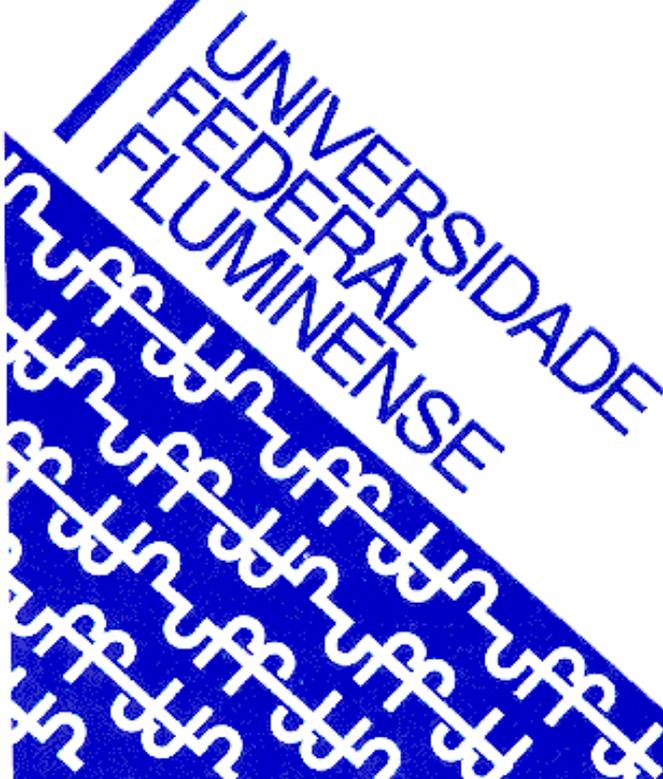




UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO TECNOLÓGICO  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

## ***DISSERTAÇÃO DE MESTRADO***

**“AUTORREDUÇÃO DE BRIQUETES DE ALTO  
ZINCO PRODUZIDOS COM PÓ DE ACIARIA  
ELÉTRICA”**



**ALUNA:**

Rayla de Souza Caldas

**ORIENTADOR:**

José Adilson de Castro

**COORIENTADORA:**

Giselle de Mattos Araújo

2019

**RAYLA DE SOUZA CALDAS**

**AUTORREDUÇÃO DE BRIQUETES DE ALTO ZINCO  
PRODUZIDOS COM PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Mestrado em Metalurgia da Universidade Federal Fluminense, como requisito complementar para obtenção do título de mestre em Engenharia Metalúrgica.

**Orientador:**

Prof. - PhD. José Adilson de Castro – UFF

**Coorientadora:**

Prof. D.Sc. Giselle de Mattos Araújo - UFF

**Volta Redonda**

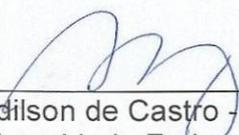
**2019**

**Rayla de Souza Caldas**

**AUTORREDUÇÃO DE BRIQUETES DE ALTO ZINCO  
PRODUZIDOS COM PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA**

Aprovada em 25 de fevereiro de 2019.

**Comissão Examinadora:**



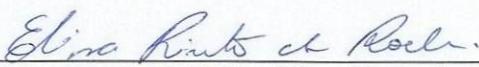
---

Prof. Ph.D. José Adilson de Castro - Orientador  
EEIMVR – UFF - Universidade Federal Fluminense



---

Prof. D.Sc. Giselle de Mattos Araújo – Coorientadora  
EEIMVR – UFF - Universidade Federal Fluminense



---

Prof. D.Sc. Elisa Pinto da Rocha  
Campus UFRJ - Macaé - Universidade Federal do Rio de Janeiro

*“O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.”*

*Às pessoas que amo  
e que estão sempre comigo de alguma forma!*

*“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena  
Acreditar no sonho que se tem.  
Ou que seus planos nunca vão dar certo  
Ou que você nunca vai ser alguém.*

*Se você quiser alguém em quem confiar,  
Confie em si mesmo!  
Quem acredita sempre alcança!”*

(Mais Uma Vez – Renato Russo)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me colocado neste caminho e proporcionado inúmeras oportunidades de aprendizado e crescimento.

À minha mãe, Marise, por sempre confiar em mim e por ter conseguido me proporcionar tudo que tive na vida, mesmo nos momentos de dificuldade. Por sempre me apoiar em minhas decisões, dando suporte para meu crescimento pessoal e profissional. Por estar sempre presente.

Ao meu pai, Márcio, que mesmo lá do céu, está sempre comigo ao longo da minha caminhada.

À minha irmã, Marcela, por sempre estar ao meu lado me apoiando nas minhas escolhas.

Aos meus tios, Conceição e Francisco, por todo o apoio proporcionado a mim e à minha família nos momentos de dificuldades pessoais.

Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado, por me darem forças e não me deixarem desanimar nas horas de dificuldades.

Aos amigos que a UFF me trouxe, pelas ótimas conversas e apoio nos momentos mais difíceis, em especial a Joyce, que esteve comigo desde os primeiros dias no mestrado.

A CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

Ao professor e orientador José Adilson, por ter me dado incentivo para a realização desta pesquisa e por ter me orientado durante este período, com paciência e dedicação.

À professora coorientadora Giselle, que me acompanha desde a graduação, pela paciência e por me ajudar e dar todo o suporte necessário desde a escolha do tema até a conclusão deste trabalho.

Aos técnicos que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial os técnicos Bonifácio e Celinho, pelo empenho e dedicação na montagem dos aparatos e por me acompanharem durante os experimentos.

Ao colega Leonardo, pela ajuda doada na parte experimental deste trabalho e também pela ajuda no congresso CIEEMAT.

Aos colegas Wilson e Jorge, pela doação de material utilizado nos experimentos.

Aos estagiários do laboratório de Tratamentos Térmicos, Elias, Lucas e Victor e também ao aluno de graduação Giulio, pelo apoio concedido durante os experimentos realizados em forno.

À professora Fabiane, pela ajuda oferecida na etapa de microscopia e por toda paciência e cuidado no manuseio das amostras.

Ao geólogo e pesquisador do CETEM, Reiner Neumann, pela ajuda nos experimentos de difração de raios-X. Representam parte importante do trabalho.

Ao corpo docente do PPGEM-UFF que sempre esteve pronto para esclarecer qualquer dúvida.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1	Objetivo Geral .....	4
2.2	Objetivos Específicos .....	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
3.1	Processos de Redução dos Óxidos de Ferro .....	5
3.1.1	Redução Indireta.....	5
3.1.2	Redução Direta .....	6
3.1.3	Autorredução .....	9
3.2	Geração de Poeira em Alto Forno e Aciaria.....	14
3.3	Tratamentos de Poeiras de Aciaria .....	19
3.4	Redução Carbotérmica das Poeiras de Aciaria.....	20
3.4.1	Redução dos Óxidos de Zinco .....	22
3.4.2	Redução dos Óxidos de Ferro .....	26
3.4.3	Redução da Ferrita de Zinco.....	34
3.5	Principais Estudos Realizados no Tema .....	40
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>
4.1	Caracterização dos Finos.....	57
4.2	Composição das Misturas .....	60
4.3	Briquetagem.....	61
4.4	Ensaio Termogravimétrico.....	64
4.4.1	Forno de Mufla.....	64
4.4.2	TGA .....	71
4.5	Caracterização Microestrutural das Amostras.....	72
4.5.1	Análise em MEV .....	73

4.5.2	Análise em DRX.....	74
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>75</b>
5.1	Ensaio Termogravimétrico.....	75
5.2	Análise em MEV.....	82
5.3	Análise em DRX.....	88
5.4	Obtenção de parâmetros cinéticos.....	94
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um alto forno.....	6
Figura 2 – Representação esquemática do fluxograma do processo Midrex® ..	8
Figura 3 - Esquema de aglomerado autorredutor.....	9
Figura 4 – Briquetes e pelotas autorredutoras .....	10
Figura 5 - Esquemática de processo ITmk3 para autorredução .....	11
Figura 6 - <i>Nuggets</i> de ferro, resultantes do processo ITmk3.....	12
Figura 7 - Esquemática do processo TECNORED® para autorredução ...	13
Figura 8 - Esquema do processo de geração de poeira no conversor LD .....	15
Figura 9 - Esquema de geração de poeira em forno elétrico a arco .....	17
Figura 10 - Razão $p_{CO_2}/p_{CO}$ em função do inverso da temperatura para a redução de vários óxidos .....	23
Figura 11 - Equilíbrio da relação dos gases $p_{CO_2}/p_{CO}$ na redução de $ZnO(s)$ para $Zn(l)$ e $Zn(g)$ e na Reação de <i>Boudouard</i> .....	24
Figura 12 - Conversão de $ZnO$ no tempo: (a) Efeito da razão molar $ZnO/C$ ; (b) Efeito da temperatura de reação .....	26
Figura 13 – Diagrama de <i>Choudron</i> e reação de <i>Boudouard</i> : diagrama de predominância das fases do sistema Fe-C-O .....	28
Figura 14 - Representação das regiões reagidas e não-reagidas em uma partícula de hematita em (a) modelo de uma interface e (b) em modelo de três interfaces.....	30
Figura 15 - Esquemática das etapas de autorredução .....	31
Figura 16 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema Zn-C-O .....	35
Figura 17 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema Zn-Fe-C-O .....	36
Figura 18 - Esquemática da sequência de redução carbotérmica da ferrita de zinco.....	38
Figura 19 - Conversão de ferrita de zinco no tempo: (a) Efeito da variação da temperatura de reação e (b) Efeito da razão molar $ZnO.Fe_2O_3/C$ .....	38
Figura 20 - Efeito dos calores de reação na temperatura local .....	44

Figura 21 - Efeito dos calores de reação no grau de redução do minério de ferro .....	44
Figura 22 - Efeito da transferência de calor por convecção no grau de redução .....	45
Figura 23 - Efeito do valor da condutividade térmica efetiva no grau de redução .....	46
Figura 24 - Mudanças na microestrutura da amostra 1: (a) temperatura ambiente, 1s; (b) 648°C, 117s; (c) 751°C, 135s; (d) 803°C, 145s.....	48
Figura 25 - Mudanças na microestrutura da amostra 2: (a) temperatura ambiente, 13s; (b) 646°C, 116s; (c) 702°C, 126s; (d) 801°C, 143s.....	49
Figura 26 - Mudanças na microestrutura da amostra 3: (a) temperatura ambiente, 14s; (b) 700°C, 126s; (c) 803°C, 144s; (d) 1005°C, 185s.....	49
Figura 27 – Resultados obtidos pelos autores: (a) Grau de redução; (b) Quantidade de fusão em massa.....	51
Figura 28 – Curva de análise térmica diferencial .....	54
Figura 29 – (a) Peneirador vibratório PPS; (b) e (c) Amostras sendo peneiradas com auxílio de peneirador vibratório .....	58
Figura 30 – (a) Blocos de biomassa de capim elefante doados por (PEREIRA, 2013); (b) Blocos sendo moídos manualmente em almofariz; (c) Moinho de bolas em Laboratório de Metalurgia Extrativa na UFF/PPGEM.....	59
Figura 31 – Etapas da homogeneização das misturas de finos .....	62
Figura 32 – (a) Prensa hidráulica EMIC 20kN utilizada nos ensaios de compressão para confecção dos briquetes com matriz posicionada; (b) Matriz de aço utilizada na confecção dos briquetes.....	62
Figura 33 – (a) Briquete recém retirado da matriz; (b) Base da matriz com perda de massa durante briquetagem.....	63
Figura 34 – (a) Mistura separada para ensaio em amostras de 4g; (b) Amostra úmida; (c) Posicionamento do molde e colocação da mistura no mesmo; (d) Briquete autorredutor resultante do ensaio de compressão .....	64
Figura 35 – Identificação dos briquetes após confecção e secagem. ....	64
Figura 36 – (a) Cuba de inox utilizada nos ensaios; (b) Cuba posicionada dentro do forno. ....	65
Figura 37 – Forno de mufla utilizado neste trabalho com cuba de inox em seu interior, durante ensaios.....	65

Figura 38 – Suportes em aço utilizados para colocar as amostras no interior da cuba durante os ensaios em forno. ....	66
Figura 39 – Perfil de aquecimento da cuba de inox após encharque do forno, considerando as extremidades dos suportes das amostras.....	67
Figura 40 – Briquetes com termopares inseridos em seu interior para medição de perfil térmico.....	68
Figura 41 – Resultado da análise de perfil térmico dos briquetes A0 e A3 a 1000°C. ....	69
Figura 42 – (a) Amostras sendo pesadas; (b) Amostras posicionadas no suporte, antes da redução.....	70
Figura 43 – Manuseio do forno durante ensaios: (a) Retirada da tampa; (b) e (c) Retirada do suporte após determinado tempo de ensaio.....	70
Figura 44 – Amostras após retirada do forno: (a) Resfriando dentro do dessecador; (b) Amostras no suporte; (c) Amostra após pesagem.....	71
Figura 45 – (a) Equipamento TGA utilizando para o ensaio; (b) Imagem do forno aberto, com as balanças expostas. ....	72
Figura 46 – (a) Equipamento EMITECH usado na metalização das amostras. (b) Microscópio eletrônico de varredura .....	73
Figura 47 – Fração convertida nos ensaios termogravimétricos em forno de mufla: análise com composição fixa. (a) Lote A0 sem adição de PAE; (b) Lote A1 com 15% de PAE; (c) Lote A2 com 22,5% de PAE; (d) Lote A3 com 30% de PAE. ....	76
Figura 48 – Grau de redução obtido nos ensaios termogravimétricos em forno de mufla: análise com temperatura fixa. (a) 1000°C; (b) 900°C; (c) 800°C .....	77
Figura 49 - Grau de redução obtido em ensaios termogravimétricos realizados em TGA: análise com temperatura fixa. (a) 800°C; (b) 900°C e (c) 1000°C. ...	79
Figura 50 - Fração convertida nos ensaios termogravimétricos em TGA: análise de composição fixa. (a) Lote A0 sem adição de PAE; (b) A3 com 30% de PAE. ....	80
Figura 51 – Micrografia: Partícula esférica (ponto 1) e microestrutura tipicamente sinterizada porosa (ponto 2). Amostra de lote A2, ensaiada a 900°C por 60 minutos.....	84
Figura 52 – Difratoograma obtido em EDS relacionado à Figura 51: (a) Partícula esférica (ponto 1); (b) Região porosa, tipicamente sinterizada (ponto 2). ....	84

Figura 53 – Micrografia: Região tipicamente sinterizada compacta, com partículas esféricas sendo absorvidas pela matriz. ....	85
Figura 54 - EDS relacionado à Figura 53: (a) Ponto 3; (b) Ponto 4. ....	85
Figura 55 - Micrografia: Regiões com possível formação de <i>whiskers</i> . Em (a) a amostra do lote A0 e em (b) a amostra do lote A1 .....	86
Figura 56 – (a) Micrografias de partículas com alta proporção de zinco: Amostra do lote A3, ensaiada a 800°C. (b) Difratograma obtido em EDS relacionado ao ponto 5. ....	88
Figura 57 – Difração de raios-X e método <i>Rietveld</i> para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A0: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C. ....	89
Figura 58 - Difração de raios-X e método <i>Rietveld</i> para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A1: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C. ....	90
Figura 59 - Difração de raios-X e método <i>Rietveld</i> para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A2: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C. ....	91
Figura 60 - Difração de raios-X e método <i>Rietveld</i> para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A3: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C. ....	92
Figura 61 – Relação $\ln(k) \times 1/T$ para obtenção das energias de ativação para cada composição analisada. ....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplo de composição de poeiras provenientes de Alto - Forno e BOF .....	16
Tabela 2 - Composições de três diferentes poeiras de aciaria elétrica .....	18
Tabela 3 - Principais fases cristalinas encontradas em poeira de aciaria elétrica, de acordo com a literatura .....	18
Tabela 4 - Principais processos pirometalúrgicos para o tratamento de poeiras de aciaria.....	20
Tabela 5 - Tabela de afinidades entre metais e carbono .....	27
Tabela 6 – Análise em DRX: Fases presentes nos finos do pó de aciaria elétrica doado pela Rio Metalúrgica.....	57
Tabela 7 – Análise granulométrica do pó de aciaria doado pela Rio Metalúrgica .....	58
Tabela 8 – Constituintes da biomassa de capim elefante .....	59
Tabela 9 – Fases presentes nas cinzas da biomassa de capim elefante.....	59
Tabela 10 – Análise em DRX: Fases presentes no minério de ferro.....	60
Tabela 11 – Composição química típica do cimento <i>Portland</i> comum.....	60
Tabela 12 – Composição das misturas autorredutoras a convencionais para ensaios cinéticos em forno.....	61
Tabela 13 - Esquema de aquecimento dos ensaios realizados em TGA. ....	72
Tabela 14 – Principais reações que ocorrem no processo de redução do minério de ferro contendo biomassa de capim elefante e suas respectivas faixas de temperatura, segundo. ....	81
Tabela 15 – Cálculo estequiométrico do carbono necessário para que toda a hematita presente na amostra seja reduzida a ferro metálico.....	82
Tabela 16 – Constantes cinéticas obtidas para cada composição em cada temperatura analisada.....	95
Tabela 17 – Valores obtidos para a energia de ativação de cada composição estudada.....	96

## LISTA DE SÍMBOLOS

(em ordem de aparição)

- $p_i$  – Pressão parcial da espécie química  $i$
- $C_i$  – Concentração da espécie química  $i$
- $k$  – Constante cinética
- $n$  – Ordem da reação química
- $v_i$  – Velocidade da reação (moles/s)
- $S$  – Área da interface onde ocorre a reação ( $m^2$ )
- $V$  – Volume ocupado pela espécie reagente ( $m^3$ )
- $\beta$  – Coeficiente de transferência de massa
- $r_n$  – Raio do núcleo não-reagido (m)
- $R$  – Raio da partícula sólida (m)
- $t$  – Tempo (s)
- $\tau$  – Tempo característico (s)
- $\alpha$  – Fração reagida
- $\tau_D$  – Tempo característico para cinética controlada pela etapa de difusão no sólido (s)
- $\Delta G^0$  – Energia livre de Gibbs (J/mol)
- $M_i$  – Massa inicial da amostra (g)
- $M_f$  – Massa final da amostra (g)
- $M_t$  – Massa final da amostra em longo tempo (g)
- $w_t$  – Porcentagem em peso (%)
- $A$  – Fator pré-exponencial
- $E_a$  – Energia de ativação (J/mol)
- $R$  – Constante dos gases (J/mol.K)
- $T$  – Temperatura (K)

## RESUMO

Dois dos problemas mais comuns que a indústria do aço enfrenta são a geração de resíduos sólidos ultrafinos, ricos em ferro e zinco, e as emissões de CO<sub>2</sub>, provenientes do uso de carvão mineral. O reuso dos resíduos sólidos, bem como a redução dessas emissões são de suma importância para o setor por questões econômicas e, principalmente, em respeito às questões ambientais e cumprimento da legislação ambiental brasileira.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da redução direta de briquetes autorredutores produzidos com pó de aciaria elétrica, utilizando proporções que garantam a presença de zinco para que possamos observar sua influência na redução dos óxidos de ferro. A fonte carbonácea utilizada é a biomassa de capim elefante, para analisar o uso de uma matéria-prima alternativa ao uso do coque.

Para o estudo, foram utilizados ensaios cinéticos experimentais em forno de mufla, com adoção da técnica de termogravimetria, de forma isotérmica, em atmosfera inerte de nitrogênio. Também foram realizados ensaios em TGA, sob as mesmas condições. Com os resultados, foram obtidos o comportamento de redução das composições analisadas em três temperaturas distintas e os cálculos de parâmetros cinéticos de redução, como constante cinética e energia de ativação. A caracterização das amostras se deu através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX) para avaliar a evolução da redutibilidade dos briquetes juntamente com a evolução da microestrutura ao longo do processo de redução.

Concluiu-se que a presença do pó de aciaria interfere na redução dos óxidos de ferro de forma negativa e, quanto maior a quantidade de pó de aciaria, menor é o grau de redução do briquete. Ademais, a presença do pó de aciaria diminuiu os valores de constante cinética em todas as temperaturas analisadas e também a energia de ativação, corroborando a afirmativa de que sua presença influi negativamente no processo de redução dos óxidos de ferro.

**Palavras-chave:** Redução Direta, Briquetes de Alto Zinco, Pó de Aciaria Elétrica (PAE), Briquetes Autorredutores, Termogravimetria.

## ABSTRACT

Two of the most common problems facing the steel industry are the generation of ultrafine solid waste, rich in iron and zinc, and the CO<sub>2</sub> emissions from the use of mineral coal. The reuse of solid waste, and also the reduction of these emissions, are of paramount importance to the sector due to economic issues and, mainly, to respect for environmental issues and compliance with Brazilian environmental legislation.

The present work has the objective of studying the direct reduction of self-reducing briquettes produced with electric arc furnace dust, using proportions that ensure the presence of zinc so that we can observe its influence in the reduction of iron oxides. The carbonaceous source used is coal of elephant grass biomass, to analyze the use of an alternative raw material to the use of coke.

For this study, experimental kinetic tests were carried out in a muffle furnace, using the thermogravimetry technique, in isothermal form, under an inert atmosphere of nitrogen. TGA tests were also performed under the same conditions. With the results, the behavior of reduction of the compositions analyzed at three different temperatures and the calculations of kinetic parameters of reduction were obtained, as kinetic constant and activation energy. The characterization of the samples was done by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) to evaluate the evolution of the briquette reducibility along with the evolution of the microstructure throughout the reduction process.

It was concluded that the presence of electric arc furnace dust interferes in the reduction of iron oxides in a negative way, and the higher the amount of dust, the lower the reduction degree of the briquette. In addition, the presence of electric arc furnace dust decreased the values of the kinetic constant at all of the analyzed temperatures and also the activation energy, corroborating the assertion that its presence has a negative influence on the reduction process of iron oxides.

**Keywords:** Direct Reduction, High Zinc Briquettes, Electric Arc Furnace Dust (EAFD), Self-reducing Briquettes, Thermogravimetry.

# 1 INTRODUÇÃO

O aço é a liga metálica mais utilizada em todo mundo, formando uma cadeia produtiva que abrange o desenvolvimento e aplicações em diversos setores do mercado. Por isso, sempre se encontra em evolução gradativa, visando maior eficiência energética, melhor uso de recursos naturais, maior vida útil de equipamentos e, principalmente, menores riscos e impactos ambientais.

Um dos problemas que a indústria do aço enfrenta é a geração de muitos resíduos sólidos como, por exemplo, as carepas de fundição, as escórias e o pó de aciaria, material particulado emitido através dos gases de topo dos fornos elétricos a arco e conversores LD. Conforme (REMUS et al., 2013), são produzidos de 10 a 30Kg de poeira por tonelada de aço líquido. Ela é formada a partir da volatilização dos componentes da carga, que entram na fase de vapor durante a fusão da sucata, e sequente aglomeração e transformações físico-químicas, quando este vapor é resfriado e coletado no sistema de gás (OMRAN; FABRITIUS, 2017). Diversos órgãos governamentais a consideram um resíduo perigoso (classificação de acordo com a ABNT NBR 10004/2004: classe I – perigoso), que, se descartados erroneamente (em aterros, por exemplo), podem causar degradação do solo, contaminação de lençóis freáticos e muitos outros problemas ambientais (MARROQUÍN, 2008). Para o descarte, é necessário tratá-la ou estabilizá-la e isso gera um alto custo para a empresa siderúrgica (cerca de \$200,00/ton) (MEDEIROS, 2010).

A característica das poeiras varia com a siderúrgica, mas em sua maioria são encontrados elementos como ferro, zinco, silício, entre outros, dependendo da composição da sucata utilizada. Quase 50% da poeira é constituída de hematita ( $Fe_2O_3$ ), o que torna vantajosa a reciclagem da poeira no processo siderúrgico (ROCHA, 2016). O zinco também representa grande parte da poeira de aciaria, podendo chegar a 40%, devido ao intenso uso de sucata de aços

galvanizados, aparecendo na forma de zincita ( $ZnO$ ) e ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) (OMRAN; FABRITIUS, 2017). Esse valor é muito próximo daquele obtido nos concentrados de zinco comerciais (entre 30 e 56% de zinco, conforme CORTEZ, 2002), mostrando a relevância econômica da reutilização dessas poeiras de aciaria, sendo vantajosa também para o setor de produção de zinco.

Cerca de 80% dos resíduos que contém ferro são recuperados através da sinterização, mas esta não é uma rota recomendada para os resíduos em questão, pois as partículas ultrafinas diminuem a permeabilidade do leito da carga, havendo perda da produtividade da sinterização (TAKANO et al., 2000). Desta forma, as indústrias siderúrgicas tentam reaproveitar essas partículas ultrafinas, ricas em óxidos de ferro que não foram reduzidos durante o processo, na injeção do forno, juntamente com material carbonáceo refinado ou ainda, na aglomeração, através da pelotização ou da briquetagem (MEDEIROS, 2010; LANZERSTORFER, 2018). O crescimento da aglomeração, tanto na pelotização, quanto na briquetagem, se deve à escassez de finos de minério de ferro apropriados à sinterização, bem como, à agregação de valor da carga metálica de altos-fornos e reatores de redução direta, além do baixo tempo de residência no interior dos fornos (ARAUJO, 2013).

Concomitantemente, a indústria siderúrgica é o setor que mais contribui para o aumento das emissões de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) no Brasil, devido ao uso do carvão mineral (CARVALHO; PEROBELLI, 2009). Em escala mundial, o setor foi responsável por 5% das emissões, no ano de 2009, 6,7% em 2010 e 10% do ano de 2011. Observa-se que em um curto período, os valores das emissões dobraram em nível mundial, sendo muito prejudicial ao meio ambiente, por provocarem o “efeito estufa” (MARCOVITCH, 2014).

Além dos altos índices de emissões, o carvão mineral é uma fonte não renovável de energia e seu futuro esgotamento tende a torna-lo mais caro e menos adequado aos processos que o utilizam. Como consequência, a previsão de que as pressões ambientais e econômicas sobre o carvão mineral possam inviabilizar sua utilização em processos siderúrgicos em um futuro não muito distante se torna muito razoável. Desta forma, o carvão vegetal reaparece como uma alternativa para o futuro da siderurgia integrada. O uso responsável de biomassas nesses processos pode, não só reverter as emissões de carbono, como até aumentar as emissões de oxigênio para a atmosfera, aliado a uma total

despreocupação com um esgotamento desse tipo de fonte energética e suas consequências econômicas (PEREIRA, 2013).

Outrossim, alguns estudos já realizados trazem vantagens do uso da biomassa como agente redutor em relação ao uso do coque. (UEDA et al., 2009; ZUO et al., 2013) mostraram que a biomassa possui alta reatividade devido à maior presença de elementos que, quando volatilizam, deixam o material mais poroso, e ajudam no aquecimento das partículas de minério de ferro, facilitando a obtenção das temperaturas de reação. Ademais, alguns minerais presentes podem ajudar na catalisação da reação de *Boudouard* (ROCHA, 2016).

Sendo assim, o presente trabalho estuda a redução direta de briquetes autorredutores produzidos com pó de aciaria, provenientes da indústria Rio Metalúrgica, em Duque de Caxias – RJ, utilizando proporções que garantam a presença de zinco para que possamos observar sua influência na redução dos óxidos de ferro. A fonte carbonácea utilizada é a biomassa de capim elefante, para analisar o uso de uma matéria-prima alternativa ao uso do coque.

Como a redução direta é um processo que depende essencialmente de interações físico-químicas do tipo gás-sólido e avança seguindo taxas e mecanismos que compreendem a cinética, específicos de cada situação e que são afetados por diversos parâmetros, a cinética de redução é um importante ponto a ser estudado. O conhecimento das influências e da sensibilidade do processo às suas interferências é de extrema importância para o adequado controle da evolução da redução (ARAUJO, 2013).

O estudo foi realizado a partir de ensaios cinéticos experimentais em forno de mufla e em forno TGA, com atmosfera inerte, para a determinação do grau de redução de diferentes composições do briquete, em diferentes temperaturas. Com isso, foi possível calcular parâmetros cinéticos da redução dos briquetes, tais como constantes cinéticas e energia de ativação. Também foi realizada a caracterização das amostras após a redução, para análise das fases formadas e possível determinação da evolução da redução dos briquetes contendo alto teor de zinco.

Ao final deste trabalho, foi obtido um estudo global da cinética de redução de briquetes produzidos com pó de aciaria e biomassa de capim elefante, com análise da interferência da presença do zinco na redução dos óxidos de ferro, bem como a eficiência da biomassa de capim elefante como fonte de carbono.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo o estudo da redução direta de briquetes autorredutores produzidos com pó de aciaria elétrica e biomassa de capim elefante para obtenção da cinética de redução, com base no alto teor de zinco presente no pó de aciaria. Dessa forma foi analisada a interferência do zinco na redução dos óxidos de ferro, bem como a eficiência da biomassa de capim elefante como fonte de carbono nesse tipo de composição.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Analisar, através de ensaios termogravimétricos em forno de mufla e em TGA, o comportamento cinético, baseado na presença do zinco, de três diferentes composições de briquetes autorredutores, compostos por mistura de minério de ferro, pó de aciaria elétrica, biomassa de capim elefante e cimento, bem como briquetes autorredutores sem a presença de pó de aciaria, para comparação.
- Avaliar a evolução da microestrutura resultante dos ensaios em forno de mufla, por meio de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, para verificar as fases formadas durante a redução.
- Calcular os parâmetros cinéticos, como constante cinética e energia de ativação, da amostra com maior quantidade de pó de aciaria e daquela que não contém pó de aciaria.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Processos de Redução dos Óxidos de Ferro**

O ferro é encontrado na natureza em um estado oxidado, devido à sua avidéz pelo oxigênio. Assim, é necessário submetê-lo a processos industriais de redução que removam os átomos combinados de oxigênio através de uma atmosfera redutora, dando origem ao ferro metálico. Atualmente, existem três técnicas de redução do minério de ferro: redução em alto forno (AF), redução direta e autorredução, baseada na utilização de aglomerados autorredutores, aos quais o agente redutor é adicionado diretamente.

#### **3.1.1 Redução Indireta**

Os AF (Figura 1), quando em fluxo contínuo, são considerados trocadores de calor de massa em contracorrente, ou seja, carga descendente e gás ascendente, com o objetivo de converter óxido de ferro mineral em ferro-gusa líquido. Sua carga sólida é composta pela carga ferrífera e pelo combustível sólido (coque ou carvão vegetal), fornecedor do carbono responsável pelas reações de redução. Também podem ser adicionados fundentes, em sua maioria a base de cálcio, à carga sólida para ajudar na formação da escória.

A carga ferrífera dos AF é basicamente formada por minério granulado, sinter e pelota, obtidos a partir do processamento do minério de ferro. Durante o beneficiamento para que o minério atinja uma granulometria adequada ao carregamento do AF, há geração de muitos finos de minério (*pellet-feed* e *sinter-feed*) que seguem para processo de sinterização, pelotização e briquetagem.

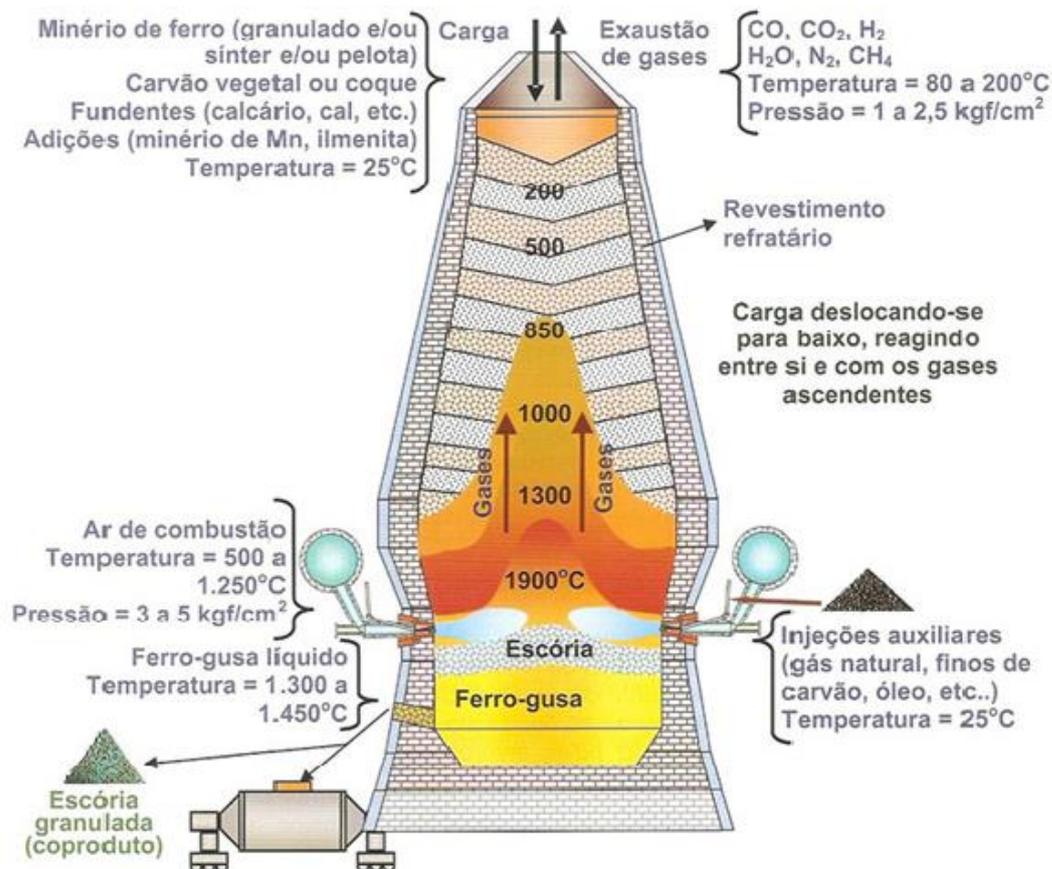


Figura 1 - Representação esquemática de um alto forno (RIZZO, 2009)

A carga sólida é carregada pelo topo em temperatura ambiente, e durante sua descida, é transformada pela ação dos gases provenientes da reação de combustão do carbono do coque com o oxigênio soprado pelas ventaneiras. As reações de redução propriamente ditas são promovidas, em sua maior parte, pelo monóxido de carbono (CO), gerando ferro-gusa como ferro primário, e escória e gás de alto forno, como subprodutos.

### 3.1.2 Redução Direta

Os processos de redução direta ocorrem sob temperaturas abaixo do ponto de fusão da carga ferrífera, resultando em um produto sólido poroso, formado essencialmente por ferro metálico (85-95% de Fe e até 2% de C), denominado ferro esponja. São processos que usam aglomerados de finos de minério reduzidos sob ação de atmosfera gasosa controlada, composta por CO e H<sub>2</sub>, provenientes do pré-processamento de fontes redutoras, como carvões,

óleos combustíveis, gás natural, além do próprio gás gerado no processo que é recuperado e reformado para reutilização.

O ferro-esponja, geralmente, alimenta os fornos a arco elétrico (FEA) na aciaria elétrica. Pode também ser resfriado e comercializado como *Direct Reduced Iron* (DRI) ou briquetado ainda quente, dando origem ao *Hot Briquetted Iron* (HBI).

Em consequência das amplas possibilidades de realização da redução direta – diversificação da atmosfera redutora, formato do forno, sequência de processamento, regime de produção, etc. – existem vários processos industriais propostos, como Midrex® e HYL, de redução a gás, FIOR, Purofer, entre outros, de redução por sólido. De acordo com o processo adotado, devido ao fato de todas as interações entre os óxidos de ferro e o redutor serem do tipo sólido-gás, podem-se alcançar graus de metalização da ordem de 95% (ARAÚJO, 2013). Dentre eles, o melhor processo estabelecido é o Midrex®.

O processo Midrex®, cujo fluxograma está representado na (Figura 2), é realizado em um forno de cuba contendo as seguintes zonas: pré-aquecimento, redução e resfriamento. Ele utiliza uma atmosfera redutora contendo  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  e  $N_2$ . O gás redutor penetra no forno diretamente na zona de redução, desenvolvendo um fluxo ascendente, em contracorrente à carga sólida. Ele será recolhido no topo, parcialmente exaurido, e encaminhado ao purificador, onde será resfriado para condensar a água e separar a poeira arrastada com ele. A maior parte é enriquecida com gás natural, pré-aquecida a  $400^\circ C$  e levada para o reformador, onde será recuperado através de um catalisador e reutilizado no processo. O gás natural deve conter no máximo 15ppm de enxofre para não contaminar o catalisador. O excesso de gás do topo é queimado para aquecer a unidade do reformador, garantindo um baixo consumo de energia (SILVA, 2011). O ferro-esponja é retirado da parte inferior do forno.

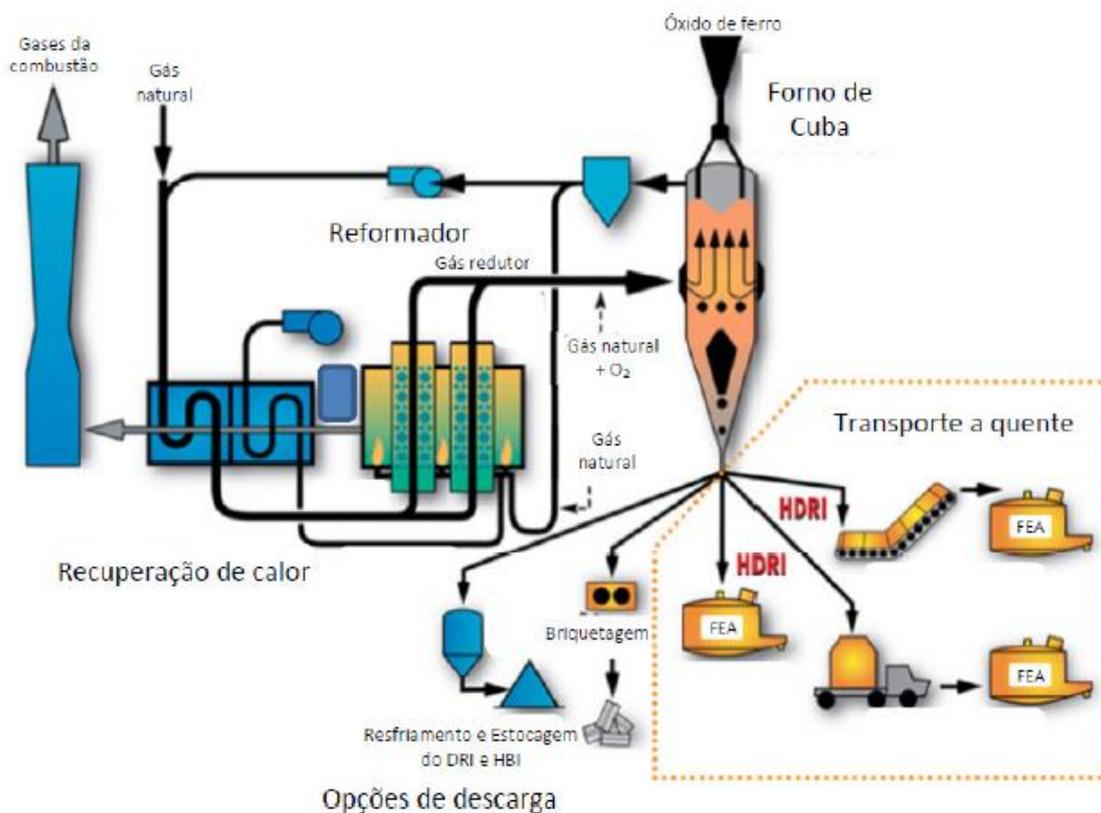


Figura 2 – Representação esquemática do fluxograma do processo Midrex® (RIZZO, 2009)

Uma das principais vantagens operacionais dos processos de redução direta em relação aos AF's é viabilizar a instalação de usinas menores do que as convencionais com AF. É necessário, entretanto, dispor-se de redutor/combustível em quantidade suficiente e baixo custo no local (BAJAY, 2009). Ademais, há flexibilidade das matérias-primas, menor número de operações unitárias, não há manuseio de metal líquido, ferro-esponja pode ser estocado, permitindo que o forno elétrico opere de forma independente da redução direta, aproveitamento das reservas de gás natural e rapidez com que a planta é posta em marcha.

No entanto, a redução direta ainda encontra resistência, talvez devido aos insucessos de investimentos anteriores, à escassez de capital, à incerteza da siderurgia mundial ou à falta de políticas governamentais e ao conservadorismo do setor. Para mais, os custos elevados do redutor gasoso e os resultados pouco convincentes com o emprego de redutores sólidos, limitam a utilização da redução direta em países que tenham gás natural em excesso (SILVA, 2011).

### 3.1.3 Autorredução

Os clássicos AF vêm sendo continuamente ameaçados pelo desenvolvimento de tecnologias emergentes que prometem ser mais eficientes, baratas, limpas e flexíveis. Dentre elas, destaca-se o processo de autorredução, que visa atuar como uma alternativa (NOLDIN JR, 2002).

O conceito de autorredução está relacionado ao uso de aglomerados contendo finos de minério de ferro e finos de material carbonáceo, além de eventuais fluxantes e aglomerantes (Figura 3). Neste caso, as reações de geração do gás redutor ocorrem dentro do aglomerado e são fortemente afetadas pelas trocas térmicas no mesmo. O contato íntimo entre as partículas somado à alta pressão dos reagentes garante altas velocidades de reação e, conseqüentemente, tempos de residência curtos dentro dos fornos (NOLDIN JR, 2002).



Figura 3 - Esquema de aglomerado autorredutor (MENDES, 2012)

De modo simplificado, a autorredução inicia-se com a interação sólido-sólido entre os óxidos de ferro e o carbono, sólidos, e tem continuidade a partir da ocorrência da reação de *Boudouard* que gera  $CO$ , o qual alimenta o avanço da redução através de interações sólido-gás, conforme será visto adiante.

A fabricação dos aglomerados é dada tanto por matérias-primas provenientes do beneficiamento (*pellet-feed* e finos de carvões) quanto por resíduos da própria siderurgia, como lamas e pós de sistemas de limpeza e carepas da laminação a quente. A aglomeração deve ser realizada em baixas

temperaturas para que não ocorra nenhum grau de redução que prejudique as propriedades do aglomerado obtido (ARAÚJO, 2013). As unidades de sinterização e pelletização a quente, além das coquerias, não se fazem presentes e, por isso, o processo é considerado mais limpo. Há duas tecnologias principais na produção dos aglomerados autorredutores: a pelletização a frio e a briquetagem.

Na pelletização, a mistura é dosada de forma contínua em discos ou tambores de parâmetros (tamanho, inclinação e rotação) variados. Com a rotação do equipamento, a mistura nucleia-se, dando origem às pelotas, as quais são extraídas após atingir determinado tamanho de diâmetro ou tempo pré-definido de residência. Por sua vez, na briquetagem, a dosagem da mistura é realizada com o auxílio de dispositivos especiais ou por ação da gravidade entre rolos estampados com o formato de meio briquete a ser formado. Quando a mistura passa pelos rolos, ela é prensada, resultando no briquete. Tanto as pelotas quanto os briquetes possuem aglomerantes em sua composição, o que garante certa resistência (Figura 4).

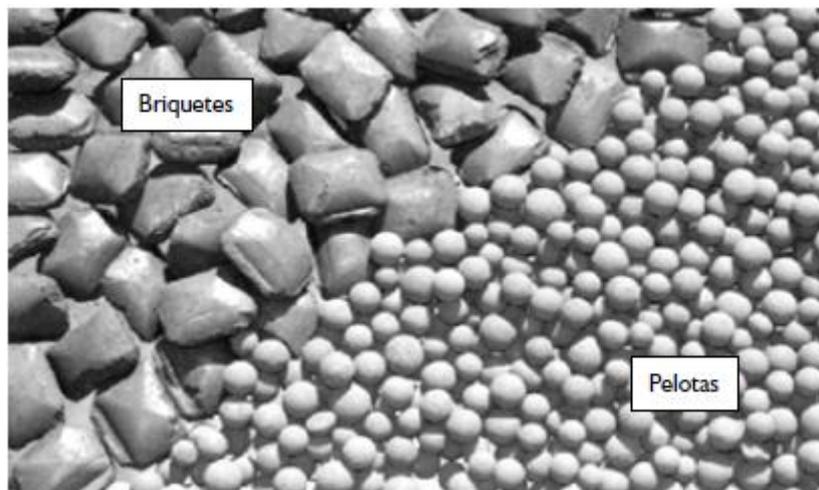


Figura 4 – Briquetes e pelotas autorredutoras (NOLDIN JR et al., 2007)

As técnicas de autorredução dividem-se em utilização de fornos de cuba, resultando em ferro-gusa líquido e utilização de fornos de esteira rotativa, comumente chamados de *Rotary Hearth Furnace* (RHF), que resultam em ferro sólido, semelhante ao DRI.

### 3.1.3.1 Fornos RHF

Os fornos RHF apresentam três regiões de aquecimento, onde ocorrem a alimentação, a redução e a fusão do aglomerado, e uma zona de resfriamento. Eles trabalham abaixo da temperatura de fusão da carga metálica, produzindo o DRI sólido com índice de metalização que varia de 60 a 95%, que segue para posterior etapa de fusão e separação da ganga contida em outros reatores, como FEA's ou fornos a arco submerso (LU; HUANG, 2001). Suas principais características são: baixos índices de produtividade, médios custos de instalação, produto com alto teor de ganga e enxofre, eficácia na reciclagem de resíduos siderúrgicos e baixa eficiência energética, devido à necessidade de manter-se uma chama com relação  $CO/CO_2 > 2,0$  (NOLDIN JR, 2002).

São vários os processos realizados em fornos RHF e, por apresentarem características construtivas e operacionais muito semelhantes, suas descrições têm como diferença principal, somente os promotores da tecnologia. Dentre eles, podemos citar o ITmk3 (Figura 5).

O processo ITmk3, do inglês *Ironmaking Technology Mark Three*, consiste no carregamento de pelotas secas e classificadas de acordo com a granulometria na faixa de 17 a 19 mm, as quais são aquecidas até aproximadamente 1350°C para que ocorram as etapas de secagem, desvolatilização do carvão e redução dos óxidos de ferro, sob ação de alta pressão atmosférica.

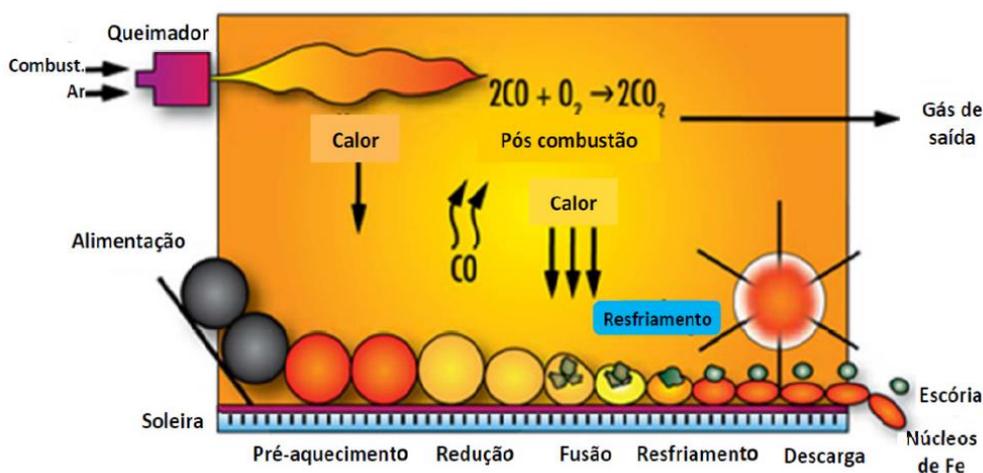


Figura 5 - Esquemática de processo ITmk3 para autorredução (ARAÚJO, 2013)

Durante a redução dos óxidos de ferro (zona de redução), ocorre também o aquecimento da ganga e das cinzas, resultando no amolecimento e posterior coalescimento da escória. Assim, é formada uma casca oca de ferro metálico, com um nódulo de escória em seu interior. Na zona de fusão ocorre a formação das primeiras gotas de ferro líquido e o colapso da casca metálica, seguida do coalescimento das gotas de ferro metálico, formando uma espécie de moeda de ferro, separada da escória, chamada *nugget*, similar ao ferro-gusa em relação ao teor de carbono (de 3 a 4%), como mostra a Figura 6 (NOLDIN JR, 2002).



Figura 6 - *Nuggets* de ferro, resultantes do processo ITmk3 (HARADA; TANAKA; UEMURA, 2005)

O desenvolvimento deste processo teve início no ano de 1996, com a construção de uma planta piloto em Kakogawa, Japão. Sua primeira planta industrial foi construída em Minnesota, EUA, com capacidade de 25.000 ton/ano, com atividades iniciadas no ano de 2004 (HARADA; TANAKA; UEMURA, 2005). As principais vantagens do processo, quando comparado com outras técnicas são o uso direto de finos de minério de ferro como matéria-prima; a vasta flexibilidade no uso de agentes redutores; tempos de redução reduzidos; e completa separação entre metal de interesse e escória.

### **3.1.3.2 Fornos de Cuba**

Diferentemente dos fornos RHF, os fornos de cuba produzem metal líquido, utilizando-se apenas um reator em todo o processo. Eles promovem baixa geração de finos e apresentam baixo custo de investimento. Nesta categoria, podemos citar o processo TECNORED® (Figura 7), que se destaca

pelo uso de um forno com geometria inovadora, utilizando-se de matérias-primas de baixo custo, de forma limpa e eficiente (NOLDIN JR et al., 2007). Ele foi desenvolvido no Brasil pelo engenheiro Marcos de Albuquerque Construcci, ex-professor do DCM/PPUC-RJ, tendo o projeto da primeira planta industrial a ser construída em Vitória – ES, e viabilizado no ano 2000, após término dos testes do projeto piloto (NOLDIN JR, 2002). É um processo que apresenta a capacidade de processar uma carga integralmente constituída de resíduos próprios e de terceiros, sendo as unidades de ferro e carbono as principais matérias-primas, assim como em AF's (NOLDIN JR et al., 2007). As matérias-primas com alto teor de zinco também recebem destaque, pois muitos resíduos da fabricação de aço, em especial finos de aciaria e lama de AF, apresentam elevados teores de zinco e não podem ser reciclados satisfatoriamente nos processos tradicionais. Assim, a capacidade do processo TECNORED® de utilizar materiais com elevado teor de zinco é de alto interesse para o setor (NOLDIN JR et al., 2007). Por ser objeto de estudo deste trabalho, as matérias-primas de alto zinco serão abordadas mais profundamente em seções seguintes.

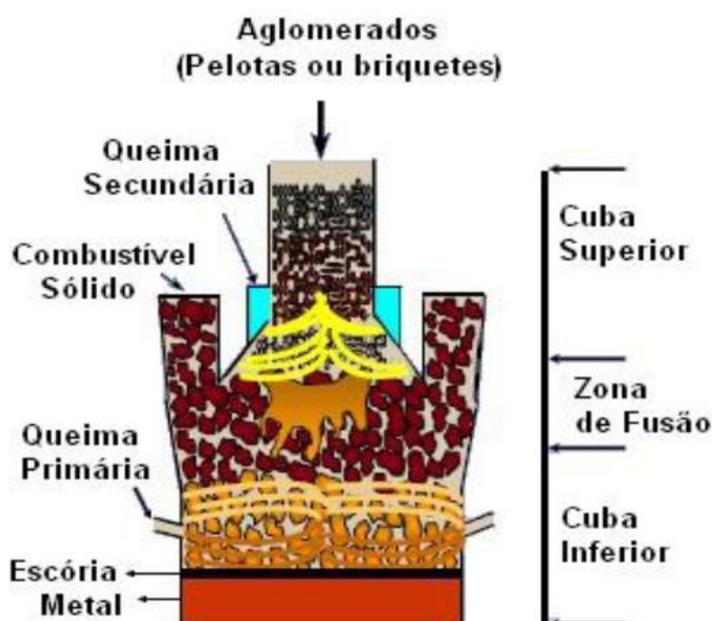


Figura 7 - Esquemática do processo TECNORED® para autorredução (PASSOS, 2009)

Em comparação aos outros fornos, o processo TECNORED® apresenta duas inovações: a alimentação lateral de combustível sólido, para prevenir a ocorrência da reação de gaseificação do carbono na cuba superior,

economizando combustível; e a queima secundária, responsável pela redução das pelotas na cuba superior através da energia gerada pela combustão de CO vindo das regiões inferiores.

O forno TECNORED® é dimensionado a partir de módulos básicos, sendo possível ser construído de forma escalonada, de acordo com as demandas das empresas. Devido ao fato de ser um forno compacto e também à baixa altura da chaminé, podem ser utilizados combustíveis sólidos de baixo grau, incluindo sucata de plástico e tiras de pneus, além daqueles de baixo custo, como coque verde de petróleo, semicoques ou carvão mineral (ARAÚJO, 2013; NOLDIN JR, 2002).

O processo pode ser aplicado também na simples fusão da carga metálica (sucatas, ferro-gusa, cavacos de usinagem, etc.) para fornecimento de metal líquido para aciaria ou fundições, com menor custo de fusão que os processos convencionais, o que contribui para a solução de eventuais problemas de desbalanceamento de produção, reduzindo o consumo de energia elétrica e aumentando a produtividade das usinas. Ademais, aplica-se também na fusão ou redução de DRI que promove a redução final dos óxidos e a separação da escória contida, com o intuito de aumentar a produtividade e a reduzir os custos nas aciarias elétricas.

À custa de sua alta eficiência energética, simplicidade de operação e dos equipamentos, flexibilidade no uso de matérias-primas e alta compatibilidade ambiental, o processo TECNORED® vem sendo apontado por estudos independentes, como a melhor via para a produção de metal líquido, em todas as suas versões (NOLDIN JR, 2002).

### **3.2 Geração de Poeira em Alto Forno e Aciaria**

De acordo com (HAY; RANKIN, 1994) são geradas, anualmente, em torno de dez toneladas de poeira em AF's e conversores LD (BOF – do inglês *Basic Oxygen Furnace*) no mundo. Devido ao alto teor de elementos de baixo interesse e também à sua fina granulometria, muitos destes materiais são acumulados ou despejados em aterros sanitários, o que representa uma grande perda de ferro, além de um enorme problema ambiental, conseqüente da lixiviação de materiais pesados. A poeira de AF é gerada a partir de partículas da carga que não se

fundiram e são carregadas pelos gases dentro do forno. Já a poeira no BOF é formada principalmente de material fundido que é ejetado pela alta velocidade do jato de oxigênio. A Figura 8 mostra um esquema da geração de poeira em BOF.

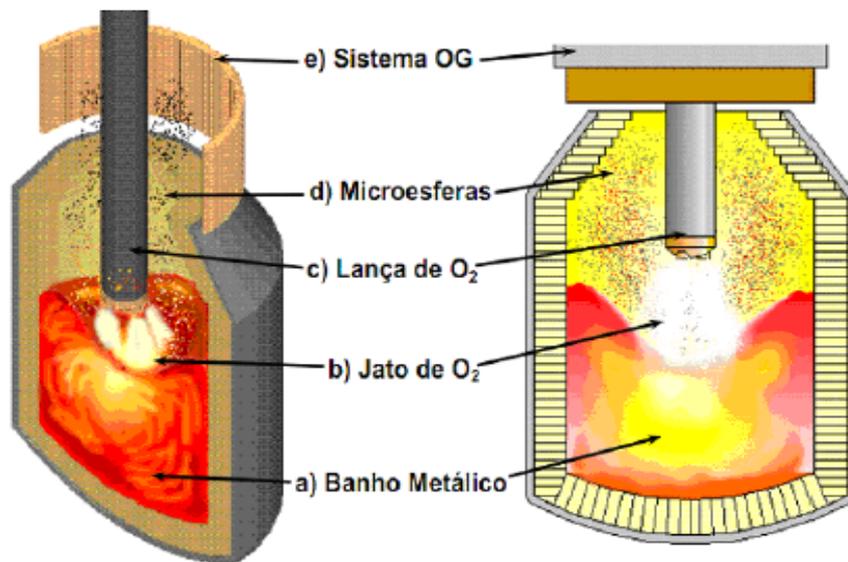


Figura 8 - Esquema do processo de geração de poeira no conversor LD (JUNCA, 2014)

A característica da poeira varia de acordo com a siderúrgica, mas usualmente, a poeira proveniente dos AF's contém menos de 1% de zinco e entre 30 e 40% de ferro e a poeira gerada em BOF's contém tipicamente entre 1 e 6% de zinco, dependendo do tipo e da quantidade de sucata utilizada no processo, e entre 55 e 65% de ferro. A Tabela 1 mostra um exemplo de composição de poeiras de AF e BOF (HAY; RANKIN, 1994).

Tabela 1 - Exemplo de composição de poeiras provenientes de Alto - Forno e BOF (Adaptado de HAY; RANKIN, 1994)

<b>Espécies</b>	<b>Poeira de Alto Forno (%)</b>	<b>Poeira de BOF (%)</b>
Fe Total	40,8	55,4
Fe Metálico	0,1	4,3
Fe II	3,1	28,1
Fe III	37,6	23
SiO <sub>2</sub>	6,1	2,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	0,17
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,21
MnO	0,58	1,8
CaO	7,4	10,6
MgO	1,9	3,7
Na <sub>2</sub> O	<0,05	0,29
K <sub>2</sub> O	0,08	0,22
ZnO	0,06	1,7
S	0,14	0,05
C	20,6	N/A

A aciaria elétrica também é responsável pela geração de poeiras nas usinas siderúrgicas. Segundo (OUSTADAKIS et al., 2010) a geração mundial é estimada em torno de 3,7 milhões de toneladas por ano, o que pode ser explicado devido ao fato de que para cada tonelada de aço reciclado, são gerados de 15 a 20 Kg de poeira nos FEA'S.

Durante o processo de fusão da sucata, o FEA pode atingir temperaturas de 1600°C ou mais, e muitos componentes da carga, tais como ferro, zinco e chumbo, são volatilizados e se transformam em vapor. Uma grande quantidade de poeira é gerada quando este vapor é resfriado e coletado no sistema de limpeza de gás. Quando são utilizadas sucatas de aços galvanizados, a maior parte do zinco presente é destinada à poeira e ao fumo, em consequência de sua baixa solubilidade em aço fundido e escória e, especialmente, porque a pressão do vapor de zinco é maior que a pressão do vapor de ferro nas temperaturas atingidas. Este vapor de zinco é, então, carregado para fora do forno com outros componentes particulados gasosos gerados durante as reações, resultando em compostos como a zincita (óxido de zinco - ZnO) e a franklinita (ferrita de zinco - ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

A Figura 9 representa o esquema da geração de poeira em um FEA. Nos pontos 1 e 2 estão representadas as regiões onde ocorrem a volatilização de alguns componentes. O processo de explosão de bolhas de CO é representado pelo ponto 3 e também pelo 2. No ponto 4 ocorre a oxidação das partículas ejetadas e no 5, o desprendimento de partículas diretamente das matérias-primas introduzidas no FEA (GUÉZENNEC et al., 2005).

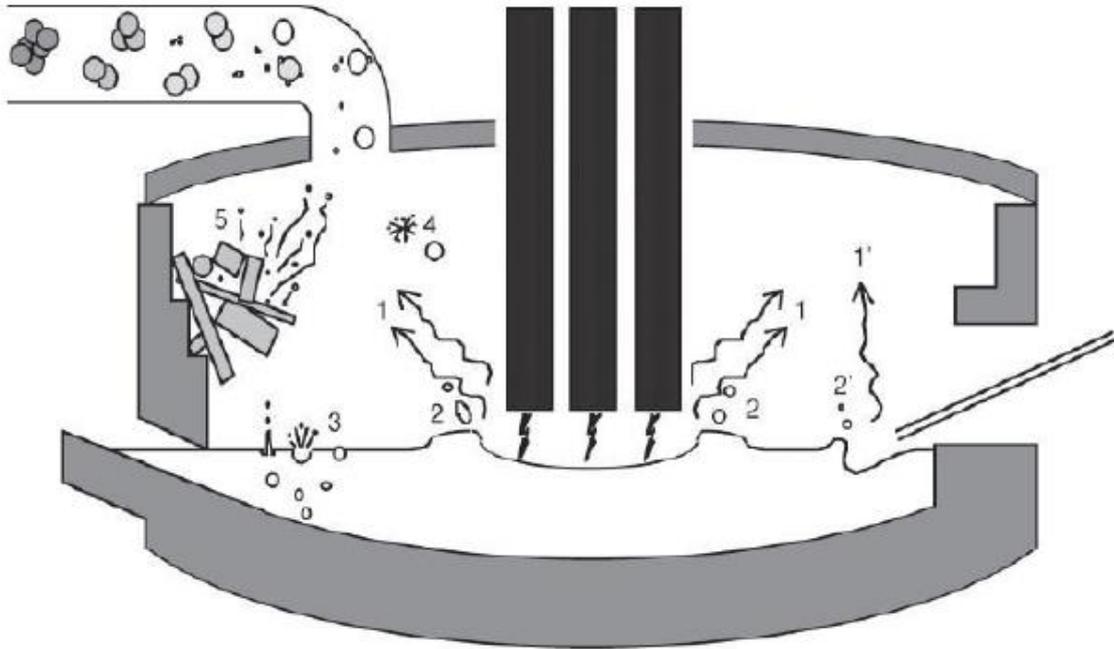


Figura 9 - Esquema de geração de poeira em forno elétrico a arco (JUNCA, 2014)

Os principais elementos encontrados na poeira de aciarias elétricas (PAE) são mostrados na Tabela 2, a partir de três composições diferentes. A variação das composições acontece por efeito do uso de diferentes sucatas, com composições químicas variadas, e também à prática operacional de cada empresa.

Tabela 2 - Composições de três diferentes poeiras de aciaria elétrica (JUNCA, 2014)

Elementos	Poeira A (% em peso)	Poeira B (% em peso)	Poeira C (% em peso)
Fe	39,3	46,6	33,6
Ca	1,9	4,0	9,3
Si	16,0	1,9	2,3
Zn	23,5	4,8	10,7
Pb	4,5	1,8	1,3
Cd	0,01	0,019	0,0004
Mg	0,2	2,3	2,3
Mn	2,39	5,4	1,8

Tais elementos podem aparecer de diversas formas estruturais. O ferro, por exemplo, pode estar presente na forma de magnetita, wustita ou ferro metálico. Outro exemplo é o zinco, que pode aparecer na forma de zincita ou franklinita (JUNCA, 2014). Tem sido reportado que 50 a 80% do zinco presente na poeira de aciaria está sob a forma de  $ZnO$  e o restante podendo estar combinado ao ferro, formando a ferrita de zinco (MENAD et al., 2003). A Tabela 3 ilustra esta variação de morfologia que os elementos podem apresentar, através de amostras encontradas na literatura.

Tabela 3 - Principais fases cristalinas encontradas em poeira de aciaria elétrica, de acordo com a literatura (JUNCA, 2014)

Fases	(MACHADO et al., 2006)	(TELLES, 2010)	(VARGAS; MASUERO; VILELA, 2006)
Franklinita ( $ZnFe_2O_4$ )	X	X	X
Magnetita ( $Fe_3O_4$ )	X	X	X
Magnésio-ferrita ( $Mg(Fe^{3+})_2O_4$ )	X	X	-
Periclase ( $MgO$ )	X	-	-
Óxido de Manganês ( $MnO$ )	X	-	-
Quartzo ( $SiO_2$ )	X	X	-
Zincita ( $ZnO$ )	X	X	X
Ferro Metálico (Fe)	-	-	X
Pirolusita ( $MnO_2$ )	-	-	X
Cromita ( $Cr_2FeO_4$ )	X	-	X
Cálcio e Óxido de Ferro (Ca e FeO)	-	-	X
Magnésio-cromita ( $MgO.Cr_2O_3$ )	-	-	X
Cálcio e Magnetita (Ca e $Fe_3O_4$ )	X	-	-

### 3.3 Tratamentos de Poeiras de Aciaria

Segundo (CHANG, 1999), as tecnologias existentes para o tratamento de poeiras de aciaria, principalmente o PAE, são a hidrometalurgia, a estabilização através de cimento ou outros aditivos, a vitrificação e a pirometalurgia. A hidrometalurgia ocorre através de etapas de lixiviação em meios ácido, básico ou em amônia, normalmente combinadas com pressão e temperatura. Nos processos de estabilização, os resíduos são misturados com aditivos para que sejam estabilizados química e fisicamente, sendo o cimento *Portland* o aditivo mais comum.

(LEE; LIN; CHEN, 2001) apontam que os ácidos e as bases aplicados no processo hidrometalúrgico exigem a necessidade de tratamento adequado da água utilizada, antes que a mesma seja descartada, o que aumenta o custo do processo. Outrossim, as técnicas de estabilização, assim como as de vitrificação não são apenas onerosas, mas também apresentam restrições ambientais.

Dentre as tecnologias citadas, a mais utilizada é a pirometalurgia, na qual o presente trabalho se baseia. A redução carbotérmica é o principal conjunto de reações envolvidas no método, através do qual zinco e chumbo podem ser recuperados. A Tabela 4 mostra um resumo dos principais processos pirometalúrgicos usados no mundo para o tratamento de poeiras de aciaria.

Nota-se que o principal objetivo dos processos é a recuperação de zinco, devido ao alto valor agregado para a indústria. Isto acontece em razão dos processos de galvanização de aços ao carbono para proteção contra a corrosão. Estima-se que entre 1 e 1,5 milhões de toneladas de poeiras de aciaria são tratadas por ano, recuperando cerca de 250.000 a 300.000 toneladas de zinco (LEE; LIN; CHEN, 2001).

Tabela 4 - Principais processos pirometalúrgicos para o tratamento de poeiras de aciaria (MARROQUÍN, 2008)

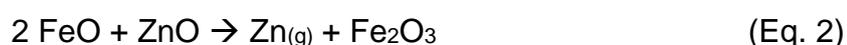
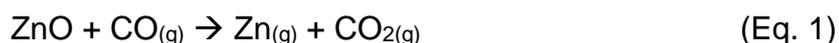
Ano	Processo	País	Princípio	Produtos
1925	WAE LZ	Alemanha	Pó + agente redutor + fundentes	ZnO contaminados por Pb + halogênios + produto rico em Fe
1988	St JOE	EUA	Redução seletiva dos óxidos dentro de um ciclone de fusão	Fe, Zn e Pb
1992	ENVIROPLAS	África do Sul	Redução seletiva dos óxidos a alta temperatura em presença de carbono	ZnO e Pb
1992	INMETCO	EUA	PAE (aço inox) + material carbonáceo	Pb, Zn, Fe e (Fe - Cr - Ni)
1995	EZINEXX	Itália	PAE + eletrólito fraco + agente redutor (carvão mineral) + carepa de laminação	Zn, Fe, Pb e metais alcalinos
1998	FUSÃO-REDUÇÃO	Japão	PAE + agente redutor (coque)	Zn e Fe
2000	HTR	Japão	Redução seletiva	Zn e Pb
2000	IMS	Japão	Redução em fornos elétricos dos óxidos dos pós	Fe e Zn
2001	REDUÇÃO POR PLASMA	Canadá	PAE + redutor (CO) + plasma	Zn, Pb, Cd e escória
2001	PRIMUS	Luxemburgo	Minério de ferro + carepa de laminação + PAE + lama AF/BOF + lama oleosa + carvão	Zn, Pb, Cl, Na, K e Fe

### 3.4 Redução Carbotérmica das Poeiras de Aciaria

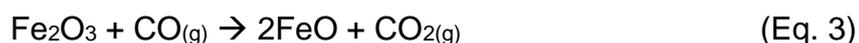
(DONALD; PICKLES, 1996) afirmam que os processos pirometalúrgicos para tratamentos de poeiras de aciaria elétrica, de um modo geral, utilizam o carbono como agente redutor, liberando monóxido de carbono gasoso. No caso

do óxido de zinco, também é possível reduzi-lo carbotermicamente a partir do monóxido de carbono.

Devido à extensa faixa de espécies químicas presentes, as reações que ocorrem no tratamento das poeiras de aciaria são numerosas e complexas. No entanto, aquelas relacionadas à extração de zinco e à sua subsequente volatilização podem, em geral, ser descritas segundo a (Eq. 1) e a (Eq. 2) (ABDEL-LATIF, 2002).



Acredita-se amplamente que tais reações ocorrem na interface escória-gás, resultando em um aumento da concentração local e, conseqüentemente, da atividade dos íons férricos na escória, bem como a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  nas bolhas de gás, com o progresso das reações. Todavia, as condições dentro do forno são fortemente redutoras, de modo que as reações representadas pela (Eq. 3) e pela (Eq. 4) (reação de *Boudouard*) ocorrem quase que instantaneamente.



A (Eq. 3) garante que a atividade da wustita ( $\text{FeO}$ ) na escória seja mantida alta, em relação ao íon férrico, fazendo com que a (Eq. 2) prossiga pelo sentido direto. Ao mesmo tempo, a (Eq. 4) mantém alta a pressão parcial do monóxido de carbono nas bolhas de gás, e a (Eq. 1) acontece também no sentido direto.

A partir de então, nota-se que é de suma importância o estudo da termodinâmica e da cinética de redução carbotérmica dos compostos contidos nas poeiras de aciaria e que fazem parte do processo de recuperação do zinco presente nela: óxido de ferro, óxido de zinco e ferrita de zinco.

### 3.4.1 Redução dos Óxidos de Zinco

As condições termodinâmicas para a redução do óxido de zinco são ilustradas pela Figura 10. Observa-se que a redução do  $ZnO$  representa um caso particular. Isto acontece porque em baixas temperaturas o óxido de zinco é reduzido a zinco líquido e a razão dos gases é dependente apenas da temperatura. Em altas temperaturas, é formado o vapor de zinco, através da (Eq. 1) e a razão de gases é dada pela (Eq. 5) na qual  $p_{CO_2}$  e  $p_{CO}$  são as pressões parciais do dióxido de carbono e do monóxido de carbono, respectivamente,  $K_1$  é constante de equilíbrio e  $p_{Zn}$  é a pressão parcial do vapor de zinco. Neste caso, a constante de equilíbrio será dependente da temperatura, enquanto que a pressão parcial de vapor de zinco pode receber qualquer valor (ROSENQVIST, 2004).

$$p_{CO_2}/p_{CO} = K_1/p_{Zn} \quad (\text{Eq. 5})$$

Na Figura 10, a relação dos gases é especificada para  $p_{Zn}$  igual a 1 atm e essa curva intercepta a curva do zinco líquido, exatamente no ponto de ebulição do zinco (907°C), no qual zinco líquido e gasoso estão em equilíbrio com a mesma atmosfera e, conseqüentemente, estão em equilíbrio um com o outro. A variação dos valores de  $p_{Zn}$  está representada na Figura 11, a qual apresenta as condições termodinâmicas de redução do óxido de zinco de uma forma mais detalhada.

Na Figura 11 são considerados valores para  $p_{Zn}$  iguais a 0,1, 0,5 e 10 atm, além de 1 atm. Para  $p_{Zn}$  igual a 0,1 atm, a relação dos gases é deslocada para cima em uma unidade logarítmica e a interseção com a curva do zinco líquido passa a ser em 740°C. Analogamente, para  $p_{Zn}$  igual a 10 atm, a curva será deslocada para baixo em uma unidade logarítmica e a interseção ocorre em torno de 1200°C.

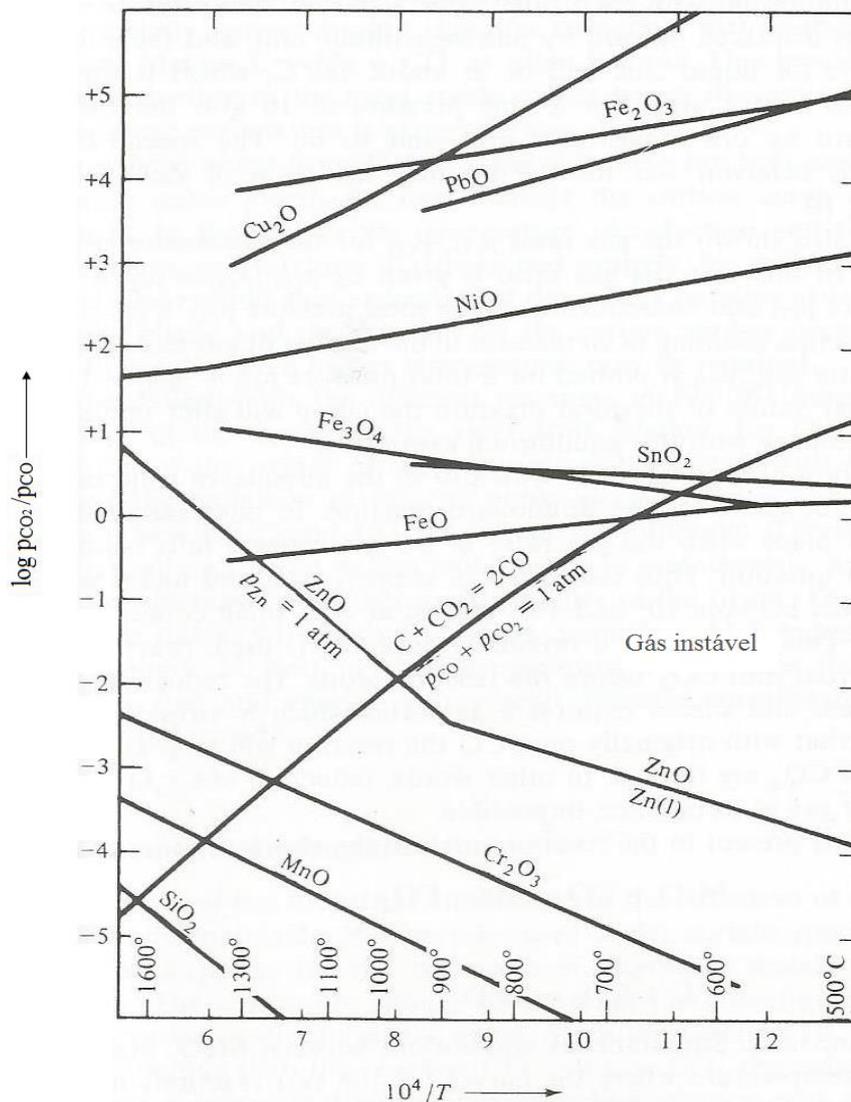


Figura 10 - Razão  $p_{CO_2}/p_{CO}$  em função do inverso da temperatura para a redução de vários óxidos (ROSENQVIST, 2004)

A reação de *Boudouard* (Eq. 4) é representada pelas retas crescentes, de acordo com a pressão parcial do CO, que varia da mesma forma que a pressão parcial do zinco ( $p_{CO} = 0,1, 0,5, 1$  e  $10$  atm). A razão de gases é dada pela (Eq. 6).

$$p_{CO_2}/p_{CO} = p_{CO}/K_2 \quad (\text{Eq. 6})$$

Para que o carbono reduza o óxido de zinco continuamente, é necessário que ambos os equilíbrios citados acima (Eq. 1) e (Eq. 4) sejam satisfeitos, isto é, a redução ocorrerá no ponto de interseção entre as curvas do zinco e do

carbono. Assim, as pressões parciais de Zn, CO e CO<sub>2</sub> estão relacionadas na (Eq. 7).

$$p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2} \quad (\text{Eq. 7})$$

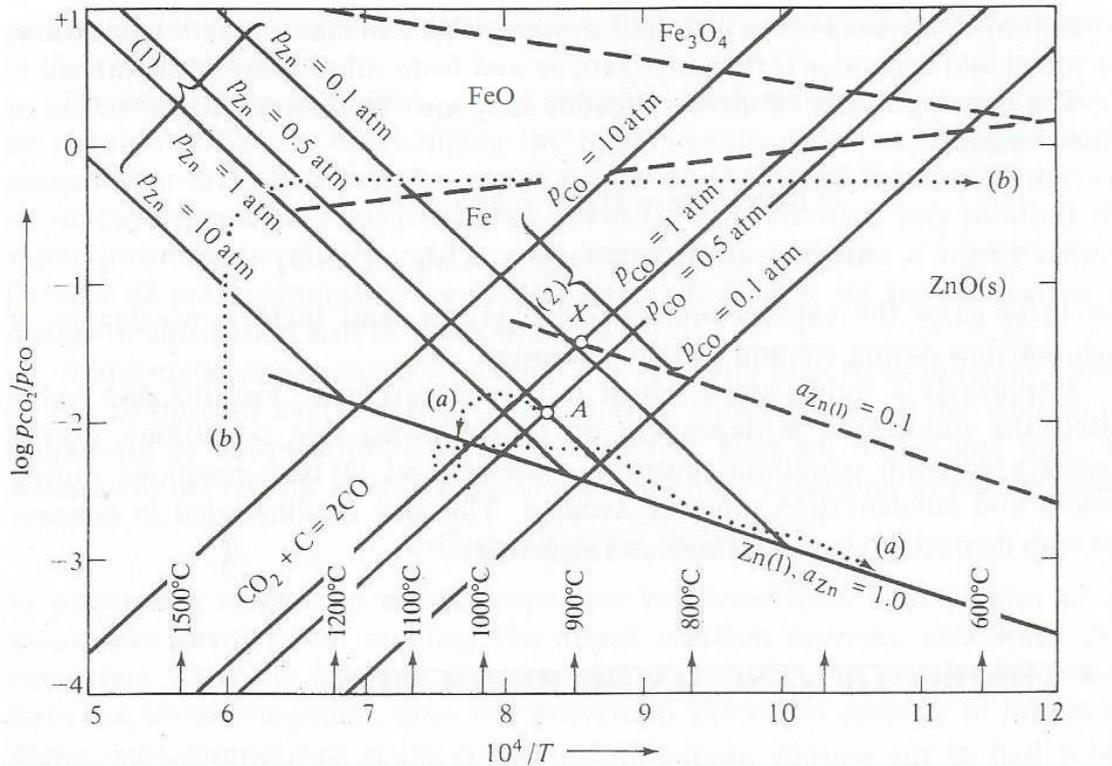


Figura 11 - Equilíbrio da relação dos gases  $p_{CO_2}/p_{CO}$  na redução de  $ZnO(s)$  para  $Zn(l)$  e  $Zn(g)$  e na Reação de *Boudouard*. A redução contínua do  $ZnO$  pelo C em  $p_i = 1$  atm inicia-se no ponto C em  $p_i = 1$  atm e a redução do  $ZnO(s)$  com  $a_{Zn(l)} = 0,1$  e  $p_{CO} = 1$  atm inicia-se no ponto X (ROSENQVIST, 2004).

### 3.4.1.1 Cinética de Redução dos Óxidos de Zinco

A redução do  $ZnO$  pelo carbono é dada em três etapas sequenciais, dentre as quais aquela mais lenta é considerada a etapa controladora do processo.

- (1) Redução com CO na superfície do  $ZnO$ ;
- (2) Reação de *Boudouard* na superfície do carbono;
- (3) Difusão de gases entre as duas superfícies;

Estudos realizados por (HOPKINS; ADDINGTON, 1950) indicam que a terceira etapa é mais lenta que as anteriores, de forma que a difusão entre as

duas superfícies é a etapa controladora. Em princípio, seria possível o aumento da taxa da reação a partir do aumento da velocidade do gás, soprando CO através de um leito, fixo ou fluido, de ZnO e C, por exemplo. Todavia, segundo os autores, tal processo não havia sido testado até então. Outra maneira de aumentar a taxa da reação global é através do aumento da área superficial e a diminuição da distância entre as duas superfícies, obtido pela mistura íntima do sinter e do coque.

Na temperatura de equilíbrio, a força motriz e a taxa de reação são zero. Para alcançar uma taxa de redução aceitável, é necessário um superaquecimento até 1000°C ou 1100°C. Nesta temperatura, a composição de gás na superfície do ZnO se aproximará do equilíbrio com o ZnO e, da mesma forma, a composição do gás na superfície do C se aproximará do equilíbrio com o C. A taxa de reação intrínseca por unidade de área será maior para a redução do ZnO do que para a reação de *Boudouard*, porém utilizando excesso de coque, a área total de sua superfície será muitas vezes maior que a da superfície do ZnO e a mistura de gases resultante poderá ter uma razão CO<sub>2</sub>/CO próxima ao valor de equilíbrio com C. Na prática, é desejável um gás com baixo teor de CO<sub>2</sub> e isto é alcançado usando duas ou três vezes a estequiometria do C e a maior temperatura possível, ou seja, maior taxa de redução (ROSENQVIST, 2004).

(CHEN, 2001) estudou a cinética da redução carbotérmica do óxido de zinco puro e mostrou os efeitos da temperatura e também da fração molar de óxido de zinco a fim de encontrar a melhor condição para a recuperação do zinco metálico. A Figura 12 mostra os resultados encontrados pelo autor.

O experimento foi conduzido em cinco temperaturas, variando entre 1073K e 1423K e em (a) observa-se que o aumento da temperatura acelera a reação. Ademais, a conversão do ZnO a Zn é muito baixa quando a temperatura de reação está abaixo de 1173K. Em (b) observa-se o efeito da razão molar ZnO/C e os resultados mostram que um maior teor de carbono nas amostras aumenta a produção de CO, o que acelera a taxa de reação e, conseqüentemente, mais óxido de zinco será convertido a zinco metálico.

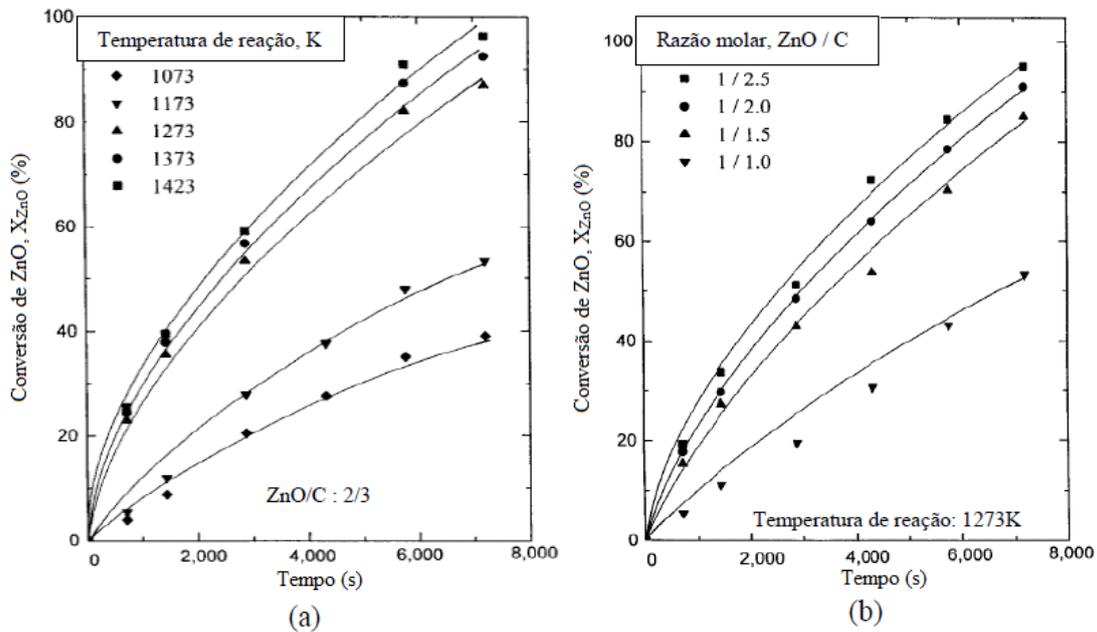


Figura 12 - Conversão de ZnO no tempo: (a) Efeito da razão molar ZnO/C; (b) Efeito da temperatura de reação (Adaptado de CHEN, 2001)

### 3.4.2 Redução dos Óxidos de Ferro

As cargas ferríferas são compostas essencialmente por hematita ( $Fe_2O_3$ ), mas também por óxidos menos oxidados como a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a wustita ( $FeO$ ).

O processo de redução dos óxidos de ferro ocorre através de redução carbotérmica em quase que sua totalidade, a partir da reação de *Boudouard* (Eq. 4). Além de ser redutor, o carbono também é capaz de se combinar com alguns metais, de modo que quando a afinidade de um metal por ele é alta, não é aconselhável o emprego da redução carbotérmica, pois apareceriam carbonetos no meio da solução (Tabela 5). Quando não há esta afinidade, eles formarão uma solução líquida, na qual o metal estará saturado com carbono à temperatura do processo. Por esta razão obtém-se ferro-gusa por meio do carbono (HECK, 2010).

Tabela 5 - Tabela de afinidades entre metais e carbono (HECK, 2010)

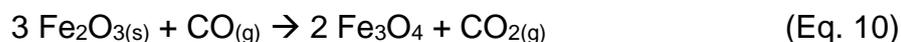
Afinidade	Metal	Implicações
Nenhuma	Preciosos, Cu, Zn	-
Muito Baixa	Co, Ni, Mg	-
Mediana	a) Fe, Mn, Cr	Formam soluções sólidas e líquidas com o carbono (ou misturas com carbonetos)
	b) Al, Ca, Si	Formam carbonetos insolúveis
Alta	Ta, Ti, V, Hf, Nb, Zr, Be	Formam somente carbonetos

O gás CO produzido reagirá com o óxido de ferro, de modo que haverá uma transição do óxido inicial para aqueles menos oxidados, até que se obtenha o ferro puro metálico (*Fe*). Em AF's, o CO ainda pode ser originado de reações entre carbono sólido e água (Eq. 8) e gás carbônico e hidrogênio (Eq. 9).



A Figura 13 mostra a combinação dos diagramas de *Choudron* e *Boudouard*, que ilustra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro de acordo com a temperatura e a pressão parcial da mistura gasosa [CO + CO<sub>2</sub>] (REIS, 2008). A curva pontilhada da reação de *Boudouard* (Eq. 4) define o equilíbrio entre o carbono e as fases gasosas CO e CO<sub>2</sub>, de forma que à sua esquerda, ou seja, para baixas temperaturas, a reação é reversa no sentido de haver decomposição do CO em carbono (C) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo este último estável, enquanto que à sua direita haverá reação do CO<sub>2</sub> com o C, produzindo CO estável nessa faixa de temperatura (SANTOS, 2013).

É possível observar que a redução da hematita a ferro metálico acima de 570°C (843K) segue a sequência hematita – magnetita – wustita – ferro metálico (Eq. 10), (Eq. 11) e (Eq. 12).





Para temperaturas abaixo de 570°C, a wustita é metaestável e a redução ocorrerá em apenas duas etapas (Eq. 10) e (Eq. 13). Porém, a velocidade desta reação é muito lenta, o que inviabiliza um projeto comercial. Assim, a redução dos óxidos é dada em temperaturas acima de 570°C (REIS, 2008).

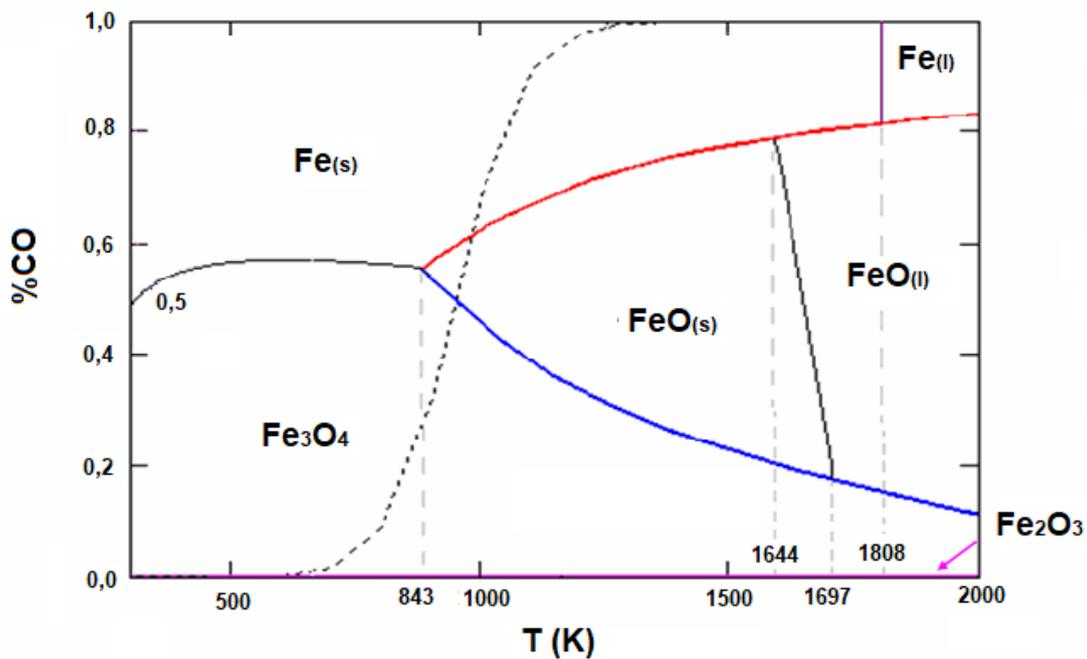


Figura 13 – Diagrama de Choudron e reação de Boudouard: diagrama de predominância das fases do sistema Fe-C-O (MARROQUÍN, 2008)

A configuração da distribuição da carga nos AF's pode favorecer ou não os escoamentos gasosos e as trocas térmicas, impactando na ocorrência da reação de Boudouard. Então, no tratamento da cinética de redução haverá dois fenômenos dependentes entre si quimicamente, mas ocorrendo massivamente em regiões distintas do forno. Partindo-se da premissa de cargas sólidas descendentes e gases ascendentes, pode-se considerar que em um AF em marcha regular de produção há, na zona granular, CO proveniente das regiões inferiores do forno em quantidade suficiente para promover a redução dos óxidos de ferro.

Na autorredução, como o aglomerado já contém material carbonáceo em sua mistura e eventualmente algum teor de umidade, as reações passam a ser consideradas sob um ponto de vista em escala micro, não dependendo das condições externas de transferência de massa, mas sim do fluxo térmico (ARAÚJO, 2013). Considera-se então o aglomerado como um micro reator, no qual também haverá dependência entre as reações de redução e a reação de *Boudouard*, que só ocorrerá se houver aporte térmico suficiente para suprir sua demanda endotérmica e também reagentes disponíveis para a reação. Por isso, o processo terá início com uma pequena porção de óxidos de ferro reagindo com o C contido nos sólidos carbonáceos, em caráter sólido-sólido, como na (Eq. 14).



O  $\text{CO}_2$  gerado na (Eq. 14) servirá como reagente para a reação de *Boudouard* (Eq. 4), que fornecerá o redutor para as reações de redução (Eq. 10) e (Eq. 12).

Por sua vez, em processos de redução direta, os gases são introduzidos nos fornos já em sua composição prevista, não havendo a necessidade da ocorrência das reações para a geração de  $\text{CO}$  e/ou  $\text{H}_2$ , de modo que serão considerados apenas aqueles fenômenos químicos que consistem exclusivamente das reações que envolvem os óxidos de ferro.

São vários os modelos cinéticos desenvolvidos para a redução gás-sólido de minério de ferro. Um deles é o modelo do núcleo não-reagido, segundo o qual a redução se dá de fora para dentro nas partículas de hematita, associada sempre à criação de uma interface, podendo ocorrer de duas formas distintas: uma delas a redução da hematita a ferro metálico (Figura 14a) e a outra constituída por uma transição sequencial do óxido inicial para aqueles estados menos oxidados, até que se obtenha o ferro metálico (Figura 14b).

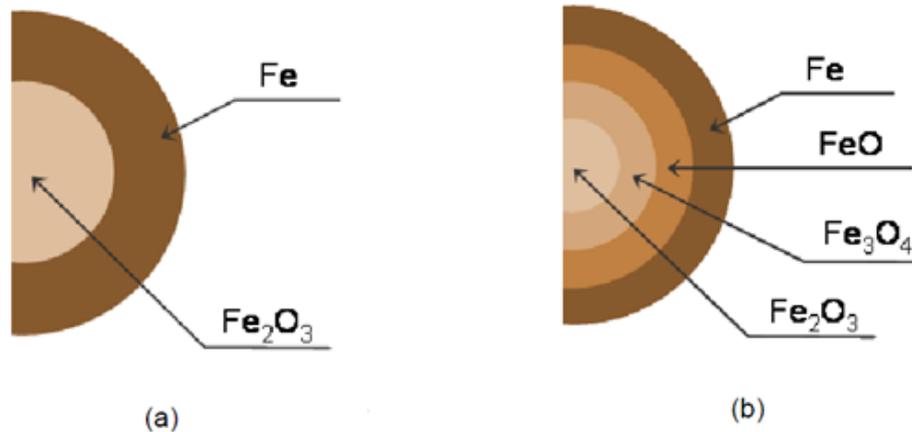


Figura 14 - Representação das regiões reagidas e não-reagidas em uma partícula de hematita em (a) modelo de uma interface e (b) em modelo de três interfaces (Adaptado de SANTOS, 2013)

Quando não há variação na geometria da partícula reagente, os cinco estágios de ocorrência dos fenômenos do modelo do núcleo não-reagido seguem a sequência listada a seguir, podendo predominar apenas um deles durante todo o processo ou haver alternância entre os mais relevantes. Isso acontece seja pelas características físico-químicas envolvidas na reação ou pelas condições do sistema e será abordado na seção seguinte.

1. Difusão do reagente gasoso até a superfície do sólido reagente;
2. Penetração e difusão do gás através da camada sólida reagida até a superfície do núcleo que não reagiu;
3. Reação química na interface de separação entre as regiões reagida e não-reagida;
4. Difusão do produto gasoso através da massa reagida até a superfície externa do sólido;
5. Difusão do produto gasoso de volta à massa gasosa em fluxo.

Para a autorredução há a necessidade da geração do redutor gasoso em conjunto com o avanço da redução, e por isso o processo se torna mais complexo do ponto de vista do sequenciamento das etapas, sendo algumas delas dependentes entre si (Figura 15) (ARAÚJO, 2013).

Em todos os processos de redução, a ocorrência das reações se dá por seqüências de mecanismos envolvendo os compostos em si. A cinética de redução destes mecanismos será estudada adiante.

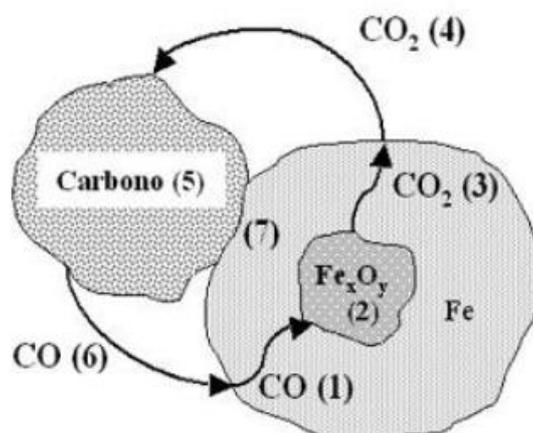


Figura 15 - Esquematização das etapas de autorredução (Adaptado de SANTOS, 2013)

### 3.4.2.1 Cinética de Redução

A velocidade de ocorrência das reações químicas depende da taxa de consumo dos reagentes, bem como da taxa de geração dos produtos. Assim, considerando a reação representada pela (Eq. 14), de uma forma literal, dizemos que sua velocidade é representada pela (Eq. 15), onde  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  e  $C_D$  representam a concentração dos componentes da reação e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  representam o coeficiente estequiométrico desses componentes. Ou ainda, de uma forma direta, considerando-se um componente qualquer, como na (Eq. 16).

$$\frac{1}{a} \cdot \left( -\frac{dC_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \cdot \left( -\frac{dC_B}{dt} \right) = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{dC_C}{dt} \right) = \frac{1}{d} \cdot \left( \frac{dC_D}{dt} \right) \quad (\text{Eq. 15})$$

$$v_i = \left( \frac{dC_B}{dt} \right) = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \dots \dots \quad (\text{Eq. 16})$$

De forma mais generalizada, a (Eq. 16) pode ser reescrita como na (Eq. 17), onde  $C_j$  é a concentração da espécie química  $j$ ,  $k$  é a constante de velocidade da reação e  $n$  é a ordem da reação.

$$v_i = \left( \frac{dC_i}{dt} \right) = k \cdot \prod C_j^{n_j} \quad (\text{Eq. 17})$$

De acordo com o modelo do núcleo não-reagido, durante as etapas da redução, sempre haverá uma interface de separação entre as regiões reduzida e não reduzida. Por isso, serão reações de caráter heterogêneo, visto que a cinética não dependerá apenas das variações de concentrações, mas também de fenômenos relacionados à presença desta interface. Desta forma, fatores como a área da interface de reação e a taxa de transferência de massa devem ser mencionados. Assim sendo, podemos dizer que a velocidade da reação para um processo heterogêneo é dada através da (Eq. 18), onde  $S$  é a área da interface onde ocorre a reação,  $V$  é o volume ocupado pela espécie reagente e  $\beta$  é o coeficiente de transferência de massa.

$$v_i = \left( \frac{dC_i}{dt} \right) = \beta \cdot \frac{S}{V} \cdot C_i^n \quad (\text{Eq. 18})$$

A cinética de um processo pode ser representada matematicamente por sua taxa, mas é importante que o termo de transferência de massa seja descrito em termos de parâmetros físico-químicos pertinentes, que levem em conta as características dos fenômenos envolvidos no sistema em análise (ARAÚJO, 2013).

Considera-se que a interface possui geometria cilíndrica, sendo que no instante inicial da interface ela coincide com a superfície externa do briquete e no instante final, ela se torna um ponto (centro geométrico do briquete). Vale ressaltar que o volume inicial da região não-reagida é o mesmo que aquele final da região reagida, de forma a manter constantes suas dimensões.

As etapas de transporte de massa e reação química sofrem efeitos diversificados de parâmetros variáveis, como temperatura, concentração, diâmetro do sólido, densidade, etc. Devido a esta dependência, existirá aquela mais lenta que regerá o processo, sendo de suma importância para a descrição da cinética. Assim, podemos dizer que a cinética de redução será controlada pela difusão sólido-gás ou pela reação química propriamente dita, as quais

possuem formulações específicas, visto que são mais lentas que as etapas que envolvem o transporte em meio gasoso, que só é afetada pelo gradiente de concentrações.

#### 3.4.2.1.1 Difusão Gasosa através de Camada Reagida

A difusão gasosa através da camada reagida é determinada pela Lei de *Fick*, base de fenômenos difusionais, combinada com a expressão da velocidade da difusão em uma superfície cilíndrica, o que resultará na (Eq. 19), em um modelo formulado para uma partícula de base com raio  $R$ , cuja base da região não-reagida possui raio  $r_n$ , em função do tempo  $t$ . Tal expressão também pode ser escrita em termos de fração reagida ( $\alpha$ ) (Eq. 20), onde  $\tau$  é o tempo adimensional necessário para que a partícula esteja totalmente reagida, ou seja,  $r_n = 0$  (LEVENSPIEL, 2000).

$$1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 + \left[\left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \cdot \ln\left(\frac{r_n}{R}\right)^2\right] = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\alpha + (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Eq. 20})$$

A definição do mecanismo controlador é dada por  $\tau_D$  que é a transferência de massa no sólido, adotado como sendo o respectivo tempo adimensional.

#### 3.4.2.1.2 Reação Química na Interface

A evolução da reação química depende da superfície do núcleo não-reagido, onde ela de fato acontece, ou seja, da interface. Partindo da expressão para velocidade de reação e ajustando para que descreva a taxa de variação do raio da base do núcleo não-reagido, define-se uma equação básica, na qual são aplicadas as condições de contorno do modelo (Eq. 21) (LEVENSPIEL, 2000).

$$1 - \left(\frac{r_n}{R}\right) = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Eq. 21})$$

Da mesma maneira, a expressão também poderá ser escrita em termos de fração reagida ( $\alpha$ ), como na (Eq. 22), onde  $\tau$  representa o tempo adimensional necessário para se obter 100% da massa sólida reduzida. Com isso,  $\tau_{RQ}$  representa o tempo adimensional para a etapa da reação química e seu valor indicará sua condição ou não como controladora da cinética (LEVENSPIEL, 2000).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Eq. 22})$$

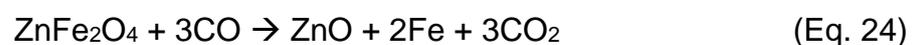
### 3.4.3 Redução da Ferrita de Zinco

Em atmosfera inerte, a ferrita de zinco ( $ZnO.Fe_2O_3$  ou  $ZnFe_2O_4$ ) pura decompor-se-á em zincita e hematita, conforme a (Eq. 23), com energia livre de *Gibbs* igual a  $\Delta G^0_{ZnO.Fe_2O_3} = -10716 - 7,14T$  J/mol para uma faixa não especificada de temperatura.



Para  $T$  igual a, aproximadamente, 1500K (1227°C), a energia livre de *Gibbs* ( $\Delta G^0$ ) será zero, indicando que a decomposição térmica da ferrita de zinco ocorrerá acima desta temperatura. De fato, (PICKLES, 2002), realizou este experimento empregando uma temperatura de reação igual a 1673K e toda a ferrita de zinco se decompôs em hematita e zincita.

Segundo (ROSENQVIST, 2004), quando em atmosfera redutora, a ferrita de zinco reagirá abaixo de 1173K (900°C), pois o ferro é mais nobre que o zinco (Eq. 24). Como há liberação de  $ZnO$ , a presença da ferrita de zinco não é considerada prejudicial nas reações carbotérmicas de recuperação do zinco.



De acordo com (MARROQUÍN; D'ABREU; KOHLER, 2004), para analisar a termodinâmica da redução carbotérmica da ferrita de zinco é necessário o estudo de diagramas operacionais de predominância de fases dos sistemas  $Zn-C-O$ ,  $Fe-C-O$  e  $Zn-Fe-C-O$ .

Em abordagem preliminar, a fim de determinar a viabilidade da reação e a possível temperatura de formação e/ou decomposição da ferrita de zinco formada a partir da mistura equimolar, considerou-se a sobreposição de dois diagramas com os campos de predominância das fases  $ZnO$  e  $Fe_2O_3$ , supondo que as misturas estudadas se comportam como soluções sólidas. A Figura 16 mostra o diagrama de predominância de fases para o sistema  $Zn-C-O$ , cujas reações químicas consideradas são a redução do óxido de zinco (Eq. 1), a reação de *Boudouard* (Eq. 4) e a reação global de redução carbotérmica do óxido de zinco, representada pela (Eq. 25)

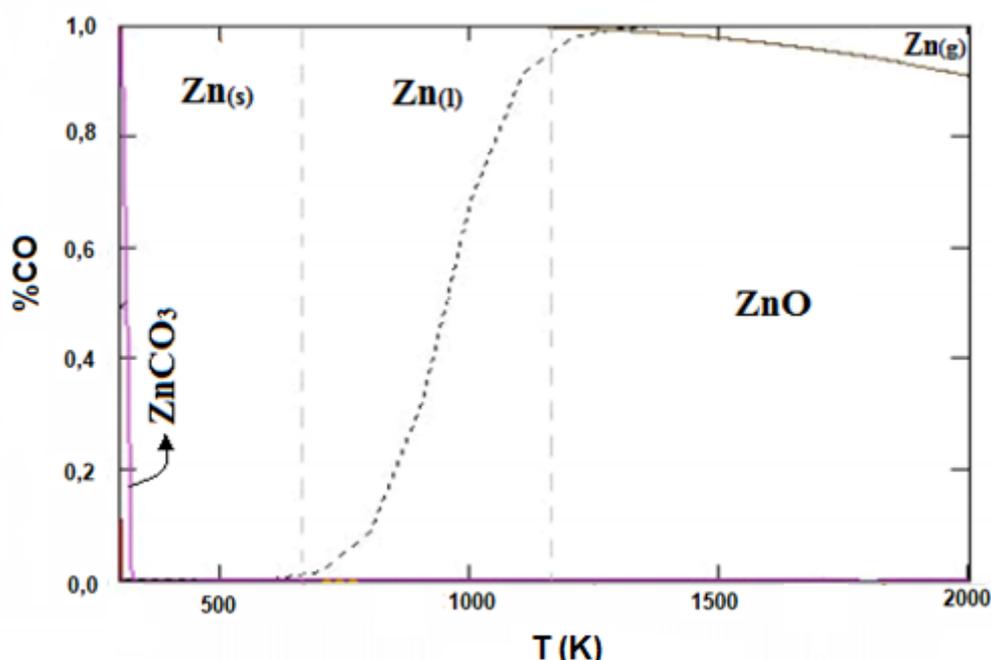
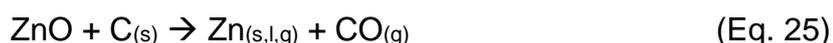
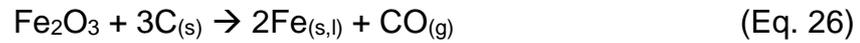


Figura 16 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema  $Zn-C-O$  (Adaptado de MARROQUÍN, 2008)

O diagrama de predominância de fases do sistema  $Fe-C-O$ , está ilustrado na Figura 13, na Seção 3.4.2. As reações presentes são a reação de redução da hematita para magnetita (Eq. 10), a redução da magnetita a ferro metálico,

quando a wustita é metaestável (Eq. 13), a redução da magnetita à wustita, quando esta é estável (Eq. 11), redução da wustita a ferro metálico (Eq. 12), reação de *Boudouard* (Eq. 4) e a reação global de redução carbotérmica dos óxidos de ferro, representada pela (Eq. 26).



A Figura 17 mostra o diagrama do sistema *Zn-Fe-C-O* resultante da sobreposição dos diagramas apresentados anteriormente (Figura 13 e Figura 16), destacando a composição estequiométrica presente na ferrita de zinco ( $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e os compostos intermediários  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{ZnO} \cdot \text{FeO}$  como soluções sólidas.

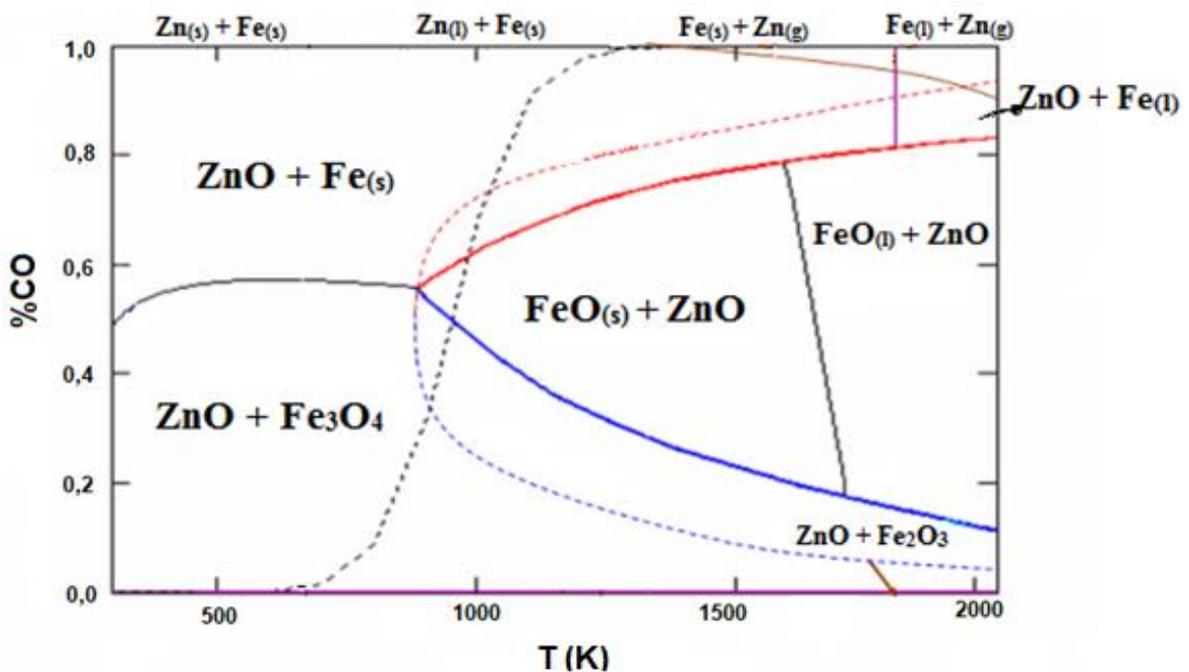
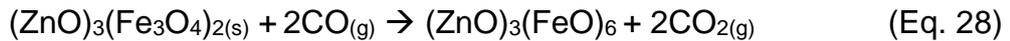
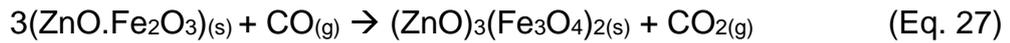


Figura 17 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema *Zn-Fe-C-O* (Adaptado de MARROQUÍN, 2008)

Para tal diagrama foram consideradas reações de redução sequencial da ferrita de zinco (Eq. 27), (Eq. 28) e (Eq. 29), reações com intermediários gasosos (Eq. 30), a reação de *Boudouard* (Eq. 4) e a reação global de redução carbotérmica da ferrita de zinco (Eq. 31).



### 3.4.3.1 Cinética de Redução

O estudo cinético da redução de ferrita de zinco não é uma prática corriqueira. Na maioria dos casos, os trabalhos já realizados referem-se à redução carbotérmica da mesma (LEE; LIN; CHEN, 2001).

(LEE; LIN; CHEN, 2001) e seus colaboradores (2001) utilizaram amostras de ferrita de zinco e carvão mineral em atmosfera inerte para análise das variações na composição com o tempo e mudanças estruturais ocorridas durante a reação.

Os autores concluíram que a primeira etapa que ocorre na redução da ferrita de zinco é a sua dissociação em  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e a partir deste momento, os dois óxidos são reduzidos simultaneamente. O  $\text{Zn}$  produzido a partir da redução do  $\text{ZnO}$  escapa imediatamente na forma de gás, visto que nenhum  $\text{Zn}$  foi encontrado nas análises realizadas. A redução carbotérmica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é um sistema de reações em série, que segue a ordem de transformação de hematita – magnetita – wustita – ferro metálico, como já foi citado. A Figura 18 mostra um modelo proposto da cinética sequencial da redução carbotérmica da ferrita de zinco, a partir dos dados obtidos no estudo.

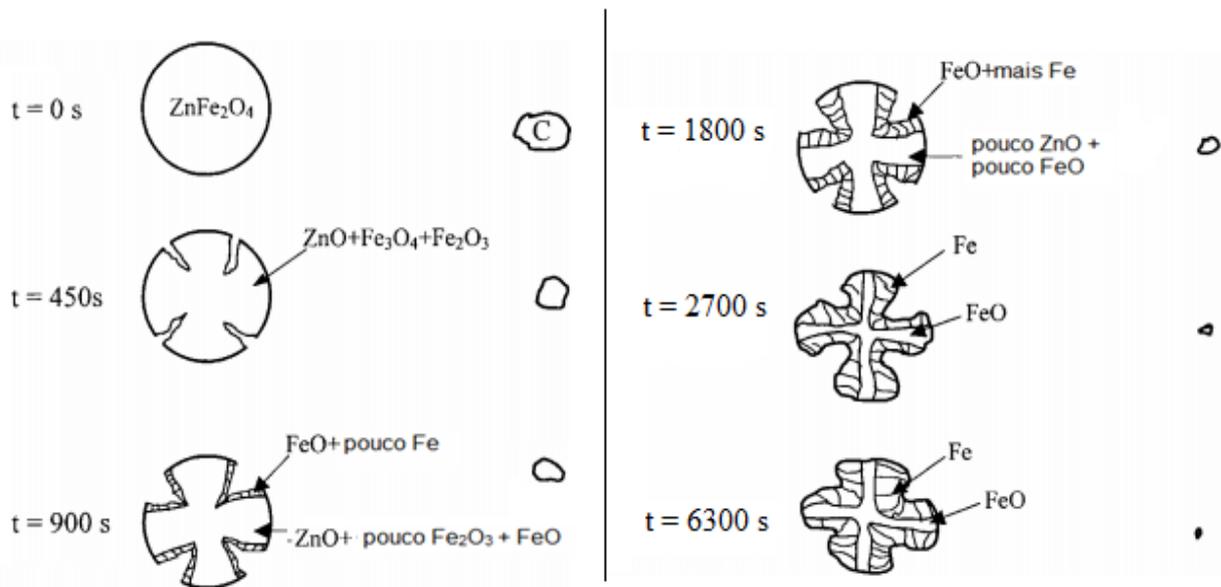


Figura 18 - Esquematização da sequência de redução carbotérmica da ferrita de zinco (Adaptado de LEE; LIN; CHEN, 2001)

Dentre os principais efeitos que influenciam a taxa de redução da ferrita de zinco estão a temperatura de reação e a razão molar  $ZnO.Fe_2O_3/C$ . Na Figura 19a observa-se que o aumento da temperatura acelera a reação e que existe um grande salto na taxa de reação próximo de 900 s, quando se varia a temperatura de 1273 a 1323K. Tal fato pode ser explicado devido à maior produção de ferro, que funciona como efeito catalítico na reação de *Boudouard* exatamente neste ponto. Na Figura 19b observa-se que quanto menor a razão molar, mais rápida será a reação e, além disso, este efeito é acentuado para razões molares maiores que 1/6 e minimizado para razões menores que 1/6.

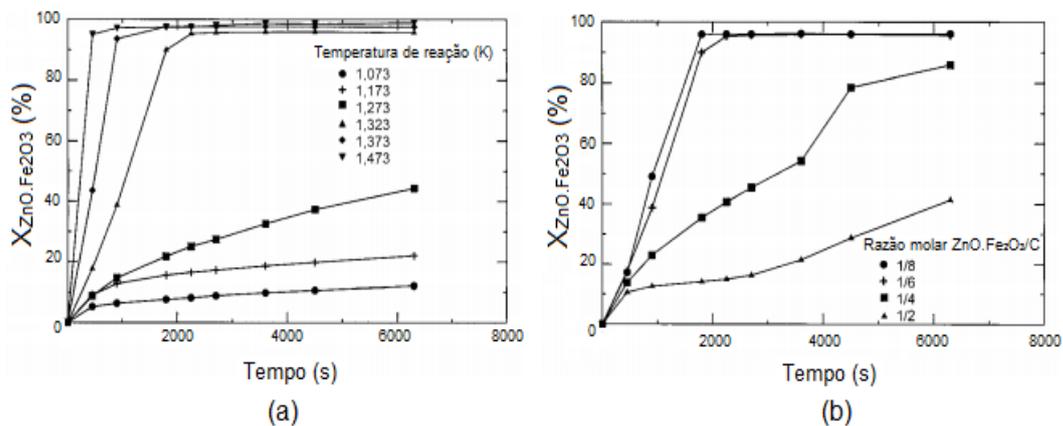


Figura 19 - Conversão de ferrita de zinco no tempo: (a) Efeito da variação da temperatura de reação e (b) Efeito da razão molar  $ZnO.Fe_2O_3/C$  (Adaptado de LEE; LIN; CHEN, 2001)

De acordo com (TONG, 2001b), a redução da ferrita de zinco pode ser comparada à redução dos óxidos de ferro, devido à presença de típicas interfaces  $Fe-FeO$  e  $FeO-ZnFe_2O_4$  nos produtos de reação.

Em seu trabalho, ele observou que a formação de poros das interfaces  $Fe-FeO$  direciona a passagem dos gases e facilita a redução, o que resulta em finas camadas de wustita, cujas espessuras dependerão da temperatura e da pressão do gás redutor. Quando em condições estacionárias, a espessura da camada de wustita dependerá de sua relativa taxa de formação nas interfaces  $FeO-ZnFe_2O_4$  e de sua decomposição na interface  $Fe-FeO$ .

Analogamente, (TONG, 2001a) também observou que a morfologia dos produtos de redução da ferrita de zinco é similar aos tipos de morfologia característicos do ferro metálico, nomeados pelo autor como estruturas A, B, C, D e E. A estrutura do tipo A apresenta uma microestrutura de ferro poroso, obtida com o uso de 100% de CO como gás redutor e também com misturas contendo CO-N<sub>2</sub> (misturas com 90% CO, 75% CO, 50% CO e 20% CO) em temperaturas entre 800 e 1100°C. A estrutura B apresenta uma densa camada de ferro que cobre uma superfície de wustita e, em alguns casos, esta camada de ferro pode ser rompida, expondo o óxido da matriz. Na estrutura do tipo C, obtida a partir de condições aproximadas do equilíbrio entre  $FeO-Fe$ , predomina uma superfície densa de wustita, completamente coberta por camada densa de ferro, que persiste ao longo de todo o processo de redução. Assim, não ocorre o contato direto entre o gás redutor e o óxido ferro, diminuindo a taxa da reação, de modo que a redução é limitada por difusão no estado sólido de oxigênio através da densa camada de ferro. Quanto mais espessa a camada de ferro, mais lenta será a redução.

As estruturas do tipo D são formadas com o uso de misturas contendo 50% CO<sub>2</sub> e 50% CO, em temperaturas entre 800 e 1100°C, e são obtidas camadas de wustita densa. Já nas do tipo E, há a formação de grãos de magnetita, obtidos a partir de mistura de gases contendo 10% CO e 90% CO<sub>2</sub> em temperatura de 1000°C.

### 3.5 Principais Estudos Realizados no Tema

Muitos estudos foram realizados ao longo dos anos pela comunidade científica, ao redor do mundo, com o intuito de proporcionar um melhor entendimento quanto ao estudo da cinética de redução de aglomerados autorredutores. Alguns modelos e práticas experimentais diversificadas serão relatadas a seguir com o objetivo de aclarar mecanismos, efeitos e comportamentos de matérias-primas e processos. Tais modelos apresentam abordagens diferentes acerca dos mecanismos que determinam a taxa global de redução dos óxidos de ferro.

Um dos pioneiros no assunto, (RAO, 1971) criou um modelo cinético de redução de mistura porosa constituída de óxido de ferro (hematita) e finos de carbono, em uma faixa de temperatura de 850°C – 1087°C, sob atmosfera de argônio, levando em consideração que a etapa de gaseificação do carbono seria a etapa controladora do processo. A mistura foi colocada em um cadinho, sendo que apenas a superfície superior ficava exposta à corrente do gás inerte. A conversão da reação foi calculada a partir do valor da percentagem de perda de massa correspondendo à completa redução. O  $LiO_2$  quando usado como reagente, resultou em uma ação catalítica na reação de gaseificação enquanto que o  $FeS$  teve efeito inibidor.

Três anos depois, (RAO, 1974) desenvolveu um modelo físico-químico isotérmico para descrever este estudo, mas agora considerando uma difusão de forma unidirecional dos componentes gasosos ( $CO$  e  $CO_2$ ). É um modelo que inclui os mecanismos de transferência de massa, representados a partir de fatores relacionados à estrutura física da amostra (tamanho dos poros, área superficial, etc.) e foi dividido em três estágios: transformação da hematita em magnetita; transformação da magnetita em wustita; e transformação da wustita em ferro metálico. Para simplificar, algumas considerações foram feitas, tais como a permanência de temperatura constante da amostra durante o processo de redução; estado quase estacionário; desprezo de penetração de gás inerte na amostra; e nenhuma modificação estrutural na amostra.

Os dados obtidos experimentalmente foram coincidentes com aqueles resultantes dos cálculos através do modelo para a faixa de temperatura em questão e para uma mistura de  $Fe_2O_3 + 3C$  e a expressão obtida para a taxa de formação de ferro metálico garante um efeito significativo da temperatura no processo.

Para Rao, tanto o oxigênio do ar aprisionado na mistura quanto aquele originado na dissociação final dos óxidos de ferro reagem com o carbono para a formação de CO. Uma pequena fração de CO também é formada pela reação sólido-sólido. A partir de então, haveria a propagação das reações de redução dos óxidos de ferro, respeitando os estágios citados, de acordo com as (Eq. 10), (Eq. 11) e (Eq. 12), já descritas em seções anteriores. Como a taxa da reação de gaseificação do carbono, de modo geral, era mais baixa que as taxas de redução dos óxidos de ferro, ele considerou que, mesmo em temperaturas muito altas, a composição da fase gasosa no estado estacionário seria próxima àquelas dos equilíbrios destas equações.

Foi encontrada uma boa correlação entre os dados experimentais e as previsões do modelo. No entanto, as simplificações consideradas levam a dúvidas quanto à utilização de suas predições, uma vez que ficaram estabelecidas faixas de validade para elas.

(SOHN; SZEKELY, 1973) desenvolveram um modelo cinético para mecanismos de redução, considerando que a taxa global da reação isotérmica é controlada simultaneamente pela redução do óxido e pela gaseificação do carbono. É um modelo de núcleo não-reagido para a redução dos grãos, acoplado a um modelo de transporte intergranular do gás, que abrange situações nas quais os grãos individuais do aglomerado são reduzidos conforme a sua posição, de modo que a distância do centro do aglomerado determinaria o grau de conversão.

A análise foi feita sob uma condição limite de que os gases se difundem de forma independente, desprezando-se as interações entre si e também com a atmosfera do forno. Além disso, assumiu-se também que a composição do gás é uniforme ao longo da pelota.

Os resultados obtidos pelos autores foram semelhantes aos observados em trabalhos anteriores. A expressão cinética é dada em função das concentrações de  $FeO$  e de  $C$ ; da razão entre as granulometrias dos grãos de

carbono e dos óxidos de ferro; das constantes de equilíbrio das reações de redução do  $FeO$  e da reação de *Boudouard*; e da forma predominante das partículas.

A partir de então, considera-se consenso, pela maioria dos autores, o fato de a cinética global da reação ser controlada pela reação de gaseificação do carbono até temperaturas em torno de  $1200^{\circ}C$ , o que levou à elaboração de modelos químicos mais simples, os quais facilitaram os estudos e aumentaram o campo de validade dos resultados obtidos. Neles, as velocidades globais das reações seriam exclusivamente dependentes das velocidades das reações químicas.

Em contrapartida, (FRUEHAN, 1977) afirma a necessidade de investigação quanto à faixa de temperatura, na qual a hipótese de que a gaseificação do carbono seria a etapa controladora da cinética de redução é válida. Segundo ele, esta faixa é variável de acordo com o tipo de redutor utilizado, dependendo de sua reatividade.

Então, Fruehan determinou que a temperatura média limite para o controle por gaseificação do carbono seria  $1100^{\circ}C$ , quando passa a ocorrer um controle misto, ou seja, influenciado pela difusão do gás e pela reação química na interface.

Por sua vez, em relação aos reagentes, o autor utilizou  $Fe_2O_3$  e  $FeO$  para a verificação das taxas de redução. Foi concluído que as taxas são semelhantes, mesmo partindo de óxidos diferentes, de modo que a redução de  $Fe_2O_3$  realizou-se em dois estágios – uma rápida passagem a  $FeO$ , seguido de uma lenta redução de  $FeO$  a  $Fe$ . Ademais, Fruehan obteve outras conclusões importantes, tais como:

- A confirmação da importância do excesso de carbono e da granulometria fina para uma velocidade mais favorável de reação;
- O tipo de material carbonáceo influencia nas taxas de reação: em ordem crescente de reatividade foram obtidos grafite – coque – “char” do carvão – carvão de coco;
- A variação da pressão total do sistema pode ter efeito diferente na taxa de reação para diferentes tipos de carvão;

- O gás  $CO$  tem efeito retardador da reação de gaseificação do carbono pelo  $CO_2$ , o que explica o fato de no segundo estágio de redução, no qual a concentração de  $CO$  aumenta bastante, poder haver um decréscimo da velocidade de redução em relação ao primeiro;
- Não se observou efeito catalítico do ferro na reação de gaseificação.

(SUN; LU, 1993) construíram um modelo matemático para a redução dos óxidos de ferro em aglomerados, partindo de condições não-isotérmicas e não-isobáricas, através de 19 equações. Todas foram resolvidas simultaneamente por métodos numéricos, determinando variáveis como a temperatura, taxas de reação, composição dos sólidos, pressão, velocidade do fluxo de gás e concentração dos gases.

Foram obtidos resultados que representam o comportamento experimental observado no trabalho desenvolvido. O trabalho consistiu no embasamento de condições experimentais de temperatura do forno de  $1220^{\circ}C$  e razão de minério de ferro/carbono de 80/20 em peso percentual.

Eles concluíram, então, que a intensidade das reações endotérmicas e a baixa condutividade térmica efetiva da mistura inicial são as causas dos gradientes de temperaturas observados, em regiões de maior temperatura. Ao aumentar o valor da condutividade térmica em 50%, observou-se um aumento da temperatura do sistema e da taxa global de redução, possibilitando assim o aumento do fluxo de calor e posteriormente aumentando a taxa das reações químicas.

Houve também a existência de uma barreira para a transferência de calor nas regiões onde ocorre a reação de *Boudouard*, visto que há um grande consumo da quantidade de calor, resultando em um aquecimento atrasado das regiões mais frias no interior.

Alguns anos depois, os mesmos autores propuseram ainda um estudo da cinética e dos mecanismos de redução dos aglomerados autorredutores (SUN; LU, 1999).

O efeito do consumo de calor pela gaseificação do carbono na taxa de transferência de calor e redução do minério de ferro pode ser obtido através de um caso hipotético, no qual o calor da reação de gaseificação do carbono seja zero, sem nenhuma outra modificação no modelo. As temperaturas locais e os

graus de redução do minério de ferro, computados a partir do modelo são mostrados na Figura 20 e na Figura 21, respectivamente e representados pelas linhas pontilhadas. Os resultados experimentais são representados nas linhas contínuas para comparação.

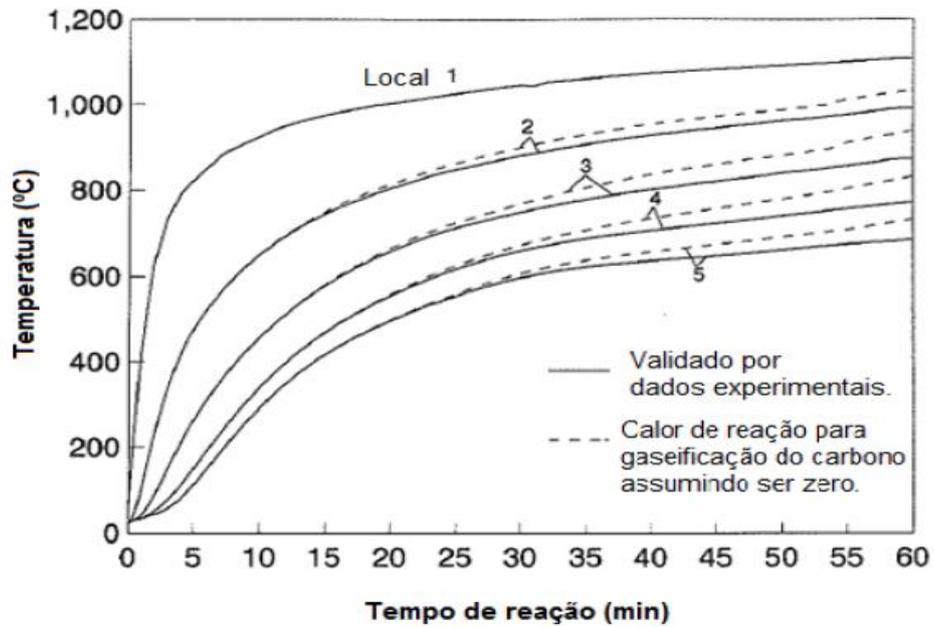


Figura 20 - Efeito dos calores de reação na temperatura local (Adaptado de SUN; LU, 1999)

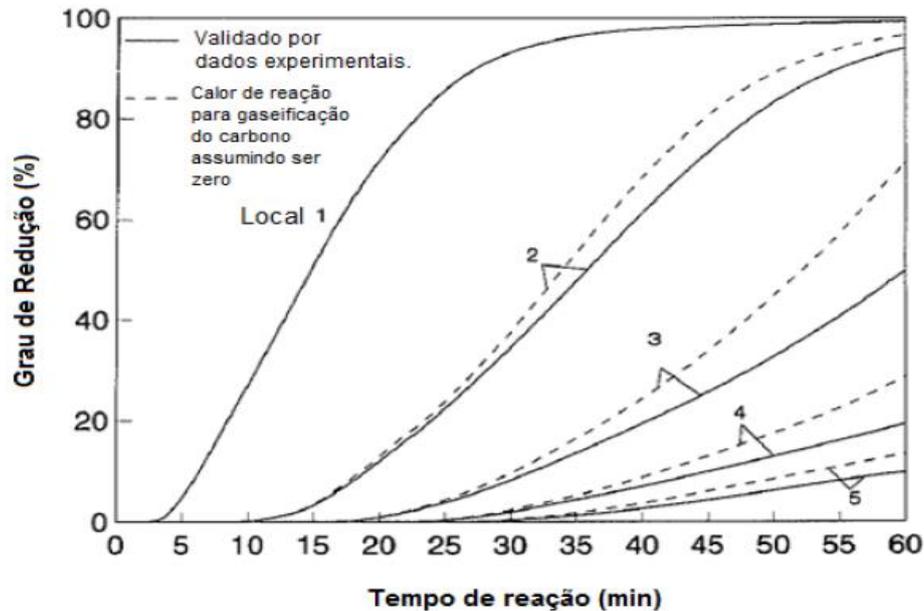


Figura 21 - Efeito dos calores de reação no grau de redução do minério de ferro (Adaptado de SUN; LU, 1999)

A partir de análises dos gráficos, é possível observar que o efeito térmico da gaseificação do carbono, tanto por  $CO_2$  quanto por  $H_2O$ , possui forte efeito apenas no interior do sistema de reação e, portanto, pode-se concluir que a quantidade de calor consumido é um problema muito menor que o calor utilizado para a reação local.

Sun e Lu estudaram também o efeito dos mecanismos de convecção e condução na transferência de calor. A Figura 22 mostra o grau de redução do minério de ferro em diferentes localizações em função do tempo de reação, quando o termo de convecção é retirado das equações do modelo sem compensação.

O maior grau de redução do minério de ferro é resultado da maior temperatura local. A convecção térmica possui um efeito muito limitado na temperatura do sistema e, conseqüentemente, na taxa global de reação, devido ao fato de que a quantidade de gás gerada e a taxa de fluxo de gás são limitadas.

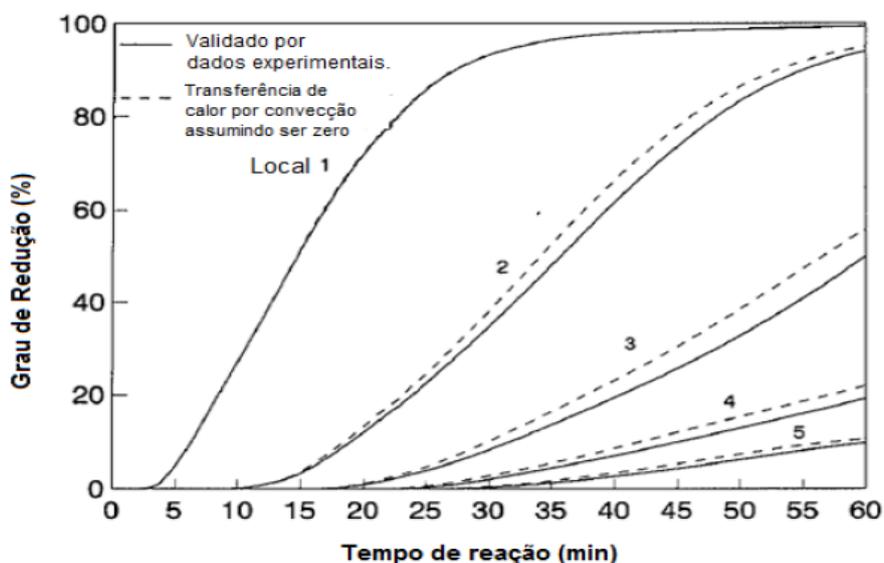


Figura 22 - Efeito da transferência de calor por convecção no grau de redução (Adaptado de SUN; LU, 1999)

Sabendo que a condução de calor é o mecanismo dominante de transferência de calor, o efeito de um aumento na condutividade de um sólido seria mais importante. Então, um aumento arbitrário de 50% no valor da condutividade térmica efetiva da mistura reativa é aplicado ao modelo e os resultados são mostrados na Figura 23. Podemos observar que para altos

valores da condutividade térmica efetiva da mistura, a taxa de reação é aumentada significativamente.

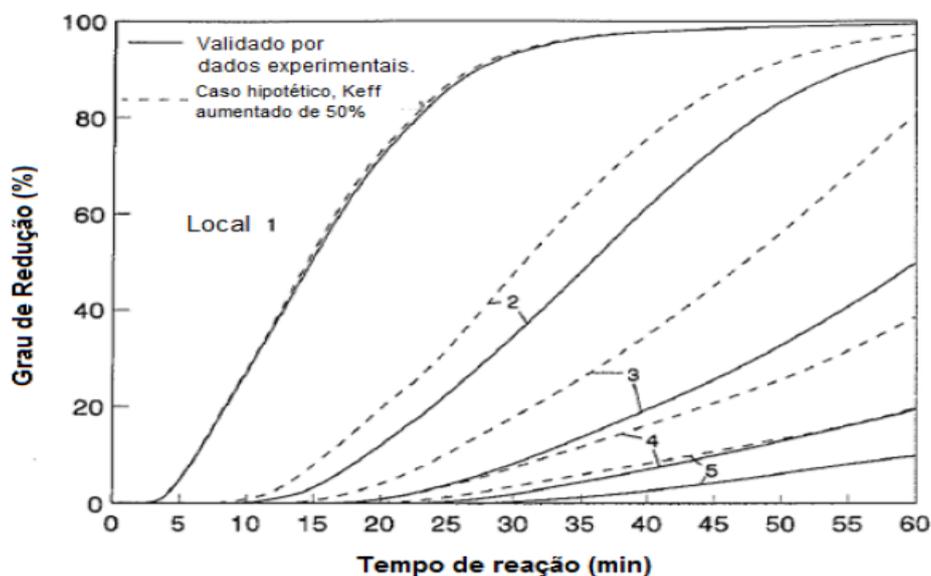


Figura 23 - Efeito do valor da condutividade térmica efetiva no grau de redução (Adaptado de SUN; LU, 1999)

Os autores chegaram à conclusão de que a baixa condutividade térmica dos meios porosos e a reação altamente endotérmica do carbono fazem com que a transferência de calor através das camadas do produto e dentro da mistura de sólidos reagente seja a etapa limitante dominante para a taxa global de reação.

Os estudos da cinética de redução de minérios de ferro vêm sendo realizados baseando-se em partículas esféricas. No entanto, isto nem sempre acontece na realidade. (KANG et al., 1998b) propuseram um modelo para partículas de minério de ferro não-esféricas para investigar o efeito de seus formatos na cinética de redução. Partículas de variadas formas, inclusive planares e colunares, foram reduzidas de hematita para magnetita sob uma atmosfera mista contendo 10% de CO e 90% de CO<sub>2</sub>.

Foi concluído que a taxa de redução das partículas planares é mais rápida que a taxa das partículas de mesmo peso, porém com formato cilíndrico. Além disso, dentre as partículas de forma granular, a taxa de redução se torna mais rápida na medida em que o raio não-esférico diminui. Concluiu-se também que este modelo não-esférico pode ser usado para partículas de formato cilíndrico até uma razão altura/diâmetro da base variando entre 0,5 e 2.

Ainda no ano de 1998, os mesmos autores analisaram também a influência do tamanho das partículas na cinética do processo de redução. Pelotas de diferentes diâmetros foram reduzidas em condições experimentais e os resultados analisados sob dois modelos distintos: o modelo do núcleo não-reagido e o modelo de Ishida-Wen, o qual considera a formação de uma camada de produto inerte à reação, dividindo o fenômeno em dois estágios. Os autores concluíram que a taxa de redução aumenta na medida em que as partículas se tornam mais finas. Além disso, a reação química na interface no modelo do núcleo não-reagido é afetada pelo tamanho, enquanto que no modelo de Ishida-Wen, os parâmetros não foram afetados (KANG; CHUNG; MURAYAMA, 1998a).

KASHIWAYA e seus colaboradores (2007) utilizaram técnica de microscopia a laser, equipadas em fornos de infravermelho, para observar as alterações microscópicas que ocorrem durante o estágio inicial dos mecanismos de autorredução em aglomerados. As amostras consistiam de hematitas policristalinas que foram prensadas e sinterizadas em fornos de mufla a 1100°C por 120h para que houvesse crescimento suficiente dos grãos (tamanho médio de grão de 20 $\mu$ m). Elas foram cobertas por uma camada de carbono através de método de deposição a vácuo, cada uma das três amostras contendo uma espessura diferente: 20, 60 e 300 nm. As análises foram realizadas sob atmosfera pura de argônio, com altas taxas de aquecimento até atingirem a temperatura de 1000°C, na qual permaneceram por 10 min.

A Figura 24 mostra o resultado da observação na amostra 1 (espessura da camada de carbono de 20nm). A reação começa em torno de 650°C e com o curso da reação, é formada uma estrutura enrugada, provavelmente causada pelo encolhimento da hematita quando o oxigênio é removido na transformação hematita – magnetita. A reação prossegue rapidamente em torno de 750°C e termina depois de 10s, quando toda a camada de carbono é consumida pela redução.

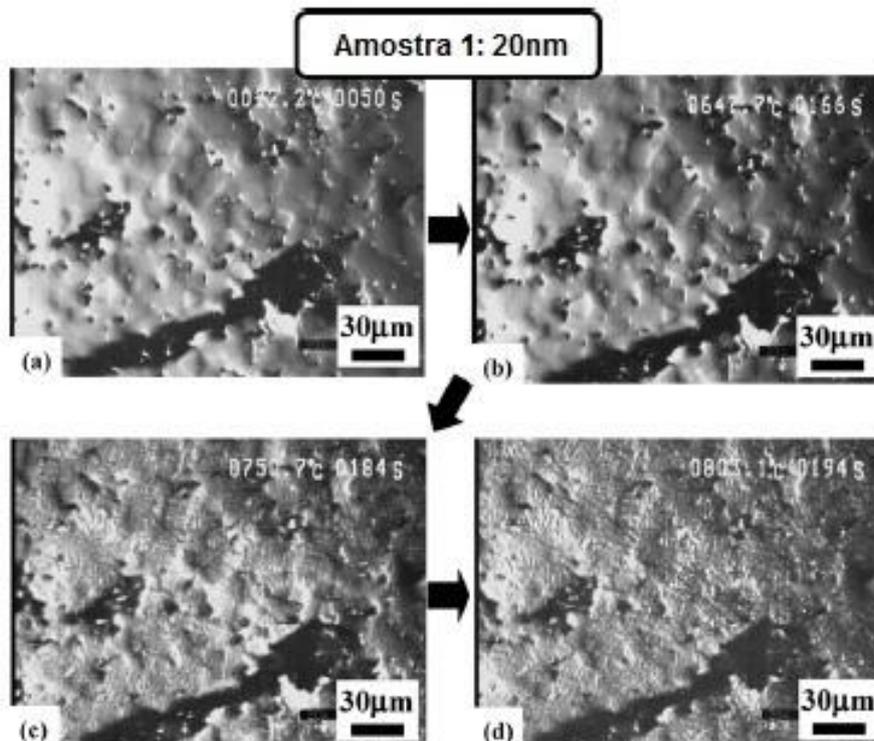


Figura 24 - Mudanças na microestrutura da amostra 1: (a) temperatura ambiente, 1s; (b) 648°C, 117s; (c) 751°C, 135s; (d) 803°C, 145s. (Adaptado de KASHIWAYA et al., 2007).

Já a amostra 2, cuja espessura da camada de carbono é de 60nm (Figura 25), tem o processo de redução iniciado em torno de 646°C. A diferença, quando comparada com a amostra 1, está nas bolhas que se formaram na superfície, originadas a partir do aprisionamento do gás CO formado na redução entre as camadas de revestimento e de óxido, devido ao aumento na espessura da camada. A quantidade de bolhas aumenta drasticamente em 10s, como pode ser visto nas Figura 25 (c) e (d), porém, existe um rompimento da camada que permite o escape do gás e um reestabelecimento do contato entre os sólidos, o que permite a continuação da reação até que o carbono seja totalmente consumido, como na amostra 1.

O processo na amostra 3 (Figura 26) teve início em temperaturas próximas àquelas das amostras anteriores. Assim como na amostra 2, houve a formação de bolhas de CO, mas devido à dificuldade de atravessar a maior espessura da camada de carbono, o gás permaneceu aprisionado e as bolhas formadas eram muito maiores, como montanhas na superfície (Figura 26 (d)). Por este motivo, houve separação do carbono e do óxido de ferro, impedindo a

continuação da reação e, conseqüentemente, o fim do processo até que a camada fosse consumida (KASHIWAYA et al., 2007).

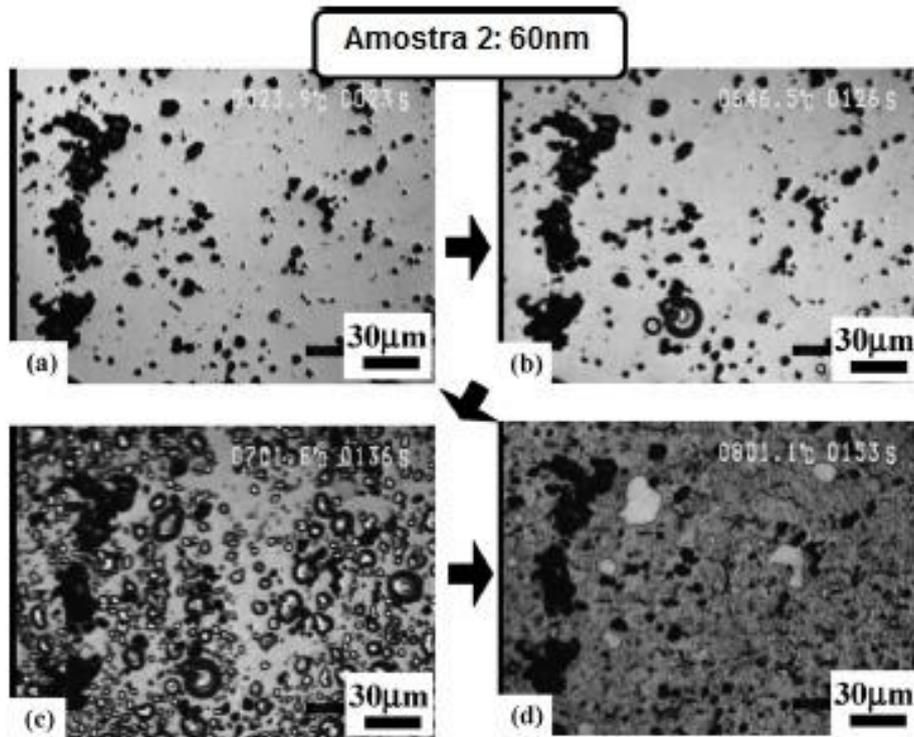


Figura 25 - Mudanças na microestrutura da amostra 2: (a) temperatura ambiente, 13s; (b) 646°C, 116s; (c) 702°C, 126s; (d) 801°C, 143s (Adaptado de KASHIWAYA et al., 2007).

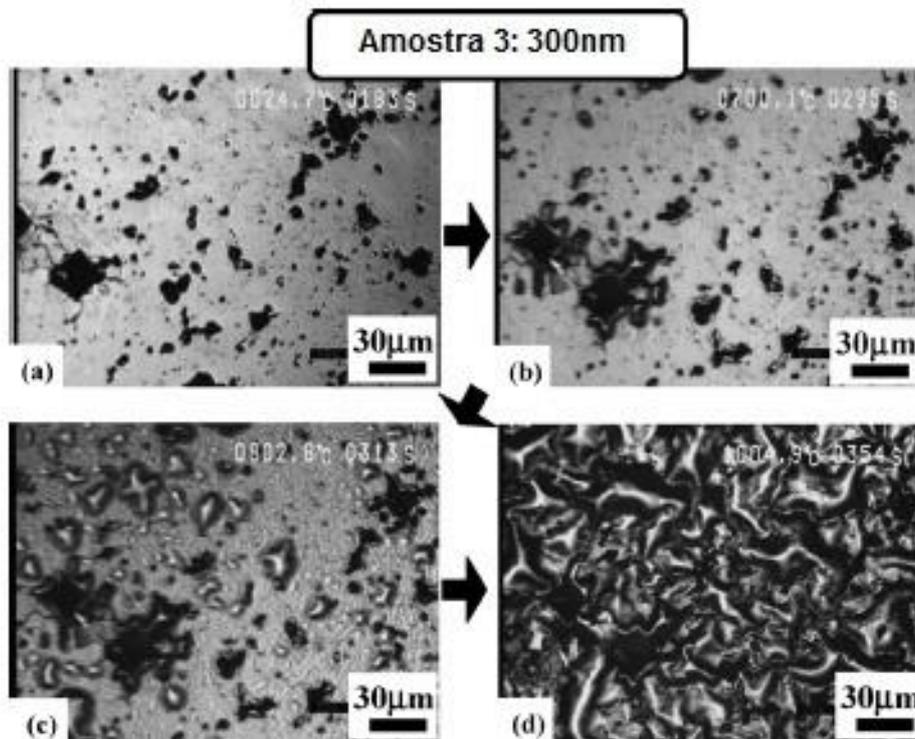


Figura 26 - Mudanças na microestrutura da amostra 3: (a) temperatura ambiente, 14s; (b) 700°C, 126s; (c) 803°C, 144s; (d) 1005°C, 185s (Adaptado de KASHIWAYA et al., 2007).

Em pesquisas mais atuais, (KATO et al., 2018) simularam as condições do alto forno para reduzir briquetes contendo  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ , com o objetivo de avaliar os parâmetros envolvidos nos fenômenos que ocorrem na zona coesiva, devido à presença de  $Al_2O_3$ . A temperatura de fusão cai com o aumento da quantidade de  $Al_2O_3$  e isso leva a um aumento na resistência do fluxo de gás na zona coesiva, sendo um estudo importante para manter a estabilidade e eficiência da operação do alto forno.

Os autores estabeleceram as composições a serem estudadas, variando a razão  $CaO/SiO_2$  (C/S), chamada de basicidade, em 1, 1,5 e 1,8, para analisar o efeito da composição química na redução. As amostras foram misturadas e prensadas para a obtenção de briquetes cilíndricos, sinterizados em forno elétrico nas temperaturas de 1543K por 5 minutos e 1573K por 10 minutos e resfriados até a temperatura ambiente. Os ensaios de redução foram realizados em forno com termobalança incorporada para a pesagem das amostras durante o processo. Inicialmente, com taxa de 10K/min, atingiu-se a temperatura de 1173K, quando se deu a redução de  $Fe_2O_3 - FeO$  sob atmosfera de gás com composição de 50%CO-50%CO<sub>2</sub>. Em seguida, aumentou-se a temperatura até 1473K, com taxa de 5K/min, para a redução de  $FeO - Fe$ , sob atmosfera de gás com 30%CO – 70%N<sub>2</sub>.

A Figura 27 mostra os resultados obtidos após os ensaios de redução. Em (a) aparece o comportamento de redução de cada composição estudada e o gradiente de cada curva representa a taxa de redução global de cada uma delas. É possível ver que a amostra com basicidade igual a 1,8 apresenta a maior taxa de redução e que esta taxa diminui de acordo com a redução da razão C/S. Em (b) aparece a relação entre a quantidade de fusão em % de massa e a temperatura e observa-se que para a razão C/S de 1,8, a quantidade de fusão é de 0% em massa na temperatura de 1473K e de 100% em massa para a temperatura de 1500K. Além disso, o gráfico indica que a quantidade de fusão em massa aumenta com a redução da basicidade. Tais resultados levaram os autores a concluírem que o aumento da formação da fase fundida leva ao aumento da resistência global de redução e ao fechamento de poros, o que diminui a permeabilidade do gás redutor. Ademais, eles concluíram que há uma

correlação negativa entre a razão de fechamento de poros e a taxa de redução global.

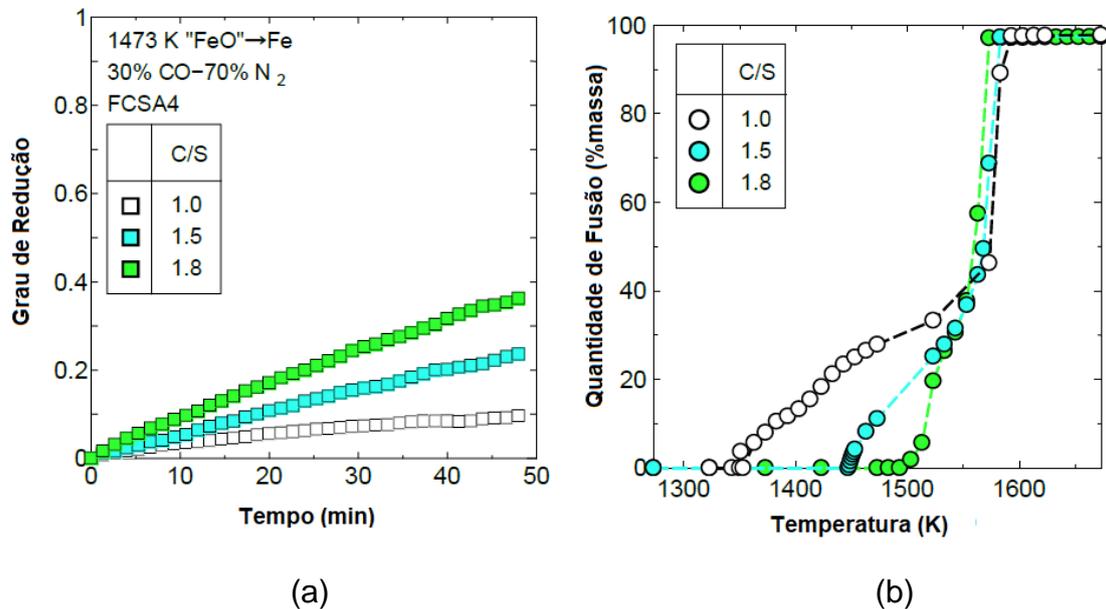


Figura 27 – Resultados obtidos pelos autores: (a) Grau de redução; (b) Quantidade de fusão em massa. Adaptado de (KATO et al., 2018)

Assim como muitos estudos foram realizados para melhorar o entendimento do processo de autorredução, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para o estudo da reciclagem das poeiras de AF e aciarias, principalmente aciaria elétrica, com o intuito de se obter um reaproveitamento deste material.

(MANTOVANI, 1998) utilizou PAE na obtenção de pelotas que foram aplicadas em banho de gusa líquido. A partir de técnicas de caracterização, ele constatou que a poeira gerada em fornos elétricos a arco é um material de granulometria fina, com partículas predominantemente esféricas e de constituição complexa, tendo como principais elementos *Fe*, *Zn* e *Mn*. As amostras com baixo teor de *Zn* apresentam em sua maioria compostos com solução sólida de espinélios de ferro (ferrita de zinco, magnetita e ferrita de manganês) e na medida em que se aumenta o teor de *Zn*, há um correspondente aumento de óxido de zinco.

Em análise de pelotas com alto teor de ferro total e baixo teor de zinco, o autor constatou que a variação do volume aparente era muito semelhante ao apresentado por pelotas com menor teor de ferro total e alto teor de zinco,

concluindo que a presença do zinco não interfere no inchamento das pelotas. Por outro lado, as pelotas com baixo teor de zinco apresentaram resistência à compressão superior àquela das pelotas com alto teor de zinco. Isto acontece devido à grande concentração de vazios encontrada em pelotas de alto teor de zinco, que tiveram sua massa de elementos volatilizáveis extraída durante o ciclo térmico empregado.

(GRILLO et al., 2013) também estudaram a adição de PAE em banho de ferro-gusa líquido, porém na forma de briquetes. Seu objetivo era analisar a incorporação de massa de ferro ao ferro-gusa final e a volatilização do zinco contido na poeira, variando-se a temperatura do banho, a massa de pó e o percentual de silício do ferro-gusa.

A partir dos resultados obtidos pôde-se concluir que as condições termodinâmicas dos experimentos favorecem a redução do *FeO* contido na PAE pelo silício e pelo carbono. Além dos resultados experimentais, cálculos termodinâmicos computacionais mostram que o aumento da temperatura desfavorece a redução do *FeO* da escória através do silício, porém, favorece a redução de *SiO<sub>2</sub>* e do *FeO* da escória pelo carbono e pelo ferro-gusa.

Outrossim, a nova poeira gerada no processo possui teor de zinco de 52,54%, compatível com o teor de zinco do concentrado de minério importado e superior ao teor de zinco dos minérios nacionais. Desta forma, a nova poeira gerada possui grande potencial para ser usada em processos de galvanização e não mais descartada em aterros.

(TELLES, 2010) estudou o aproveitamento do pó de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro, visando a eliminação de zinco, através da adição de micro pelotas compostas de 70% de PAE e 30% de moinha de coque, variando-se as proporções e condições do processo. Como resultado, o autor conseguiu eliminar aproximadamente 92% do zinco presente da poeira de aciaria, mediante adição de 10% de micro pelotas na mistura a sinterizar. Além do mais, os resultados mostraram que a eliminação do metal no processo é proporcional à relação redutor/resíduo.

Ainda em 2010, como complemento ao seu estudo, (TELLES et al., 2010) avaliaram a aglomeração do PAE com moinha de coque para a produção de sinter com menor teor de zinco possível. Eles chegaram à conclusão de que teores de moinha de coque maiores que 30% prejudicaram a formação das micro

pelotas e para a utilização do redutor em quantidades superiores, um aglomerante deve ser empregado. Além disso, a adição do resíduo misturado com moinha de coque na forma de micro pelotas apresentou melhores resultados em relação ao teor de zinco presente no sinter (0,1%).

(RIZZI et al., 2013) analisaram a poeira gerada no processo de reciclagem da poeira de aciaria elétrica, via rota pirometalúrgica. A poeira foi utilizada na forma de briquetes fabricados com adição de fluoreto de cálcio de concentrações variáveis, com o objetivo de caracterizar a poeira resultante do processo e verificar a influência da temperatura e da concentração de fluoreto de cálcio na morfologia e na composição química, determinando as condições ótimas para a recuperação do zinco presente.

Ao final, através da caracterização morfológica da poeira resultante do processo da reciclagem da PAE, os autores comprovam o mecanismo de sua formação pela expulsão de bolhas do sistema metal-escória, visto que a composição da poeira é predominantemente de óxidos expelidos da escória.

De maneira geral, eles afirmam que a amostra de poeira coletada do ensaio a 1500°C e com 7% de fluorita é aquela que apresenta o maior teor de zinco, sendo estas, portanto, as condições ótimas para a reciclagem da PAE, visando um melhor aproveitamento de zinco. Eles ressaltam ainda que a nova poeira gerada não deve ser considerada um resíduo perigoso, uma vez que já sofreu tratamento, podendo, inclusive, ser utilizada juntamente com o minério de zinco para processos de obtenção de zinco metálico, visto que houve concentração do teor de zinco na poeira.

Visando contribuir para um melhor entendimento da fenomenologia da redução da ferrita de zinco contida nas poeiras de aciaria, (MARROQUÍN, 2008) estudou a caracterização e a cinética de sua redução pelo CO e por misturas CO-CO<sub>2</sub>, usando diferentes técnicas de caracterização e testando diversos modelos cinéticos de reação. Ademais, o trabalho visa fornecer subsídios técnicos no que diz respeito ao planejamento da reciclagem da PAE, evitando os passivos ambientais, devido à acumulação deste material nas usinas siderúrgicas e viabilizando a recuperação do ferro e do zinco presentes.

De acordo com os resultados de caracterização obtidos pela autora, ela pôde determinar que a ferrita de zinco possui estrutura cúbica de face centrada (CFC), com morfologia predominantemente arredondada e formada por

aglomerados tipo “clusters”. Além disso, através das curvas de análise térmica ilustradas na Figura 28, foram estabelecidas as temperaturas de reação dos compostos em questão: picos endotérmicos e exotérmicos na faixa de 555 a 870°C e 905 a 1175°C, respectivamente, acusam a mudança alotrópica do ferro de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para ferro de estrutura CFC em 910°C; para o ZnO, o maior pico endotérmico indica uma possível reação do óxido na temperatura de 837°C; picos endotérmicos na faixa de 380 – 760°C e picos exotérmicos na faixa de 1010 – 1244°C seriam um indicativo da possível decomposição da ferrita de zinco na faixa de temperatura entre 760 e 1115°C, dando início a sua redução.

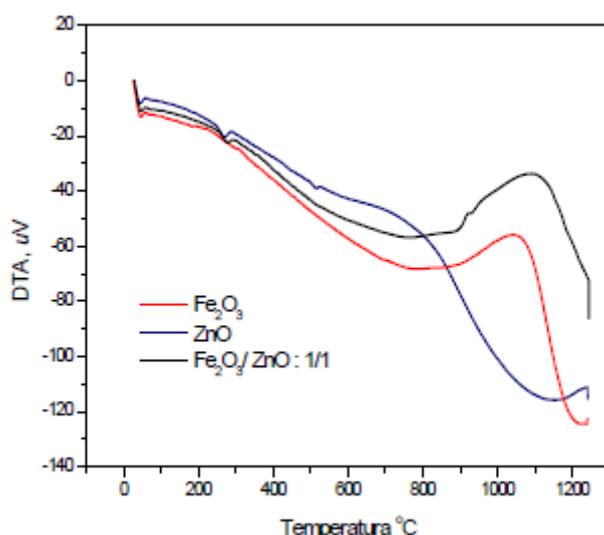


Figura 28 – Curva de análise térmica diferencial (MARROQUÍN, 2008)

O estudo da morfologia dos produtos sólidos da redução da ferrita de zinco por CO para temperaturas acima de 800°C e em tempos prolongados mostrou a presença de wustita e/ou ferro metálico. Já para redução por misturas CO-CO<sub>2</sub>, este fato ficou restrito para temperaturas acima de 950°C.

Em termos de cinética, a partir da comparação entre os valores de energia de ativação encontrados, a autora concluiu que a redução dos óxidos de ferro é a etapa controladora do processo de redução dos pós de aciaria elétrica por CO e por misturas CO-CO<sub>2</sub>.

Em trabalho mais recente, (ROCHA, 2016) estudou o comportamento fenomenológico do forno tipo cuba Midrex®, partindo de ensaios experimentais

para análise da cinética de redução de pelotas autorredutoras, produzidas com poeira de conversor LD, finos de *pellet-feed*, cimento e biomassa de capim elefante ou coque; e também de pelotas convencionais, produzidas apenas por poeira de conversor LD, finos de *pellet-feed* e cimento. É importante ressaltar que para a produção das pelotas, foram utilizadas composições de misturas, nas quais a concentração de  $ZnO$ , proveniente da poeira do conversor, estivesse abaixo de 2% para que não houvesse a formação da ferrita de zinco.

Tais resultados foram aplicados à simulação computacional para entendimento do funcionamento atual do forno, em um caso base, e prever seu desempenho frente à proposta de substituição parcial da carga de alimentação de pelotas convencionais por pelotas com composição formulada no próprio trabalho.

Como resultado da análise cinética, foi constatado que a etapa mais rápida ocorreu durante a transformação de  $Fe_2O_3$  para  $Fe_3O_4$ , sendo as constantes cinéticas das pelotas autorredutoras muito maiores que as das pelotas convencionais, em atmosfera característica de gás de síntese. A alta reatividade das pelotas autorredutoras se deve ao aumento da área de contato entre os reagentes e à presença de maior área de poros, quando comparadas com as pelotas sem carbono.

Através da simulação, foi comprovado que a autorredução somada à mudança proposta, em reatores de redução direta, favorecem a produtividade e reduzem drasticamente o tempo de residência da carga no forno. A autora ainda analisou um redimensionamento do reator para reduzir demanda energética, aumentar a produtividade e evitar razoavelmente a degradação da carga.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho aborda o estudo do comportamento fenomenológico em fornos que reproduzam condições de autorredução para determinação dos principais parâmetros cinéticos, tais como constantes cinéticas, energia de ativação e aplicação de equações de taxas de reações para a redução de briquetes de alto zinco produzidos com pó de aciaria elétrica (PAE). A metodologia consiste na realização de experimentos em laboratório, a partir de ensaios cinéticos em forno de mufla e TGA com amostras de composições variadas, seguidos de caracterização das mesmas.

Os briquetes foram produzidos com misturas de minério de ferro, pó de aciaria elétrica (PAE), cimento e biomassa de capim elefante, utilizada como fonte de agente redutor. Os ensaios cinéticos dos briquetes foram realizados em forno de mufla SPECTRU, em laboratório de Tratamento Térmico, na UFF/PPGEM em Volta Redonda, e em equipamento de TGA, modelo SDT Q600, da TA Instruments, em laboratório de Fluidos e Termociências, também na UFF/PPGEM.

Em seguida, as amostras foram caracterizadas microestruturalmente a partir de imagens obtidas em MEV Zeiss EVO MA 10 e detector de raios-X EDAX acoplado, localizado no laboratório de microscopia eletrônica de varredura, da UFF/PPGEM. A identificação e quantificação das fases presentes após a redução foram realizadas através de difração de raios-X do modelo D4 Endeavor, da fabricante Bruker, nas instalações do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), no Rio de Janeiro.

## 4.1 Caracterização dos Finos

A poeira de aciaria utilizada neste trabalho foi doada pela empresa Rio Metalúrgica S/A, em Duque de Caxias. Sua análise química foi realizada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) nas dependências do CETEM, para identificação dos arranjos cristalinos presentes e os resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise em DRX: Fases presentes nos finos do pó de aciaria elétrica doado pela Rio Metalúrgica

Fases		%p/p
Zincita	ZnO	27,3
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	1,5
Halita	NaCl	4,4
Fernandinita	CaV <sub>8</sub> O <sub>20.4</sub> (H <sub>2</sub> O)	5,7
Sylvita	KCl	0,6
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	56,3
Kermesita	Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O	4,2

A análise granulométrica do pó de aciaria foi realizada, em parte, em Peneirador Vibratório PPS (Figura 29), localizado no Laboratório de Areias de Fundição na UFF/PPGEM, e manualmente no Laboratório de Metalurgia Extrativa, também localizado na PPGEM/UFF, respeitando uma sequência de séries padrão, na qual as aberturas das peneiras carregam uma relação constante entre si igual a  $\sqrt{2} = 1,414$  (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006). Seu resultado aparece na Tabela 7.

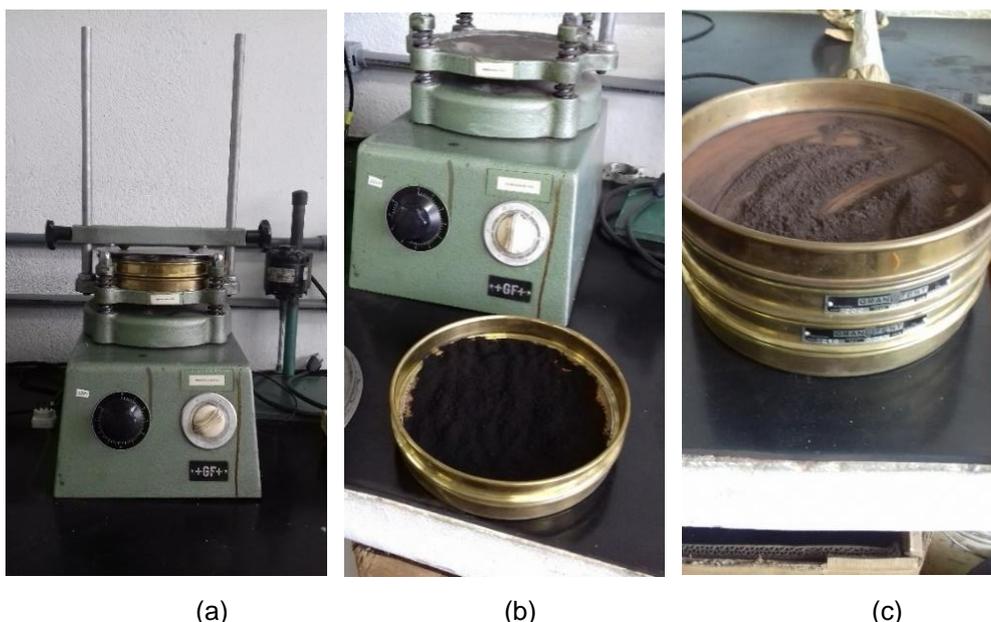


Figura 29 – (a) Peneirador vibratório PPS; (b) e (c) Amostras sendo peneiradas com auxílio de peneirador vibratório

Tabela 7 – Análise granulométrica do pó de aciaria doado pela Rio Metalúrgica

Abertura ( $\mu\text{m}$ )	150	105	75	53	< 53
Retido (%)	3,02	0,87	0,93	2,11	91,96

A biomassa de capim elefante foi cedida por (PEREIRA, 2013) na forma de blocos aglomerados (Figura 30a), produzidos pela Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), em Campos dos Goytacazes. Tais blocos foram cominuídos manualmente em almofariz (Gral) de Ágata com pistilo (Figura 30b) para que pudessem ser moídos em moinho de bolas no Laboratório de Metalurgia Extrativa (Figura 30c). Os resultados da análise química imediata e da análise química das cinzas realizadas pelo autor encontram-se na Tabela 8 e na Tabela 9, respectivamente.

A análise granulométrica foi realizada manualmente, respeitando a mesma sequência de peneiras citada acima e todo o material encontrava-se com granulometria menor que  $53\mu\text{m}$ .

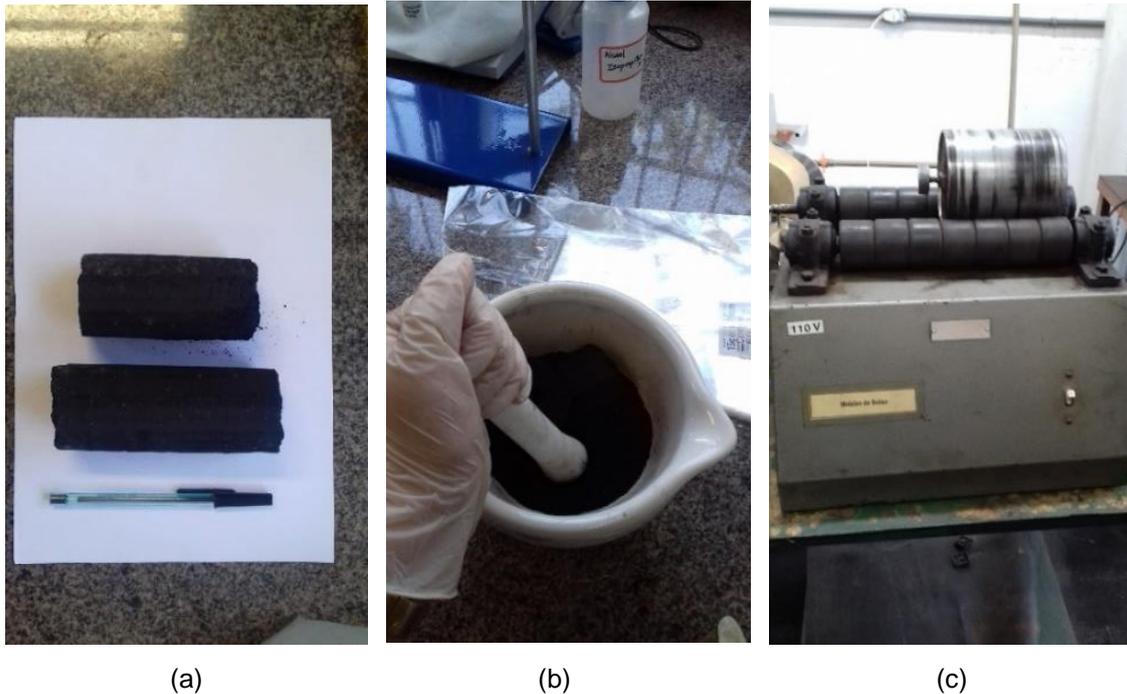


Figura 30 – (a) Blocos de biomassa de capim elefante doados por (PEREIRA, 2013); (b) Blocos sendo moídos manualmente em almofariz; (c) Moinho de bolas em Laboratório de Metalurgia Extrativa na UFF/PPGEM.

Tabela 8 – Constituintes da biomassa de capim elefante (PEREIRA, 2013)

Constituintes	%p/p
Materiais Voláteis	27,00
Cinzas	17,00
Carbono Fixo	56,00
Enxofre	0,22

Tabela 9 – Fases presentes nas cinzas da biomassa de capim elefante (PEREIRA, 2013)

Constituintes	%p/p
SiO <sub>2</sub>	9,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51
CaO	0,47
MgO	0,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24
Fósforo	0,19

Os finos de minério de ferro utilizados foram doados por (SILVA et al., 2015). Segundo os autores, a amostra é proveniente da região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais e foi inicialmente cominuída em moinho de barras nas instalações do CETEM, no Rio de Janeiro. Para o presente trabalho, foi necessária ainda mais uma etapa de moagem, para atingir a granulometria desejada. Ela foi realizada em moinho de bolas, também no CETEM, com o

objetivo de agilizar o processo, devido a maior escala do equipamento, quando comparado aquele situado em laboratório da UFF. Após o ensaio, todas as partículas possuíam granulometria menor que 53 $\mu$ m.

A Tabela 10 mostra o resultado das análises químicas de DRX, realizada no mesmo local das amostras anteriores.

Tabela 10 – Análise em DRX: Fases presentes no minério de ferro

Fases		%p/p
Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	1,8
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	9,5
Gohetita	FeO(OH)	3,7
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,9
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,0
Maghemita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8
Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>	0,3

Segundo resultados obtidos por (MARROQUÍN, 2008), quanto menor a granulometria das partículas utilizadas durante a briquetagem, menor a carga aplicada na prensa hidráulica para sua aglomeração, facilitando o processo. Por isso, para a realização deste trabalho, foram utilizadas partículas menores que 53 $\mu$ m das amostras já citadas.

O aglomerante utilizado foi o cimento *Portland* comum, tendo sua amostra retirada de lote comercial, cuja composição química típica aparece na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química típica do cimento *Portland* comum (MEHTA; MONTEIRO, 1993)

Fases	%p/p
CaO	65,0
SiO <sub>2</sub>	21,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9
SO <sub>3</sub>	2,0
Outros	2,7

## 4.2 Composição das Misturas

Nos ensaios cinéticos realizados em forno de mufla, foram analisados briquetes autorredutores contendo finos de biomassa de capim elefante. Com o objetivo de estudar a presença do zinco nesses aglomerados, foi definido variar

o teor do pó de aciaria em 0%, 15%, 22,5% e 30% e fixar os teores do aglomerante e do carbono fixo do carvão de capim elefante em 12,5% e 20%, respectivamente. Através de cálculos simples e levando-se em consideração os resultados das análises químicas realizadas, o teor de biomassa de capim elefante foi fixado em 35,71%. Os finos de minério de ferro são o complemento em cada mistura, de acordo com o percentual do pó de aciaria. A Tabela 12 resume essas informações.

Tabela 12 – Composição das misturas autorredutoras a convencionais para ensaios cinéticos em forno.

<b>Lote</b>	<b>Pó de Aciaria (%)</b>	<b>Cimento (%)</b>	<b>Capim Elefante (%)</b>	<b>Minério de Ferro (%)</b>
A0	0,00	12,50	35,71	51,79
A1	15,00	12,50	35,71	36,79
A2	22,50	12,50	35,71	29,29
A3	30,00	12,50	35,71	21,79

### 4.3 Briquetagem

A confecção dos briquetes se deu a partir da homogeneização dos finos (Figura 31), de acordo com as misturas citadas na seção anterior, e foi realizada através de ensaios de compressão em prensa hidráulica, modelo EMIC 23-20, com capacidade de 20kN, da marca Instron/EMIC (Figura 32a), presente no Laboratório de Mecânica Aplicada, na UFF/PPGEM.

A Figura 32b mostra a matriz fabricada em aço inoxidável, utilizada como molde, que resultou em briquetes de base de 12mm de diâmetro e alturas variáveis. Essas alturas variáveis ocorrem devido ao fato de que no momento da retirada do briquete de dentro da matriz, o material sofre uma pequena expansão e acaba fraturando e se separando em duas partes. Tal fratura nem sempre ocorre na mesma posição para todos os briquetes (Figura 33a). Além disso, ocorre uma perda de massa de forma não uniforme na base da matriz no momento em que a força é aplicada, o que também interfere nas alturas dos briquetes (Figura 33b).



Figura 31 – Etapas da homogeneização das misturas de finos



(a)



(b)

Figura 32 – (a) Prensa hidráulica EMIC 20kN utilizada nos ensaios de compressão para confecção dos briquetes com matriz posicionada; (b) Matriz de aço utilizada na confecção dos briquetes.

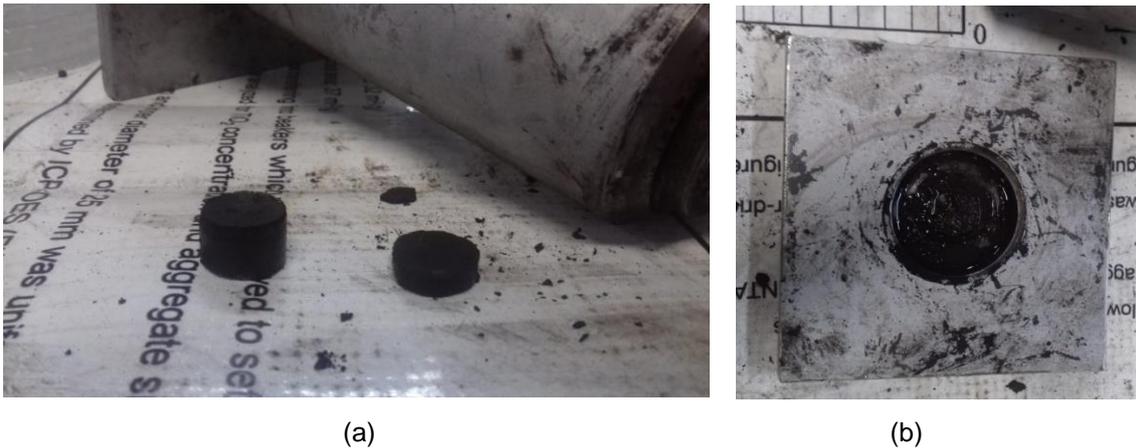


Figura 33 – (a) Briquete recém retirado da matriz; (b) Base da matriz com perda de massa durante briquetagem.

Pesou-se, inicialmente, de 3g a 4g das misturas e adicionou-se em torno de 30 gotas de água, obtendo-se uma amostra com aspecto de “barro úmido” (Figura 34a e b). A água ajuda na atuação do cimento, resultando em um briquete com melhor aglomeração e maior resistência, quando comparado a briquetes obtidos sem adição de água. Tanto a quantidade de mistura pesada inicialmente, quanto a quantidade de gotas de água variaram de acordo com os lotes para que fosse obtido um tamanho de briquete aproximado para todas as misturas, visto que aquelas com maior percentual de minério de ferro são mais densas.

A amostra foi, então, colocada no molde e aplicou-se carga de 18,5kN na prensa hidráulica (Figura 34c). Após o término do ensaio, o briquete foi retirado do molde, com a ajuda de um martelo, e separado para secagem (Figura 34d). Este procedimento se repetiu para todas as misturas, até a obtenção de 40 briquetes por lote, totalizando 160 amostras.

Depois de secos, os briquetes foram separados (Figura 35), identificados e, em seguida, seguiram para a redução.

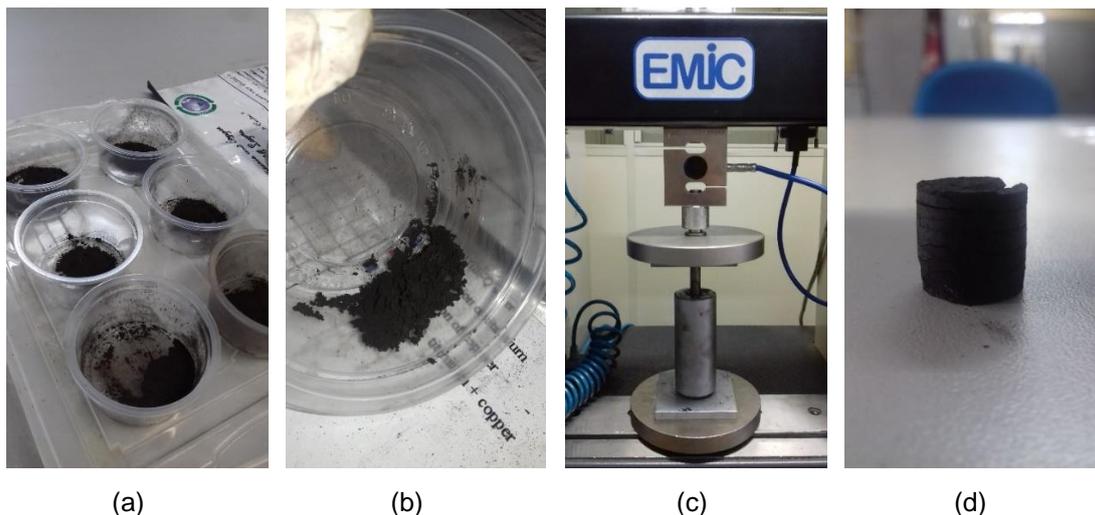


Figura 34 – (a) Mistura separada para ensaio em amostras de 4g; (b) Amostra úmida; (c) Posicionamento do molde e colocação da mistura no mesmo; (d) Briquete autorredutor resultante do ensaio de compressão



Figura 35 – Identificação dos briquetes após confecção e secagem.

## 4.4 Ensaios Termogravimétricos

### 4.4.1 Forno de Mufla

Os ensaios em forno de mufla foram realizados em atmosfera inerte, com gás nitrogênio, com fluxo de 1L/min. Foi necessária a utilização de uma cuba de inox (Figura 36), dentro da qual foram realizados os experimentos, para que não houvesse nenhum risco de contaminação do forno pelas amostras utilizadas neste trabalho. O aparato experimental montado aparece na Figura 37.



(a)



(b)

Figura 36 – (a) Cuba de inox utilizada nos ensaios; (b) Cuba posicionada dentro do forno.



Figura 37 – Forno de mufla utilizado neste trabalho com cuba de inox em seu interior, durante ensaios.

Além do aparato experimental, houve a necessidade do auxílio de suportes de aço de, aproximadamente, 7 cm de altura, como mostra a Figura 38. A princípio e tomando-se como base o trabalho de (ROCHA, 2016), as amostras seriam analisadas em temperaturas que simulassem o processo de redução direta no reator Midrex (900°C, 1000°C e 1100°C). No entanto, devido a

problemas técnicos, a temperatura máxima atingida pelo forno era de 1000°C, sendo assim, os ensaios foram realizados isotermicamente em temperaturas iguais a 800°C, 900°C e 1000°C.



Figura 38 – Suportes em aço utilizados para colocar as amostras no interior da cuba durante os ensaios em forno.

Para garantir que a temperatura dentro da cuba fosse àquela de operação, o forno foi aquecido até o encharque e a cuba foi colocada depois que o mesmo atingiu a temperatura máxima do ensaio. O tempo necessário de aquecimento da cuba para que as regiões de posicionamento dos suportes atingissem a temperatura desejada foi identificado através do perfil de temperaturas, obtido a com o calorímetro Spider 8, modelo HBM e com a inserção de dois termopares do tipo K, posicionados no fundo da cuba (base do suporte) e a 7 cm do fundo (topo do suporte).

A Figura 39 mostra o perfil térmico descrito e podemos perceber que a cuba demorou 2h e 40 minutos para atingir a temperatura de 1100°C. Desta forma, para a realização dos ensaios, a cuba foi colocada dentro do forno e somente depois do tempo necessário para que ela atingisse a temperatura desejada, os ensaios puderam ser iniciados. Além disso, o perfil mostra que existe uma diferença de, aproximadamente, 20°C entre as extremidades do suporte, que pode ser desconsiderada, quando tratamos de temperaturas muito elevadas. É importante ressaltar que os experimentos de perfil térmico da cuba foram realizados quando o forno ainda atingia 1100°C.

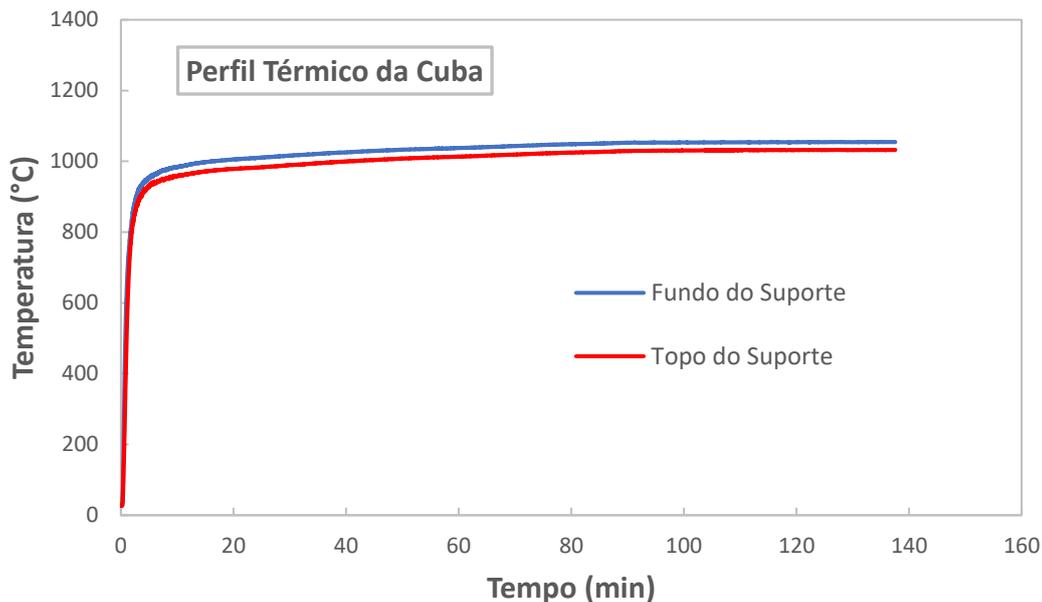


Figura 39 – Perfil de aquecimento da cuba de inox após encharque do forno, considerando as extremidades dos suportes das amostras.

Da mesma forma, também foi realizado o perfil de aquecimento no interior dos briquetes, para analisar o tempo necessário para que eles atingissem a temperatura do ensaio e incluí-lo nos parâmetros de ensaio.

Levando-se em consideração o tamanho médio das amostras e que a variação na composição dos briquetes é muito pequena em relação à incerteza dos termopares, a análise térmica foi realizada apenas para as amostras contendo os dois valores extremos da quantidade de PAE. Assim, foram ensaiados os lotes A0, que não contém PAE e A3, com maior teor de PAE.

Para que os briquetes fossem acoplados aos termopares, foi necessário fazer um pequeno furo manual em seu interior, com auxílio de uma broca, até o seu centro. Em seguida, os termopares foram inseridos, utilizando um pouco da massa refratária para que não corresse o risco de o termopar se soltar durante o ensaio (Figura 40).



Figura 40 – Briquetes com termopares inseridos em seu interior para medição de perfil térmico.

O ensaio foi realizado para o maior valor de temperatura considerado nos ensaios termogravimétricos ( $1000^{\circ}\text{C}$ ), durante o tempo em que a amostra se manteve presa ao termopar. Através dos resultados obtidos, foi possível determinar a distribuição de calor no interior dos aglomerados, e assim, analisar o tempo necessário para que os briquetes atingissem a temperatura do forno e iniciassem o processo de redução.

A Figura 41 mostra o perfil térmico das amostras e, como previsto, a diferença entre o perfil térmico dos lotes A0 e A3 é muito pequena. Ambos atingiram a temperatura do forno de  $1000^{\circ}\text{C}$  em torno de 1 minuto e 48 segundos, momento a partir do qual, o processo de redução se inicia. Esse tempo foi adicionado aos tempos analisados nos ensaios em forno de mufla. A diferença de tempo existente entre os dois briquetes para que houvesse um aumento repentino da temperatura está relacionada ao tempo em que o briquete permaneceu preso ao termopar.

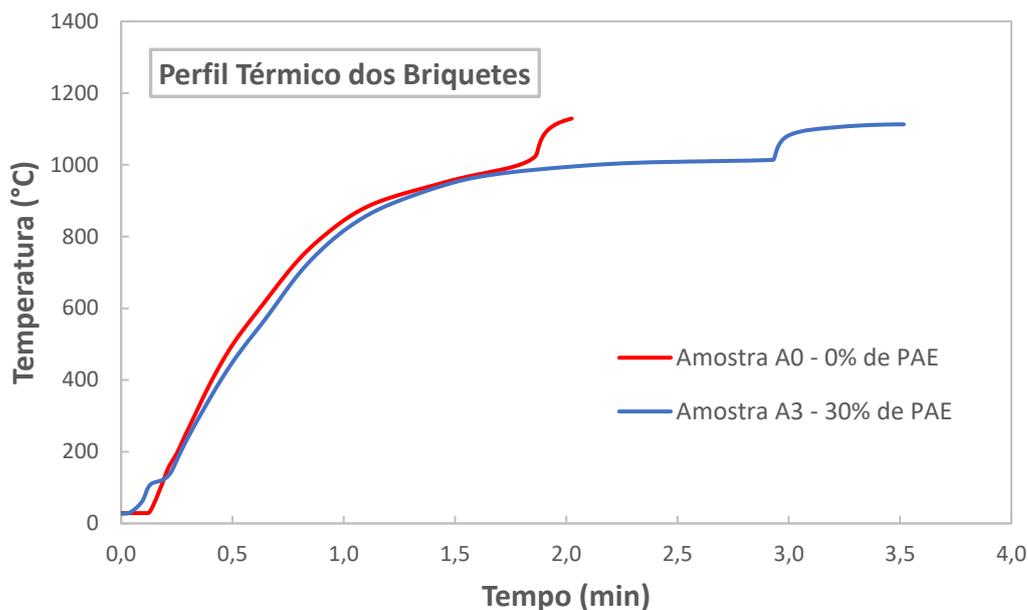


Figura 41 – Resultado da análise de perfil térmico dos briquetes A0 e A3 a 1000°C.

Devido ao pequeno espaço útil da cuba, os ensaios foram feitos separadamente com a inserção de um suporte apenas, reduzindo duas amostras por vez, para cada tempo. Para cada temperatura, foram realizados 5 ensaios em tempos variados, múltiplos de 12, até completar 60 minutos de redução. Primeiramente foram ensaiadas 2 amostras durante 12 minutos, seguidas de outras 2 amostras, retiradas após 24 minutos e assim sucessivamente, até o quinto ensaio, com duração de 60 minutos. Ao todo, considerando as quatro composições de amostra sugeridas, avaliadas em três temperaturas distintas, foram realizados 12 ensaios, cada um com cinco análises de tempo. Antes de cada ensaio, as amostras foram pesadas e posicionadas de duas a duas nos suportes, como mostra a Figura 42. A Figura 43 mostra o manuseio do forno durante um dos ensaios.

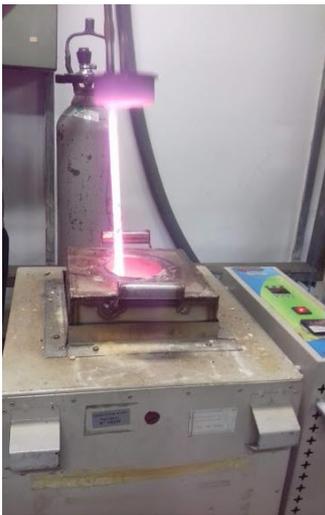


(a)



(b)

Figura 42 – (a) Amostras sendo pesadas; (b) Amostras posicionadas no suporte, antes da redução.



(a)



(b)



(c)

Figura 43 – Manuseio do forno durante ensaios: (a) Retirada da tampa; (b) e (c) Retirada do suporte após determinado tempo de ensaio.

Após a retirada da amostra do forno, ela foi colocada para resfriar dentro de um dessecador, com a intenção de minimizar a reoxidação pelo ar atmosférico, até que pudesse ser pesada novamente. A Figura 44 mostra as amostras após a retirada do forno. A fração convertida  $\alpha$  foi calculada através da (Eq. 32), definida em (CARVALHO; NETTO; D'ABREU, 1994), onde  $M_i$  é a massa inicial da amostra,  $M_f$  é a massa final da amostra,  $M_t$  é a massa final da amostra

em um longo intervalo de tempo, no qual a massa não varia mais. Neste caso, foi considerado para  $M_t$  que todo o ferro presente inicialmente na amostra foi convertido.

$$\alpha = \frac{M_i - M_f}{M_i - M_t} \quad (\text{Eq. 32})$$

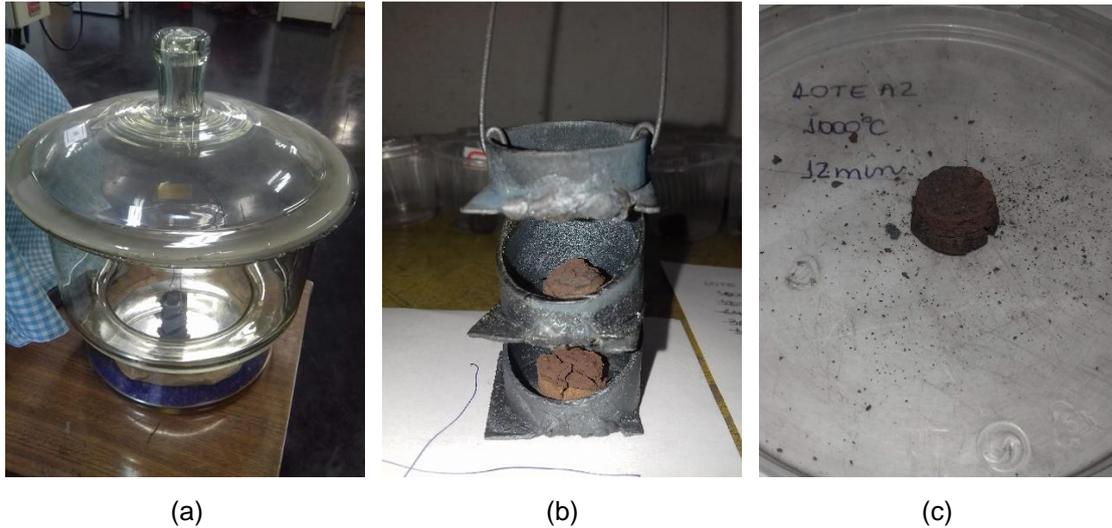


Figura 44 – Amostras após retirada do forno: (a) Resfriando dentro do dessecador; (b) Amostras no suporte; (c) Amostra após pesagem.

#### 4.4.2 TGA

Para uma complementação e possível comparação dos ensaios em forno de mufla, os ensaios em TGA foram realizados a 800°C para todas as misturas consideradas no presente trabalho, seguindo o perfil térmico citado na Tabela 13. Os ensaios em temperaturas superiores, foram realizados apenas com os Lotes A0 e A3, que apresentam composições extremas, também seguindo o perfil da tabela em questão, devido à grande demanda de utilização do equipamento. Assim como no forno de mufla, foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 100 ml/min. A Figura 45 mostra o equipamento utilizado.

Tabela 13 - Esquema de aquecimento dos ensaios realizados em TGA.

<b>Ensaio a 800°C</b>	Rampa com 10°C/min até 600°C Isoterma a 600°C por 5 min Rampa com 10°C/min até 700°C Isoterma a 700°C por 10 min Rampa com 10°C/min até 800°C Isoterma a 800°C por 40 min
<b>Ensaio a 900°C</b>	Rampa com 15°C/min até 600°C Rampa com 5°C/min até 900°C Isoterma a 900°C por 40 min
<b>Ensaio a 1000°C</b>	Rampa com 15°C/min até 600°C Rampa com 5°C/min até 1000°C Isoterma a 1000°C por 40 min



Figura 45 – (a) Equipamento TGA utilizado para o ensaio; (b) Imagem do forno aberto, com as balanças expostas.

#### 4.5 Caracterização Microestrutural das Amostras

O ensaio cinético de autorredução em forno de mufla foi realizado em cada composição com dois briquetes para cada intervalo de tempo, primeiramente para garantir representatividade do ensaio e a confiabilidade do grau de redução em cada intervalo e também, para que as amostras pudessem ser analisadas em MEV e por DRX.

#### 4.5.1 Análise em MEV

Antes de seguirem pra o MEV, as amostras tiveram que passar por um pequeno processo para minimizar ou eliminar a carga elétrica acumulada por elas e possibilitar a melhor visualização possível das microestruturas.

Com as amostras já posicionadas no porta amostras, foi necessário pintar uma pequena região de cada uma delas com tinta de prata e colar a fita carbono exatamente sobre essa região (somente dessa maneira a fita carbono ficou bem aderida às amostras). Em seguida, elas seguiram para o equipamento EMITECH modelo K550, onde foram recobertas com ouro por dois minutos. Dessa forma, a condutividade da superfície da amostra é aumentada e o feixe de elétrons incide corretamente, gerando imagens com contraste adequado e com pouca ou nenhuma interferência. A Figura 46 mostra os equipamentos utilizados nessa etapa.

A obtenção das imagens se deu através do modo de varredura SE, com tensão 5kV ou 8kV, distância de trabalho WD variando entre 9 e 13 mm e *spot size* variando entre 520-540, na maioria das amostras (algumas delas necessitaram valores de *spot size* na faixa de 360). A partir dos resultados foi possível analisar a evolução da morfologia das partículas ao longo do tempo.

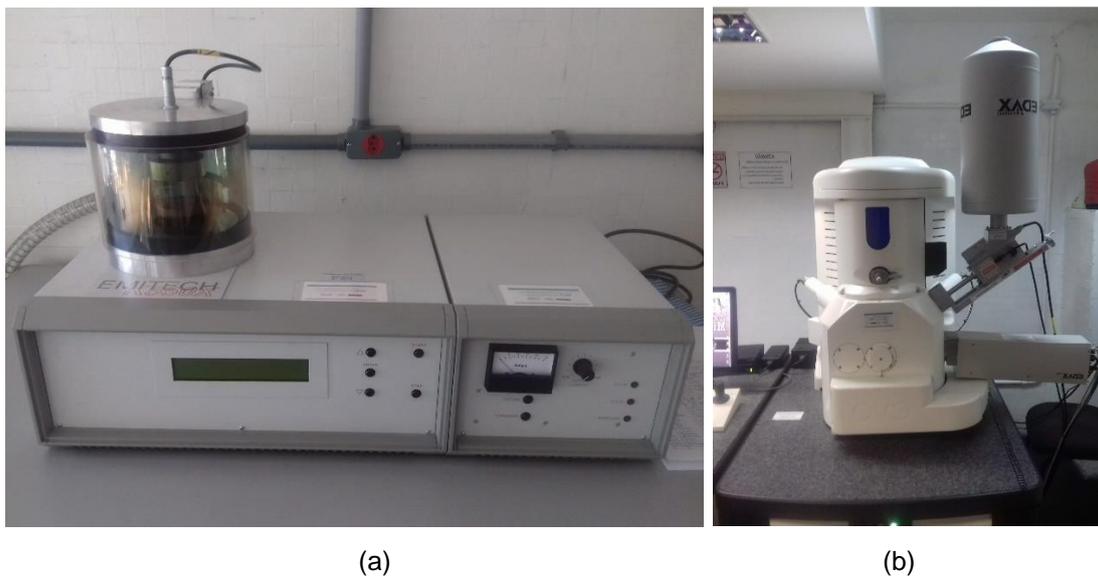


Figura 46 – (a) Equipamento EMITECH usado na metalização das amostras. (b) Microscópio eletrônico de varredura

#### 4.5.2 Análise em DRX

A DRX foi realizada nas dependências do CETEM, no Rio de Janeiro, em equipamento Bruker, modelo D4 Endeavor, através do método do pó.

A amostra foi inicialmente moída em equipamento McCrone com jarro plástico e meio moedor de ágata em água deionizada (entre 12 e 15ml) por 10 minutos, para garantir granulometria menor que 10 $\mu$ m. Essa polpa foi descarregada em placa de Petri de PTFE e seca por uma noite em estufa a 50°C, sendo depois desagregada por moagem suave em grau de ágata para conformação em suporte tipo “*backload*” para a análise por DRX.

Os difratogramas e as interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-04 (ICDD, 2018) em software Bruker-AXS Diffrac.Eva 4.3. Foi utilizada radiação de Cobalto K $\alpha$ , com comprimento de onda de 1,79Å e a varredura foi realizada na faixa de 4 a 105° 2 $\theta$ , com velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Esta seção mostra os resultados obtidos para os ensaios realizados nesta dissertação, iniciando-se pelos comportamentos das amostras nos ensaios termogravimétricos em forno e em TGA, bem como uma comparação entre eles, através de gráficos de perda de massa. Tais resultados serão apresentados, discutidos e confrontados com a literatura.

Em seguida, a caracterização das amostras através da difração de raios-X mostra as fases formadas, sendo possível entender quais as etapas de redução ocorreram durante os ensaios. As micrografias obtidas em MEV auxiliam nesse entendimento, ajudando na identificação das partículas frente à autorredução estudada.

Por fim, serão apresentados os parâmetros cinéticos experimentais obtidos através da perda de massa, como a constante cinética global de cada ensaio e suas respectivas energias de ativação.

### **5.1 Ensaios Termogravimétricos**

Os ensaios termogravimétricos em forno de mufla foram realizados em atmosfera inerte, isotermicamente em temperaturas de 800, 900 e 1000°C, para cinco tempos múltiplos de 12, até completar 60 minutos, quando é considerado uma perda de massa desprezível.

As curvas de perda de massa são apresentadas através da fração convertida, em função do tempo, com temperatura fixa e com composição fixa, conforme as misturas distinguidas na Tabela 12. A perda de massa foi obtida através da (Eq. 32).

A Figura 47 apresenta os resultados da fração convertida para composição fixa, nas isotermas consideradas nos ensaios em forno de mufla. Como esperado, há um aumento no grau de redução de acordo com o aumento da temperatura para todas as misturas, alcançando em torno de 70% para a temperatura de 1000°C para todas as composições analisadas, visto o caráter endotérmico das reações de redução ocorridas. Em contrapartida, neste ensaio, o tempo não foi um fator tão influenciável para o aumento da fração convertida, já que as curvas apresentam grau de redução muito próximos com o passar do tempo, quase constantes, para uma mesma temperatura. Tal fato aconteceu, provavelmente, devido à entrada de oxigênio na cuba nos momentos de inserção e retirada das amostras, bem como aos processos de reoxidação ocorridos com a exposição da amostra ao ar, após os ensaios.

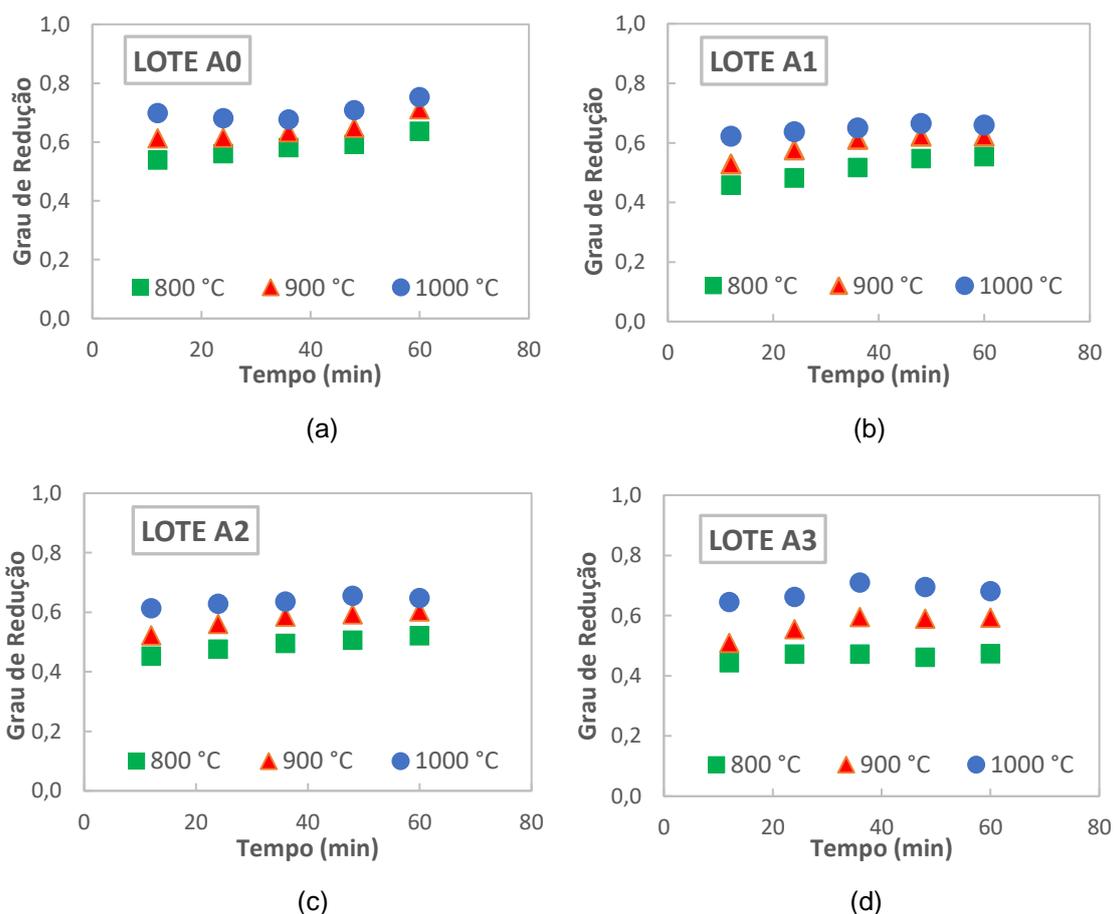
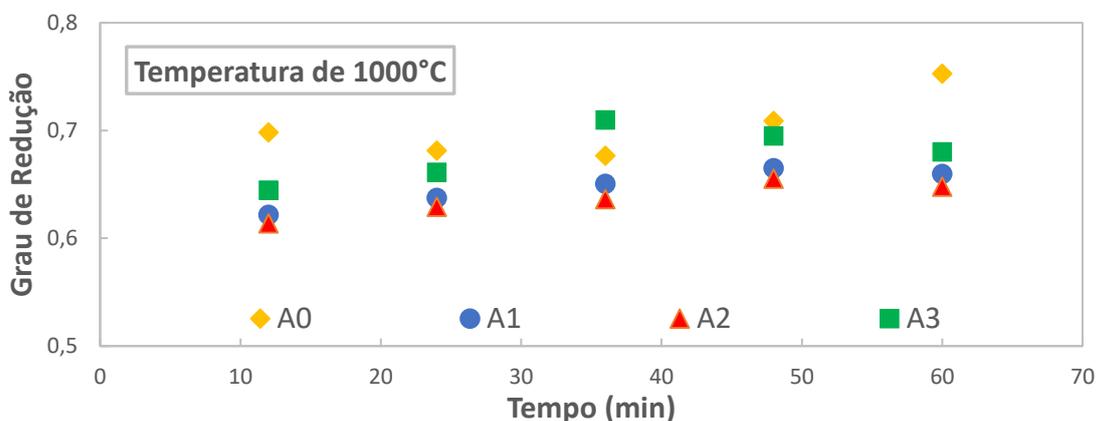
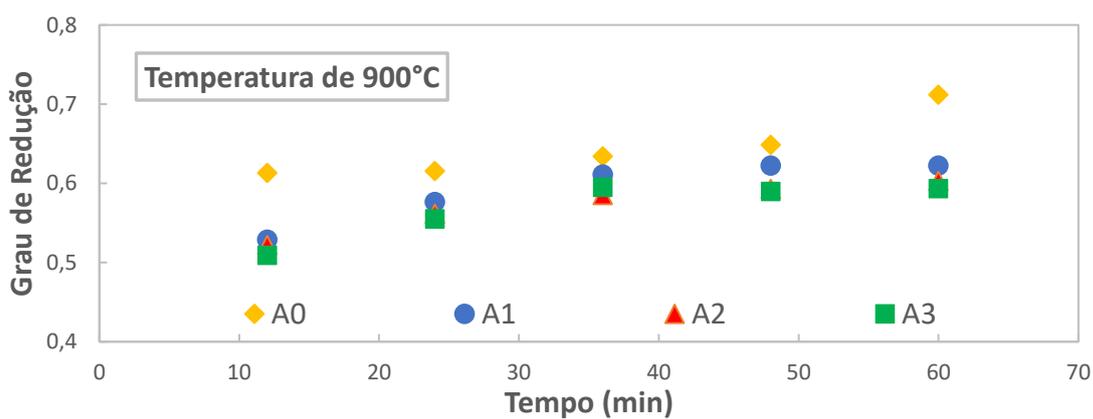


Figura 47 – Fração convertida nos ensaios termogravimétricos em forno de mufla: análise com composição fixa. (a) Lote A0 sem adição de PAE; (b) Lote A1 com 15% de PAE; (c) Lote A2 com 22,5% de PAE; (d) Lote A3 com 30% de PAE.

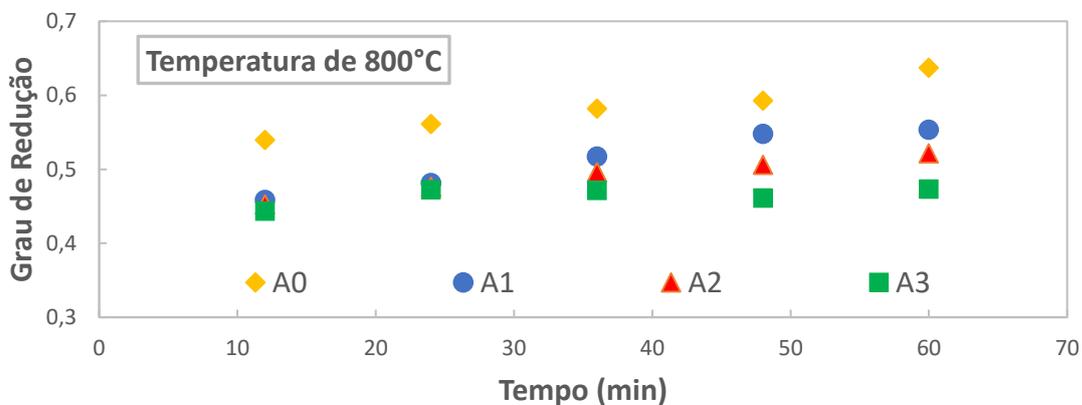
Através da análise de fração convertida, fixando a temperatura, como mostra a Figura 48, percebe-se que a amostra do lote A0, sem adição de PAE, apresenta maior grau de redução em todas as temperaturas, de modo a concluir que a presença de PAE dificulta o processo de redução.



(a)



(b)



(c)

Figura 48 – Grau de redução obtido nos ensaios termogravimétricos em forno de mufla: análise com temperatura fixa. (a) 1000°C; (b) 900°C; (c) 800°C

Este comportamento aparece bastante distinto em 800°C, quando os lotes A1, A2 e A3 apresentam grau redução praticamente iguais para os dois primeiros instantes analisados, e se alteram nos instantes seguintes, de modo que o grau de redução aumenta conforme a quantidade de PAE diminui. Ao subir a temperatura, o comportamento do lote A0 se repete, porém, os outros lotes se modificam um pouco, de modo que a presença de PAE se torna menos relevante em todos os instantes analisados. Para a temperatura de 1000°C, a presença de PAE volta a ser significativa e o lote A3, com maior quantidade de PAE, apresenta maior grau de redução que os outros lotes que contém PAE, se aproximando muito do lote A0 nos instantes intermediários.

Uma possível explicação para o aumento do grau de redução do lote A3 em 1000°C está relacionada à sua maior quantidade de PAE. É comum existir uma alta concentração de cálcio nas lamelas de aciaria, associado a óxidos, carbonatos ou espinélios como a ferrita (DAS et al., 2007; YI et al., 2009; ROCHA, 2016). Quando há alta concentração de  $\text{CaCO}_3$ , por exemplo, ele decompõe-se em  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ , em torno de 600°C, aumentando a concentração de  $\text{CO}_2$  no processo e, portanto, influenciando na perda de massa das amostras, na medida em que a temperatura aumenta.

Assim como na Figura 47, quando analisamos as composições separadamente, vemos que a variação do grau de redução com o tempo é muito pequena e quase constante em alguns casos. Tal fato reafirma a presença do processo de reoxidação nos ensaios em forno de mufla.

Após a análise dos resultados obtidos através dos ensaios termogravimétricos em forno de mufla e a conclusão de que a reoxidação pode ter influenciado no grau de redução das amostras, ensaios contínuos em TGA foram realizados na intenção de eliminar esses problemas e obter resultados mais plausíveis em relação à dependência do grau de redução com o tempo.

Primeiramente realizou-se os ensaios a 800°C com todas as composições estudadas neste trabalho, seguindo o ciclo de aquecimento citado na Tabela 13. Para as temperaturas mais altas, por questões logísticas do laboratório, somente foi possível a análise para os lotes A0 e A3, com ciclos de aquecimento diferenciados, também descritos na Tabela 13. Tal diferença aconteceu por questões de segurança do equipamento. Assim, foi definido utilizar apenas rampas com baixa taxa de aquecimento para que houvesse um maior tempo

para a ocorrência das reações, seguida de isoterma, assim que atingisse a temperatura de estudo. Os resultados dos ensaios aparecem na Figura 49 e na Figura 50.

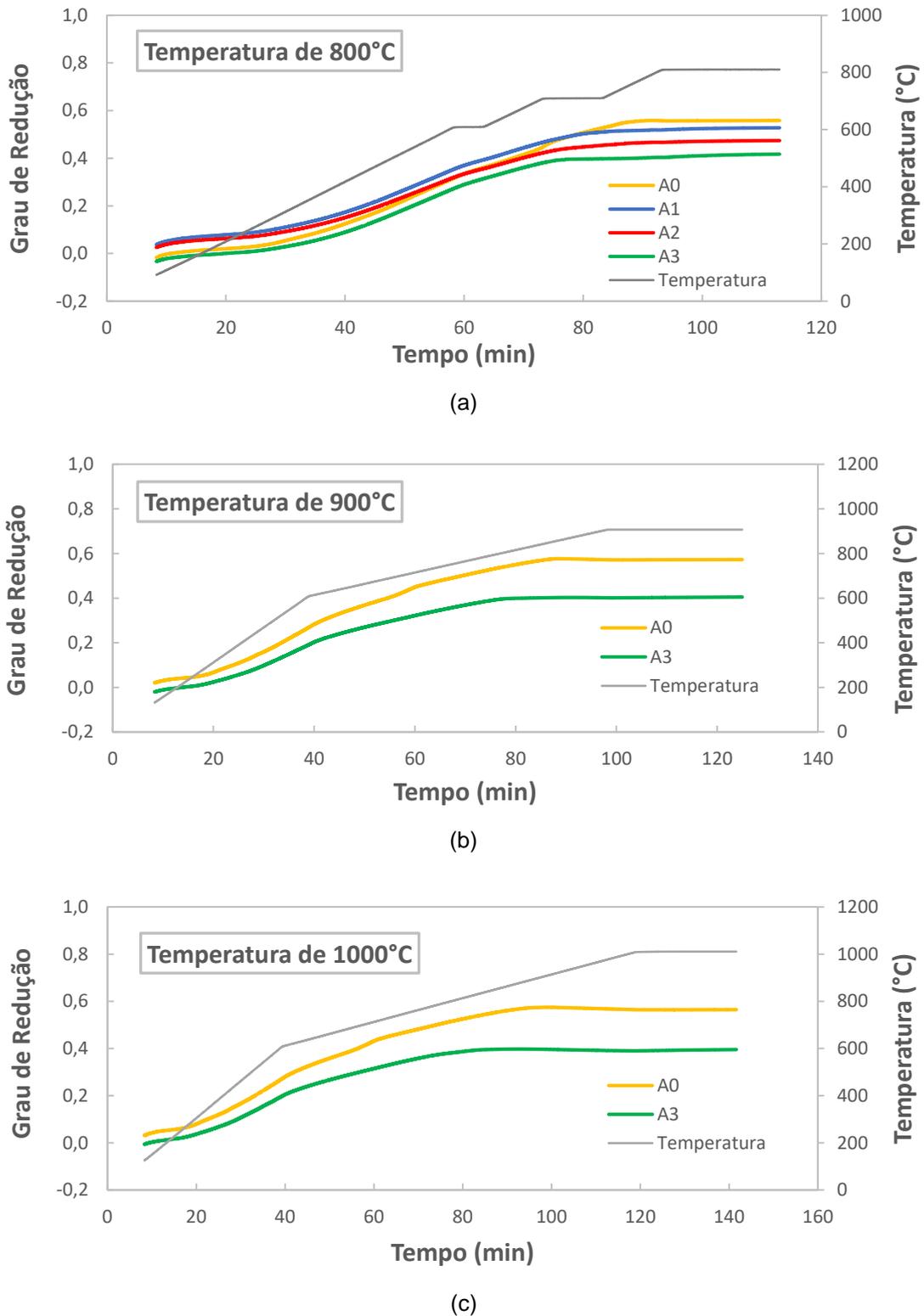


Figura 49 - Grau de redução obtido em ensaios termogravimétricos realizados em TGA: análise com temperatura fixa. (a) 800°C; (b) 900°C e (c) 1000°C.

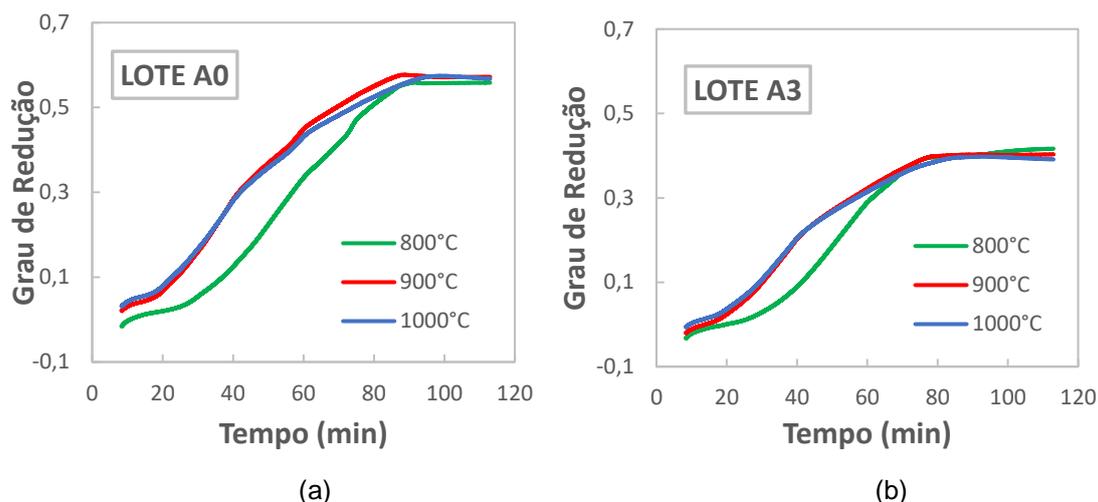


Figura 50 - Fração convertida nos ensaios termogravimétricos em TGA: análise de composição fixa. (a) Lote A0 sem adição de PAE; (b) A3 com 30% de PAE.

Os gráficos acima mostram, diferentemente dos resultados obtidos para o forno de mufla, a dependência do grau de redução em relação, não só à temperatura, mas também ao tempo, como era previsto. Podemos ainda confirmar o comportamento de que a presença do pó de aciaria afeta negativamente a redução, visto que para todos os casos, o lote A0 apresentou maior grau de redução, na faixa de 0,56, enquanto que o grau de redução máximo do lote A3 ficou em torno de 0,41. Houve uma pequena diferença neste comportamento para a temperatura de 800°C, quando foram ensaiados todos os lotes, no qual o lote A0 somente possui grau de redução maior que os lotes A1 e A2 acima de 500°C, aproximadamente. Isso, provavelmente, se deve à uma maior quantidade de umidade dos lotes A1 e A2, pois a partir desse momento, o lote A0 começa a ter um aumento gradativo do grau de redução, até atingir um valor maior, mantendo o comportamento até o final do ensaio. Infelizmente, os possíveis ensaios realizados em TGA não foram suficientes para confirmar ou não o fato observado nos ensaios em forno de mufla, sobre o aumento do grau de redução do lote A3 em relação aos outros lotes contendo pó de aciaria, com o aumento da temperatura.

A diferença existente na inclinação das curvas ao longo do processo de redução, é consequência das reações que ocorrem com o aumento do tempo e da temperatura e que resultam em perda de massa da amostra. Conforme estudos de (ROCHA, 2016) sobre a redução de minério de ferro contendo biomassa de capim elefante como fonte de energia, sob atmosfera inerte, as

principais reações que ocorrem durante o processo de redução do minério de ferro e suas respectivas faixas de temperatura seguem a ordem descrita na Tabela 14. Tomando-as como base, em termos de redução, poderíamos dizer que, de acordo com as temperaturas analisadas, nos ensaios a 800°C, poderiam ocorrer reações de redução de  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ , nos ensaios a 900°C, poderiam ocorrer também a transformação  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  e nos ensaios a 1000°C, poderiam ocorrer até a transformação  $FeO \rightarrow Fe$ .

Tabela 14 – Principais reações que ocorrem no processo de redução do minério de ferro contendo biomassa de capim elefante e suas respectivas faixas de temperatura, segundo (ROCHA, 2016).

Transformação	Faixa de Temperatura
Vaporização da umidade	Até 300°C
Volatilização	300°C a 600°C
Volatilização e $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	600°C a 700°C
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ e Boudouard	700°C a 820°C
$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	820°C a 1000°C
$FeO \rightarrow Fe$	1000°C a 1100°C

Por outro lado, só a temperatura não é suficiente para as reduções em questão. Outra análise pertinente é o fato de que todas as amostras, independentemente da composição, da temperatura ou do tempo de ensaio, estabilizaram seu grau de redução na mesma temperatura, entre 700°C e 800°C. De acordo com o digrama de *Choudron* (Figura 13), vemos que nessa faixa de temperatura, a magnetita é o óxido mais estável para concentrações mais baixas de CO (até, aproximadamente, 0,4), a wustita se torna estável em concentrações intermediárias de CO (entre 0,4 e 0,65, aproximadamente) e em concentrações mais altas de CO (acima de 0,65, aproximadamente), o ferro metálico sólido se torna estável. Desta forma, dependendo da concentração de carbono presente na amostra, podemos obter qualquer uma dessas três fases, de modo que, se a concentração de CO for abaixo de 0,4, por exemplo, a redução só ocorre até a formação da magnetita, por falta de carbono.

Para ter uma ideia da quantidade de carbono necessária para que ocorra a redução, faz-se o cálculo estequiométrico da reação descrita pela (Eq. 33), na qual toda a amostra inicial composta por  $Fe_2O_3$  é transformada em ferro metálico, considerando uma situação limite. Sabendo que existem 160g de hematita para 18g de carbono, podemos dizer que a razão  $C/Fe_2O_3$  mínima para que toda a

hematita seja transformada em ferro é de 0,113 (11,3%). Levando-se em consideração o real teor de hematita de cada lote analisado neste trabalho, a quantidade estequiométrica de carbono específica de cada lote é descrita na Tabela 15.



Tabela 15 – Cálculo estequiométrico do carbono necessário para que toda a hematita presente na amostra seja reduzida a ferro metálico.

LOTE	Teor de Hematita	Teor de Carbono Mínimo
A0	42%	4,75%
A1	30%	3,39%
A2	24%	2,71%
A3	17%	1,92%

Como foram utilizados 20% de carbono fixo na composição de todos os lotes e comparando com os resultados obtidos através do cálculo estequiométrico, podemos afirmar que a quantidade de carbono não foi o motivo para a estabilização dos ensaios em TGA, já que o teor de carbono mínimo se encontra bastante abaixo do valor utilizado em todos os casos. Tal fato nos leva a crer que a falta de temperatura foi responsável por essa estabilização.

Para mais, como citado anteriormente, a biomassa possui alta reatividade, devido à maior presença de elementos voláteis que aumentam a porosidade do material quando reagem e ajudam no aquecimento das partículas de minério de ferro. Ademais, alguns minerais presentes podem ajudar na catalisação da reação de *Boudouard*, intensificando o processo de redução.

## 5.2 Análise em MEV

As análises em MEV foram realizadas para todas as composições estudadas, priorizando aquelas que ficaram 12 e 60 minutos no forno de mufla. Como as amostras não permaneceram inteiras depois de serem retiradas do suporte durante os ensaios, não foi possível identificar a região onde as micrografias foram realizadas (centro ou periferia da amostra). Outra dificuldade encontrada estava relacionada à grande diferença de relevo das microestruturas

formadas no processo de redução, que não facilitaram o encontro do foco. Por estes motivos, os valores de tensão, distância de trabalho, *spot size* e, inclusive, o aumento, foram modificados para obtenção de imagens mais nítidas, havendo discrepância entre uma amostra e outra.

Analisando os resultados, foi possível observar uma microestrutura aproximada para todas as composições estudadas, com uma pequena diferença para as amostras do lote A0, que não possuíam pó de aciaria, e também para aquelas analisadas na temperatura de 1000°C, na qual há mais chances de se obter uma redução um pouco mais avançada. Ademais, houve diferença nas quantidades das fases formadas, porém, esta análise será discutida na seção seguinte, quando serão apresentados os resultados da difração de raios-X.

A microestrutura mais comum entre a maioria das amostras, presente nas amostras com pó de aciaria, independentemente do tempo, são os particulados esféricos (região 1), demarcados na Figura 51. Tais partículas são resultantes da presença do pó de aciaria por se tratarem de óxidos de ferro que sofreram um processamento prévio de fusão e solidificação de gotículas nos fornos elétricos a arco (FEA) (MANTOVANI; TAKANO, 2000; DA ROCHA et al., 2014; ROCHA, 2016). Através do EDS realizado nessa área, foram encontrados altos níveis de ferro e oxigênio, como pode ser observado na Figura 52a, caracterizando algum tipo de óxido de ferro e concordando com a literatura. Ademais, esse óxido se apresenta envolto por alguns filamentos, os quais sugerem que os glóbulos estavam em processo de crescimento por absorção dos mesmos (MARTINS, 2002).

Outra estrutura muito comum apresentada pelas amostras está demarcada na Figura 51 como ponto 2. Trata-se de uma microestrutura porosa, tipicamente sinterizada encontrada em todas as amostras ensaiadas em temperaturas mais baixas (800°C e 900°C) (MARTINS, 2002). O difratograma resultante do EDS realizado nessa área aparece na Figura 52b e também mostra altos níveis de ferro e oxigênio. Porém, por não ser uma estrutura esférica, provavelmente, ela é oriunda da redução do minério de ferro. Essa microestrutura sinterizada aparece também nas amostras ensaiadas a 1000°C, todavia, elas aparecem de forma mais compactada. Devido à temperatura mais alta e a um tempo maior, há ainda uma absorção das partículas esféricas (ponto 3) pela matriz (ponto 4), como mostra a Figura 53 (MARTINS, 2002). Também

foi realizado EDS dessa região compactada e os resultados (Figura 54) mostram valores muito próximos àqueles obtidos para a região porosa.

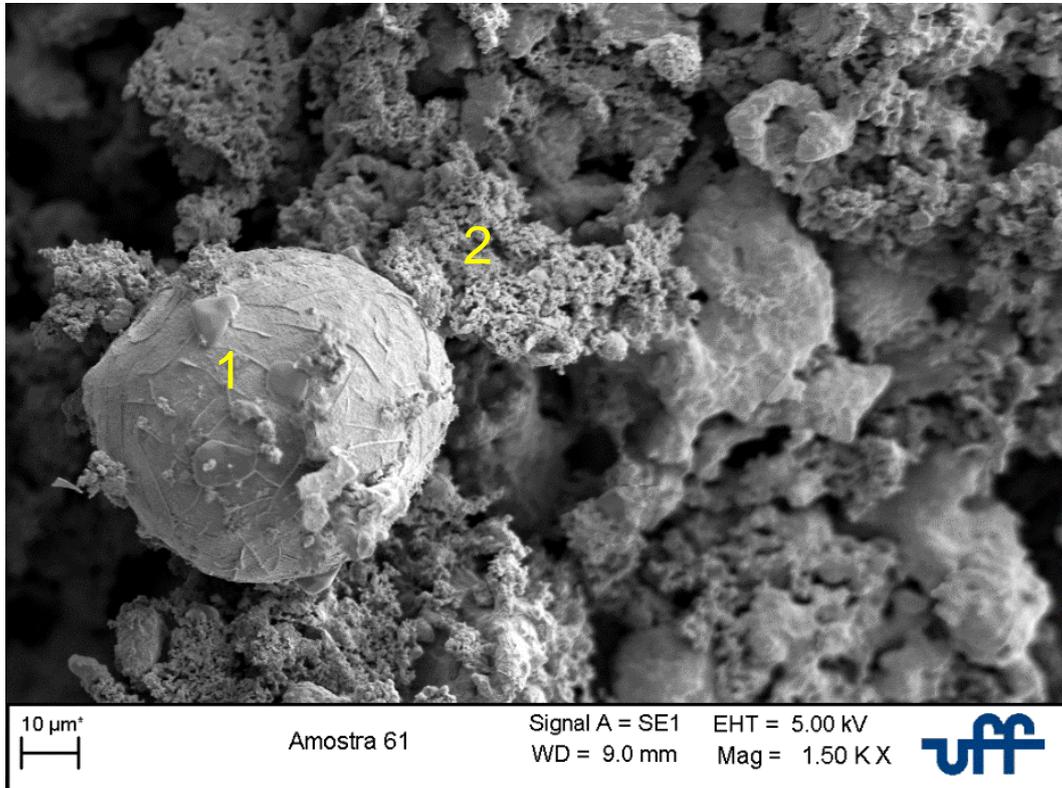


Figura 51 – Micrografia: Partícula esférica (ponto 1) e microestrutura tipicamente sinterizada porosa (ponto 2). Amostra de lote A2, ensaiada a 900°C por 60 minutos.

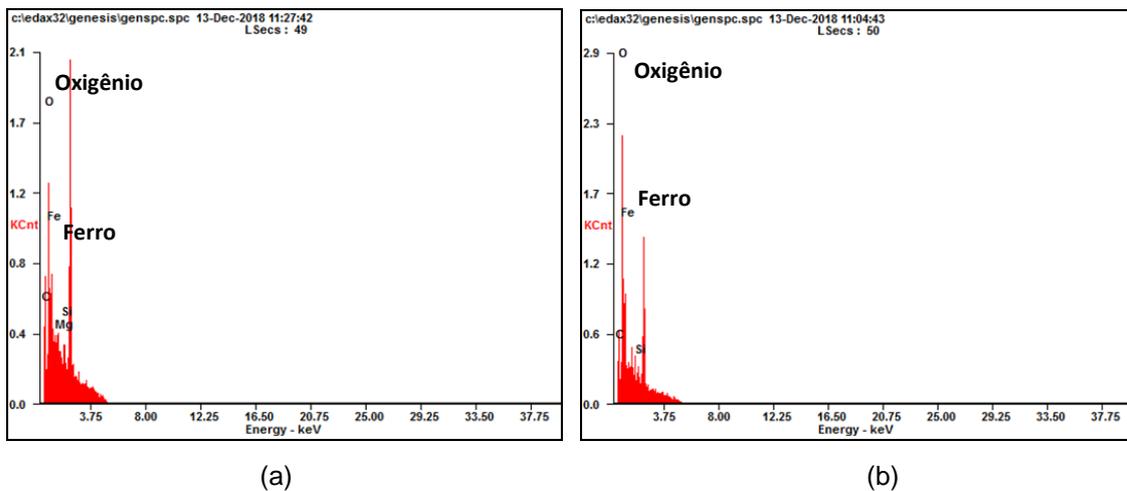


Figura 52 – Difratograma obtido em EDS relacionado à Figura 51: (a) Partícula esférica (ponto 1); (b) Região porosa, tipicamente sinterizada (ponto 2).

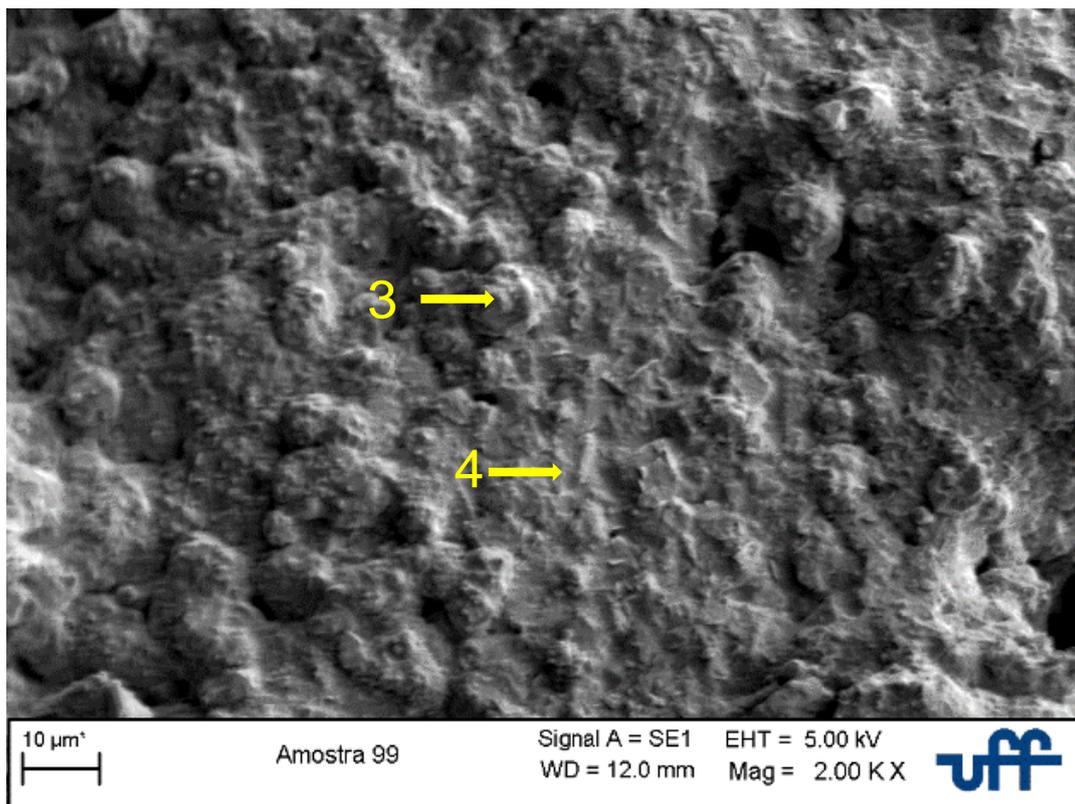


Figura 53 – Micrografia: Região tipicamente sinterizada compacta, com partículas esféricas sendo absorvidas pela matriz.

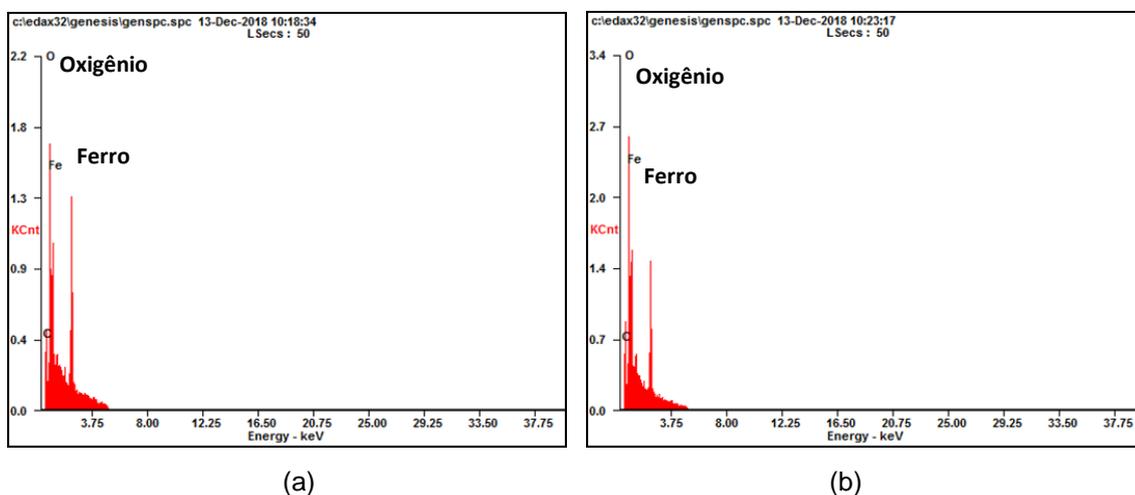


Figura 54 - EDS relacionado à Figura 53: (a) Ponto 3; (b) Ponto 4.

Em algumas das amostras ensaiadas por 60 minutos a 1000°C, foi observada uma microestrutura filamentar, bem diferenciada das demais encontradas. Tal microestrutura se assemelha muito àquela obtida por (MARTINS, 2002) e por (ARAÚJO, 2013) em ensaios de redução a 1000°C, que a definiram como sendo os *whiskers* (Figura 55). Conforme (TAKANO;

MOURÃO, 2003), a transformação de  $FeO \rightarrow Fe$  tem início quando os briquetes alcançam temperaturas próximas a  $1150^{\circ}C$ , havendo condições favoráveis para a nucleação e crescimento de *whiskers* de ferro metálico. Para processamentos acima de  $1200^{\circ}C$ , com altas taxas de aquecimento, a nucleação e sinterização do ferro metálico é favorecida. No entanto, essas temperaturas não foram atingidas no presente estudo.

Para processos que ocorrem abaixo de  $1100^{\circ}C$ , como foi o ocorrido, (NASCIMENTO; MOURÃO; CAPOCCHI, 1997) explicam que a reação de *Boudouard* é muito mais lenta que a transformação  $FeO \rightarrow Fe$  e a nucleação e o crescimento do ferro se dão sob condições muito próximas àquelas de equilíbrio do diagrama de *Choudron* (Figura 13). Neste caso, a presença dos *whiskers* indica que a difusão dos cátions de ferro na estrutura do  $FeO$  foi mais rápida do que reação de *Boudouard*, mostrando, então, que a gaseificação foi a etapa química de controle do processo de autorredução.

Ademais, a formação dos *whiskers* também pode estar relacionada à baixa granulometria das partículas utilizadas para a produção dos briquetes. De acordo com (RODRIGUES et al., 2015), quanto menor for a distribuição granulométrica dos finos, maior a formação de *whiskers*. Além disso, a presença do monóxido de carbono no interior dos briquetes proporciona um menor número de poros, diminuindo a reatividade do gás redutor, resultando em menor número de sítios ativos formados. Isso favorece a formação do ferro poroso.

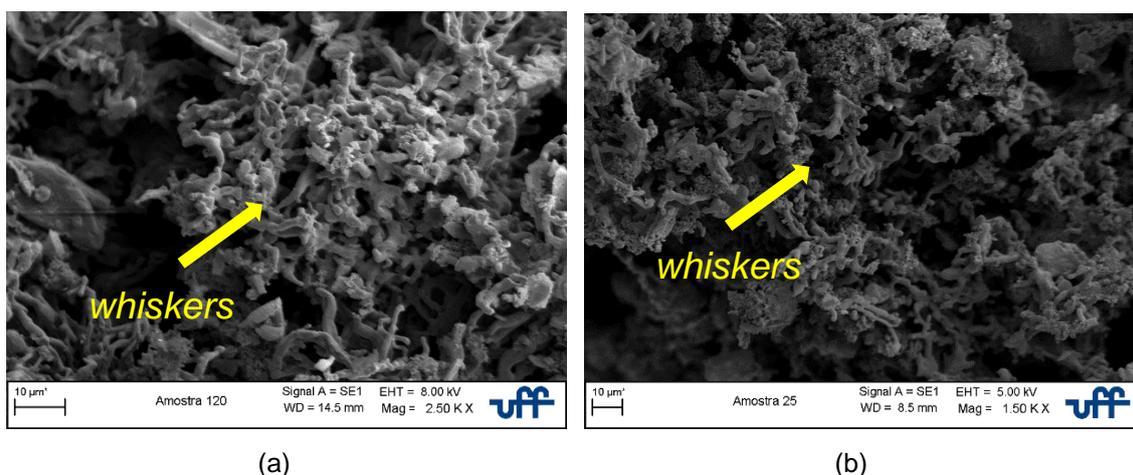
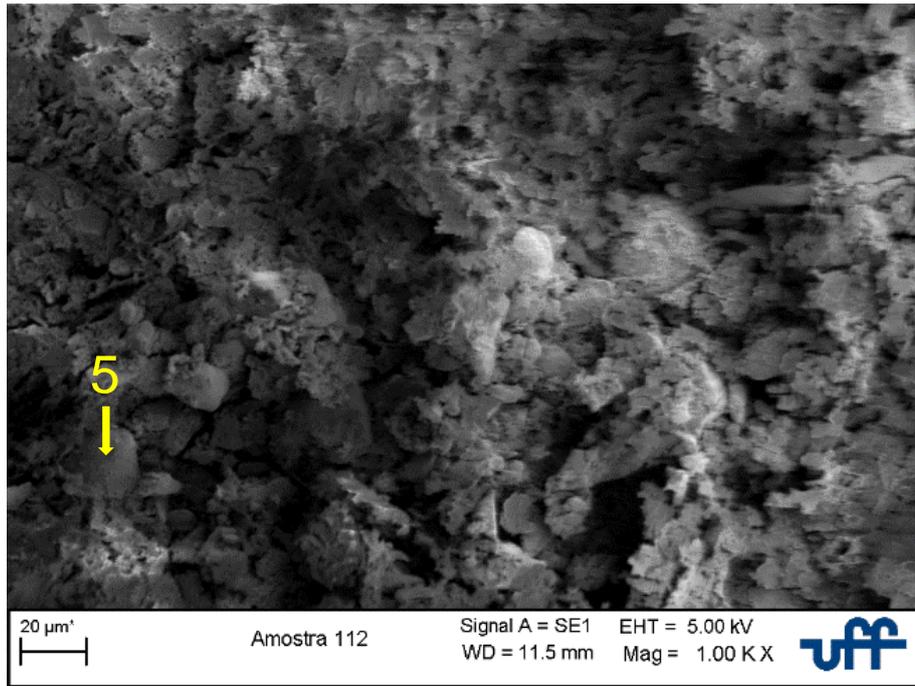
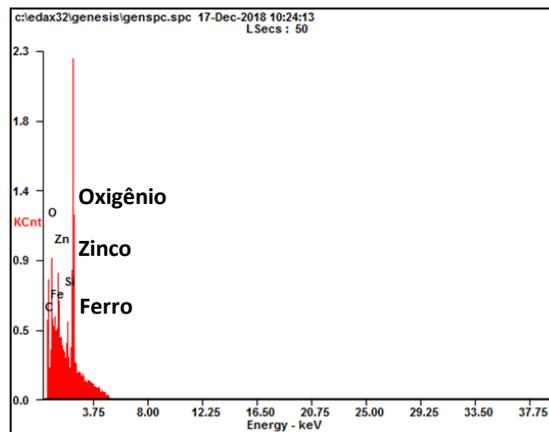


Figura 55 - Micrografia: Regiões com possível formação de *whiskers*. Em (a) a amostra do lote A0 e em (b) a amostra do lote A1

Através do EDS, também foram encontradas algumas regiões (Figura 56), ligeiramente esféricas, com alta proporção de ferro, zinco e oxigênio, o que indica a presença de ferrita de zinco ou algum óxido proveniente de sua decomposição. Segundo (KOLTA et al., 1980), a ferrita de zinco se forma na faixa de temperatura de 635 – 780°C e, conforme estudo de sua cinética, (MARROQUÍN, 2008) concluiu que sua decomposição se dá entre 760 – 1115°C, evidenciada por uma superfície porosa na wustita, composta por óxidos na forma de agregados botrioidais (formato globular como cachos de uva) ou reniformes (formato semelhante ao do rim). Desta forma, devido às temperaturas analisadas neste trabalho estarem dentro da faixa de temperatura da decomposição da ferrita de zinco, há uma maior probabilidade de tais partículas serem óxidos mistos de ferro e zinco. Através do diagrama operacional de predominância de fases do sistema  $Zn-Fe-C-O$  (Figura 17), é possível observar as formas mais estáveis desses óxidos de acordo com a porcentagem de CO e também com a temperatura. Nas temperaturas analisadas, para uma concentração de CO até a faixa de 0,3 – 0,4%, há estabilidade do óxido  $ZnO.Fe_3O_4$ , na região intermediária, entre as faixas de 0,3 – 0,4% e 0,65 – 0,75%, há a estabilidade do  $ZnO.FeO$  e, acima dessa região, há a estabilidade do  $ZnO.Fe$ . Os resultados da DRX, confirmarão essa afirmação.



(a)

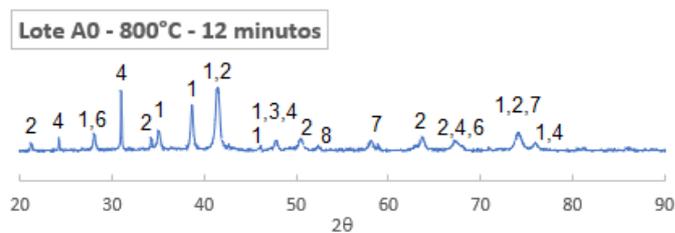


(b)

Figura 56 – (a) Micrografias de partículas com alta proporção de zinco: Amostra do lote A3, ensaiada a 800°C. (b) Difratograma obtido em EDS relacionado ao ponto 5.

### 5.3 Análise em DRX

As figuras a seguir mostram os resultados da DRX para as amostras ensaiadas a 12 e 60 minutos de cada composição estudada, para todas as temperaturas consideradas, bem como os resultados do método quantitativo de *Rietveld* para determinação e quantificação das fases presentes (Figura 57, Figura 58, Figura 59 e Figura 60).



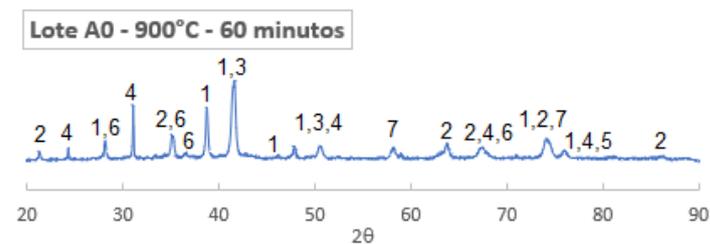
Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	48,5	40,6
2 - Magnetita	34,4	39,8
3 - Wustita	0,4	1,7
4 - Quartzo	11,7	11,0
5 - Ferro	0,0	1,2
6 - Calcita	1,4	4,3
7 - Dolomita	1,1	1,4
8 - Coesita	2,5	0,0



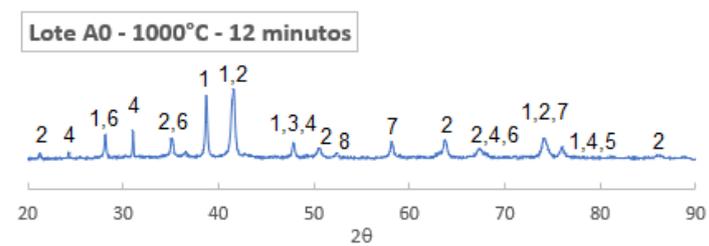
(a)



Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	35,9	47,5
2 - Magnetita	44,9	37,8
3 - Wustita	2,4	9,9
4 - Quartzo	9,9	1,6
5 - Ferro	1,6	1,4
6 - Calcita	2,9	0,8
7 - Dolomita	1,3	0,6
8 - Coesita	1,0	0,4



(b)

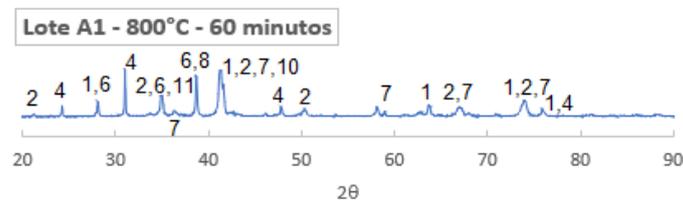
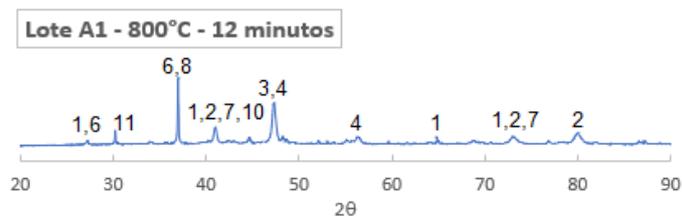


Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	50,0	46,8
2 - Magnetita	38,8	34,8
3 - Wustita	1,3	2,3
4 - Quartzo	5,4	3,7
5 - Ferro	1,2	3,5
6 - Calcita	0,5	0,9
7 - Dolomita	1,8	2,6
8 - Coesita	0,9	5,4



(c)

Figura 57 – Difração de raios-X e método *Rietveld* para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A0: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C.



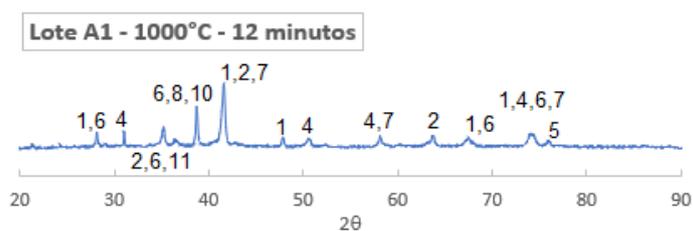
(a)

Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	9,6	30,9
2 - Magnetita	53,4	47,6
3 - Wustita	4,4	0,0
4 - Quartzo	21,0	12,0
5 - Ferro	0,0	0,1
6 - Calcita	3,4	1,6
7 - Dolomita	1,4	2,0
8 - Zincita	1,9	0,8
9 - Franklinita	0,2	0,0
10 - Óxido de Ferro e Zinco	2,3	1,6
11 - Coesita	2,4	3,1



(b)

Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	14,4	26,7
2 - Magnetita	65,1	56,5
3 - Wustita	3,1	0,6
4 - Quartzo	7,5	6,8
5 - Ferro	0,6	0,1
6 - Calcita	2,6	1,2
7 - Dolomita	3,1	2,8
8 - Zincita	0,3	1,0
9 - Franklinita	0,0	0,0
10 - Óxido de Ferro e Zinco	0,6	1,8
11 - Coesita	2,7	2,4



(c)

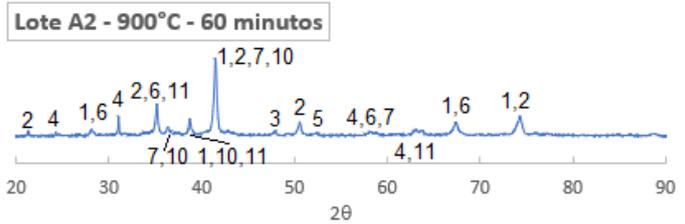
Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	36,3	38,7
2 - Magnetita	45,0	26,7
3 - Wustita	0,4	0,2
4 - Quartzo	3,8	2,6
5 - Ferro	0,6	6,3
6 - Calcita	0,9	0,0
7 - Dolomita	6,1	10,8
8 - Zincita	1,6	3,3
9 - Franklinita	0,0	0,3
10 - Óxido de Ferro e Zinco	2,8	1,7
11 - Coesita	2,5	9,4

Figura 58 - Difração de raios-X e método *Rietveld* para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A1: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C.



(a)

Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	6,4	14,7
2 - Magnetita	59,7	64,6
3 - Wustita	8,5	0,0
4 - Quartzo	7,8	6,2
5 - Ferro	0,1	0,2
6 - Calcita	4,8	1,9
7 - Dolomita	1,6	2,8
8 - Zincita	4,3	3,5
9 - Franklinita	0,2	0,2
10 - Óxido de Ferro e Zinco	3,9	2,0
11 - Coesita	2,7	3,9



(b)

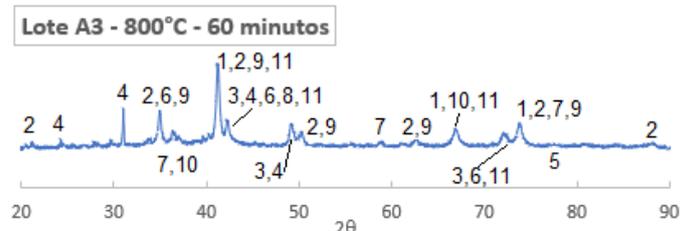
Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	15,0	18,7
2 - Magnetita	64,2	63,5
3 - Wustita	1,9	0,9
4 - Quartzo	6,3	5,1
5 - Ferro	0,6	0,8
6 - Calcita	1,6	1,4
7 - Dolomita	4,1	4,1
8 - Zincita	1,0	1,0
9 - Franklinita	0,1	0,0
10 - Óxido de Ferro e Zinco	1,1	1,2
11 - Coesita	4,0	3,3



(c)

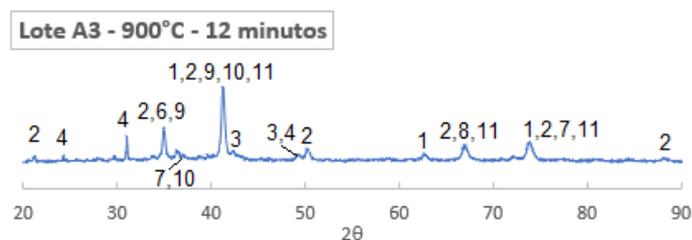
Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	25,1	32,4
2 - Magnetita	49,2	43,2
3 - Wustita	1,0	1,1
4 - Quartzo	3,4	3,1
5 - Ferro	2,1	1,2
6 - Calcita	0,0	2,6
7 - Dolomita	9,9	9,1
8 - Zincita	2,3	3,4
9 - Franklinita	0,3	0,4
10 - Óxido de Ferro e Zinco	3,3	2,0
11 - Coesita	3,5	1,5

Figura 59 - Difração de raios-X e método *Rietveld* para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A2: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C.



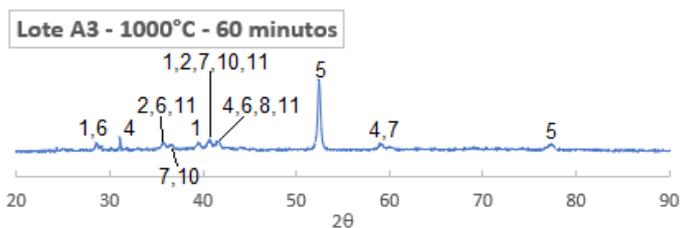
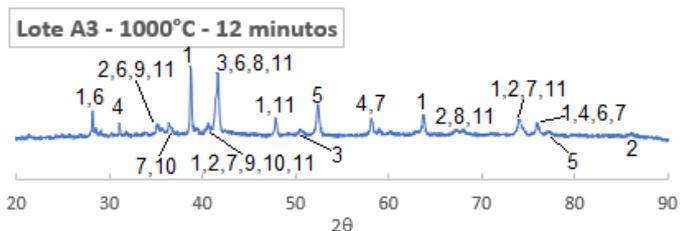
(a)

Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	3,8	2,0
2 - Magnetita	62,3	49,3
3 - Wustita	7,5	18,0
4 - Quartzo	6,7	6,8
5 - Ferro	0,0	0,1
6 - Calcita	2,1	6,7
7 - Dolomita	3,0	4,1
8 - Zincita	8,9	5,5
9 - Franklinita	0,1	0,7
10 - Óxido de Ferro e Zinco	2,3	2,7
11 - Coesita	3,4	4,1



(b)

Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	3,7	23,6
2 - Magnetita	65,7	59,8
3 - Wustita	5,7	0,5
4 - Quartzo	6,0	3,8
5 - Ferro	0,3	0,7
6 - Calcita	3,2	1,2
7 - Dolomita	3,4	4,5
8 - Zincita	3,6	1,4
9 - Franklinita	0,3	0,1
10 - Óxido de Ferro e Zinco	3,3	1,3
11 - Coesita	4,8	3,0



(c)

Fase	Wt (%)	
	12 min	60 min
1 - Hematita	48,5	6,0
2 - Magnetita	21,2	1,7
3 - Wustita	0,4	0,0
4 - Quartzo	2,3	5,4
5 - Ferro	10,2	52,5
6 - Calcita	0,0	0,0
7 - Dolomita	7,7	23,4
8 - Zincita	2,7	6,8
9 - Franklinita	0,8	0,0
10 - Óxido de Ferro e Zinco	3,5	2,1
11 - Coesita	2,7	2,1

Figura 60 - Difração de raios-X e método *Rietveld* para quantificação das fases presentes nas amostras do lote A3: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C.

Iniciando com o lote A0, vemos que há uma rápida redução de hematita para magnetita, logo nos primeiros 12 minutos de ensaio a 800°C. (STREZOV et al., 2007) citam em seu trabalho que a taxa de reação da transformação de hematita para magnetita é bastante alta e, ainda, que a magnetita pode começar a se converter a ferro metálico entre 670 e 740°C, completando em 840°C. De fato, a amostra retirada após 60 minutos de ensaio a 800°C, já apresenta 1,2% de ferro em sua composição. Para os ensaios a 900°C, também há essa rápida formação da magnetita no início do ensaio e uma formação tímida de 2,4% de wustita, que aumenta para 9,9% após 60 minutos. Houve um aumento de hematita com o passar do tempo, o que confirma a reoxidação existente durante os ensaios em forno de mufla. Nos ensaios a 1000°C, a ação da reoxidação não é tão evidente e a proporção de hematita segue diminuindo, ao longo do tempo. O mesmo ocorre com a magnetita e com a wustita, que estão dando origem ao ferro metálico, o qual tem sua quantidade aumentada para 3,5% no fim da análise.

Quando observamos os resultados obtidos para os lotes que contém PAE, é possível identificar alguns motivos que podem ter levado a um grau de redução mais baixo nos ensaios termogravimétricos, quando comparados ao lote A0. Um deles, é a reação entre a zincita e a hematita, como pontuado anteriormente, que dá origem à ferrita de zinco (franklinita). No entanto, essa fase aparece em valores abaixo de 1% em todos os casos, o que indica que ela sofreu decomposição em consequência das temperaturas atingidas. Além disso, a DRX confirmou a presença de uma fase de óxidos mistos de ferro e zinco, provenientes, portanto, dessa decomposição da ferrita de zinco. Assim, é possível confirmar o que foi avaliado nas micrografias da seção anterior (Figura 56), em relação a presença de ferro, zinco e oxigênio em uma mesma partícula.

Por outro lado, houve a formação de grande quantidade de ferro para algumas amostras. Aquela que permaneceu 60 minutos a 1000°C, por exemplo, obteve mais de 53% de ferro. O ferro diminui a porosidade do briquete, dificultando a movimentação dos gases dentro do aglomerado e, conseqüentemente, resultando em reações mais lentas, como encontrado nos resultados dos ensaios termogravimétricos. Acredita-se que nesses casos, nos quais houve uma maior formação ferro, a reação entre zincita e hematita tenha

ocorrido em menor proporção, não interferindo tanto na reação entre a hematita e o CO.

Em contrapartida, houve uma exceção para o lote A1 que apresentou maior teor de ferro metálico ao final do ensaio a 1000°C que o lote A0, diferentemente do que foi encontrado nos ensaios termogravimétricos. Isso ocorreu, provavelmente, pela não homogeneidade das misturas.

Fazendo uma comparação geral entre os resultados da DRX para todas as amostras, na medida em que a hematita cai, a magnetita, a wustita e o ferro são produzidos simultaneamente, e, posteriormente, a magnetita e a wustita decaem, com o aumento da formação do ferro. Ademais, observamos que a presença do PAE resultou em uma maior formação de ferro, quando as amostras eram expostas a um maior tempo de ensaio (60 minutos), em temperaturas mais elevadas (1000°C).

#### 5.4 Obtenção de parâmetros cinéticos

Para os cálculos dos parâmetros cinéticos, foram utilizados os dados dos ensaios termogravimétricos em TGA, que apresentaram resultados cinéticos mais compatíveis com o esperado, visto que o forno de mufla, aparentemente, teve influência da reoxidação. Por isso, foram calculados apenas os parâmetros dos lotes A0 e A3.

Primeiramente, a partir dos valores de massa da amostra em cada instante do ensaio, foi calculado o seu grau de conversão ( $\alpha$ ), através da (Eq. 32). Com base no trabalho de (CARVALHO; NETTO; D'ABREU, 1994), o modelo de reação contínua foi aplicado, assumindo que o controle químico foi empregado para avaliar os parâmetros cinéticos das reações. Tal modelo também foi utilizado por outros pesquisadores (WRIGHT; BOWLING; MORRISON, 1981) e (SEATON; FOSTER; VELASCO, 1983) e relaciona a fração de conversão  $\alpha$  com o tempo de reação  $t$  através da lei cinética de primeira ordem (Eq. 34), a partir da qual, a constante cinética  $k$  da reação global é obtida.

$$\ln(1 - \alpha) = -kt \quad (\text{Eq. 34})$$

Os valores obtidos para  $k$  encontram-se na Tabela 16 e pode-se perceber que há um pequeno aumento, de acordo com o aumento da temperatura e uma redução quando há adição de PAE. Tais valores são compatíveis com os resultados apresentados nas seções anteriores, os quais mostram que a presença de PAE dificulta a redução do minério de ferro (quanto menor a constante cinética, mais lenta a reação), resultando em graus de redução menores. Além disso, tal resultado está relacionado à maior quantidade de ferro obtida na redução dos briquetes do lote A3, que diminui a porosidade do aglomerado, dificultando a reação.

(DA ROCHA et al., 2014) também calculou os valores da constante cinética de amostras produzidas com PAE e finos de biomassa de capim elefante, porém, sem a presença de zinco. Para a temperatura de 900°C, ela obteve  $k = 0,0096 \text{ min}^{-1}$  e para 1000°C ela obteve  $k = 0,0163 \text{ min}^{-1}$ . Quando comparados aos valores deste trabalho, nota-se que as constantes cinéticas globais calculadas pela autora apresentam valores bem mais altos, principalmente quando comparados aos valores obtidos para o lote A3. O alto teor de zinco é um dos responsáveis por essa queda nos valores das constantes cinéticas e também o modo como as amostras foram produzidas. A briquetagem realizada através de compactação leva a uma menor porosidade dos briquetes quando comparados com as pelotas utilizadas por Rocha, em seu trabalho, e isso faz com que a movimentação dos gases dentro do aglomerado seja dificultada, resultando em reações mais lentas, como já citado.

Tabela 16 – Constantes cinéticas obtidas para cada composição em cada temperatura analisada.

<b>LOTE A0</b>			
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>800°C</b>	<b>900°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	0,0048	0,0061	0,0070
<b>LOTE A3</b>			
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>800°C</b>	<b>900°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	0,0030	0,0038	0,0040

Devido a alguns fenômenos responsáveis pela queda da taxa de redução em maiores graus de conversão e maiores temperaturas, tais como penetração de gás inerte, formação de fases de baixa redutibilidade ou baixo ponto de fusão, ou ainda mudanças na porosidade do material, a constante cinética  $k$  varia com

o progresso da redução e passa a seguir o comportamento da equação de Arrhenius (Eq. 35), onde  $E_a$  é a energia de ativação aparente da reação,  $T$  é a temperatura,  $A$  é o fator pré-exponencial e  $R$  é a constante dos gases. Através dela, é possível obter os valores da energia de ativação, necessária para partículas reagentes se colidirem e finalmente ocorrer uma reação.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 35})$$

Através da linearização da equação de Arrhenius para as diferentes constantes cinéticas exibidas na Tabela 16, é possível obter a energia de ativação do processo, conforme mostra a Figura 61 e a equação da reta obtida em cada gráfico é equivalente a equação linearizada de Arrhenius, onde seu coeficiente angular é igual à fração  $E_a/R$ . Assim, adotando constante dos gases  $R$  igual a  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , os valores das energias de ativação de cada composição analisada aparecem na Tabela 17.

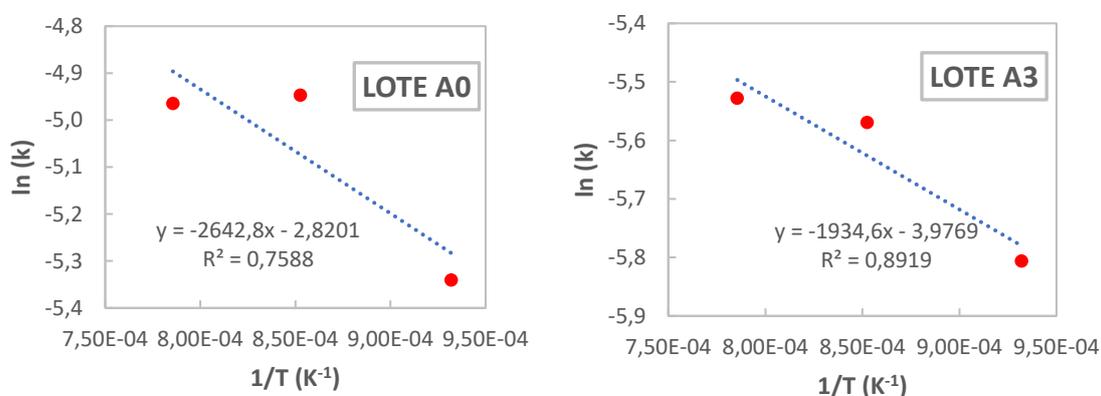


Figura 61 – Relação  $\ln(k)$  X  $1/T$  para obtenção das energias de ativação para cada composição analisada.

Tabela 17 – Valores obtidos para a energia de ativação de cada composição estudada.

Energia de Ativação	
LOTE A0	21,97 KJ/mol
LOTE A3	16,08 KJ/mol

Podemos ver que a equação linearizada não apresentou bons ajustes para ambas as amostras, resultando em valores baixos para  $R^2$ . Segundo (DA ROCHA et al., 2014), isso acontece porque talvez os valores das constantes cinéticas das etapas iniciais da redução com biomassa de capim elefante não

devam seguir a lei cinética de primeira ordem. Outrossim, devemos sempre considerar a falta de homogeneidade perfeita da mistura que pode gerar algumas variações não apropriadas para a composição adotada.

Em relação aos valores de energia de ativação obtidos, podemos dizer que o menor valor referente ao lote A3 significa que a energia necessária para haver colisão efetiva das partículas e o início das reações de redução é menor. Isso explica o maior avanço da redução para as amostras do lote A3 citado anteriormente, que geraram uma maior quantidade de ferro na temperatura de 1000°C, após 60 minutos. (MOURÃO; NASCIMENTO; TAKANO, 2006) fizeram uma extensa lista com valores de energia de ativação obtidos ou calculados a partir de diversos resultados de estudos de redução carbotérmica dos óxidos de ferro. Analisando-a, foi visto que a energia de ativação varia de 40KJ até 520KJ, sendo aqueles valores menores, provenientes de estudos com misturas autorredutoras contendo carbono oriundo de carvão vegetal, e aqueles maiores, oriundos de carvão mineral, coque ou grafite. Apesar de os valores obtidos nesta dissertação serem mais baixos que aqueles listados pelos autores, está próximo do padrão de que misturas com carbono proveniente de carvão vegetal apresentam valores mais baixos de energia de ativação.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da redução direta de briquetes autorredutores produzidos com PAE, utilizando proporções que garantiram o alto teor de zinco para que sua influência na redução dos óxidos de ferro fosse observada. O uso alternativo da biomassa de capim elefante em relação ao coque também foi analisado, através da obtenção de resultados satisfatórios. Dessa forma, estudou-se uma possibilidade de reutilização do PAE e também o uso de fonte carbonácea renovável, em respeito às questões ambientais. Após a discussão dos resultados obtidos, concluiu-se que:

- A presença do PAE, contendo alto zinco, interferiu no grau de redução das amostras, de modo que aquelas que não o continham obtiveram grau de redução máximo em torno de 56%, enquanto que as amostras que o continham, apresentaram grau de redução máximo de aproximadamente 41%.
- A presença do PAE fez com que as amostras apresentassem maiores níveis de oxidação, visto que a amostra com a maior quantidade de PAE (30%), obteve 11% de ferro logo no início do ensaio e quase 53% de ferro após 60 minutos. Esse comportamento também ocorreu com as amostras que continham 15% e 22,5% de PAE, porém em proporções menores.
- As amostras analisadas em forno de mufla tiveram o andamento de seu processo de redução interferido pela reoxidação existente no ensaio, nos momentos de introdução e retirada das amostras de dentro do forno.
- A presença de uma fase de óxidos mistos de ferro e zinco e a baixíssima quantidade de ferrita de zinco obtida comprovaram a reação entre a

zincita e a hematita e também a ocorrência da decomposição da ferrita de zinco.

- Os óxidos de ferro esféricos observados em MEV são provenientes da redução dos óxidos de ferro contidos no PAE.
- A região sinterizada da microestrutura é oriunda da redução dos óxidos de ferro contidos no minério de ferro e variava sua aparência de acordo com o tempo e com a temperatura, sob os quais as amostras foram submetidas. Para tempos e temperaturas mais elevados, a região sinterizada de óxidos de ferro se mostrava mais compacta, enquanto que em tempos e temperaturas mais baixos, ela se mostrava mais porosa.
- A presença dos *whiskers* de ferro mostra que a gaseificação foi a etapa controladora do processo de autorredução.
- A presença do PAE diminuiu os valores das constantes cinéticas, pois foram encontrados maiores valores para o lote A0 do que para o lote A3, concordando com os resultados dos ensaios termogravimétricos, que retrataram menor grau de redução para as amostras que continham PAE.
- O aumento da temperatura levou a um aumento na constante cinética em todos os casos.
- A presença do PAE diminuiu a energia de ativação, visto que o lote A0 apresentou energia de 21,97 KJ/mol, enquanto que o lote A3 apresentou energia de 16,08 KJ/mol.
- Os valores das constantes cinéticas das etapas iniciais da redução com biomassa de capim elefante não seguem a lei cinética de primeira ordem.
- Resultados obtidos foram satisfatórios no que se diz respeito à redução, pois foi possível a obtenção de ferro, mesmo com o alto teor de zinco contido no PAE e empregando a biomassa de capim elefante.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-LATIF, M. A. Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 11, Supplement 1, p. 945–952, 2002.

ARAÚJO, G. DE M. **Estudo da Cinética de Redução dos Óxidos de Ferro com a Proposição de um Novo Aglomerado Autorredutor**. Tese de Doutorado—Volta Redonda - RJ: Universidade Federal Fluminense, 2013.

BAJAY, S. V. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico (2025): Eficiência Energética na Siderurgia**. Nota Técnica—Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009.

CARVALHO, R. J. D.; NETTO, P. G. Q.; D'ABREU, J. C. Kinetics of Reduction of Composite Pellets Containing Iron Ore and Carbon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 33, n. 3, p. 217–225, 1994.

CARVALHO, T. S.; PEROBELLI, F. S. Avaliação da intensidade de emissões de CO<sub>2</sub> setoriais e na estrutura de exportações: um modelo interregional de insumo-produto São Paulo/restante do Brasil. **Economia Aplicada**, v. 13, n. 1, mar. 2009.

CHANG, H. S. **Taiwan Steel & Iron Industries Association, Taipei, Taiwan, 1999**. Taiwan 1999 Educational Programme on Waste Treatment of EAF Slag and Dust. **Anais...Taichung - Taiwan: 1999**

CHEN, H.-K. Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide. **Scandinavian Journal of Metallurgy - SCAND J METALL**, v. 30, p. 292–296, 2001.

CORTEZ, O. **Estudo Fluidodinâmico e Cinético da Ustulação de Concentrados de Sulfeto de Zinco em Reator de Leito Fluidizado**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro - RJ: Pontifícia Universidade Católica, 2002.

DA ROCHA, E. P. et al. Characterization of BOF Dust for Pellets Production Used in Blast Furnace. **Materials Science Forum**, v. 798–799, p. 611–616, jun. 2014.

DAS, B. et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 1, p. 40–57, mar. 2007.

DONALD, J. R.; PICKLES, C. A. A Kinetic Study of the Reaction of Zinc Oxide with Iron Powder. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27 B, p. 363 – 374, 1996.

FRUEHAN, R. J. The Rate of Reduction of Iron Oxides by Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 8b, p. 279 – 286, 1977.

GRILLO, F. F. et al. Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 10, n. 1, p. 1 – 7, 2013.

GUÉZENNEC, A.-G. et al. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles. **Powder Technology**, v. 157, n. 1, p. 2–11, 2005.

HARADA, T.; TANAKA, H.; UEMURA, H. The Development of New Iron Making Processes. **Kobelco Technology Review**, p. 92–97, 2005.

HAY, S. M.; RANKIN, W. J. Recovery of iron and zinc from blast furnace and basic oxygen furnace dusts: A thermodynamic evaluation. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 8, p. 985–1001, 1994.

HECK, N. C. **Notas de Aula de Metalurgia Extrativa dos Metais não-ferrosos. Cap. 8: Redução Carbonácea** Departamento de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, , 2010. Disponível em: <<http://livrozilla.com/doc/1610863/8-redu%C3%A7%C3%A3o-carbot%C3%A9mica--reductor-s%C3%B3lido>>. Acesso em: 12 abr. 2017

HOPKINS, D. W.; ADDINGTON, A. G. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. p. 60–101, 1950.

ICDD. **International Centre for Diffraction Data – PDF-04 Relational Powder Diffraction File** Newton Square, PA, 2018.

JUNCA, E. **Reciclagem de Poeira de Aciaria: Estudo da Redução da Poeira de Aciaria LD, Elétrica e Ferrita de Zinco**. Tese de Doutorado—São Paulo - SP: Universidade de São Paulo, 2014.

KANG, H. W. et al. Effect of Iron Ore Shape on Gaseous Reduction Rate. **ISIJ International**, v. 38, n. 11, p. 1194–1200, 1998b.

KANG, H. W.; CHUNG, W. S.; MURAYAMA, T. Effect of Iron Ore Size on Kinetics of Gaseous Reduction. **ISIJ International**, v. 38, n. 2, p. 109–115, 1998a.

KASHIWAYA, Y. et al. *In Situ* Observation of Reduction Behavior of Hematite with Solid Carbon and Crystallographic Orientation between Hematite and Magnetite. **ISIJ International**, v. 47, n. 2, p. 226–233, 2007.

KATO, K. et al. **Reduction Behavior and Rate of Iron Oxide in the Initial Melt Formation Stage**. . In: 10TH JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES. Tohoku University, Sendai, Japão: Setembro 2018

KOLTA, G. A. et al. Kinetics and mechanism of zinc ferrite formation. **Thermochimica Acta**, v. 36, n. 3, p. 359–366, mar. 1980.

LANZERSTORFER, C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 1–6, 2018.

LEE, J.-J.; LIN, C.-I.; CHEN, H.-K. Carbothermal reduction of zinc ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 32, p. 1033–1040, 2001.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. tradução da 3ª edição americana ed. São Paulo - SP: Blucher, 2000.

LU, W.-K.; HUANG, F. D. A New Coal-based Ironmaking Process and its Requirements on Raw Materials. **International Ironmaking Meeting. ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração**, p. 379–391, 2001.

MACHADO, J. G. M. S. et al. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 953–960, 2006.

MANTOVANI, M. C. **Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-redutoras**. Tese de Doutorado—São Paulo - SP: Universidade de São Paulo, 1998.

MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C. The Strength and the High Temperature Behaviors of Self-reducing Pellets Containing EAF Dust. **ISIJ International**, v. 40, n. 3, p. 224–230, 2000.

MARCOVITCH, J. **Estratégias Empresariais e a Redução de Emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE)**. 2014.

MARROQUÍN, M. C. G. **Caracterização e Cinética da Redução de Ferrita de Zinco Presente em Poeiras de Aciaria, por Misturas CO-CO<sub>2</sub>**. Tese de Doutorado—Rio de Janeiro - RJ: Pontifícia Universidade Católica, 2008.

MARROQUÍN, M. C. G.; D'ABREU, J. C.; KOHLER, M. H. Contribuição ao estudo da formação da ferrita de zinco contida nas poeiras de aciaria elétrica. **II Seminário de Auto- Redução e Aglomeração a Frio, do 59o Congresso Anual da ABMInternacional**, 2004.

MARTINS, K. DE M. **Morfologia do Ferro Metálico em Briquetes Auto-Redutores**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro - RJ: Pontifícia Universidade Católica, 2002.

MEDEIROS, E. F. **Siderurgia no Brasil 2010-2025**. Brasília: CGEE, 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Structure, properties and materials**. 2ª ed. New Jersey, USA: Prentice Hall, 1993.

MENAD, N. et al. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. **Waste Management**, v. 23, n. 6, p. 483–491, 2003.

MENDES, A. H. B. **Estudo do Perfil Térmico em Aglomerados Autorredutores de Minério de Ferro**. Projeto de Graduação—Rio de Janeiro - RJ: [s.n.].

MOURÃO, M. B.; NASCIMENTO, R. C.; TAKANO, C. KINETIC COMPENSATION EFFECT ON THE CARBOTHERMIC REDUCTION OF IRON OXIDES. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 45, n. 2, p. 161–166, 1 jan. 2006.

NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Microstructures of Self-reducing Pellets Bearing Iron Ore and Carbon. **ISIJ International**, v. 37, n. 11, p. 1050–1056, 1997.

NOLDIN JR, J. H. **Contribuição ao Estudo da Cinética de Redução de Briquetes Autorredutores**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro - RJ: Pontifícia Universidade Católica, 2002.

NOLDIN JR, J. H. et al. Flexibilidade de Matérias-Primas no Processo TECNORED. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 3, p. 22–27, 2007.

OMRAN, M.; FABRITIUS, T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts. **Powder Technology**, v. 308, p. 47–60, fev. 2017.

OUSTADAKIS, P. et al. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1, p. 1–7, 2010.

PASSOS, E. K. D. **Avaliação das Rotas Alternativas para Produção de Ferro-gusa**. Projeto de Graduação—Rio de Janeiro - RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, J. L. G. **Uso de Carvão de Capim-Elefante como Combustível em Sinterização de Minério de ferro**. Dissertação de Mestrado—Volta Redonda - RJ: Universidade Federal Fluminense, 2013.

PICKLES, C. A. Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon and silicon. **Iron and Steelmaker (I and SM)**, v. 29, p. 55–67, 2002.

RAO, Y. K. The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 2, p. 1439–1447, 1971.

RAO, Y. K. A physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates—I. Reduction of hematite by carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 29, n. 6, p. 1435–1445, 1974.

REIS, W. L. DA C. **Otimização da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos por Redução Carbotérmica**. Tese de Doutorado—São Carlos - SP: Universidade Federal de São Carlos, 2008.

REMUS, R. et al. **Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production. Industrial emissions directive 2010/75/EU.** Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.

RIZZI, F. G. et al. Caracterização da Poeira Gerada no Processo de Reciclagem da Poeira de Aciaria Elétrica. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 10, n. 3, p. 224–230, 2013.

RIZZO, E. M. DA S. **Processo de Fabricação de Gusa em Alto-Forno.** 1ª ed. São Paulo - SP: ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2009.

ROCHA, E. P. **Avaliação Numérica e Experimental da redução em Forno de Cuba utilizando Pelotas Convencionais e Autorredutoras produzidas com Biomassa de Capim Elefante (Pennisetum purpureum SCHMACH).** Tese de Doutorado—Volta Redonda - RJ: Universidade Federal Fluminense, 2016.

RODRIGUES, G. F. et al. ESTUDO DA MORFOLOGIA DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO REDUZIDAS POR AGENTES GASOSOS. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 12, n. 4, p. 274–280, 2015.

ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy.** 2ª ed. Trondheim, Noruega: Tapir Academic Press, 2004.

SANTOS, F. V. C. **Estudo da Cinética de Redução dos Óxidos de Ferro: Modelamento Analítico e Avaliações Associadas.** Projeto de Graduação—Rio de Janeiro - RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

SEATON, C. E.; FOSTER, J. S.; VELASCO, J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 6, p. 490–496, 1983.

SILVA, L. M. DA et al. Avaliação da rota de redução do teor do elemento fósforo contido no minério de ferro através da técnica de aquecimento por energia de micro-ondas seguida de lixiviação ácida. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 27, n. 1, p. 63–72, 2015.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia. Apostila de Siderurgia II.** Belém/Santa Maria - PA: Instituto Federal do Pará e Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

SOHN, H. Y.; SZEKELY, J. Reactions between solids through gaseous intermediates—I reactions controlled by chemical kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 28, n. 10, p. 1789–1801, 1973.

STREZOV, V. et al. Fundamental aspects of biomass carbonisation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1–2, p. 91–100, maio 2007.

SUN, S.; LU, W.-K. Mathematical Modelling of Reactions in Iron Ore/Coal Composites. **ISIJ International**, v. 33, n. 10, p. 1062–1069, 1993.

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.

TAKANO, C. et al. **A RECICLAGEM DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS SÓLIDOS**. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO EST. S. PAULO. São Paulo - SP, a 31/8 2000.

TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. SELF-REDUCING PELLETS FOR IRONMAKING: MECHANICAL BEHAVIOR. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 24, n. 3–4, p. 233–252, jul. 2003.

TELLES, V. B. **Reciclagem da Poeira de Aciaria Elétrica na Sinterização de Minério de Ferro Visando a Eliminação de Zinco**. Dissertação de Mestrado—São paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

TELLES, V. B. et al. **Utilização da Poeira de Aciaria Elétrica na Sinterização de Minério de Ferro: Influência da Granulometria**. Congresso apresentado em 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat. Campos do Jordão - SP, 2010.

TONG, L. F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite—Part 2: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solutions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 110, n. 3, p. 123–132, 2001b.

TONG, L. F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite—Part 1: pure ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 110, n. 1, p. 14–24, 2001a.

UEDA, S. et al. Improvement of Reactivity of Carbon Iron Ore Composite with Biomass Char for Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 49, n. 10, p. 1505–1512, 2009.

VARGAS, A. S. DE; MASUERO, Â. B.; VILELA, A. C. F. Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1833–1841, 2006.

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T. J. **Mineral Processing Technology – An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**. 7ª ed. University of Queensland - Austrália: BH, 2006.

WRIGHT, J. K.; BOWLING, K. M.; MORRISON, A. L. Reduction of hematite pellets with carbonized coal in a static bed. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 21, n. 3, p. 149–155, 1981.

YI, C. et al. Experimental Research on Reducing the Dust of BOF in CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Mixed Blowing Steelmaking Process. **ISIJ International**, v. 49, n. 11, p. 1694–1699, 2009.

ZUO, H. et al. Direct reduction of iron ore by biomass char. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 20, n. 6, p. 514–521, jun. 2013.