.1 – Principais Minerais Portadores de Ferro. Adaptado de [2]

Mineral	Fórmula Química	Conteúdo Teórico de Fe (%)
Magnetita	Fe_3O_4	72,4
Hematita	Fe_2O_3	69,9
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,9
Limonita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59,8
Ilmenita	FeTiO_3	36,8
Siderita	FeCO_3	48,2
Pirita	FeS_2	46,5

Os minérios de ferro explorados para fins comerciais podem ser classificados de acordo com suas características, no Brasil são classificados como: itabirito, hematita e canga. Os principais tipos de minérios encontrados são: o minério itabirítico e o minério hematítico.

O minério itabirítico é definido pela alternância entre bandas constituídas de óxidos de ferro e bandas constituídas de sílica, de espessuras que variam de milímetros a centímetros, e com teores de ferro variando entre 20% e 55% de Fe total. O minério itabirítico faz parte das chamadas formações ferríferas bandadas (FFB). As FFB

compreendem as maiores reservas de Fe do Mundo, com teores médios do metal entre 20% e 55%.

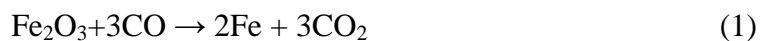
A hematita (Fe_2O_3) é o maior estado de oxidação do ferro e possui teores de aproximadamente 69,9% de ferro e 30,1% de oxigênio.

Outros óxidos relevantes são a Magnetita (Fe_3O_4) e a Wustita (FeO). A magnetita tem cerca de 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio, quando pura. Já a Wustita apresenta teores de oxigênio variando de 51% até 55%. Na autorredução a mesma é obtida pela redução da magnetita ou oxidação do ferro metálico. O FeO em temperatura ambiente, em um estado metaestável, pode ser atribuída a um resfriamento brusco.

2.3 Redução dos Óxidos de Ferro

O conceito de redução está associado à transferência de elétrons entre as espécies envolvidas na reação. Sendo o agente redutor a espécie que cede os elétrons promovendo a redução da outra espécie. Enquanto a espécie que recebe elétrons atua como agente oxidante, promovendo a oxidação da espécie que cedeu doou elétrons.

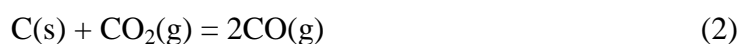
No caso de um minério, a redução significa a remoção gradual do oxigênio presente no minério, para se obter o metal puro, conforme a reação abaixo:



Nesta reação, o monóxido de carbono (CO) promove a redução da hematita, tendo como produto dióxido de carbono (CO₂) e ferro metálico. Desta forma, o monóxido de carbono atua como agente redutor e a hematita, como agente oxidante. A evolução da transferência de elétrons entre as espécies é verificada pelas variações resultantes em seus números de oxidação.

2.4 Diagrama C-O (Reação de Boudouard)

No sistema binário C-O o equilíbrio pode ser representado pela reação conhecida como reação de Boudouard.



A compreensão desta reação é de fundamental importância para o estudo da redução dos óxidos de ferro.

Através da tabela termodinâmica [3], é possível obter-se o valor de ΔG_0 desta reação, que é calculado através de:

$$\Delta G_0 = 166560 - 171,0T \text{ (J/mol.K)} \quad (3)$$

Esta expressão descreve a evolução de ΔG_0 em função da temperatura para a reação de Boudouard.

O valor da constante de equilíbrio da reação é calculado através da razão entre as pressões parciais das espécies gasosas:

$$K = (p_{\text{CO}})^2 / (p_{\text{CO}_2}) \quad (4)$$

A reação (1) é fracamente endotérmica. Entretanto, para se obter o CO é necessário que ocorra a reação de Boudouard, que é fortemente endotérmica e precisa de temperaturas na ordem de 1000°C para que comece a ocorrer com cinética relevante ao processo. Para as reações (1) e (2), a reação de Boudouard é a etapa controladora até temperaturas na casa de 1200°C, de acordo com diversos autores[4, 5, 6], onde passa a haver o controle misto [7], ou seja, a transferência de calor passa também a controlar o avanço do processo.

O equilíbrio de Boudouard em função do teor percentual de CO e da temperatura pode ser descrito pelas curvas a seguir. Tendo como referência a fase grafita, a atividade do carbono é igual a um e a cada uma dessas curvas estão associados diferentes valores de pressão total do sistema.

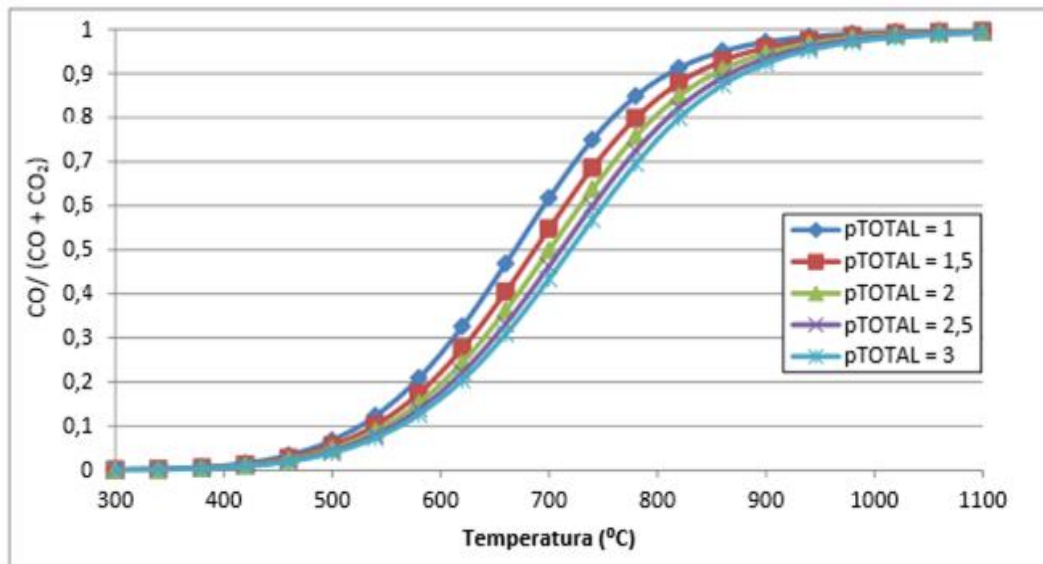


Figura 1 – Curvas do Equilíbrio de Boudouard (Adaptado de [4]).

Através do gráfico de Boudouard, pode-se observar que diferentes faixas de temperatura alteram a cinética da reação. Isto ocorre devido às etapas que ditam o controle da reação. Para baixas temperaturas, a reação de Boudouard é controlada pela velocidade de reação química. Em temperaturas médias e altas, o controle da cinética é feito pelas etapas difusionais, que são nas quais há difusão através dos poros das partículas de carbono e a transferência de CO_2 para a superfície externa das partículas.

As temperaturas limites entre os regimes controladores irão depender de variáveis como a temperatura, a composição atmosférica, o tipo de carvão, a estrutura de poros do carvão, a composição dos aglomerados, as propriedades das matérias prima (reatividade, condutividade térmica), as condições de pré-aquecimento e as condições experimentais.

2.5 Diagrama de Chaudron

Obtido pela superposição dos diagramas Fe-C e Fe-O, para um sistema no qual o monóxido de carbono é o agente redutor, o diagrama de Chaudron permite delimitar as fronteiras de estabilidade entre os óxidos de ferro e o ferro metálico, em função da temperatura e da composição de gases na atmosfera [8].

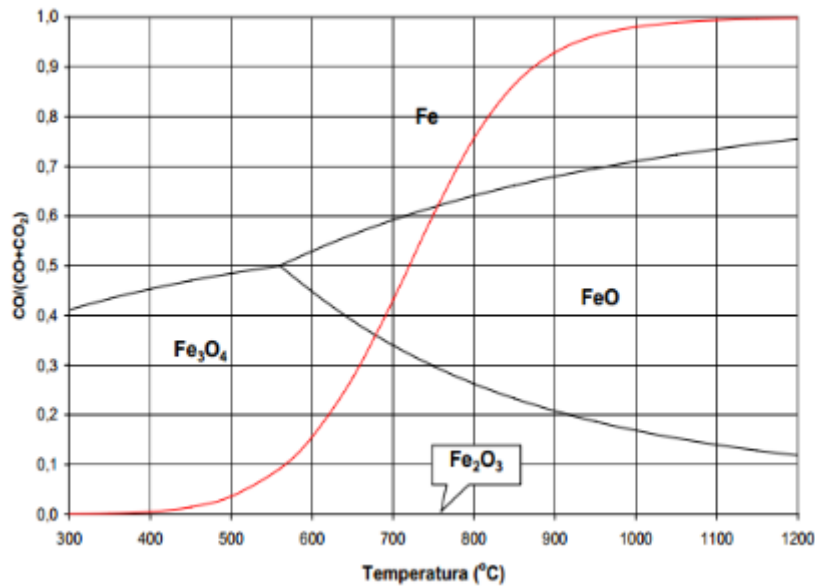


Figura 2 – Diagrama de Chaudron (Adaptado de [9]).

A partir do Diagrama de Chaudron (figura 2), é possível observar-se alguns pontos importantes. Um deles, por exemplo, refere-se ao ponto onde a curva de Bourdouard intercepta a curva wustita/ferro metálico. Neste ponto, obtém-se os valores de temperatura (750°C) e concentração de gases (>0,6), necessários para obtenção de ferro metálico a partir da wustita.

2.6 Autorredução

O funcionamento adequado de um alto-forno depende da circulação apropriada de ar, o que não ocorre caso o alto forno seja carregado com finos de minério. Esta inadequação geométrica fez com que os finos de minério fossem encarados inicialmente

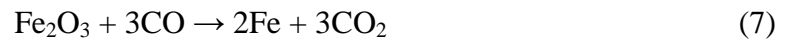
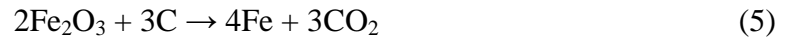
como rejeitos de lavra. A fim de prover o aproveitamento dos finos gerados durante a extração do minério de ferro, foram desenvolvidas tecnologias para a produção de aglomerados com tamanho suficiente para não obstruir a passagem de ar. Em siderurgia, autorredução ocorre em aglomerados contendo óxidos metálicos e um agente redutor, aglomerados através de uma substância aglomerante a fim de garantir a coesão da mistura, conforme figura 3. Na redução do minério de ferro, utiliza-se carvão com um dado teor fixo de carbono, que atuará como agente redutor do processo. O efeito do carvão como combustível é minimizado pela ausência de oxigênio (O_2) no interior do aglomerado. O fornecimento de energia ao processo ocorre principalmente através do transporte de calor da parte externa. A mistura quando submetida às condições apropriadas de temperatura e atmosfera, gera ferro metálico a partir do óxido [10].



Figura 3 – Exemplo de aglomerado auto-redutor (Adaptado de [8]).

Diversos modelos cinéticos para a redução gás-sólido de minérios de ferro foram desenvolvidos, sendo os principais o modelo de núcleo não reagido e o modelo topoquímico, segundo os quais a redução acontece a partir da superfície em direção ao centro, sendo que no modelo topoquímico, as partículas manteriam suas geometrias originais.

Considera-se do tipo sólido-sólido (entre o ferro e o carbono) por meio de intermediários gasosos as reações que ocorrem em aglomerados auto-redutores, com reações gás-sólido acontecendo subsequentemente.



As etapas desta reação podem ser descritas conforme a imagem a seguir.

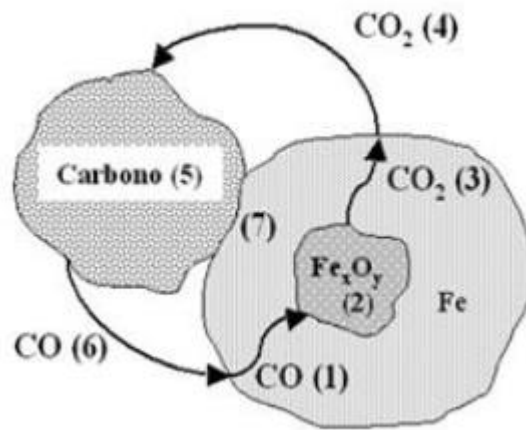


Figura 4 – Esquema de aglomerado auto-redutor.

Onde,

- (1) Transporte de CO através dos micro poros da camada de Fe metálico;
- (2) Reação química de redução;
- (3) Difusão de CO₂ através dos micro poros da camada de Fe metálico;
- (4) Transporte de CO₂ pelo gás nos poros da mistura;
- (5) Reação de Boudouard;

(6) Desorção de CO da superfície do C;

(7) Redução direta sólido – sólido;

Algumas características relativas aos aglomerados auto-redutores merecem destaque [8],

1- Como são constituídos de finos de minério e de carvão, os aglomerados auto-redutores possibilitam o aproveitamento de resíduos de baixa granulometria resultantes do processamento nas plantas tradicionais de siderurgia.

2- A grande área superficial dos aglomerados contribui significativamente para a cinética da reação.

3- A etapa cinética de difusão dos gases para o interior do aglomerado é minimizada devido aos gases que são gerados em seu interior.

4- A atmosfera é composta basicamente de CO e CO₂, o que resulta em uma pressão parcial do gás redutor no sistema maior.

5- Flexibilização no uso de matéria-prima.

A redução de minérios por redutor gasoso tem como variáveis: temperatura, vazão e composição do gás redutor, porosidade do minério ou aglomerado, granulometria e morfologia do minério, área de contato entre metal e óxidos parcialmente reduzidos e difusão iônica e gasosa por meio dos produtos da redução [11].

Em sua maioria, a produção de aglomerados auto-redutores se dá através do processo de pelletização ou de briquetagem.

2.7 Pelotização e Briquetagem

A pelletização pode ser, de forma geral, agrupada em três estágios:

- **Preparação das matérias-primas:** Tem como objetivo adequar as características do minério de ferro que irá compor as pelotas. O ajuste da composição e das propriedades metalúrgica é feito através do uso de aditivos e diferentes tipos de minério de ferro. Na moagem, o minério é moído com água, formando uma polpa. Além da moagem, esta etapa inclui a concentração / separação, homogeneização das matérias primas, classificação, espessamento, homogeneização da polpa e filtragem.
- **Formação de pelotas:** Esta etapa tem como objetivo conferir a geometria da pelota com resistência mecânica suficiente para suportar as etapas de transferência e transportes seguintes. É feita a adição de um aglomerante à mistura e esta é encaminhada para o pelletamento, que é feito em discos ou tambores rotatórios, de onde pequenas esferas saem após atingirem tamanho determinado pela inclinação e rotação dos discos ou tambores



Figura 5 – Exemplo de processo de pelotização.

- .Forno de pelotização (não aplicável para pelotas auto-redutoras): As pelotas são levadas a um forno para tratamentos térmicos, onde ocorre a sinterização da pelota, conferindo um aumento na resistência mecânica e obtenção das características metalúrgicas desejadas. As variáveis de temperatura e tempo de exposição aos quais as pelotas são submetidas durante esta etapa tem forte influência nas características do produto final

As pelotas auto-redutoras não são submetidas à etapa do forno. O endurecimento é feito a frio, para evitar a redução em ambiente descontrolado e consumo do carbono presente na pelota.

No processo de briquetagem, a mistura é controlada por meio de equipamentos adequados, ou ainda por ação da gravidade. A mistura passa por rolos compressores para dar forma ao briquete a ser produzido.

Estes processos se apresentam como alternativas para a produção de ferro-gusa sem a utilização de coque metalúrgico, característico de plantas metalúrgicas tradicionais [12].

As técnicas de produção de ferro-esponja a partir de pelotas auto-redutoras através da redução direta podem ser classificadas, de forma geral, de acordo com os tipos de fornos utilizados, como os fornos em cuba e fornos de soleira rotativa.

O processo Tecnored, um dos mais utilizados atualmente para o processamento de pelotas auto-redutoras, têm sua importância atribuída aos excelentes resultados que são obtidos, e o entendimento de seu funcionamento é de grande valia para os estudos sobre pelotas auto-redutoras.

2.8 Fornos em cuba - Processo Tecnored

Existem duas técnicas que utilizam fornos em cuba para o processamento de aglomerados auto-redutores. Para este tipo de forno, o produto obtido é o metal no estado líquido (ferro gusa). Dentre os tipos de processos que utilizam fornos em cuba, o processo TECNORED, uma inovação brasileira, vem se destacando.

No processo Tecnored, os aglomerados auto-redutores utilizados passam por cura a frio para conferir a resistência mecânica necessária. A alimentação, constituída de pelotas ou briquetes auto-redutores, é feita pela região superior do reator e a carga de

carvão não coqueificável confere gás redutor e aporte térmico necessário ao processo. A figura 6 descreve as características de cada zona de um forno Tecnoired.

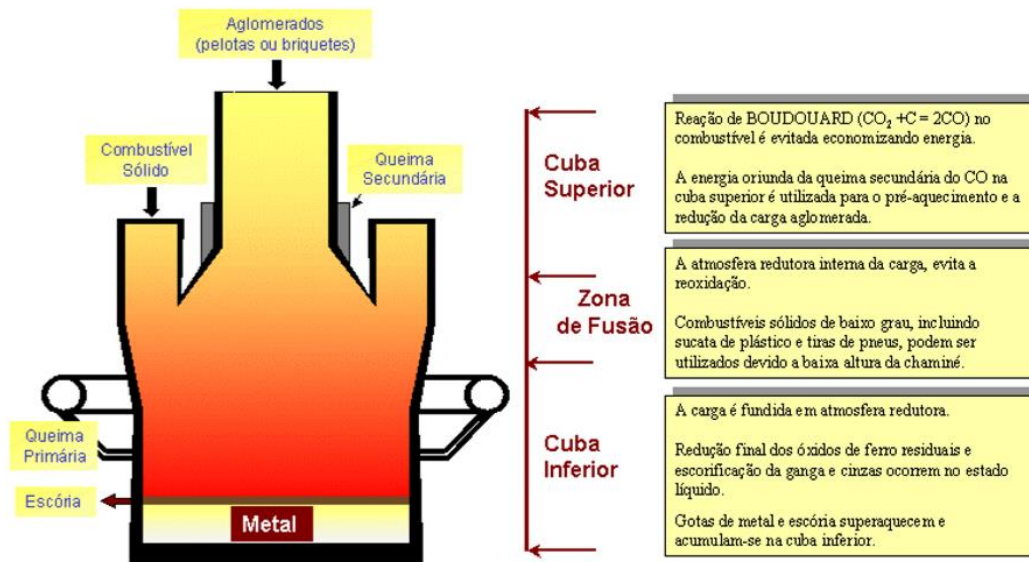


Figura 6 – Esquema do processo Tecnoired (Adaptado de [12]).

Uma vez que os aglomerados já possuem os componentes necessários para a redução, as reações ocorridas passam a ter um caráter micro, não dependendo a princípio das condições de transferência de massa externa, e sim do fluxo térmico. Fator que influencia diretamente na dependência química entre as reações de redução e Boudouard, sendo necessário aporte térmico suficiente para suprir a endotermicidade da reação de Boudouard, para a geração do CO que é usado na reação de redução.

Este processo promove pouca geração de finos e possui baixos custos de instalação, somado a estes, o uso de aglomerados formados de finos de minério de ferro possibilita o uso de rejeitos de mineração e minérios de baixo teor, e com o processamento da carga metálica procedendo em etapa única, os custos de operação e manutenção são também reduzidos. Além disso, o processamento de aglomeração ocorre a frio, o que dispensa o tratamento em fornos de endurecimento ou de sinterização.

2.9 Estado da Arte

Nos últimos anos, diversos estudos [7, 8, 12, 13] sobre a cinética de redução de aglomerados auto-redutores vem sendo desenvolvidos com o intuito de melhor compreender os parâmetros que regem a reação e de obter modelo físico-químico da reação global. Para o trabalho apresentado, serão caracterizadas pelotas auto-redutoras e é de grande relevância o conhecimento de alguns conceitos.

O estudo desenvolvido por Rao [6] teve como objetivo avaliar a cinética de redução direta da hematita pelo carbono, bem como os efeitos da temperatura, do tamanho de partícula de carbono e de variações na razão hematita/carbono da mistura.

Em seu trabalho, Rao constatou o seguinte:

- Quanto menor a partícula de carbono, mais rapidamente ocorrerá a reação de redução.
- Quanto menor a relação hematita/carbono, mais rápida será a cinética de redução.
- Mantendo a proporção hematita/carbono constante e variando a temperatura, percebeu que o aumento da temperatura contribui com a cinética da reação de redução.

Noldin Jr e D' Abreu [7, 12, 13] avaliaram o uso de diferentes tipos de combustíveis sólidos no processo TecnoRed. Dentre os combustíveis estudados estão o carvão vegetal, carvão mineral, coque de madeira, coque comum, coque derivado de petróleo, dentre outros, puros e combinados, buscando a otimização do processo.

Os autores concluíram que o processo TecnoRed possui uma boa flexibilidade técnico-econômica, permitindo o uso de diferentes fontes carbonáceas, de alguns combustíveis sólidos antes encarados como rejeito, como coque com alto teor de cinzas, e alcançando bons resultados com o uso de misturas de diferentes combustíveis sólidos, fator relevante a fim de diminuir o custo do processo.

Os pesquisadores Abraham e Gosh [14] através de seus estudos, concluíram que a gaseificação do carbono é a etapa controladora do processo de redução. Constataram ainda, por meio de experimentos com o minério separado da fonte carbonácea, que o ferro tem efeito catalítico na reação de gaseificação do carbono [14].

Takano [15] desenvolveu estudos sobre a resistência sobre compressão de pelotas auto-redutoras contendo poeira de forno a arco elétrico (EAF) e finos de carbono. Realizou ensaios de compressão a frio, compressão a quente, inchaço, crepitação, e verificou a remoção de zinco da pelota, elemento presente em poeiras de aciaria.

Utilizou pelotas contendo 3 e 5% de cimento Portland, pelotas contendo 12% de CaCO_3 e pelotas sem aditivos. As pelotas contendo cimento passaram por ciclos térmicos a diferentes taxas de aquecimento para o estudo da compressão a quente.

O estudo constatou que a presença de cimento, contribui para o aumento da resistência a compressão a quente e a frio, que pelotas contendo cimento ou CaCO_3 tiveram maior percentual de zinco removido, devido as reações do Zn com gases CO e H_2 , provenientes dos aditivos, e que a formação de whiskers está associado a baixas taxas de aquecimento [15].

2.10 Difração de Raios-X

2.10.1 O Espectro de Raios-X

Situada entre no espectro entra a radiação ultravioleta e os raios gama, os raios-x são uma radiação eletromagnética com energia variando no intervalo de 200eV à 1MeV. Os raios-x utilizados na difração tem comprimentos de onda variando de 0,5 à 2,5Å [16].

Quando elétrons são acelerados por um campo de alta tensão e direcionados a colidirem com um alvo metálico, o efeito desta colisão é a emissão de raios-x, que irradiam em todas as direções. O espectro de raios-x obtido consiste de variações de comprimentos de ondas e intensidades.

A figura 7 ilustra um exemplo de espectro de raios-X.

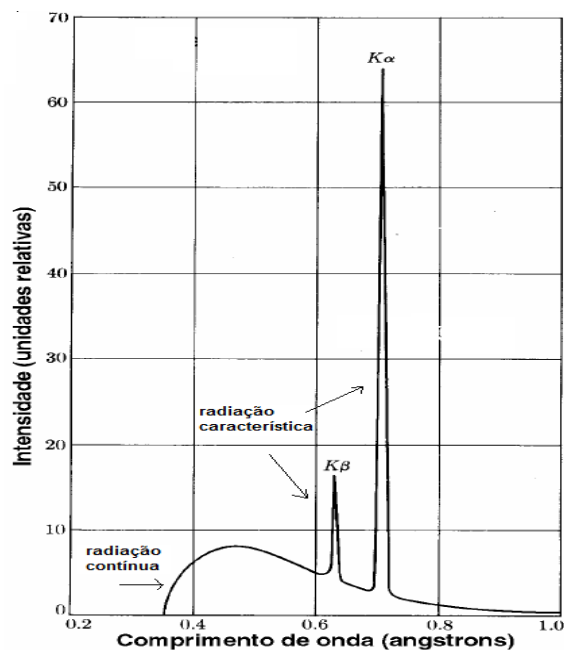


Figura 7 – Representação de um espectro de raios-X [16].

Os dois picos intensos observados são denominados radiações características, sobrepostos a uma curva contínua, denominada radiação branca. As diferentes radiações características correspondem às transições dos elétrons entre diferentes níveis de energia, sendo $K\alpha$ a transição de elétrons da camada L para a camada K, e $K\beta$ a transição de elétrons da camada M para a camada K. Existem ainda outras linhas de intensidades no difratograma de emissão, porém habitualmente apenas a linha $K\alpha$ possibilita melhores estudos de difração de raios-x, sendo utilizados feixes monocromáticos [16, 17].

2.10.2 Lei de Bragg

Graças aos estudos de W.L. Bragg, em 1913 foi possível o início da utilização da técnica de difração de raios-x de forma bem sucedida para a determinação de planos atômicos e de estruturas cristalinas de metais e ligas, minerais, polímeros, compostos orgânicos e inorgânicos [16].

Assumindo que um feixe de raios X que incide sobre um conjunto de planos cristalinos paralelos, cuja distância interplanar é d , sob um ângulo de incidência θ . Para se obter um pico de intensidade acentuada para a radiação espalhada, as ondas de raios-X incidentes devem sofrer reflexão especular, ou seja, o ângulo de incidência deve ser igual ao de reflexão, e os raios refletidos devem se interferir de maneira construtiva [17].

A lei de Bragg desempenha papel fundamental no uso da difração de raios-x para estudos cristalográficos. A lei de Bragg expressa a diferença de caminhos percorridos pelos raios-x em função de um número inteiro através da equação (8)

$$2 d \operatorname{sen}\theta = n \lambda \quad (8)$$

Onde θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda de radiação utilizada, d a distancia interplanar da estrutura cristalina, e n é a ordem de difração equivalente a um número inteiro [18, 19]. Conforme ilustra a figura 8, a diferença de caminhos percorridos pelos raios é de $2.d.\operatorname{sen} \theta$.

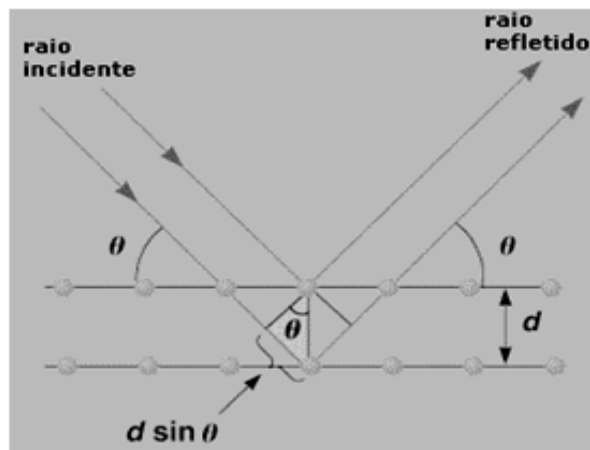


Figura 8 – Difração de raios-x [19].

2.10.3 Geometria de um difratômetro de raios-x

A geometria mais utilizada em difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe fixo de radiação monocromática incide raios-x sobre uma amostra que é

rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em um ângulo 2θ , como esquematizado na figura 9.

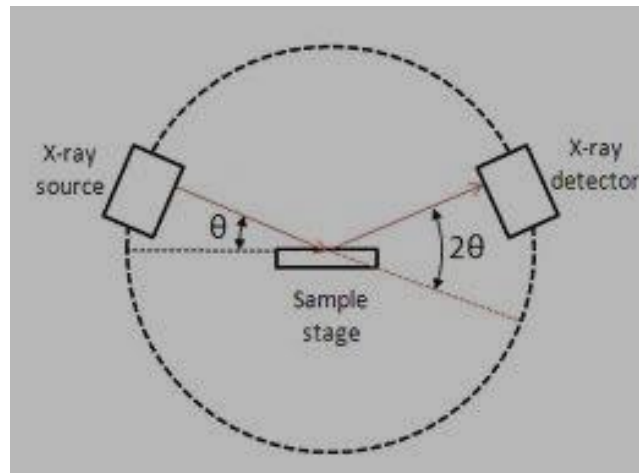


Figura 9 – Esquema de difratômetro de Bragg-Brentano [17].

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um difratograma da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular, medida em 2θ , como apresentado na figura 10. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula e os valores da distância interplanar (d) [19].

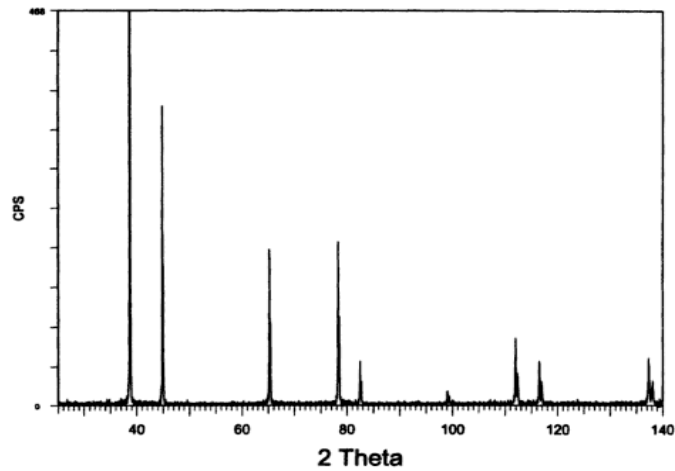


Figura 10 – Exemplo de difratograma obtido pela configuração de Bragg-Brentano [16].

2.10.4 Método de Rietveld

No método de Rietveld, são realizados refinamentos de mínimos quadrados até que o melhor ajuste, entre o padrão de distribuição observado e o padrão calculado, seja obtido [20]. Para este cálculo, a quantidade minimizada no refinamento de mínimos quadrados é o residual S_Y obtido através da equação 9 com os parâmetros apresentados na tabela 2.2.

$$S_Y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (9)$$

Tabela 2.2 – Significado dos parâmetros da equação 9.

Parâmetros	Significado
y_i	intensidade observada no i éximo passe
y_{ci}	intensidade calculada no i éximo passe
$w_i = 1/y_i$	inverso da intensidade observada no i éximo passe

O método tem como premissa básica que nenhuma interferência deve ser feita para alocar a intensidade observada para reflexões de Bragg em particular ou para resolver reflexões sobrepostas. Portanto, é necessária a utilização de um bom modelo. Neste caso, reflexões de Bragg diferentes contribuindo para uma intensidade específica y_i são levadas em consideração em cada ponto i específico em todo o padrão. As intensidades podem ser calculadas considerando o fator estrutural F_k , para a K ésima reflexão de Bragg. Isto é feito pela soma das contribuições de reflexões de Bragg calculada numa vizinhança mais a intensidade de “fundo” recebido, como descrito na equação 10.

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \emptyset (2\Theta_i - 2\Theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (10)$$

Os parâmetros desta equação encontram-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Significado dos parâmetros da equação 10

Parâmetros	Significado
S	fator da escala
K	índice de Miller
L_K	fator de polarização de Lorentz
\emptyset	função do perfil de reflexão
P_K	orientação preferencial
A	fator de absorção
Θ	ângulo de difração
$ F_K $	fator da estrutura para a K ésima reflexão de Bragg
y_{bi}	intensidade de “fundo” para o i ésimo passe

Para quantificação de fases usando o método de Rietveld, a fração de peso relativa W de cada fase p numa mistura de n fases é calculada de acordo com a equação 11.

$$W_p = (s_p ZMV) / \sum_{i=1}^n s_i (ZMV)_i \quad (11)$$

Os parâmetros da equação 11 encontram-se na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Significado dos parâmetros da equação 10

Parâmetros	Significado
S	fator da escala de Rietveld
Z	número de unidades de fórmula por unidade de célula
M	massa da unidade de fórmula (em unidade de massa atômica)
V	volume de unidade de célula (em angstroms cúbicos)

Desta maneira, quando analisarmos um volume específico de material, é possível determinar a quantidade de componentes desse volume, desde que o escaneamento seja realizado numa área grande o suficiente para cobrir uma porção significativa da amostra e, conseqüentemente, analisar um número de pontos grande o bastante para ser estatisticamente significativo [21].

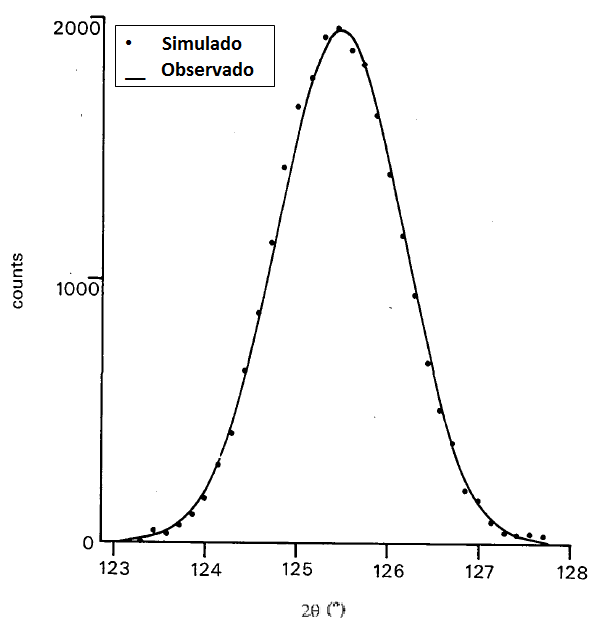


Figura 11 – Exemplo de ajuste pelo método de Rietveld (Adaptado de [20]).

2.11 Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra em escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). Tanto a topografia quanto as diferentes fases podem ser analisadas por esse equipamento [22].

O equipamento possui, de forma geral, uma coluna de elétrons e um equipamento de detecção, acoplados a uma câmara de vácuo. Na coluna de elétrons, há um canhão de elétrons que emite e acelera elétrons a uma energia na faixa de 0,1 a 30 keV. O tamanho do feixe do canhão é muito grande para produzir uma imagem nítida, para isso, lentes são usadas para amplificar a imagem e diminuir o tamanho de feixe na amostra. Muitos MEVs podem produzir feixes menores que 10nm. O feixe atravessa a última lente para a câmara onde a amostra está localizada onde interage com ela numa profundidade de aproximadamente 1 μm e gera sinais que são usados para formar imagens no detector [22].

Os sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra incluem elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados, raios-X característicos, entre outras radiações. Estes sinais são detectados e usados para a análise de muitas características da amostra como topografia da superfície, composição, etc [22].

3. Materiais e Métodos

As amostras que serão caracterizadas foram cedidas pela pesquisadora Elisa Pinto da Rocha da Universidade Federal Fluminense - UFF. As pelotas foram fabricadas utilizando-se quatro materiais distintos, minério de ferro, poeira de conversor a oxigênio (LD) da CSN, biomassa de capim elefante e cimento, de acordo com as seguintes proporções:

Tabela 3.1 - Proporção de constituintes da pelota auto-redutora

Minério de Ferro (%)	Poeira de conversor LD (%)	Biomassa de Capim Elefante (%)	Cimento (%)
54,4	14,7	25,9	5

Cerca de 50% da poeira de conversor LD é constituída de Fe_2O_3 , o que torna a reciclagem um processo vantajoso. Apesar da concentração de ZnO estar acima da concentração permitida para a pelotização, misturando-se a poeira com minério de ferro, reduz-se a concentração de óxido de zinco a valores mínimos e permitidos.

Para a quantificação de fases da poeira de conversor LD, foi realizada uma análise quantitativa de fases por cromatografia acoplada em difração de raios-X no campus da USP em Lorena. Os resultados desta análise estão na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Fases presentes nos finos provenientes do conversor a oxigênio da CSN

Constituintes	% peso	Constituintes	% peso
Fe ₂ O ₃	49,6	P	0
FeO	0	S	0,69
SiO ₂	1,34	MnO	1,51
Al ₂ O ₃	0,32	P ₂ O ₅	0,13
K ₂ O	0,49	PbO	0,11
CaO	17,07	Voláteis	0
C	0	Cinzas	0
MgO	2,76	Perda no fogo	17,07
ZnO	7,28	Total	100

Foi realizada ainda uma análise gravimétrica da poeira de conversor LD em peneirador automático RoTAP durante 15 minutos. A análise foi realizada no laboratório de tecnologia mineral (LTM) no campus da UFRJ. O resultado da análise encontra-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Distribuição granulométrica da poeira de conversor LD usada

Mesh	150 µm	106 µm	75 µm	53 µm	<53 µm
%	5,69	15,70	10,21	8,69	59,78

A biomassa de capim elefante utilizada para a produção das pelotas, foi cedida pelo professor da Universidade Federal de Juiz de Fora –UFRJ, Alexandre Boscaro, e apresenta composição química conhecida, conforme tabela 3.4. Foi realizada ainda uma análise química das cinzas presentes na biomassa, os resultados encontram-se na tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Composição química da biomassa de capim elefante usada para a produção de pelotas auto-redutoras

Constituintes	Carbono Fixo (CF)	Voláteis	Cinzas	Enxofre
% peso	56,20	32,70	11,10	0,22

Tabela 3.5 – Composição química das cinzas presentes no capim elefante.

Constituintes	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO
% peso	0,24	9,21	0,51	0,47	0,47	0,19

Não foi fornecida a distribuição granulométrica da biomassa de capim elefante, apenas a informação de que 69,2% dos finos possuem granulometria inferior a 53µm (partículas retiradas do fundo).

Foram realizadas análises para determinação da composição química e da distribuição granulométrica do *pellet-feed* (finos destinados a produção de pelotas) utilizado para a produção das pelotas auto-redutoras. Os resultados destas análises encontram-se nas tabelas 3.6 e 3.7.

Tabela 3.6 – Composição química do pellet-feed usado para a produção da pelota auto-redutora.

Constituintes	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	LOI*
% peso	93,8	1,28	1,53	0,42	0,12	0,05	0,072	2,73

*LOI: *lost of ignition*

Tabela 3.7 – Distribuição granulométrica do pellet-feed usado.

Mesh	150 µm	106 µm	75 µm	53 µm	<53 µm
%	1,82	4,83	9,45	19,13	64,78

3.1 Produção das pelotas

De modo a garantir a uniformidade das pelotas, cada pelota foi confeccionada manualmente através da mistura dos elementos na proporção apresentada na tabela 3.1. Posteriormente cada pelota foi pesada individualmente para padronização e submetida ao processo de cura a temperatura ambiente. O procedimento de fabricação das pelotas está ilustrado na figura 12.



Figura 12 – Procedimento de produção das pelotas convencionais e auto-redutoras.

Para o procedimento dos ensaios térmicos, foi utilizado forno do tipo mufla modelo SPETRO. Foram utilizadas três isotermas de 900°C, 1000°C e 1100°C, em atmosfera de nitrogênio constante a 1L/min.

As amostras foram posicionadas em cestinhas para serem levadas ao forno, onde permaneceram durante intervalos determinados de ensaio. Para a caracterização por difração de raios-X foram consideradas as amostras retiradas com 6, 24, 42 e 60 minutos de tratamento. A figura 13 ilustra este procedimento.

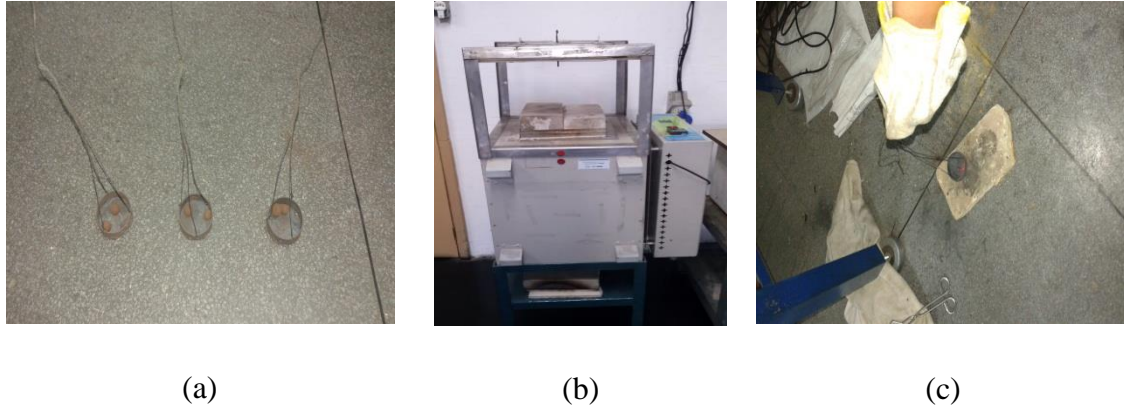


Figura 13 - (a) Amostras posicionadas para serem levadas ao (b) forno tipo mufla e (c) sendo removidas após determinado tempo de ensaio.

3.2 Caracterização das pelotas

Para a etapa de caracterização, foram utilizados microscópio MEV, de modelo Zeiss Evo 10 acoplado a detector EDAX, localizado no campus da UFF em Volta Redonda, e um equipamento de difração de raios-X do modelo D8 Discover, da fabricante Bruker, no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), situado no campus da UFRJ. A radiação utilizada foi a de Cobalto $K\alpha = 1,78\text{\AA}$ e a varredura realizada na faixa de 20° a 110° .

Para o ensaio de difração de raios-X, as amostras foram cominuídas manualmente em almofariz (Gral) de Ágata com pistilo e posteriormente colocadas em porta-amostras específico, conforme figura 14.



(a)

(b).

Figura 14 – Porta amostras (a) sem amostra e (b) com amostra posicionada.

Durante os ensaios, foram gerados difratogramas pelos quais foi possível a determinação das fases presentes em cada uma destas amostras. Através do software Topas®, também da fabricante Bruker, foram feitos os cálculos das frações de fases presentes.

4. Apresentação dos Resultados

Inicialmente, as amostras ainda na forma de pelotas, foram levadas para análise em microscópio eletrônico de varredura. Nas figuras 15 e 16 observa-se o aspecto morfológico de pelotas processadas na isoterma de 900°C, onde encontram-se a magnetita, na forma de esferas, e de carbono, na forma clivada. Estes resultados são semelhantes aos encontrados no trabalho de MACHADO, J.G.M.S [23].

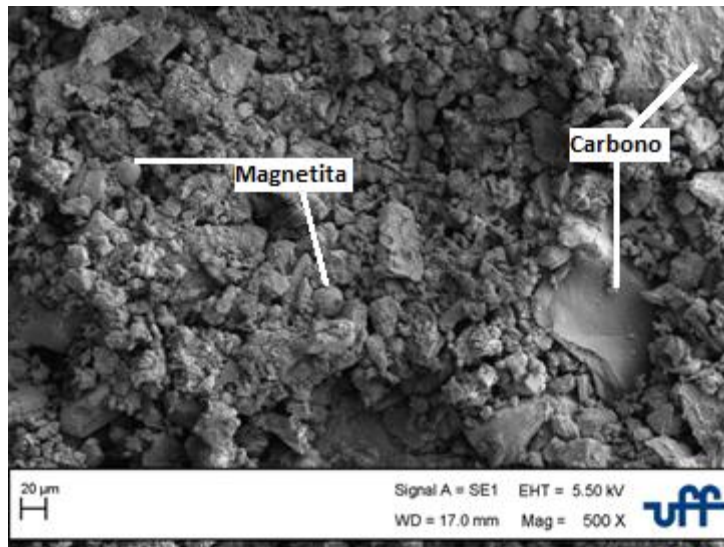


Figura 15 – Imagem de pelota submetida a 900°C durante 18 minutos. MEV ES.

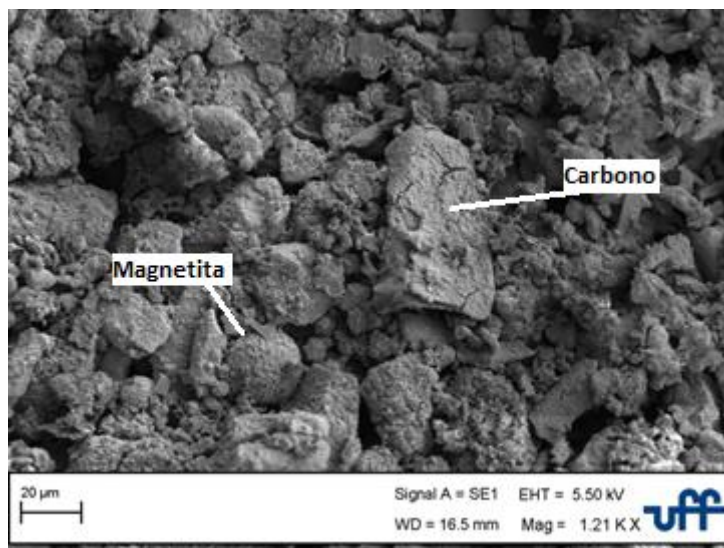


Figura 16 – MEV de pelota submetida a 900°C durante 18 minutos. MEV ES.

Após análise microscópica, as amostras foram submetidas a várias varreduras por difração de raios-X, para determinação das fases presentes nas mesmas. Os difratogramas de raios-X obtidos das amostras ensaiadas a 900°C estão contidos na figura 17, com indicações dos picos relativos às fases encontradas.

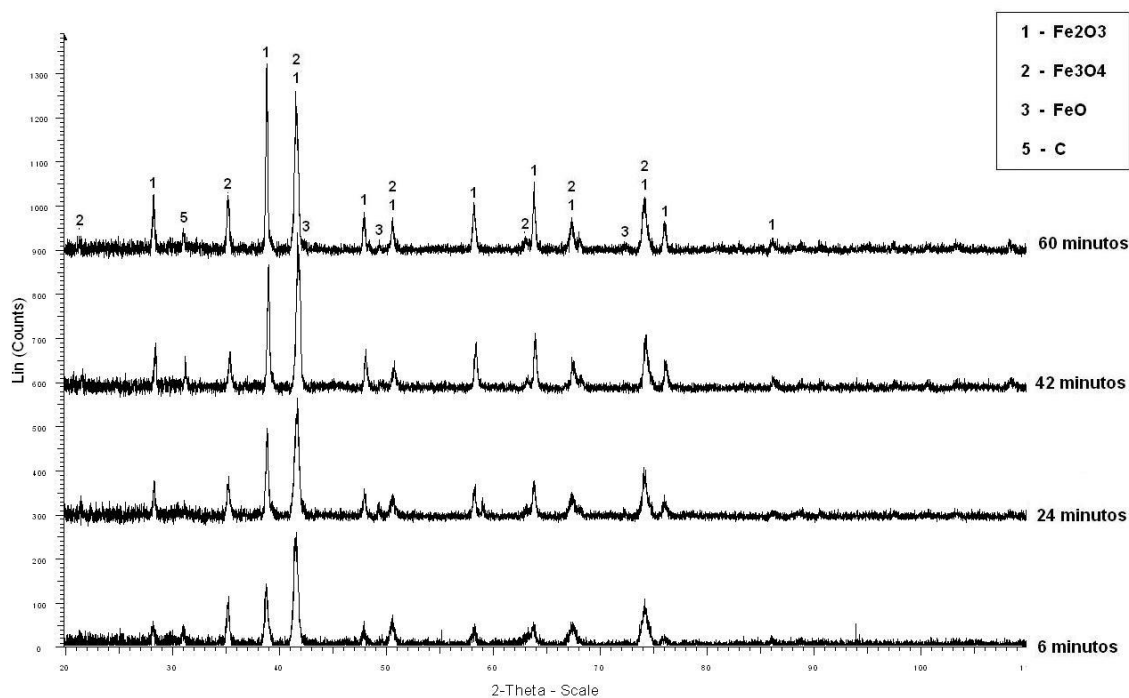


Figura 17 – Difratomogramas obtidos para as pelotas tratadas a 900°C.

Para a quantificação das fases das sucessivas varreduras, foram escolhidos parâmetros estruturais cristalográficos.

Da análise quantitativa de fases destes difratogramas através do software Topas, pelo método de Rietveld, obteve-se os valores percentuais de cada fase componente para cada amostra. A figura 18 ilustra a evolução das transformações para cada intervalo de tempo, nos quais as amostras estiveram no forno mufla. Os dados utilizados para a construção da figura 18 encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Frações volumétricas obtidas por difração de raios-X para diferentes intervalos de tempo de pelotas a 900°C.

Tempo	%Hematita (Fe ₂ O ₃)	%Magnetita (Fe ₃ O ₄)	%Wustita (FeO)	%Carbono (C)
6 minutos	43,47	51,50	0,72	4,31
24 minutos	46,30	43,93	2,92	6,85
42 minutos	57,39	38,4	1,38	2,83
60 minutos	53,43	42,75	1,16	2,66

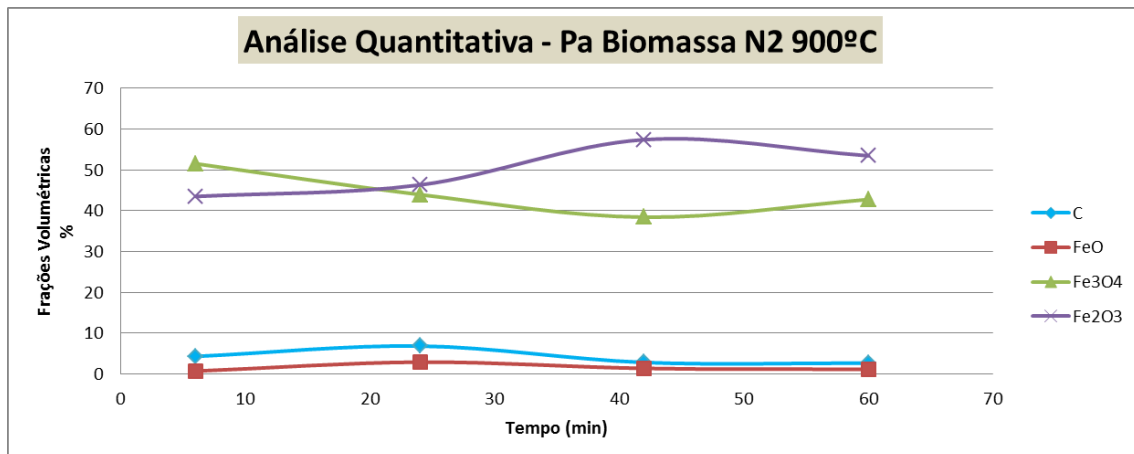


Figura 18 – Evolução das fases para as pelotas processadas a 900°C.

As amostras de 1000°C foram submetidas aos mesmos ensaios de caracterização.

As figuras 19 e 20 contêm micrografias obtidas por MEV de algumas destas amostras.

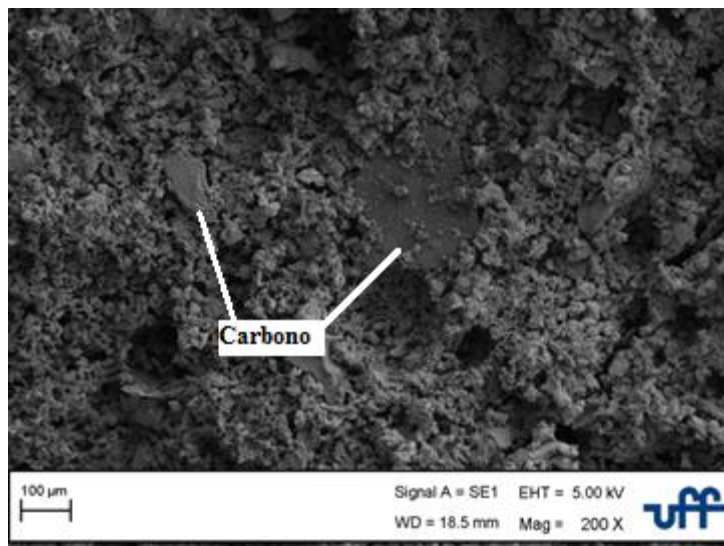


Figura 19 – Imagem de pelota submetida a 1000°C durante 30 minutos. MEV ES.

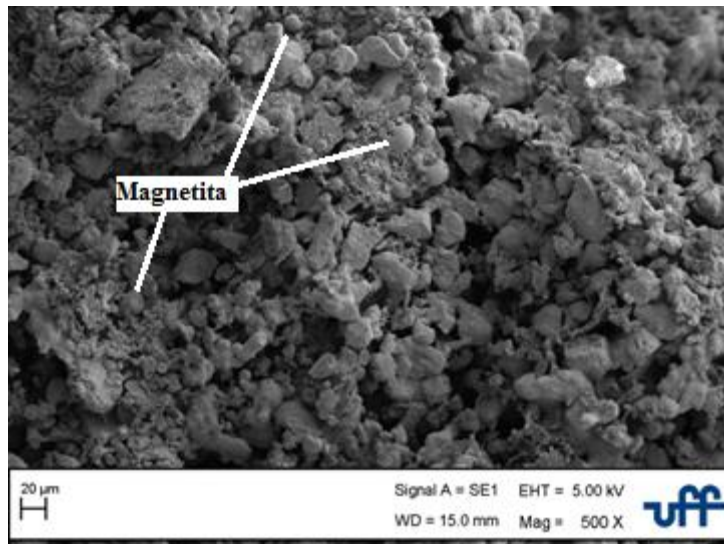


Figura 20 – Imagem de pelota submetida a 1000°C durante 36 minutos. MEV ES.

A figura 21 contém os espectros obtidos pelo software Topas.

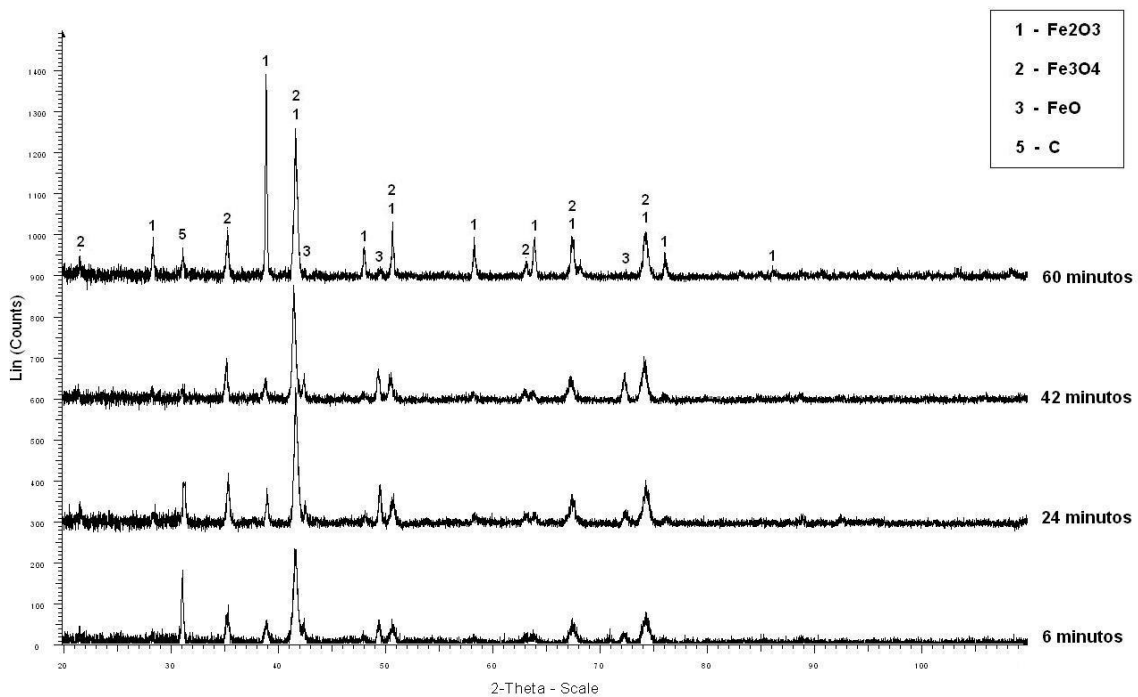


Figura 21 – Difractogramas obtidos para as pelotas tratadas a 1000°C.

Com os dados obtidos, foi plotado um gráfico (figura 23) com as informações das evoluções das fases presentes para cada intervalo de tempo da pelota no forno mufla. Os dados utilizados para a construção da figura 22 estão contidos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Frações volumétricas obtidas por difração de raios-X para diferentes intervalos de tempo de pelotas a 1000°C.

Tempo	%Hematita (Fe_2O_3)	%Magnetita (Fe_3O_4)	%Wustita (FeO)	%Carbono (C)
6 minutos	18,1	48,67	10,15	23,08
24 minutos	17,07	57,98	12,45	12,5
42 minutos	16,98	59,05	15,55	8,42
60 minutos	43,02	48,60	2,62	5,76

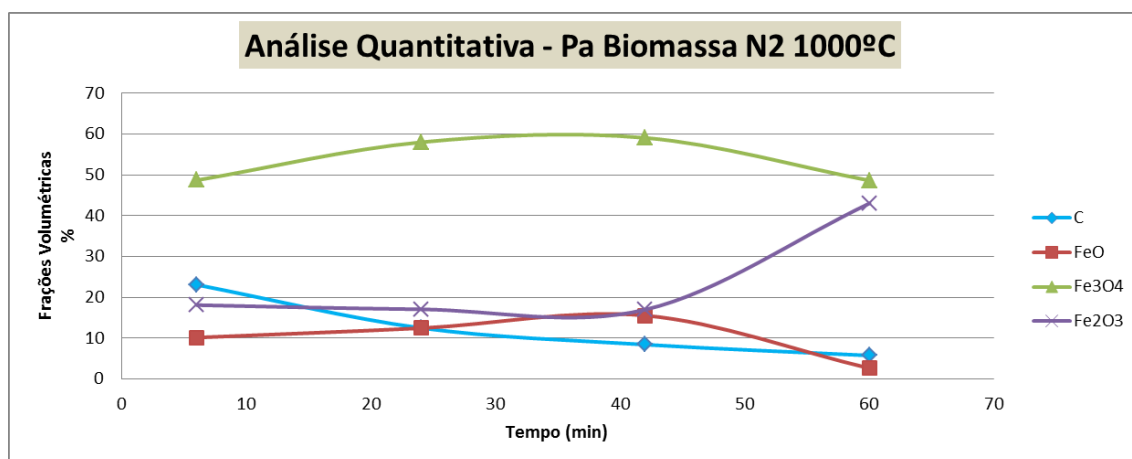


Figura 22 – Evolução das fases para as pelotas processadas a 1000°C.

Aspectos microestruturas das amostras submetidas à isoterma de 1100°C podem ser observados nas figuras 23 e 24, onde o ferro puro apresenta crescimento com morfologia esponjosa [23].

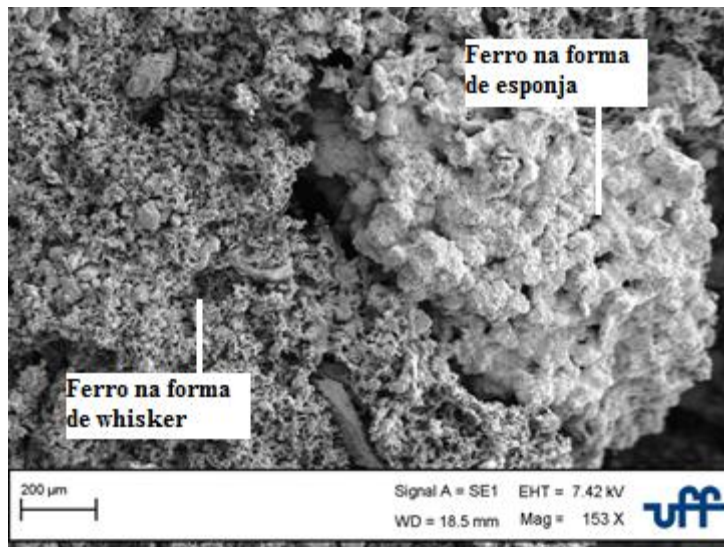


Figura 23 – Imagem de pelota submetida a 1100°C durante 60 minutos. MEV ES.

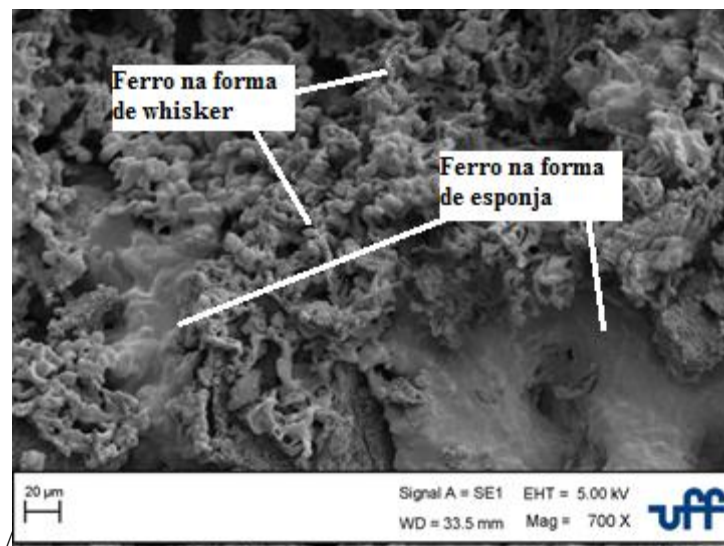


Figura 24 – Imagem de pelota submetida a 1100°C durante 36 minutos. MEV ES.

Os espectros obtidos pelos ensaios de difração de raios-X para as amostras de 1100°C estão contidos na figura 25.

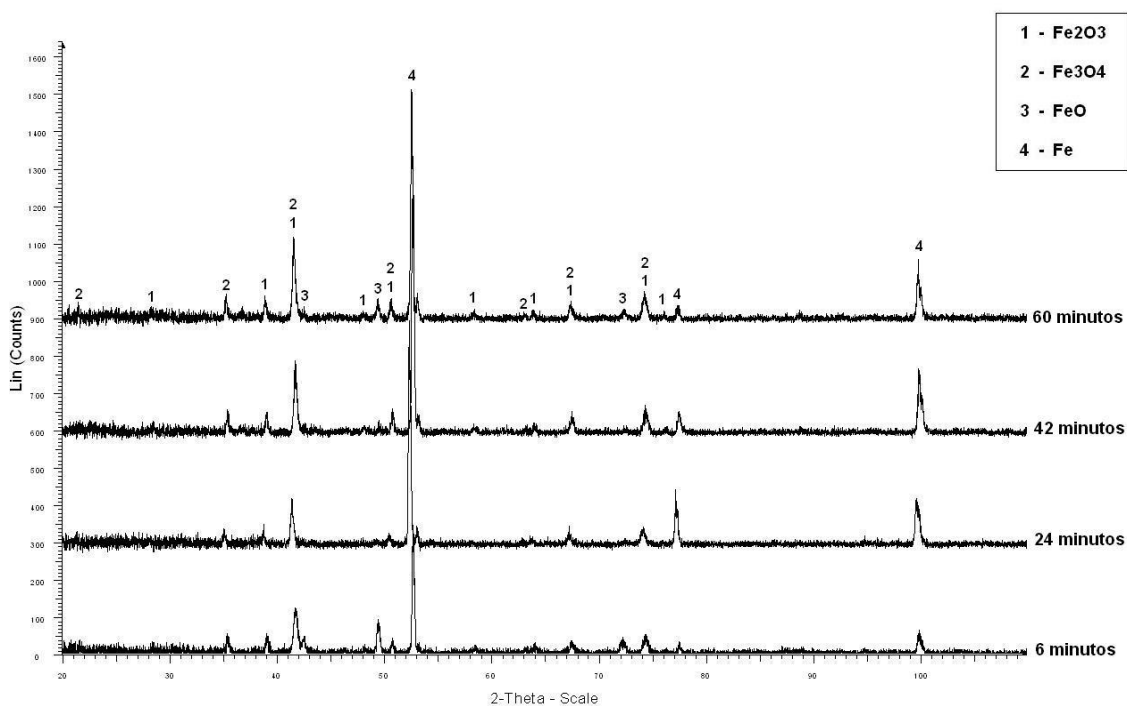


Figura 25 – Difratomogramas obtidos para as pelotas tratadas a 1100°C.

As evoluções dos percentuais de cada fase presente nas amostras de 1100°C estão contidas na figura 26 e na tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 – Frações volumétricas obtidas por difração de raios-X para diferentes intervalos de tempo de pelotas a 1100°C.

Tempo	%Hematita (Fe ₂ O ₃)	%Magnetita (Fe ₃ O ₄)	%Wustita (FeO)	%Ferro puro (Fe)
6 minutos	18,04	33,30	22,33	26,33
24 minutos	9,22	25,12	4,38	61,28
42 minutos	12,87	33,05	4,46	49,62
60 minutos	14,92	34,40	10,40	40,29

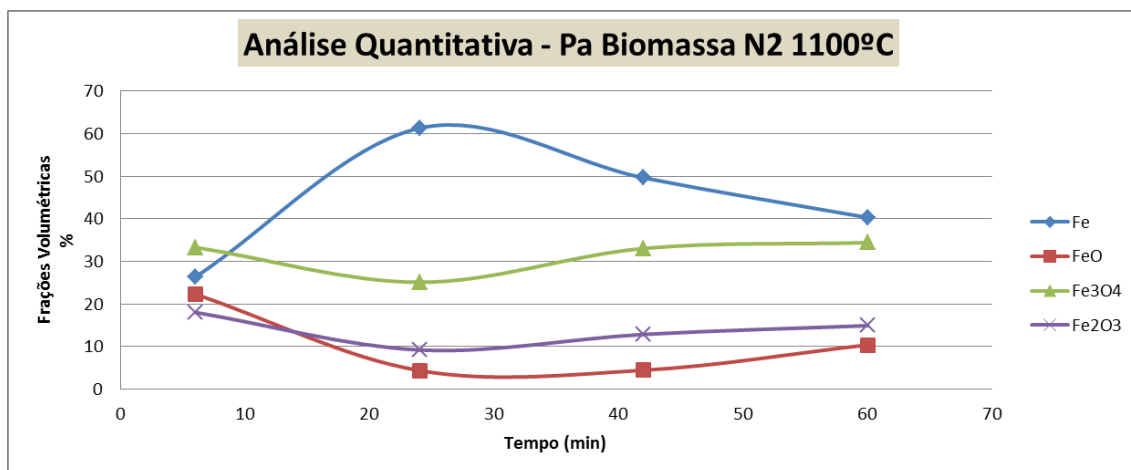


Figura 26 – Evolução das fases para as pelotas processadas a 1100°C.

5. Análise e Discussão dos Resultados

Analisando-se os resultados da quantificação das diferentes pelotas, foi possível observar uma simultaneidade de processos cinéticos na redução destas amostras. Para tal determinação, partiu-se do princípio de que, um processo no qual se obtém 100% de redução, geraria 100% de Fe, ou seja, todo o óxido existente na pelota não transformada resultaria em frações equivalentes de Fe puro.

Sabe-se que, para temperaturas maiores que 560°C [24], podem ser consideradas que a sequência de transformações de óxidos, em atmosferas de CO/CO₂, ocorre na seguinte ordem:



É importante ressaltar também que, em temperaturas mais elevadas (acima de 560°C), pequenas frações de CO podem levar a rápidas transformações de Hematita em Magnetita, ou seja, promovem uma rápida cinética de redução nestes óxidos [23].

Considerando os dados fornecidos para a composição das pelotas não reduzidas, isto é, que as mesmas possuem grandes frações de Hematita e pequenas frações de Wustita, pode-se inferir que os produtos resultantes de uma redução completa ou parcial seriam então Fe_3O_4 , FeO e Fe , de acordo com a ordem apresentada.

Uma análise parcial dos gráficos presentes nas figuras 18, 22 e 26, aponta para alguns aspectos importantes. O primeiro deles é que pode ser observado que, em temperaturas abaixo de 1100°C, não é observada redução total dos pellets, pois não é constatada a presença de fase Fe puro em qualquer difratograma. Nas duas temperaturas analisadas, 900°C e 1000°C inclusive, observa-se a presença de carbono, não observado em pelotas ensaiadas a 1100°C. A presença deste grafite sugere que o processo de autorredução pode não ter se completado, já que o carbono presente não reagiu para promover tal redução. Por outro lado, as amostras ensaiadas a 1100°C não apresentam este carbono, provavelmente já consumido na reação ou volatilizado na atmosfera redutora do forno, mas fornecem evidências de frações de ferro puro formado, indicando uma maior eficiência do processo em comparação com aqueles em temperaturas menores.

Analisando todos os dados das variações de frações de óxidos em diferentes temperaturas, observa-se que alguns intervalos de tempo de permanência no forno têm comportamentos bastante característicos. Por exemplo, no intervalo de 0 a 6 minutos, observa-se uma fração transformada de magnetita em todos os gráficos. Além disso, no gráfico de 1100°C, pode-se inclusive determinar uma fração de 26,33% de Fe puro.

Este fenômeno indica que a cinética inicial de reação é bem rápida, pois já possibilitou a transformação da hematita na magnetita e, no caso de temperaturas elevadas (1100°C), a transformação da Hematita em Fe puro.

Em relação às frações transformadas propriamente ditas, podemos destacar alguns comportamentos cinéticos para cada temperatura, conforme apresentado a seguir:

- **Temperatura 900°C** – apesar de não se observar uma redução completa da hematita em Fe puro, através das frações calculadas, foi possível observar diminuição das espécies FeO e C. Entretanto, observa-se um aumento da espécie menos reduzida, isto é, Fe₂O₃ e um decaimento da espécie mais reduzida, Fe₃O₄.
- **Temperatura 1000°C** – nesta temperatura tivemos um comportamento similar àquele observado em 900°C. Entretanto, as frações finais de Hematita e Magnetita apresentam valores muito próximos, ou seja, 43% para o Fe₂O₃ e 48% para o Fe₃O₄.
- **Temperatura de 1100°C** - observou-se um aumento não linear na quantidade de Fe puro formado devido ao aumento de 26% para 61 %, aos 24 minutos com diminuição posterior nesta fração. No entanto, após o término do ensaio em atmosfera redutora, ou seja, no intervalo de 60 minutos, as frações transformadas indicaram valores maiores de Fe e menores de Hematita. Nota-se inclusive pelo valor de Magnetita, que possíveis transformações poderiam ocorrer para continuação da redução desta espécie em Fe puro.

As micrografias apresentadas nas figuras 15, 16, 19, 20, 23 e 24, indicaram a presença de carbono (C) na forma de grafite [23] nas amostras ensaiadas nas temperaturas de 900°C e 1000°C (figuras 15, 16, 19 e 20) e de ferro puro (Fe) na amostra [23] ensaiada em 1100°C (figuras 23 e 24), conforme observado nos respectivos difratogramas.

De forma geral, pode-se então concluir que o processo cinético de redução de pelotas auto-redutoras com biomassa de capim elefante, apresenta etapas mais complexas do que as normalmente esperadas. Aumentos nas frações de hematita ao longo do tempo de encharque [25] podem indicar uma mudança na atmosfera do forno, ou seja, atmosferas mais redutoras podem estar se tornando mais oxidantes devido às interações de espécies muito reativas como C e O. Isto pode alterar a redução da hematita e da magnetita. A própria interação entre tantas espécies pode ter alterado de forma significativa esta cinética

De qualquer forma, a possibilidade de determinação e cálculo das frações transformadas através da difração de raios-x pelo método de Rietveld, se caracterizou como uma importante ferramenta para determinação dos aspectos cinéticos do processo de autorredução. Com isto, será possível a determinação de parâmetros mais precisos e adequados ao processo de autorredução e a otimização de composições mais adequadas para a redução destas pelotas.

6. Conclusões

A análise do processo de redução de pelotas auto-redutoras fabricadas com biomassa de capim elefante, através da quantificação de fases pela técnica de difração de raios-X demonstrou que:

- O processo de redução após os 60 minutos resultou em frações volumétricas de 53,43% Fe_2O_3 , 42,75% Fe_3O_4 , 1,16% FeO e 2,66% C (grafite) na temperatura de 900°C, 43,02% Fe_2O_3 , 48,60% Fe_3O_4 , 2,62% FeO e 5,76% C (grafite), na temperatura de 1000°C e 14,92% Fe_2O_3 , 34,40% Fe_3O_4 , 10,40% FeO e 40,29% Fe na temperatura de 1100°C.
- A análise dos resultados obtidos após 60 minutos de ensaio revelou que não ocorre a redução completa dos óxidos em temperaturas inferiores a 1100°C, pois, em temperaturas abaixo de 1100°C, não observou-se a redução total das pelotas, pois não foi constatada a presença de fase Fe puro em qualquer difratograma. A 900°C e 1000°C observa-se a presença de C (grafite), não detectado nas pelotas ensaiadas a 1100°C, sugerindo que o processo de autorredução não se completou nestas temperaturas.
- As amostras ensaiadas a 1100°C não apresentaram carbono residual, provavelmente já combinado ou volatilizado na atmosfera redutora do forno, mas forneceram evidências de frações ferro puro, indicando uma maior eficiência do processo em comparação com aqueles em temperaturas menores.
- Em relação ao tempo de ensaio em atmosfera redutora, observou-se uma cinética inicial de reação muito rápida, pois nos primeiros 6 minutos de reação, foram calculadas frações de Fe_3O_4 de 51,5 % a 900°C, 48, 67% a 1000°C e 33, 3% a

1100°C. Além disso, um valor de 26,33% de Fe puro a 1100°C foi calculado neste intervalo.

Foi possível então concluir que a determinação das fases reduzidas e o cálculo das frações transformadas através da difração de raios-x, utilizando o método de quantificação de Rietveld, mostraram-se como importantes ferramentas para determinação dos aspectos cinéticos dos processos de autorredução de pelotas fabricadas com capim elefante.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudos com pelotas com concentrações diferentes de biomassa de capim elefante, buscando determinar concentração na qual todo o Fe, presente nas pelotas na forma de óxidos, seja reduzido.
- Estudo com misturas diferentes, com o objetivo de alcançar a total redução do óxido de ferro em intervalos menores de tempo.
- Estudo mais aprofundado da cinética presente nos intervalos inferiores a 6 minutos.

8. Bibliografia

[1] NTCm – Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia, UFRGS. Disponível em <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Redcarb.pdf>>.

[2] Museu de Minerais e Rochas “Heinz Ebert” – UNESP. Disponível em <www.rc.unesp.br/museudpm/banco/grm.html>.

[3] FRUEHAN, R. J.; **The Making, Shaping and Treating of Steel**, 11 ed. Pittsburgh, The AISE Steel Foundation, 1998.

[4] IGUCHI, Y.; FANMING, M.; HIURA, M.; “Reaction enhancing mechanism in iron ore-carbonaceous material composite pellets heated at elevated temperature”. In: **4th JAPAN BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING ENERGY ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES**. Proceeding EPUSP., São Paulo-SP, 2002. p. 77- 78.

[5] NASCIMENTO, R. C., MOURÃO. M. B., CAPOCCHI. J. D. T.; “Microstructures of self-reducing pellets bearing iron ore and carbon”; **ISIJ International**, v. 37, p.1050-1056, 1997.

[6] RAO, Y. K.; “The kinetics of reduction of hematite by carbon”; **Metallurgical Transactions**, v. 02, p. 1439-1447, 1971.

[7] NOLDIN JÚNIOR, J. H., D’ABREU, J. C., MARTINS, K.M., RODRIGUES FILHO, R. N., **Cinética de Redução de Briquetes Auto-Redutores**. Rio de Janeiro, Julho de 2003.

[8] DE BUZIN, P. J. W. K.; **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico à Arco**. Tese de M.Sc., PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

[9] Redução do Fe_2O_3 com H_2 : Caracterização dos materiais obtidos em diferentes condições experimentais. Disponível em <http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2010/relatorios/ctc/dema/DEMa-%20Marina%20Doneda.pdf>.

[10] DA LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., DE ALMEIDA, S.L.M.; **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2004. pp. 613 – 617.

[11] **Apostila de Siderurgia I - UFRJ**. Acesso em 05/07/2015.

[12] NOLDIN JÚNIOR, J. H., D'ABREU, J. C., MARCHEZE, E. S., COSTA, P. H. C.; “Flexibilidade de Matérias-Primas no Processo TecnoRed”; **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 3, pp. 22-27, 2007.

[13] NOLDIN Jr., J.H., CONTRUCCI, M.A., D'ABREU, J.C.; “TecnoRed Process – High potential in using different kinds of solid fuels”; **Materials Research**, v. 8, n. 4, pp.447-551, 2005.

[14] ABRAHAM, M.C., GHOSH, A.; “Kinetics of reduction of iron oxide by carbon”; **Ironmaking and Steelmaking**, n. 1, pp. 14-23, 1979.

[15] TAKANO, C., MOURÃO, M.B.; “Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior”; **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 24, n. 3+4, pp. 233-252, 2003.

[16] SURYANARAYANA, C., NORTON, M.G.; **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**, 1 ed., New York, Plenum Press, 1998.

[17] CULLITY, B.D.; **Elements of X-Ray Diffraction**, 1 ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

[18] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E.; **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2 ed., John Willey & Sons, 1974.

[19] ERDÓCIA, F. A. B.; **Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld.**, Tese de M.Sc., UFPA, Belém, PA, Brasil, 2011.

[20] RIETVELD, H. M.; “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”; **J. Appl. Cryst.**, v. 2, n. 2, pp. 65-71, Junho 1969.

[21] YOUNG, R.A.; **The Rietveld Method**, 1 ed., New York, Oxford University Press, 1995.

[22] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R.; **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 3 ed, Nova York, Springer, 2003.

[23] MACHADO, J.G.M.S.; **Estudo de Caracterização e avaliação da influencia do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

[24] **Apostila Redução dos Minérios de Ferro - CEFETES**. Acesso em 17/07/2015.

[25] Yi MAN , Jun-xiao FENG, Yan-mei CHEN, Jing-zhi ZHOU; “Mass Loss and Direct Reduction Characteristics of Iron Ore coal Composite Pellets”; **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 21, pp.1090-1094, 2014.