



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

Estudo do fenômeno da autorredução em óxidos de ferro através da dilatometria

Olavo Teixeira Neto

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

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

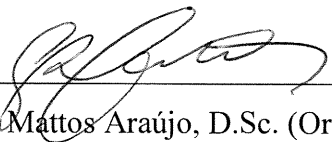
Rio de Janeiro
Setembro de 2017

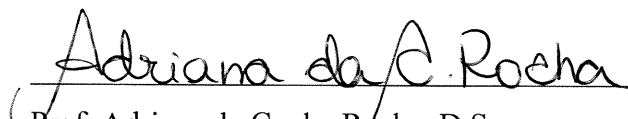
ESTUDO DO FENÔMENO DA AUTORREDUÇÃO EM ÓXIDOS DE FERRO
ATRAVÉS DA DILATOMETRIA

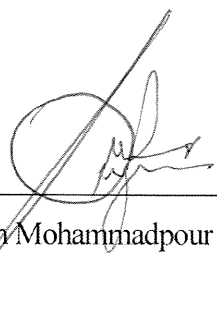
Olavo Teixeira Neto

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

Examinada por:


Prof. Giselle de Mattos Araújo, D.Sc. (Orientador).


Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.


Meysam Mohammadpour Keley, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

SETEMBRO DE 2017

Olavo Teixeira Neto

Estudos do fenômeno da autorredução em óxidos de ferro através da dilatométrica/ Olavo Teixeira Neto. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

XI, 40 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Giselle de Mattos Araújo

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 37-40.

1. Autorredução. 2. Dilatométrica. 3. Óxidos de ferro.
I Giselle de Mattos Araújo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III Estudos do fenômeno da autorredução em óxidos de ferro através da dilatométrica.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, o Criador de todas as coisas, onisciente, onipresente e onipotente, pela vida e todas as outras bênçãos.

À minha família, principalmente a minha companheira Isabela Soares Barbosa e ao meu irmão Alvaro Silva Teixeira pelo incentivo nos momentos cruciais, pela ajuda em todos os momentos, pelos conselhos preciosos, e por suprirem minhas necessidades físicas e emocionais.

Ao meu pai Olavo Teixeira Junior que sempre foi meu exemplo a seguir, que me ensinou o que é certo e errado e que é o alvo a onde eu quero chegar.

Aos meus professores por transmitirem com afinco e dedicação o conhecimento que detêm. Em especial as professoras Giselle, Adriana e Renata por toda ajuda, paciência e atenção empregada para me orientar nesse projeto, sendo crucial na minha vida acadêmica. Às professoras Renata e Rossana por solucionarem muitas questões acadêmicas.

Ao professor José Adilson de Castro e ao técnico Bonifácio Fialho, pela colaboração com a realização dos ensaios de Dilatometria no Laboratório de Termociências da UFF/EEIM-VR.

Ao professor Marcelo Borges Mansur e ao técnico Rodrigo Xavier Moraes, pela colaboração com a realização dos ensaios de Difração de raios-X no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/UFRJ).

Aos amigos de classe que indiretamente me ajudaram, dentre eles Pedro Arlen, Erica Oshiro, Paloma Estebanez, Ananda Carmadela, Pier Luigi e Bernardo Magaldi, pelos momentos de descontração, pelas conversas divertidas e agradáveis, pelas trocas de ideias e experiências, sem dúvida fazendo o ambiente universitário parecer mais agradável.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico

ESTUDO DO FENÔMENO DA AUTORREDUÇÃO EM ÓXIDOS DE FERRO
ATRAVÉS DA DILATOMETRIA

Olavo Teixeira Neto

Setembro/2017

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

Nos últimos anos, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para melhorar a produção de aço do ponto de vista econômico e ambiental. Com isso, a autorredução, por utilizar finos de material carbonáceo que não são adequados ao processamento em altos-fornos (AF) vem ganhando destaque. Os aglomerados autorredutores possuem excelente desempenho durante seu processamento, e o completo entendimento de seus fenômenos associados é de extrema importância. Neste sentido, a variação de geometria durante o ciclo de processamento afeta diretamente na possibilidade de uso deste tipo de aglomerados. No presente trabalho ensaios de dilatometria foram realizados e posteriormente as amostras foram avaliadas em difratômetro de raios X. Os resultados mostraram correlação entre a dilatação / encolhimentos dos corpos de prova e o avanço das reações de redução dos óxidos de ferro.

Palavras-chave: autorredução, dilatometria, óxidos de ferro.

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

STUDY OF THE SELF-REDUCTION PHENOMENON IN IRON OXIDES
THROUGH DILATOMETRY

Olavo Teixeira Neto

September/2017

Advisor: Giselle de Mattos Araújo

Course: Metallurgical Engineering

In recent years, several researches have been developed to improve steel production from an economic and environmental point of view. Therefore, the self-reduction, due to the use of fine carbonaceous material that are not useful for blast furnace processing, has been gaining importance. The self-reducing agglomerates have excellent performance during their processing, and the complete understanding of their associated phenomena is of great importance. In this way, the variation of geometry during the processing cycle directly affects the possibility of using this type of agglomerates. In the present work, dilatometry tests were performed and the samples were later evaluated in X-ray diffractometer. The results showed a correlation between the dilation / shrinkage of the test specimens and the progression of iron oxides reduction reactions.

Keywords: self-reduction, dilatometry, iron oxides.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1	Matérias-primas para a redução	2
2.1.1	Fontes Ferríferas	2
2.1.2	Fontes Carbonáceas	4
2.1.3	Fundentes.....	5
2.1.4	Cimento	6
2.1.5	Aglomerados Autorredutores	7
2.2	Reações Carboredutoras.....	8
2.2.1	Autorredução	9
2.3	Dilatometria linear	11
2.4	Estado da Arte.....	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1	Material e amostras	16
3.1.1	Pellet-feed.....	16
3.1.2	Carvão mineral	17
3.1.3	Cimento Portland ARI.....	17
3.2	Mistura Autorredutora	18
3.3	Moldagem dos Corpos de Prova e Cura da mistura.....	19
3.4	Ensaio de Dilatometria Linear	20
3.5	Difração de Raios-X (DRX)	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1	Dilatometria e avanço da redução dos óxidos de ferro.....	22
4.2	Difração de Raios-X e análise dos picos.....	31
5	CONCLUSÕES.....	35
6	TRABALHOS FUTUROS.....	36

7	BIBLIOGRAFIA.....	37
---	-------------------	----

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama Fe – O. (Extraído de [2])	2
Figura 2: Progresso de reações de redução e temperatura na carga (Extraído de [19]) ...	9
Figura 3: Reações em mistura autorredutora (Adaptado de [3])	10
Figura 4: Representação da configuração de um dilatômetro horizontal (Extraído de [22])	11
Figura 5: Corpos de prova após moldagem e cura	19
Figura 6: Dilatômetro modelo Netzsch DIL 402C	20
Figura 7: Difratômetro Shimadzu, XRD-6000.	22
Figura 8: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A1 – Temperatura final de 750°C	23
Figura 9: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A2 – Temperatura final de 900°C.	23
Figura 10: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A3 – Temperatura final de 1050°C.	24
Figura 11: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A4 – Temperatura final de 1200°C.	24
Figura 12: Comparação entre as dilatações e contrações ocorridas durante os ensaios com taxa de aquecimento constante.	26
Figura 13: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A5 – Taxa de 10°C/min.	27
Figura 14: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A6 – Taxa de 15°C/min.	27
Figura 15: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A7 – Taxa de 20°C/min.	28
Figura 16: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A8 – Taxa de 22,5°C/min. .	28
Figura 17: Comparação entre as dilatações e contrações ocorridas durante os ensaios com taxa de aquecimento variada – Em função do tempo.	29
Figura 18: Comparação entre as dilatações e contrações ocorridas durante os ensaios com taxa de aquecimento variada – Em função da temperatura.	30
Figura 19: Difratograma identificado da amostra A1	31
Figura 20: Difratograma identificado da amostra A2.	32
Figura 21: Difratograma identificado da amostra A3.	32
Figura 22: Difratograma identificado da amostra A4.	32
Figura 23: Difratograma identificado da amostra A5.	33
Figura 24: Difratograma identificado da amostra A6.	33
Figura 25: Difratograma identificado da amostra A7.	33

Figura 26: Difratoograma identificado da amostra A8..... 33

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química do pellet-feed usado.....	16
Tabela 2: Distribuição granulométrica do pellet-feed usado.....	16
Tabela 3: Composição química do carvão mineral usado.	17
Tabela 4: Composição química típica do cimento Portland ARI (Extraído de [23]).	18
Tabela 5: Descrição das condições dos ensaios de dilatométrica.	20

1 INTRODUÇÃO

O aço é a liga metálica de maior utilização ao redor do mundo, formando uma enorme cadeia produtiva que envolve o desenvolvimento e aplicações em inúmeros setores do mercado. Devido a sua importância econômica e tecnológica, diversos grupos de pesquisas, instituições e associações têm direcionado esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias e continuar avançando e se reinventando ao longo da história.

O setor Siderúrgico está em constante busca de processos mais eficientes, que melhore a utilização das matérias-primas e tenha menor impacto ambiental uma vez que esses que ganham cada vez mais importância com a passagem do tempo e a implementação de novas legislações.

Este trabalho visou estudar o comportamento termomecânico dos aglomerados autorredutores submetidos a diferentes ciclos térmicos, tendo como a técnica principal a dilatométrica linear. A técnica de Difração de Raios X também foi utilizada para auxiliar na compreensão do comportamento das amostras nos diferentes graus de redução.

A Dilatometria linear analisa a variação do comprimento da amostra de acordo com a variação da temperatura para determinar as temperaturas e os tempos de início das transformações de fases e as reações químicas que ocorrem no decorrer de aquecimento das amostras.

Os resultados da dilatométrica apresentam variações claras nos gráficos em temperaturas correspondentes as reduções dos óxidos de ferro e as transformações que o carvão sofre no decorrer do aquecimento. Esses comportamentos foram confirmados através dos resultados encontrados na difração de raios X, e indicam que os fenômenos de inchamento e encolhimento de amostras autorredutoras quando aquecidas em condições de processamento estão também associados às reações químicas envolvidas no fenômeno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matérias-primas para a redução

O processo de produção do ferro, independente da rota utilizada – alto-forno redução direta ou autorredução – necessita de matérias-primas, que podem ser separadas em fontes ferríferas e fontes carbonáceas e também aglomerantes, fundentes e fluxantes.

2.1.1 Fontes Ferríferas

O Ferro é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre, atrás apenas do oxigênio, silício e alumínio, e é encontrado na natureza na forma de carbonatos, sulfetos, silicatos e óxidos, sendo os óxidos os mais utilizados na siderurgia, principalmente em sua forma: Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) e Wustita (FeO). [1]

O sistema Fe-O pode ser descrito pelo diagrama de equilíbrio de fases mostrado na figura 1.

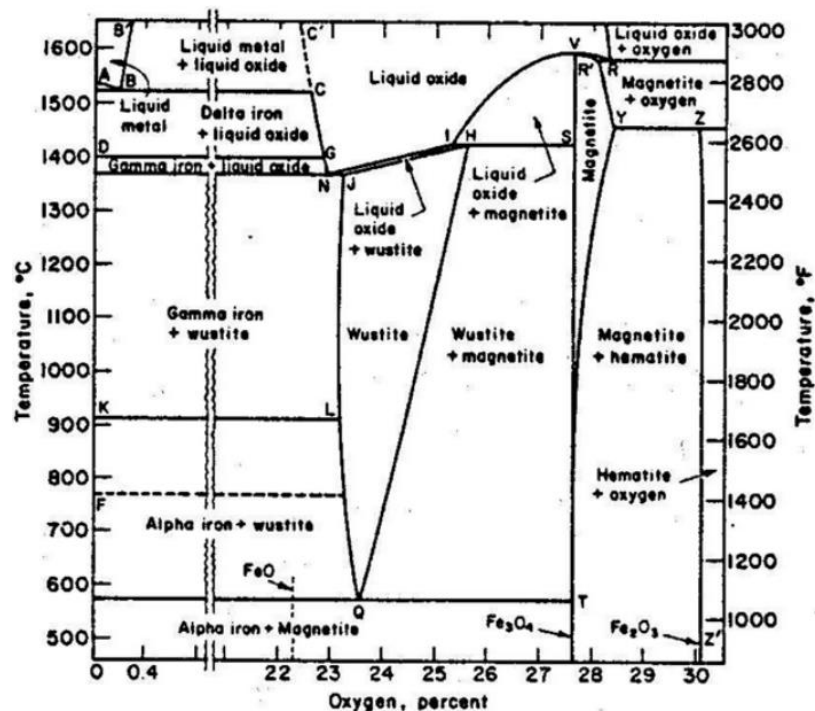


Figura 1: Diagrama Fe – O. (Extraído de [2])

A hematita (Fe_2O_3) é o maior estado de oxidação do ferro e possui 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura. Possui dureza de 6,5 na escala de Mohs, estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), de cor vermelho ocre quando transformada em pó e densidade aproximada de $5,3 \text{ g/cm}^3$. [3]

Na redução da Hematita (Fe_2O_3) à Magnetita (Fe_3O_4) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido CFC (cúbica de face centrada), o que normalmente implica em geração de trincas e microtrincas. [6]

A magnetita (Fe_3O_4) corresponde a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio, quando pura. É fortemente magnética, com a coloração preta, dureza de 5,5 – 6 na escala de Möhs, densidade aproximada de 5,1 g/cm³ e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). [3]

A wüstita também apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo instável a temperaturas abaixo de 560 °C. Seus teores de oxigênio vão de 51,26% até 54,57%. Possui cor negra e densidade de 5,7 g/cm³. Na autorredução, a mesma é obtida pela redução da magnetita ou oxidação do ferro metálico. O FeO em temperatura ambiente, em um estado metaestável, pode ser atribuída a um resfriamento brusco. [3, 4]

Para a produção do ferro-gusa, no alto-forno, esses minérios devem estar na forma de granulado, briquetes, pelota e/ou sinterizada. [1, 5, 6, 7]

O Granulado é uma carga rica em ferro que possui um custo menor, visto que só necessita de ajuste granulométrico, que o sinter e a pelota. Porém sua qualidade metalúrgica é inferior. Ele não demanda o processo de aglomeração como os sinters ou pelotas. [2]

O briqueteamento é um processamento para aglomerar e formar pedaços de forma regular de uma grande variedade de materiais. Vários designers de prensas e rolos podem ser utilizados nesse processo. No entanto, o briqueteamento de material frio, ou não aquecido, não foi bem sucedido como um meio para produzir aglomerados satisfatórios para o alto-forno até recentemente. [1]

Os briquetes geralmente são formados com o uso de um aglutinante e não possuem as forças resultantes do aquecimento a alta temperatura como o caso das pelotas e do sinter. No entanto ainda se pode usar de 3-10% em massa de briquetes como carga do forno sem dificuldade. [1]

A carga ferrífera composta por uma mistura de finos de minério de ferro, fonte carbonácea e fundente aglomerada por fusão localizada, sinterização, é denominada sinter. O processo de sinterização confere características adequadas aos finos de minérios de ferro que seriam descartados. Entretanto sua produção gera custos adicionais à produção de ferro gusa, e as regulamentações do setor têm se tornado cada

vez mais rígidas com a questões ambientais, devido aos gases poluentes gerados no processo. [2]

Pelotas são um tipo de carga ferrífera compostas por finos de minério, água, finos de coque e eventualmente aglutinantes que passaram pelo processo de pelotização. [2]

O processo de pelotização consiste em aglomerar os finos em pelotas de 10 a 15 mm de diâmetro. Para tal usam-se discos ou tambores de rotativos, seguindo-se o princípio de nucleação e crescimento pelo rolamento ganhando massa até atingirem o tamanho adequado. Fisicamente o meio fluido atua como agente ligante e eventualmente agentes ligantes minerais são adicionados para potencializar o efeito da coesão do conjunto partícula-água. Após a aglomeração “mecânica” as pelotas são ditas verdes ou cruas, sendo então submetidas à um ciclo de aquecimento e resfriamento controlado que provoca a secagem e cura da mesma, o que lhe conferirá resistência mecânica e à abrasão e a volta a temperatura ambiente, evitando a degradação das mesmas. [2, 8]

A principal vantagem das pelotas é o aproveitamento de granulometrias de minério de ferro ainda mais finas que o sinter e o granulado, e sua elevada porosidade, o que ajuda na percolação dos gases redutores pela carga nos alto-fornos, levando a maiores taxas de redução nos alto-fornos. [2]

2.1.2 Fontes Carbonáceas

O carbono é utilizado tanto como combustível quanto como redutor na redução de óxidos de ferro. [2]

Como combustível, a oxidação do carbono gera CO e uma quantidade de calor que aquece e fundi a carga. As reações do CO com os óxidos de ferro e de outros elementos também geram calor para o processo. [2]

Como redutor, o CO remove o oxigênio da carga reduzindo assim o ferro e outros elementos como Si e Mn. [2]

O carbono da fonte carbonácea utilizada é normalmente carvão vegetal ou coque. [2]

O carvão vegetal é obtido pela combustão controlada, na ausência de oxigênio, de madeira, em sua maioria proveniente de eucalipto de reflorestamento, o que configura uma fonte renovável de fonte carbonácea. Possui menor teor de enxofre e fósforo que o coque, o que facilita a produção de aços mais puros na aciaria. Em contrapartida seu uso é restrito a alto-fornos pequenos, pois não possui boa resistência mecânica a

compressão, o que acarretaria esmagamento da carga, geração de finos e perda de permeabilidade dos gases. [2, 9]

O coque é o produto sólido resultante da coqueificação de uma mistura de certos carvões, geralmente entre 7 e 10 tipos diferentes. Seu processamento na coqueria tem como objetivo a retirada de material volátil, impurezas, aumento de sua porosidade e, principalmente, de sua resistência mecânica. As principais propriedades do coque para uso na metalurgia são: boa reatividade, elevada porosidade, alta resistência à compressão nas elevadas temperaturas, ao choque e ao atrito. [2]

95% do ferro primário produzido no mundo são produzidos em alto-fornos a coque. Os gastos com coque representam uma das maiores parcelas no custo total das matérias-primas do alto-forno. [9]

As principais etapas da coqueificação são: [10]

- Desgaseificação: até 200°C há a remoção da umidade e depois de 300°C é iniciada a decomposição térmica do carvão com evolução de hidrocarbonetos formadores de alcatrão. A partir dessa temperatura até 500°C, são liberados também CO₂, CO e H₂. [10]

- Amolecimento: quando a temperatura de amolecimento, por volta de 350°C, é excedida, o carvão começa a amolecer, iniciando a formação de poros na massa plástica. [10]

- Inchamento: inicialmente, devido ao amolecimento do carvão, ocorre uma contração. Posteriormente, a evolução dos gases produzidos pela pirólise ocasiona um inchamento do carvão na zona plástica. [10]

- Ressolidificação: com o aumento da temperatura, a viscosidade e o volume dos poros da massa plástica do carvão aumentam. Na temperatura de ressolidificação, acima de 450°C, o carvão converte-se irreversivelmente em um estado sólido de semicoque. [10]

- Contração: a contração do semicoque acontece acima de 750°C quando ocorrem reações de craqueamento e grafitização que tornam a estrutura mais estável. A partir de 900°C o semicoque passa para coque, atingindo sua máxima resistência mecânica. [10]

2.1.3 Fundentes

Os fundentes usados na fusão redutora auxiliam na formação de uma escória com baixo ponto de fusão e fluida o suficiente para ser separada do ferro gusa. Os principais

insumos usados como fundentes são CaO, MgO, SiO₂ e Al₂O₃. Onde os dois primeiros são considerados básicos e os restantes ácidos. [11]

O calcário, carregado nos altos-fornos, pode ser usado no estado bruto ou já calcinado. A escória gerada com o auxílio do uso de fundentes é um sub-produto na produção de gusa e é usada como matéria-prima da indústria cimenteira. [12]

2.1.4 Cimento

Cimento Portland é a denominação convencionalmente mundialmente para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento e pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. Ele é composto por clínquer e adições. [12]

2.1.4.1 Clínquer

O clínquer é o principal componente, sendo obtido pela mistura de calcário e argila misturada, que atravessa um forno giratório de grande diâmetro e comprimento, cuja temperatura interna chega a alcançar 1450 °C. O intenso calor transforma essa mistura num novo material denominado clínquer, que ainda incandescente é resfriado rapidamente para ser finamento moído e transformado em pó. [12]

2.1.4.2 Adições

As adições para obtenção do cimento são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e carbonáticos. O gesso tem a função de controlar o tempo de pega, isto é, o início do endurecimento do clínquer moído quando este entra em contato com a água. Sem adição do gesso o tempo de pega seria muito reduzido, ou seja, o cimento endureceria muito rápido em contato com a água, dificultando o seu uso. [12]

A escória de alto-forno, subproduto na produção de ferro gusa, possui característica de ligante muito resistente quando em presença de água, propriedade semelhante ao clínquer e que permitiu a adição da escória na produção de cimento. Além disso, sua adição provoca aumento na durabilidade do cimento e maior resistência final. [12]

Os materiais pozolânicos são rochas vulcânicas ou materiais orgânicos fossilizados, certos tipos de argilas queimadas em elevadas temperaturas e derivados da queima de carvão mineral nas usinas termo-elétricas, entre outros produtos que possuem

propriedade de ligante quando em contato com água e hidróxido de cálcio, este presente no clínquer.

Os materiais carbonáticos são rochas moídas que apresentam carbonato de cálcio e servem para tornar os concretos mais trabalháveis, pois os grãos ou partículas desses materiais moídos têm dimensões adequadas para se alojar entre os grãos ou partículas dos demais componentes do cimento, funcionando como verdadeiro lubrificante. [12]

Conforme é variado o tipo e a quantidade dos componentes mencionados, diferentes tipos de cimentos Portland são obtidos. [12]

2.1.4.3 Mecanismo de cura de aglomerados autorredutores

O uso de material inorgânico, como o cimento Portland, como ligante é preferível quando comparado ao uso de ligantes orgânicos, pois o primeiro apresenta melhores propriedades a altas temperaturas, o que é uma característica essencial visto que as pelotas serão submetidas a altas temperaturas durante a redução.

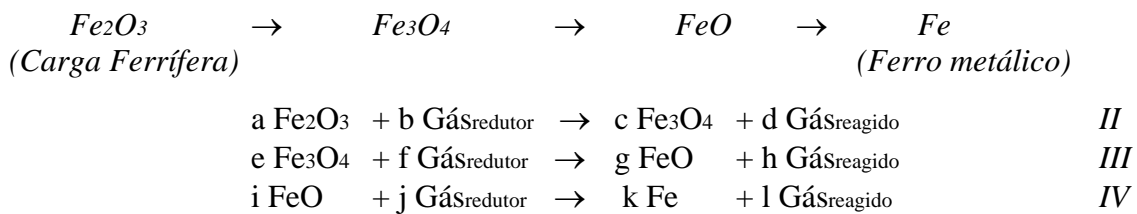
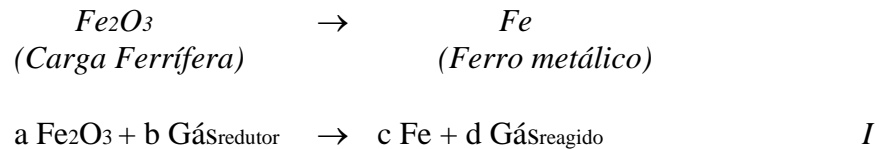
O cimento Portland é um material complexo que apresenta em sua composição química compostos que contém cálcio, tais como silicatos, aluminatos e outros óxidos e sulfatos. A cura de aglomerados autorredutoras usando cimento em sua composição envolve uma reação de hidratação com a formação de um complexo de cálcio e silício hidratado tipo gel, assim como ocorre no concreto. [13, 14]

2.1.5 Aglomerados Autorredutores

Os aglomerados autorredutoras são produzidos misturando-se finos de minério de ferro, finos do agente redutor – fonte carbonácea –, aglomerantes como cimento e fluxantes também podem ser adicionados quando necessários. Essas matérias primas podem ser provenientes tanto de beneficiamento quanto resíduos da siderurgia como lamas e pós de sistemas de limpeza, além de carepa da laminação a quente. Esses aglomerados podem aproveitar matérias-primas extremamente finas que seriam descartadas por se encontrarem em granulometria muito baixa. O objetivo dos aglomerados autorredutores é funcionar como um microrreator de redução sólido-gás, onde o processo se inicia com interações sólido-sólido entre os óxidos de ferro e o carbono sólido, e tem continuidade com a ocorrência da reação de Boudouard que gera o CO que alimenta o avanço da redução, agora em interações sólido-gás. [15, 16, 17]

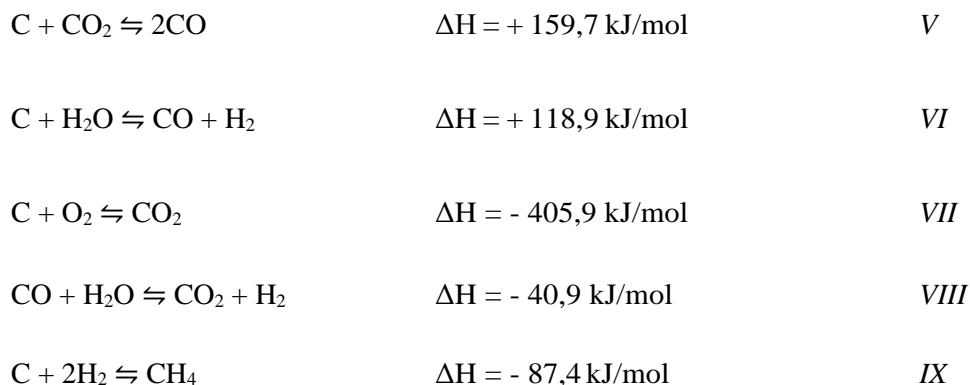
2.2 Reações Carboredutoras

O processo de redução é composto por uma sequência de reações químicas que retiram gradualmente o oxigênio combinado com o ferro. Esta redução dos óxidos pode ser tratada como uma reação global onde a hematita se reduz em ferro metálico representada na equação (I), ou uma transição sequencial de óxido para estados menos oxidados até o ferro metálico, representada das equações de (II) a (IV). [16]



Nos altos-fornos o gás redutor é majoritariamente CO, proveniente da reação de Boudouard (V). Monóxido de carbono também pode ser gerado a partir das reações entre

H₂O e C, e H₂ e CO₂ (VI e VIII). Durante a gaseificação do carbono, as seguintes reações principais podem ser consideradas: [16]



A reação (VIII) ocorre principalmente em ambientes com altas concentrações de gases enquanto a reação (IX) é mais importante a altas pressões. A reação de oxidação (VII) é altamente exotérmica e normalmente fornece a energia necessária para a reação

de Boudouard (V) que é fortemente endotérmica e pode ser considerada como a mais importantes para o processo de gaseificação. Este fato afeta diretamente o perfil térmico dos altos-fornos bem como as condições em que a autorredução ocorre como veremos adiante. [16, 18]

No alto-forno o perfil de temperatura e as reações químicas estão atrelados de forma que as reações acompanham a descida da carga. Dessa forma a hematita se reduz para magnetita a cerca de 500°C, a magnetita se reduz para a wustita entre 600°C e 900°C e a wustita se reduz para ferro metálico a cima da 1100°C como exemplificado na figura 2. [19]

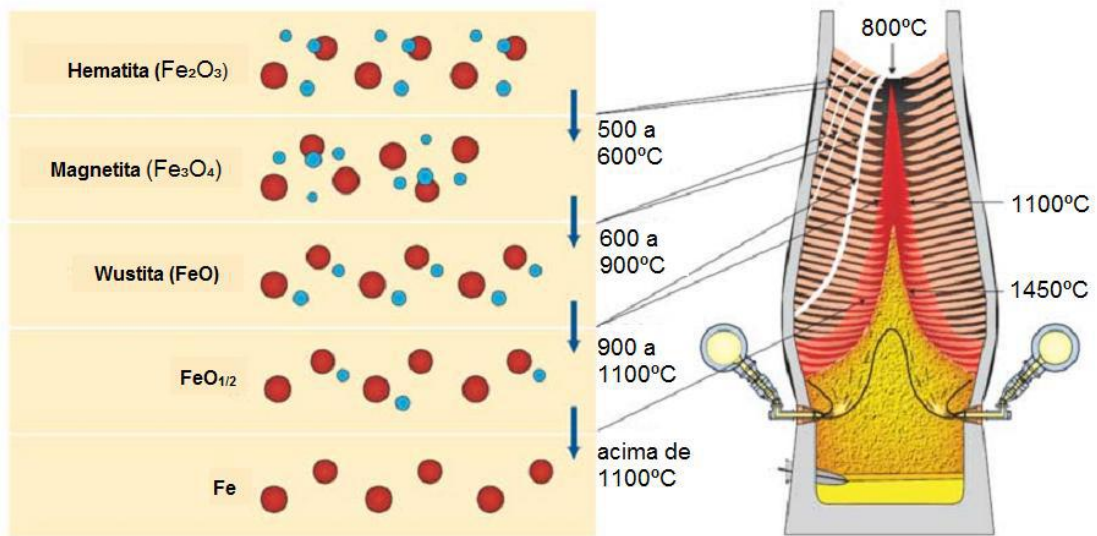


Figura 2: Progresso de reações de redução e temperatura na carga (Extraído de [19])

2.2.1 Autorredução

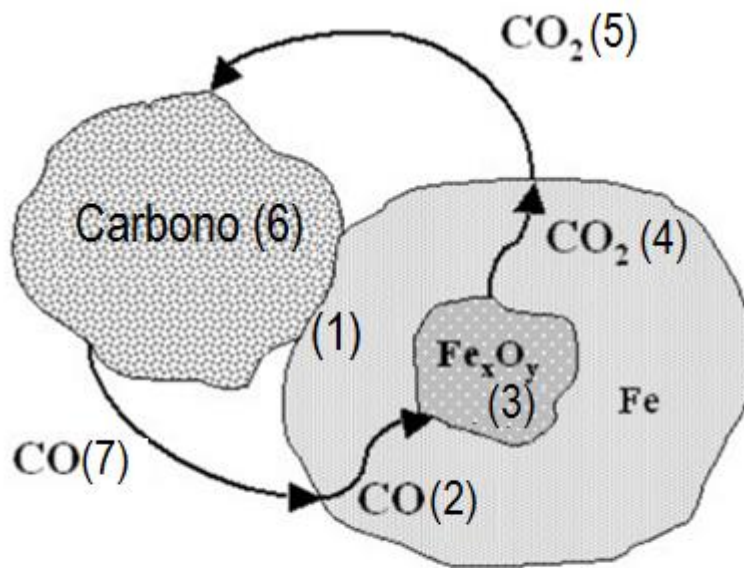
Na autorredução, em função do aglomerado já conter em sua mistura o material carbonáceo e eventualmente algum teor de umidade, as reações passam a ser consideradas sob um ponto de vista em escala micro, não dependendo a princípio das condições de transferência de massa externa, mas sim do fluxo térmico. [16]

Tratando o aglomerado como um microrreator, aqui há também a dependência química entre as reações de redução e de Boudouard, porém neste caso para que a segunda ocorra e gere CO para a primeira é necessário que haja aporte térmico suficiente para suprir sua demanda endotérmica e também reagentes disponíveis para a reação. Em função disso, o processo de autorredução tem início com uma pequena

porção de óxidos de ferro reagindo em caráter sólido-sólido com o C contido nos sólidos carbonáceos (X): [16]



O CO_2 gerado por esta redução servirá como reagente para a reação de Boudouard (V), que por sua vez irá fornecer redutor para as reações de redução (II a IV). [16]



- | | |
|--|--|
| 1) Reação de redução do tipo sólido-sólido na interface entre as partículas carbonáceas e o óxido de ferro | 5) Difusão do CO_2 no meio gasoso interno aos poros do aglomerado/mistura autorredutora |
| 2) Difusão do CO (redutor) através da região reagida (Fe) | 6) Reação de Boudouard na interface com a partícula carbonácea |
| 3) Reação de redução na interface entre óxido e Fe (reagido e não reagido) | 7) Difusão do CO_2 no meio gasoso interno aos poros do aglomerado/mistura autorredutora |
| 4) Difusão do CO_2 através da região reagida (Fe) | |

Figura 3: Reações em mistura autorredutora (Adaptado de [3])

2.3 Dilatometria linear

Ao se aumentar ou diminuir a temperatura o comprimento da carga muda apenas por dilatação térmica, caracterizado pelo coeficiente de dilatação térmica linear que é a variação de comprimento relativo dividido pelo intervalo de temperatura correspondente. Porém em determinadas temperaturas muitos sólidos passam por transformações de fase, mudança na estrutura cristalina, com a mudança de temperatura. Estas transformações, muitas vezes, geram alterações no volume específico do material. [20]

A técnica da dilatometria linear permite o monitoramento das transformações dimensionais, em função da mudança na estrutura da amostra, que ocorrem durante um ciclo térmico. Ao registrar as transformações que ocorrem durante aquecimento contínuo, resfriamento ou isoterma, é possível criar um gráfico, que mostra as temperaturas de formação de constituintes microestruturais. [21]

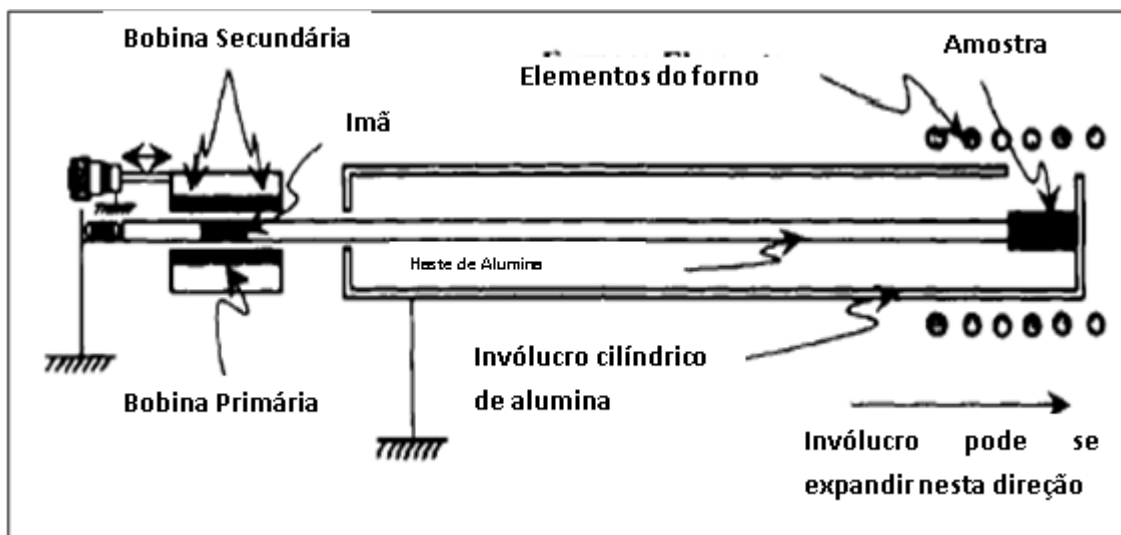


Figura 4: Representação da configuração de um dilatômetro horizontal (Extraído de [22])

Como pode ser visto na Figura 4 o funcionamento de um dilatômetro é bem simples. Uma das extremidades da amostra é posta em contato com a haste de progressão (*pushrod*) que é sustentada por mola, e a outra é colocada contra um invólucro (*casing*) na parede do revestimento do equipamento. Os materiais da haste e do invólucro são os mesmos, sendo geralmente sílica fundida ou alumina policristalina. [22]

Ao aquecer, o forno, causa a expansão da haste, da amostra e do invólucro, sendo que o invólucro se expande pela sua extremidade livre. (a direita da Figura 4). Na expansão do invólucro, a amostra em contato responde na direção de contração, e a expansão da amostra em relação ao invólucro é medida no final do conjunto que está em temperatura ambiente (a esquerda da Figura 4). A dilatação entre a haste e o invólucro é nula visto que são do mesmo material. [22].

Para determinação da deflexão que ocorre na haste, é usado um sensor de deslocamento linear, cujo princípio de funcionamento é semelhante ao de um transformador de energia, que modifica um sinal elétrico (voltagem) em um valor dimensional (comprimento), denominado Transformador Diferencial de Variável Linear (LVDT). [22]

O resultado do ensaio é convencionalmente registrado como um gráfico de porcentagem de expansão versus temperatura, sendo a temperatura de 20°C geralmente designada como ponto de referência e onde a expansão é igual à zero. [22]

Com o gráfico se pode determinação de temperaturas críticas de transformação de fase pelo método das tangentes, localizando no gráfico onde a curva de variação do comprimento x temperatura começa a desviar da linearidade, ou pelo método da derivada, onde fazemos o gráfico da derivada do comprimento pelo tempo em função da temperatura para termos os pontos de inflexão da curva original que correspondem as temperaturas críticas. [21]

2.4 Estado da Arte

Em 2010 Santos, Mourão e Takano conduziram estudos para analisar as interações dos cimento com a autorredução. Nesse estudo foram usadas pelotas contendo minério de ferro e finos de coque e grafite puro como material carbonáceo e contendo ou não cimento Portland como aglomerante. Essas Pelotas tinham pequenos diâmetro para minimizar as restrições de transferência de calor, e submetidas a ensaios de perda de massa com a redução sendo interrompida em 1423K, 1523K e 1623K. Os resultados apontam que a presença do cimento favorece a redução, mais evidentemente quanto mais próxima de 1423K está a temperatura, possivelmente pela água do mesmo reagir com a fonte carbonácea e produzir CO e H₂ que participaram da redução. O cimento também facilita a nucleação do ferro em temperaturas mais baixas e dificulta a fusão das pelotas em temperaturas mais altas mantendo sua resistência, pois quando formou uma

escória líquida no interior das pelotas dissolveu o FeO e a medida que o FeO se reduziu a escória se resolidificou. [23]

Também em 2010, Nogueira, fez sua tese de doutorado estudando a redução carbotérmica de minério hematítico em misturas e pelotas autorredutoras em forno rotativo. Foram realizados experimentos alterando temperatura, composição e quantidade de escória (efeito dos aglomerantes), tipo de redutor (fonte carbonácea) e tipo de conformação (como pelota ou como mistura). E foi estudado o tempo de residência das amostras no forno, a inclinação do mesmo e a fração de redução atingida em cada análise. Concluiu-se que em altas temperaturas a redução ocorre muito rapidamente, aproximadamente 10 minutos, e gera como produto nódulos de ferro e carbono e aglomerados e pós de escória e ferro-carbono. Na resistência a frio observou-se que para mesmas composições de matérias-primas e a fração C/O quanto mais cimento utilizado maior a resistência, e para o mesmo percentual de cimento quanto maior o teor de redutor maior a resistência. As escórias com cimento como aglomerante possuem temperatura de fusão mais elevada do que as que continham apenas cal e cal + fluorita. [24]

Já em 2011 Sah e Dutta tentaram estudar o efeito de diferentes carvões em misturas autorredutoras sob condições não isotérmicas em atmosfera inerte para avaliar o efeito da proporção Fe_{total} / C_{fixo} em pelotas, matéria volátil no carvão e temperatura na cinética de redução das pelotas autorredutoras usando simultaneamente o análise térmico Termogravimétrico e Termogravimetria Diferencial. O experimento foi conduzido com amostras de aproximadamente 9 mg de pelotas autoreduzidas em pó sob atmosfera de argônio numa taxa de aquecimento de 10K/min da temperatura ambiente até 1361K. Concluiu-se que: o aumento da proporção Fe_{total} / C_{fixo} diminui o desempenho da redução tanto por diminuir a disponibilidade de redutor quanto pela diminuição da porosidade que permita as reações sólido-gás; Carvões com maior teor de C_{fixo} e materiais voláteis tem melhor grau redutor devido a maior liberação de gases redutores; a fração de redução ser mais baixa inicialmente pode ser devido à lentidão do processo de liberação das substâncias voláteis, mas a medida que a temperatura sobe as reações sólido-gás que ficam ainda mais rápidas o que acelera a redução; Com o aumento da porosidade há o aumento da redução devido a maior área de reação gás-sólido e pela facilidade de acesso do redutor ao interior da pelota. Ou seja, a taxa de redução inicialmente é muito rápida devido à liberação rápida de umidade. Depois se,

torna muito lenta devido à devolatilização do carvão e por fim aumenta novamente com a temperatura devido a reações rápidas de gás e sólido. [25]

Também em 2011, Kasai, Toyota, Nozawa e Kitayama, desenvolveram "briquetamento a quente" como um novo método de produção de aglomerados autorredutores e estudaram o uso da mistura no leito de minério do alto-forno com o objetivo de reduzir a taxa de agente redutor na operação do alto-forno. Nesse processo depois que o carvão, pré-aquecido, e o minério de ferro, aquecido, são misturados, e a temperatura do carvão pré-aquecido é aumentada rapidamente pelo calor sensível do minério de ferro aquecido, assim carvão expressa sua plasticidade térmica, nesse momento a mistura é briquetada e após isso o briquete passa por um tratamento térmico. Os resultados, através de Análise Térmica Diferencial simulando o leito de minério, se viu que a temperatura da zona de reserva térmica (quase igual à temperatura de partida da reação de perda de solução) diminuiu quando uma pequena quantidade de briquetes autorredutores quentes são misturados no leito de minério, e através do teste de uso do alto-forno real com briquetes autorredutores quentes, foi substanciado que a composição de gás no forno se aproximaria do equilíbrio da reação de Boudouard e que a temperatura do metal quente aumentaria com a produção de excesso de calor. [26]

Em 2012, Qi, Murakami e Kasai avaliaram os efeitos da pressão sobre a gaseificação do carbono e a redução do óxido de ferro. As amostras autorredutoras foram aquecidas a uma taxa constante até diferentes temperaturas e a diferentes pressões em atmosfera de nitrogênio e foi analisada a fração de perda de massa depois da redução. Concluiu-se que a temperatura de gaseificação do carbono diminuiu e o grau de redução aumentou com o aumento da pressão. Além disso, a razão CO por (CO + CO₂) no gás de saída diminuiu com o aumento da pressão. Este fato pode ser atribuído ao uso mais eficiente em redução, vistos os maiores graus de metalização atingidos. [27]

Ainda em 2012, Yokoyama, Higuchi, Ito e Oshio, investigaram o aprimoramento da reatividade do coque ou aglomerados autorredutores para aumento da taxa de gaseificação do coque, que diminuiria a temperatura da zona de reserva térmica, resultando em uma diminuição do consumo de carbono e uma redução da taxa de agente redutor nos altos-fornos. Para tal produziram diferentes tipos de pelotas autorredutoras aglomeradas com cimento e testaram como parte da carga em alto-forno. Os resultados mostraram que as pelotas aglomeradas com cimento podem ser promissoras para redução do consumo de carbono em altos-fornos, graças a sua redução rápida. E também, se o teor de carbono for alto, não reduz só a própria pelota mais também o

sínter que estiver envolta. Com base nesse conhecimento e do ponto de vista do carbono residual após a reação e resistência a frio, considera-se que é desejável 20% de carbono na mistura com o óxido de ferro é desejável. [28]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram avaliadas misturas autorredutoras compostas de finos de minério de ferro (pellet feed) e finos de carvão mineral. Foi adicionado também cimento Portlando ARI (alta resistência inicial) afim de dar estabilidade necessária aos corpos de prova produzidos. Foram realizados testes de dilatométrica e posterior caracterização das amostras ensaiadas através da técnica de difração de raios X. A seguir mais detalhes sobre os materiais e métodos usados são apresentados.

3.1 Material e amostras

3.1.1 Pellet-feed

Os finos de minério de ferro adotados são do tipo comercial, provenientes de uma grande mineradora aonde sua coleta foi feita durante a amostragem de rotina na planta de mineração, a partir de um lote comum com granulometria típica de pellet-feed. A tabela 1 e 2 trazem respectivamente a composição do pellet-feed e sua distribuição granulométrica (esta avaliada em peneirador automático do tipo ROTAP).

Tabela 1: Composição química do pellet-feed usado.

Fe₂O₃	FeO	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	P	LOI**
93,8%	1,28%	1,53%	0,42%	0,12%	0,05%	0,072%	2,73%

*Percentual em massa

** Lost of Ignition

Tabela 2: Distribuição granulométrica do pellet-feed usado.

+150µm	+106µm	+75µm	+53µm	-53µm
(#100)	(#140)	(#200)	(#270)	(fundo)
1,82%	4,83%	9,45%	19,13%	64,78%

*Percentual em massa

Para a preparação das misturas autorredutoras, o lote de finos que compunha-se em aproximadamente 5kg foi quarteado, não passando por outras etapas quaisquer de processamento específico tendo sido apenas, assim como os carvões minerais, secado em forno à 120°C por duas horas.

3.1.2 Carvão mineral

Foi usado um carvão mineral coqueificável comercial proveniente de uma planta siderúrgica integrada. O carvão denominado “Blendado” é na verdade uma mistura de carvões coqueificáveis, sendo esta mistura a matéria-prima do processo de coqueificação. Esta mistura tem como características importantes uma boa desvolatilização e uma boa reatividade. A composição química está apresentada na tabela 3

Tabela 3: Composição química do carvão mineral usado.

Carvão	C_{fixo}	Cinzas	Matérias voláteis	Umidade	S
Blendado	70,28%	7,82%	21,9%	0,5%	0,8%

*Percentual em massa

A amostra de carvão apresentava inicialmente distribuição granulométrica grosseira, então, visando a cominuição e geração de finos para posterior adição à mistura autorredutora as amostras foram quarteadas e moídas em moinho de barras por aproximadamente uma hora. O produto moído foi peneirado nas faixas de +75, + 53 e – 53µm, as quais foram armazenadas separadamente.

3.1.3 Cimento Portland ARI

O cimento Portland ARI tem como característica principal o fato de apresentar cura rápida quando comparado aos cimentos comuns. Isso torna seu uso interessante com a finalidade de conferir alguma resistência mecânica a verde ao aglomerado formado. Para a realização dos ensaios de dilatométrica o corpo de prova precisa ter geometria

cilíndrica estável durante todo o teste. Sendo assim uma pequena porção deste cimento foi adicionado à mistura autorredutora, com o objetivo de permitir a moldagem a verde deste corpo de prova cilíndrico.

A amostra foi obtida de lote comercial do cimento, sendo sua composição química típica [24] apresentada na tabela 4.

Tabela 4: Composição química típica do cimento Portland ARI (Extraído de [23]).

CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	SO₂
64,3%	19,1%	4,9%	2,8%	2,6%
K₂O	MgO	Na₂O	CaO	Outros
0,7%	0,6%	0,1%	1,0%	4,0%

Os materiais apresentados foram combinados em misturas diversas que foram usados na confecção dos corpos de prova cilíndricos padrões para os ensaios de dilatométrica.

3.2 Mistura Autorredutora

Para atender o objetivo do presente trabalho foi preparada uma mistura autorredutora composta de finos de minério de ferro e finos de carvão mineral. Foi adicionado também um pequeno percentual de cimento Portland ARI.

A mistura foi preparada considerando-se uma proporção de 70/30 entre o teor de carbono contido no carvão mineral usado e o teor de Fe₂O₃ contido no pellet-feed. Desta forma garante-se mais carbono disponível para a redução, favorecendo a ocorrência do fenômeno durante o ensaio da dilatométrica.

Foi adicionado cimento Portland ARI numa fração de 5% da massa total de mistura preparada. Outros estudos [16] mencionam teores mais elevados, onde o objetivo era conferir ganho de resistência mecânica ao aglomerado. Neste trabalho, porém, a adição do cimento visa apenas dar estabilidade ao corpo de prova moldado para o ensaio de dilatométrica, sendo que teores mais elevados poderiam inclusive afetar o comportamento de dilatação durante o ensaio.

3.3 Moldagem dos Corpos de Prova e Cura da mistura

Para a realização dos testes de dilatométrica o corpo de prova deve ser cilíndrico com no máximo 12mm de diâmetro e 20mm de comprimento. Sendo assim, a mistura autorredutora foi dosada, umedecida com água, homogeneizada e moldada com o auxílio de um dispositivo do tipo cânula e êmbolo, de acordo com as medidas necessárias. A figura 5 apresenta os corpos de prova após modelagem e cura



Figura 5: Corpos de prova após moldagem e cura

Para que a cura a frio se processasse, inicialmente os corpos de prova moldados foram deixados secando em condições ambientes naturais, sendo umedecida de forma complementar com intervalos de dois e cinco dias. [16]

3.4 Ensaio de Dilatometria Linear



Figura 6: Dilatômetro modelo Netzsch DIL 402C

Para a realização dos ensaios de dilatometria linear utilizou-se um Dilatômetro modelo Netzsch DIL 402C, apresentado na figura 6.

Foram realizadas 8 análises, divididas em 2 grupos diferentes: a) com diferentes ciclos térmicos e mesma taxa de aquecimento, e b) mesmo ciclo térmico porém com diferentes taxas de aquecimento. Conforme descrito na tabela 5.

Tabela 5: Descrição das condições dos ensaios de dilatometria.

Amostra	Perfil Térmico	Descrição
A1	Etapa 1: 25 à 550°C – $\Delta T=20^\circ\text{C}/\text{min}$ Etapa 2: 550 à 750°C – $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$	Rampa rápida aquecimento na região térmica aonde não é esperada nenhum tipo de reação de redução. E aquecimento lento na fase térmica onde é esperado que as reações de redução aconteçam, desta forma promovendo condições que facilitem a observação dos fenômenos de inchamento e encolhimento associados às reações químicas.
A2	Etapa 1: 25 à 550°C – $\Delta T=20^\circ\text{C}/\text{min}$ Etapa 2: 550 à 900°C – $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$	
A3	Etapa 1: 25 à 550°C – $\Delta T=20^\circ\text{C}/\text{min}$ Etapa 2: 550 à 1050°C – $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$	
A4	Etapa 1: 25 à 550°C – $\Delta T=20^\circ\text{C}/\text{min}$ Etapa 2: 550 à 1200°C – $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$	

A5	Etapa 1: 25 à 1200°C – $\Delta T=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Rampas de aquecimento em regiões térmicas onde espera-se que todos os estágios de redução aconteçam. Diferentes taxas de aquecimento para avaliação da possibilidade de efeitos destas sobre o inchamento e encolhimento da amostra.
A6	Etapa 1: 25 à 1200°C – $\Delta T=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
A7	Etapa 1: 25 à 1200°C – $\Delta T=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
A8	Etapa 1: 25 à 1200°C – $\Delta T=22,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	

É importante mencionar que inicialmente a taxa de aquecimento para a amostra A8 seria de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Porém, o equipamento dilatômetro é programado para encerrar automaticamente o ensaio caso haja uma diferença de temperatura superior à 200°C entre a superfície do corpo de prova e o termopar de referência do forno, e para esta taxa esta condição foi alcançada. Sendo assim, a taxa foi reajustada para $22,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o ensaio foi completado com êxito. Outro fato relevante é que uma leve tensão é aplicada pela haste de contato sobre o corpo de prova, de modo a manter um contato entre ambos durante todo o transcorrer do ensaio, mesmo em momentos de encolhimento. Essa carga aplicada é leve, não promovendo nenhum tipo de compressão ou deformação. As informações de acompanhamento da temperatura durante o ensaio são feitas por dois termopares, sendo um localizado dentro da câmara de aquecimento do equipamento, e outro posicionado muito próximo à parede lateral do corpo de prova.

3.5 Difração de Raios-X (DRX)

O método de difração de Raios X (DRX) foi empregado com o objetivo de verificação das fases presentes nas amostras após os ensaios de dilatométrica. As amostras foram desagregadas e enviadas para o **Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM)** do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/UFRJ) Apresentado na Figura 7, onde foram analisadas em um difratômetro Shimadzu, XRD-6000 com tubo de cobre com comprimento de onda λ igual a $1,54\text{Å}$, voltagem de 30kV e amperagem de 30mA que escaneou as amostra num intervalo 2θ de 10° - 80° com um passo de $0,02^{\circ}$ e um detector do tipo cintilador.



Figura 7: Difratorômetro Shimadzu, XRD-6000.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados visam avaliar a de forma indireta – através das medidas de dilatométrica – a ocorrência das reações químicas de redução dos óxidos de ferro. Tais avaliações são complementadas pelos resultados das difrações de raios-X.

4.1 Dilatometria e avanço da redução dos óxidos de ferro.

Nos ensaios de dilatométrica foram obtidas curvas de fração dilatada / encolhida versus tempo de ensaio. Para melhor entendimento dos resultados, são levadas em conta também as curvas de aquecimento das amostras. Conforme descrito no item 3.4., foram feitos ensaios em dois estágios, sendo o segundo com T final variável e taxa de aquecimento constante, e também foram feitos ensaios com o ciclo térmico de redução completo, porém com taxas de aquecimento variadas. As figuras de 8 à 11 apresentam os resultados para o primeiro conjunto de ensaios (com T final variada e taxa constante).

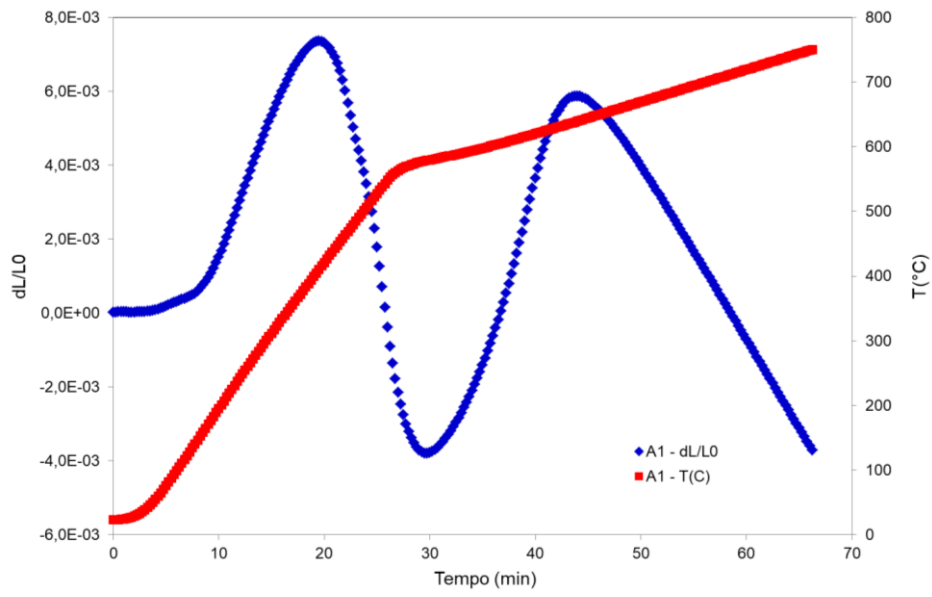


Figura 8: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A1 – Temperatura final de 750°C

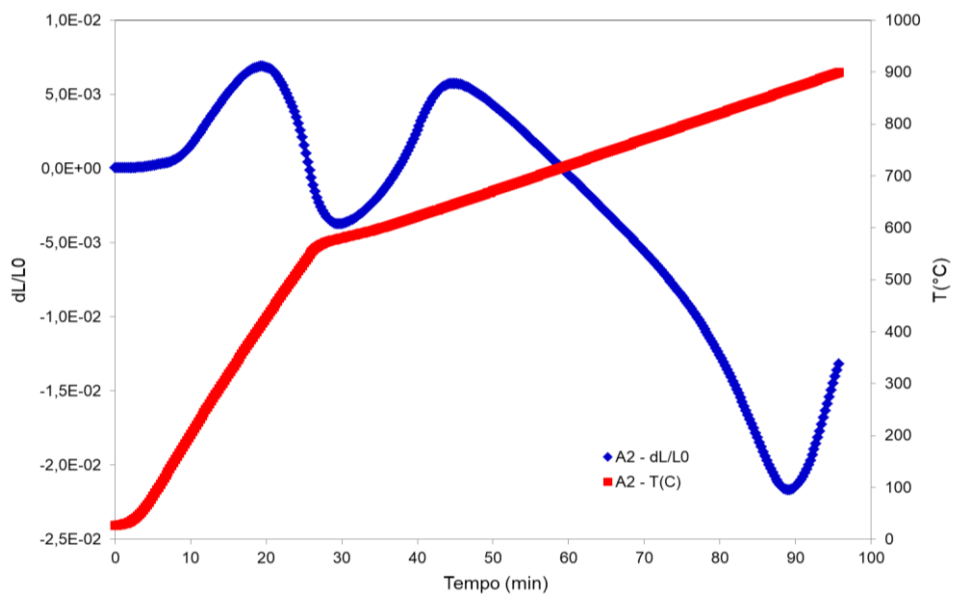


Figura 9: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A2 – Temperatura final de 900°C.

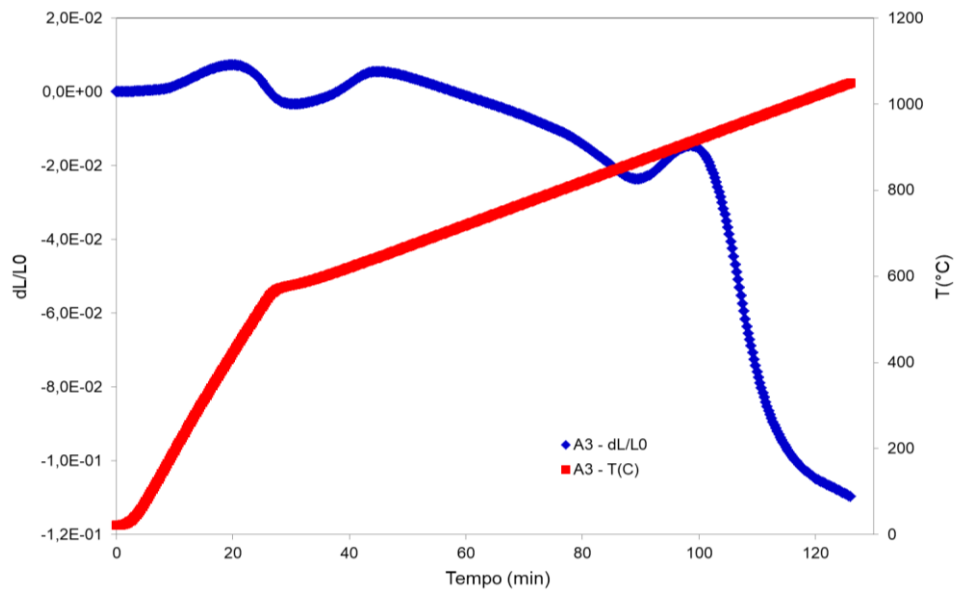


Figura 10: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A3 – Temperatura final de 1050°C.

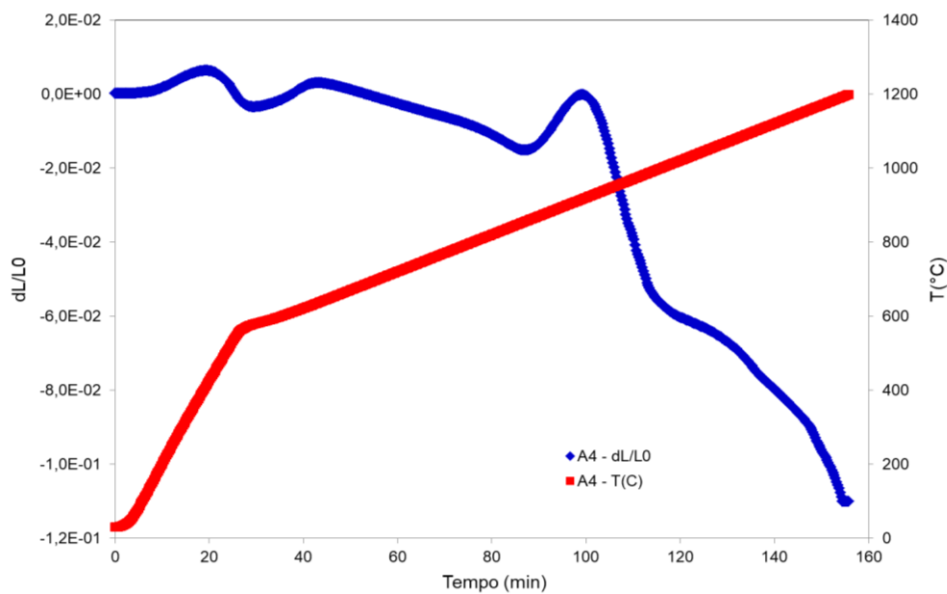


Figura 11: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A4 – Temperatura final de 1200°C.

Nos diagramas das figuras de 8 a 9 é possível ver nitidamente que variações de comprimento da amostra aconteceram em momentos distintos do ensaio. Na medida em que o ensaio avançou e temperaturas mais altas foram atingidas, momentos caracterizados por inchamento ou por contração foram registrados pelo dilatômetro. A Figura 6 mostra que para a amostra A1 – T máxima de 750°C – houveram dois picos de

dilatação/contração. Esses dois picos coincidem com as faixas térmicas onde tipicamente – conforme a literatura – acontecem respectivamente o inchamento do carvão e a reação de redução da hematita (Fe_2O_3) para magnetita (Fe_3O_4). Sobre o primeiro pico associado aos fenômenos sofridos pelo carvão quando aquecido pode-se observar que apesar do aquecimento inicial ter sido rápido – condição distinta de um processo de coqueificação onde o aquecimento é lento – como o carvão é uma mistura ideal para a coqueificação tais fenômenos puderam ser observados. Já o segundo pico ocorre à aproximadamente 650°C , que coincide com a temperatura onde espera-se ter praticamente toda a hematita reduzida à magnetita.

Na figura 9 onde se observa o desempenho da amostra A2 – T máxima de 900°C – fica evidente, além dos picos iniciais ocorridos para amostra A1, um grande encolhimento sofrido pela amostra até temperaturas próximas à 820°C que é quando há uma inversão de comportamentos e a curva exhibe uma retomada do comportamento de inchamento. Também neste caso há uma associação deste fenômeno à reação de redução, desta vez de magnetita (Fe_3O_4) para wustita (FeO).

As figuras 10 e 11 apresentam respectivamente os resultados para as amostras A3 e A4 – T máximas de 1050°C e 1200°C , e é possível observar em ambas um forte comportamento de encolhimento. No caso da primeira curva é possível associar esta queda com reação de redução do FeO para o $\text{FeO}_{(1/2)}$, especialmente porquê em aproximadamente 1000°C ocorre uma leve mudança na forma da curva indicando alteração na taxa de ocorrência da contração observada evidenciando aí a presença de uma mudança estrutural. Já para a amostra A4 não foi possível definir com exatidão a formação do Fe metálico, pois a mesma ficou bastante frágil e esfarelada. No nível térmico atingido espera-se que todo o $\text{FeO}_{(1/2)}$ já tenha sido reduzido à Fe, porém como a amostra ao final do ciclo estava parcialmente esfarelada acredita-se que nos momentos finais do aquecimento esta fragilização tenha levado à uma perda do apoio da haste de contato do dilatômetro e com isso as medidas perdem sua validade e passam a indicar apenas contração, que na verdade é um amassamento da amostra esfarelada.

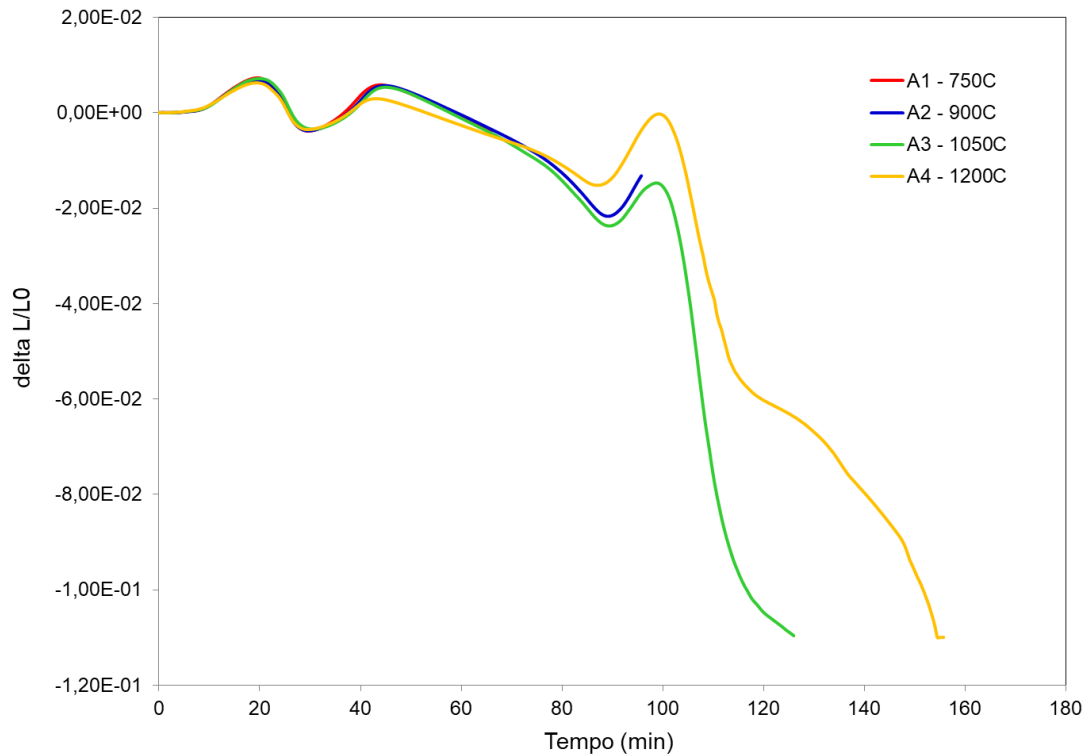


Figura 12: Comparação entre as dilatações e contrações ocorridas durante os ensaios com taxa de aquecimento constante.

A Figura 12 apresenta as curvas obtidas para amostras de A1 a A4 – aquecimento com taxa constante – e permite uma comparação entre seus comportamentos. É possível notar um efeito complementar à medida em que os ensaios promoveram aquecimentos sequenciais. Ou seja, os fenômenos se repetiram a cada ciclo e foram complementados com uma nova indicação de transformação. Esse resultado reforça o entendimento de que os inchamentos e encolhimentos observados estão associados às reações de redução que progridem de forma sequencial e com comportamento ideal em níveis térmicos que coincidem com aqueles em que os fenômenos físicos foram observados nos ensaios. É importante destacar também a estabilidade e reprodutibilidade dos comportamentos em níveis térmicos mais baixos onde ainda temos Fe_3O_4 .

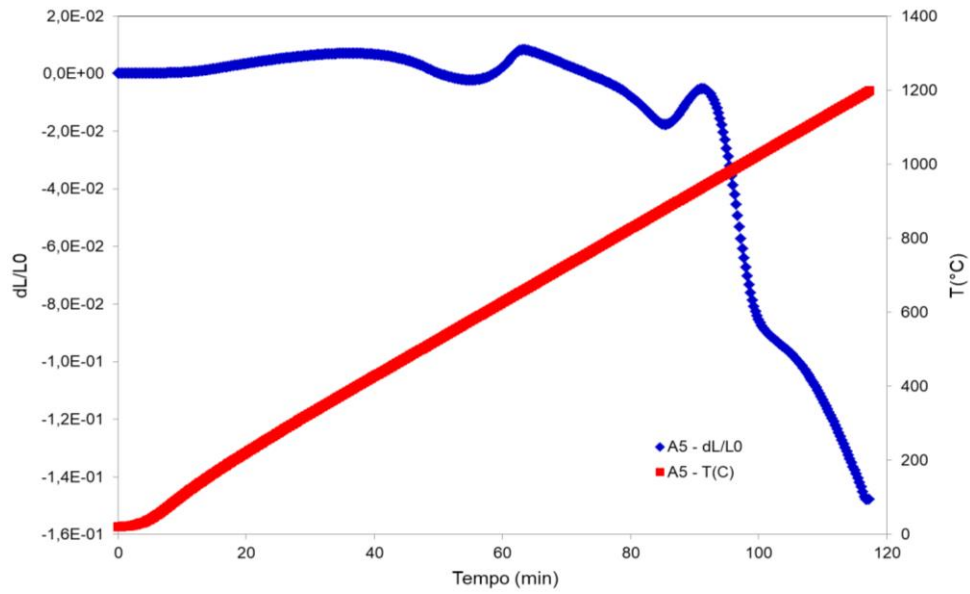


Figura 13: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A5 – Taxa de 10°C/min.

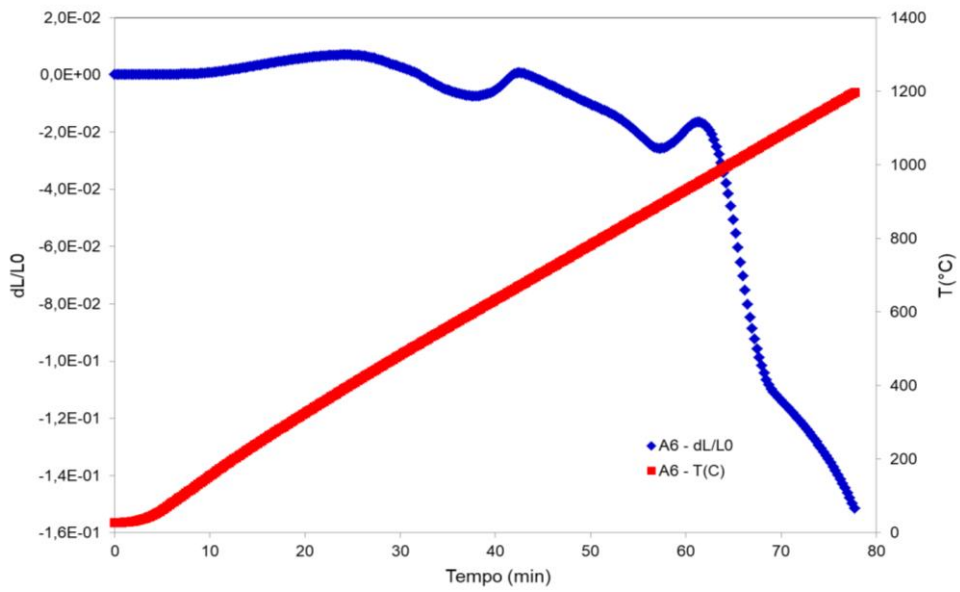


Figura 14: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A6 – Taxa de 15°C/min.

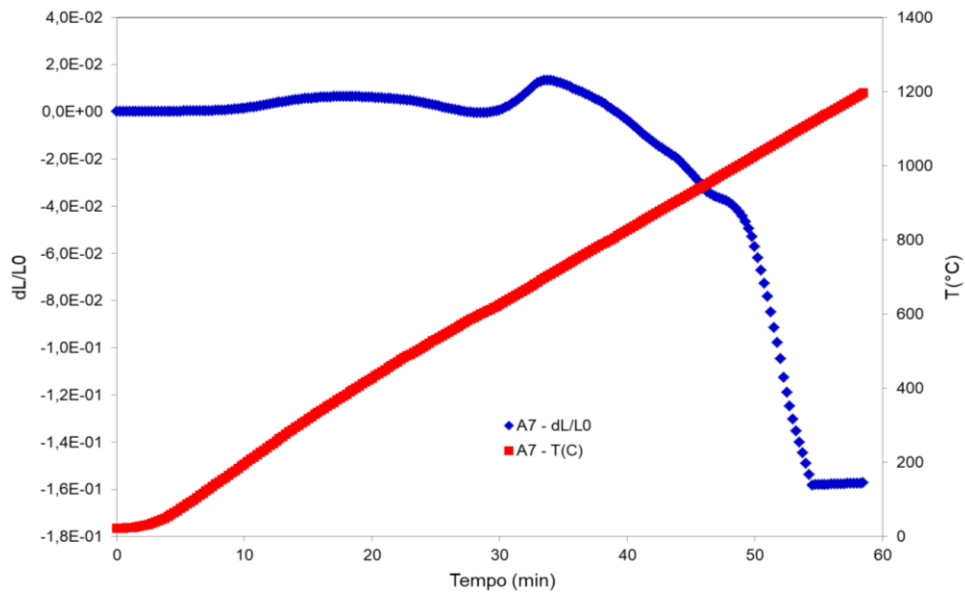


Figura 15: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A7 – Taxa de 20°C/min.

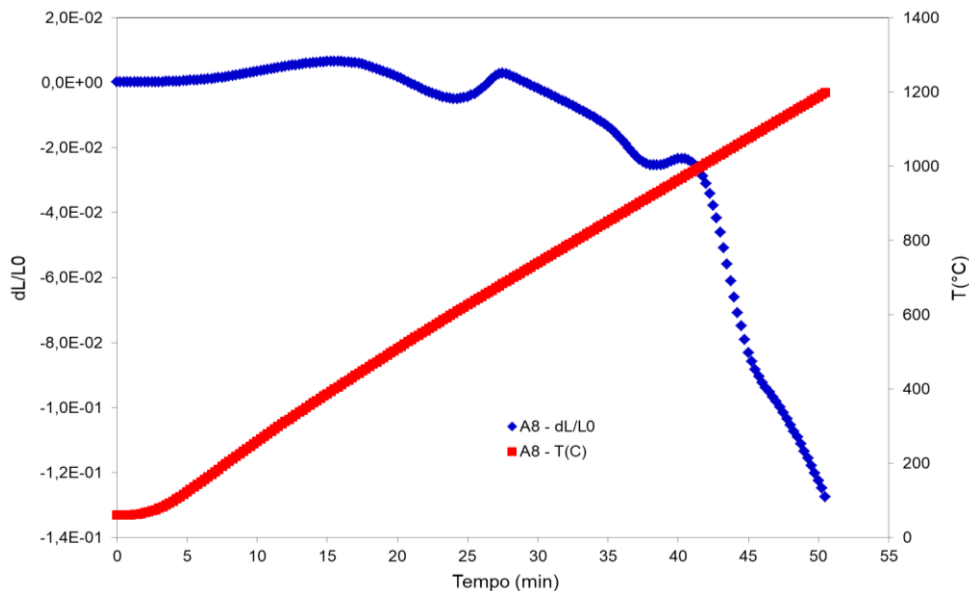


Figura 16: Dilatação vs tempo e T vs tempo para amostra A8 – Taxa de 22,5°C/min.

As figuras 13 e 15 apresentam os resultados para as amostras A5 e A6 – T máxima de 1200°C e taxas de 10 e 15°C/min respectivamente – e evidenciam que nesta faixa de taxa de aquecimento praticamente nenhuma diferença de comportamento das amostras é observado. Nota-se nestes diagramas que os fenômenos ocorreram mediante o aquecimento de forma muito semelhante, o que torna evidente a associação entre o inchamento/encolhimento e as reações de redução.

As amostras A7 e A8 – Figuras 15 e 16 – que foram aquecidas mediante taxas mais altas, também indicam a ocorrência das reações de redução. Porém é nítido que o aumento da taxa de aquecimento tornou os fenômenos menos evidentes, sendo caracterizados por picos menos ressaltados.

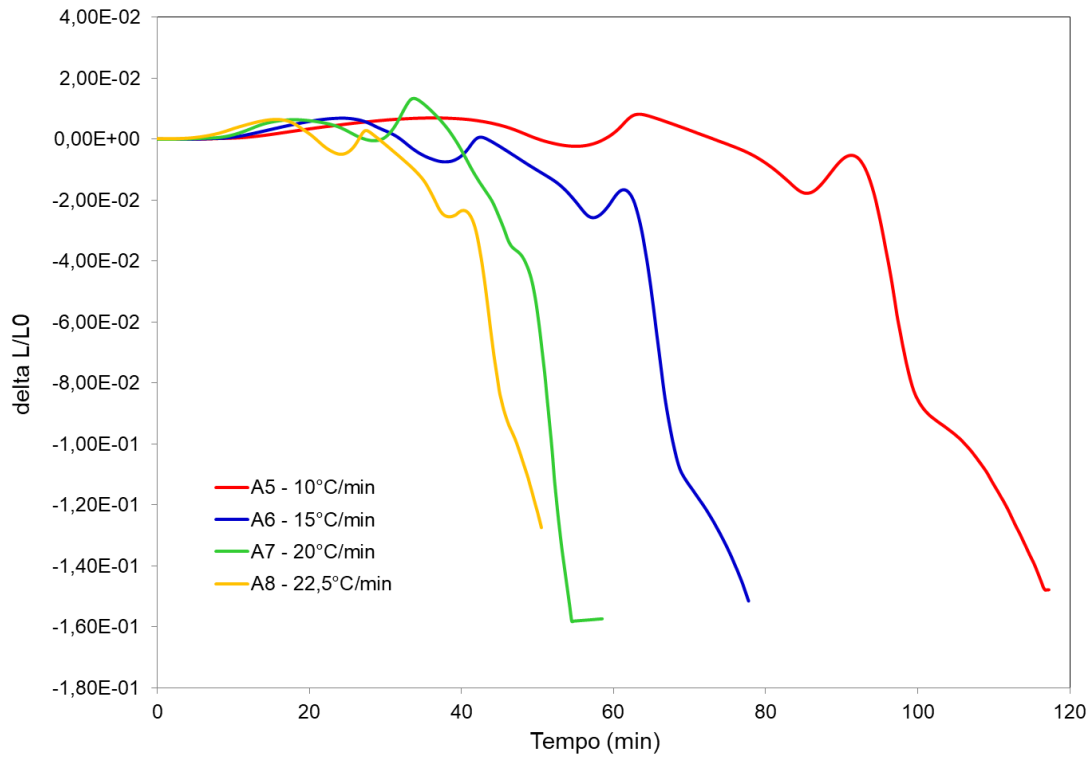


Figura 17: Comparação entre as dilatações e contrações ocorridas durante os ensaios com taxa de aquecimento variada – Em função do tempo.

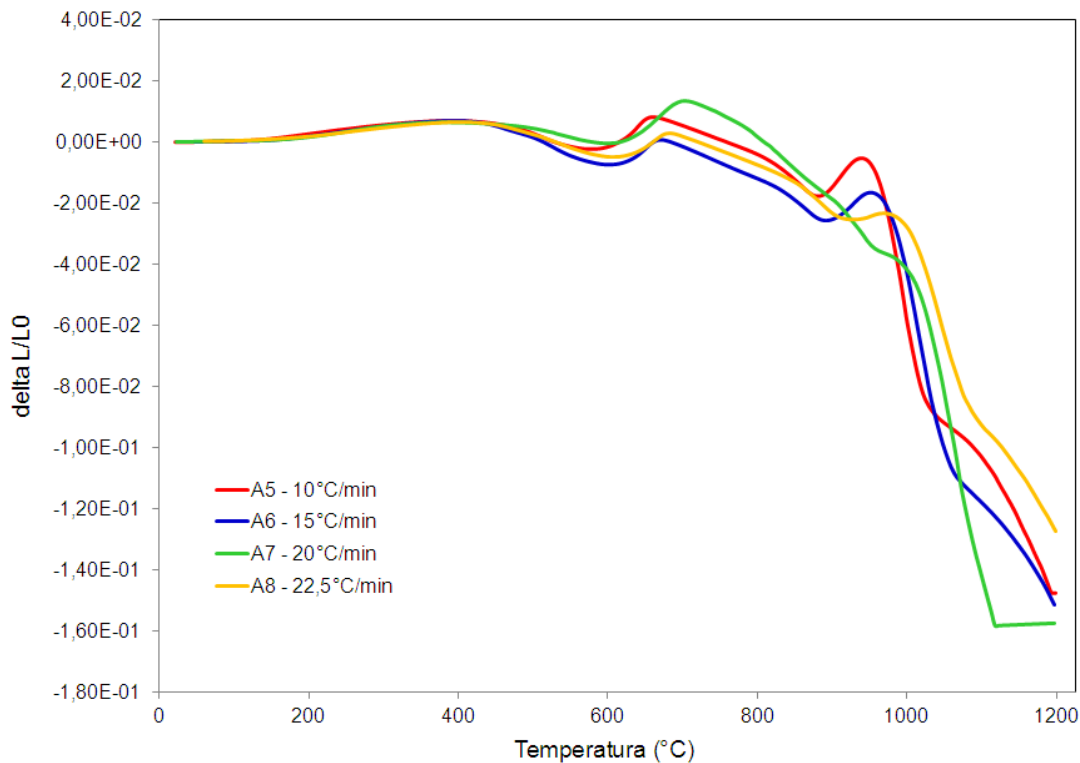


Figura 18: Comparação entre as dilatações e contrações ocorridas durante os ensaios com taxa de aquecimento variada – Em função da temperatura.

Comparativamente – Figuras 17 e 18 – é possível observar que o aumento da taxa de aquecimento se refletiu na formação de picos de inchamento gradativamente menos evidentes. Isso pode ser explicado pelo fato de que as reações de redução são mecanismos de interação sólido-gás que precisam de tempo para sua adequada ocorrência. Quando as taxas de aquecimento aumentam há menos tempo disponível para a ocorrência dos fenômenos associados a patamares ou faixas térmicas distintas. Na figura 16 nota-se também que nos dois primeiros picos das curvas – já associados anteriormente ao inchamento do carvão e à redução da hematita para magnetita respectivamente – há uma proximidade evidente entre as curvas indicando que estes fenômenos sofreram menor interferência da taxa de aquecimento. No caso do carvão isso pode ser explicado pelo comportamento otimizado do mesmo por se tratar de uma mistura de carvões ótima para a coqueificação. Para o óxido de ferro é importante mencionar que esta é a etapa de maior facilidade de ocorrência, ou seja, acontece mesmo em variadas condições de redução. Em ambos os gráficos é possível notar o comportamento levemente diferenciado da amostra A7. Considerando-se que todos os corpos de prova foram preparados partindo-se da mesma mistura e no mesmo instante a

hipótese de contaminação química fica descartada. Esta amostra ao final do ensaio estava completamente esfarelada, enquanto que as demais apresentavam aspecto frágil tendendo ao esfarelamento em caso de manuseio excessivo e também um alargamento de sua seção transversal. Com isso tem-se a indicação de que esta amostra sofreu de forma mais intensa com a fragilização devido ao aquecimento, e pode ter respondido de forma diferente ao ciclo de aquecimento. É importante mencionar que estas amostras são autorredutoras, e a autorredução é um fenômeno que depende tanto do contato entre partículas para acontecer quanto da existência de poros para passagem dos gases para promover a redução.

4.2 Difração de Raios-X e análise dos picos

A análise das amostras por difração de raios-X foram obtidas curvas de intensidade por 2θ . Para a análise dos picos obtido no difratograma usou-se a base de dados de estruturas cristalinas “*ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*”, e por comparação identificou-se os picos obtidos experimentalmente. Dessa forma se identificou as fases presentes nas amostras que passaram pelos ciclos térmicos durante a dilatométrica e verificar se passaram pelo processo de redução. As figuras de 19 à 26 apresentam os resultados dos difratogramas com suas devidas identificações.

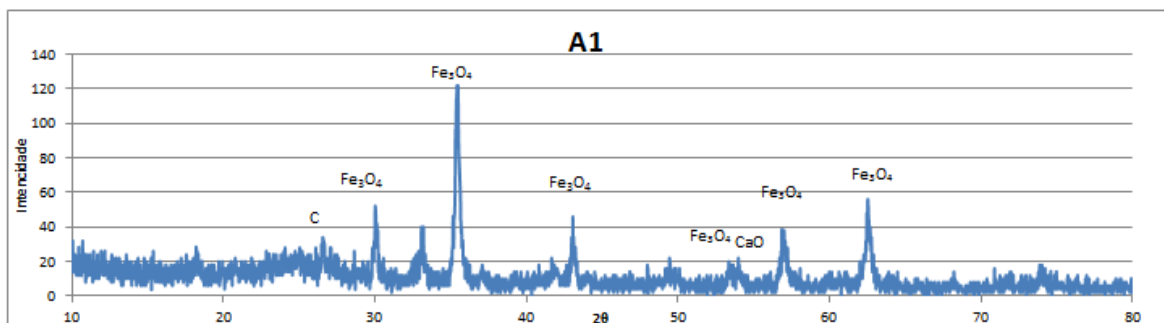


Figura 19: Difratograma identificado da amostra A1

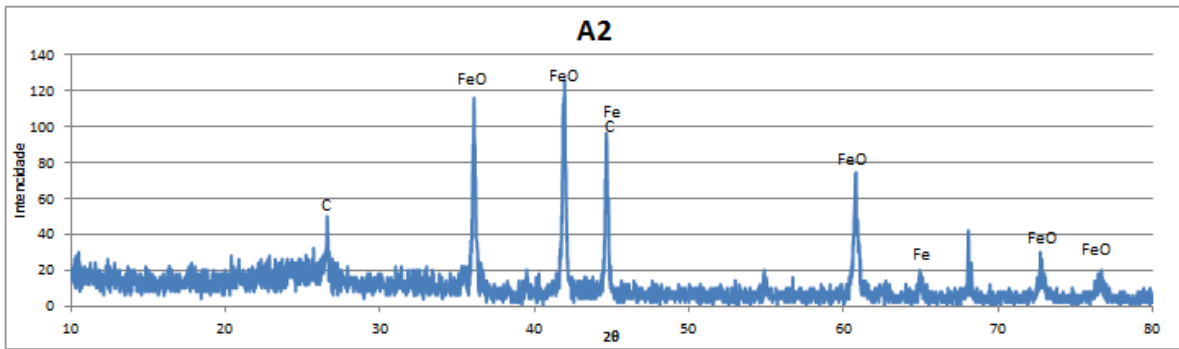


Figura 20: Difratoograma identificado da amostra A2

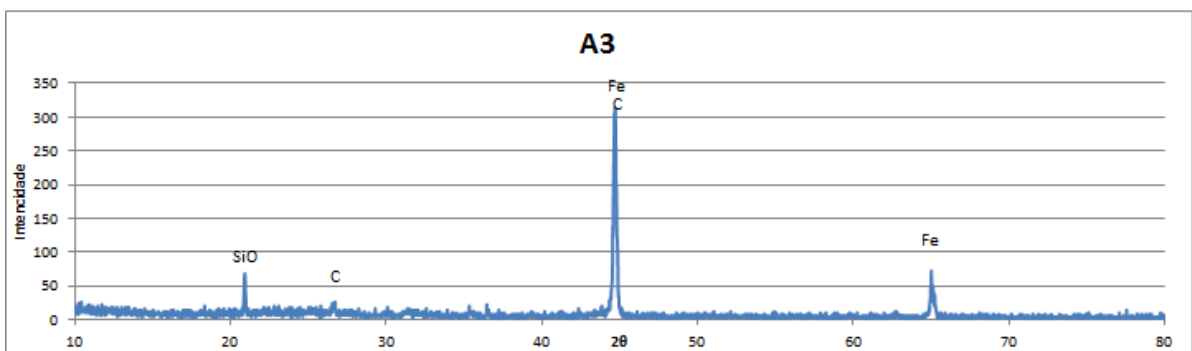


Figura 21: Difratoograma identificado da amostra A3

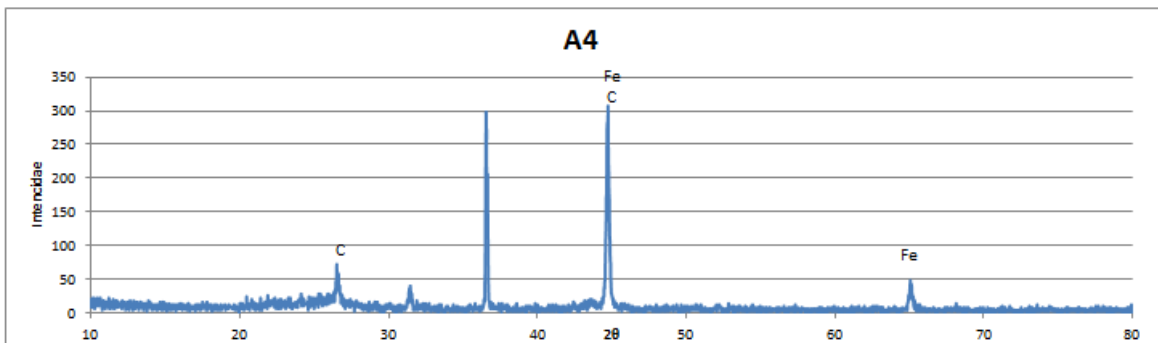


Figura 22: Difratoograma identificado da amostra A4

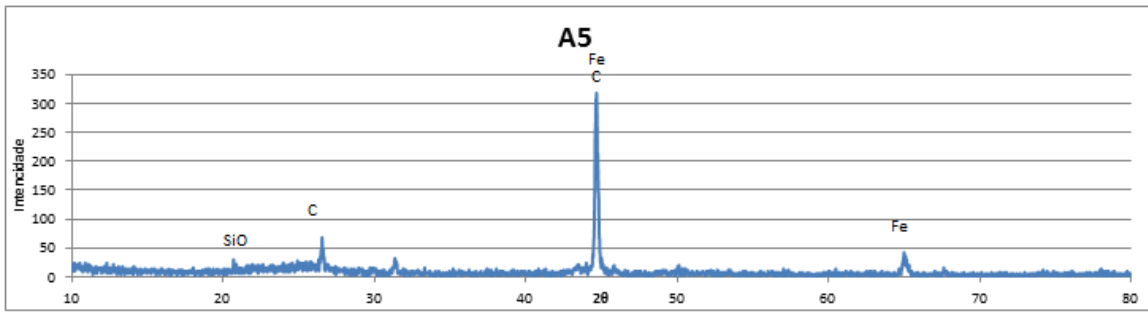


Figura 23: Difratoograma identificado da amostra A5

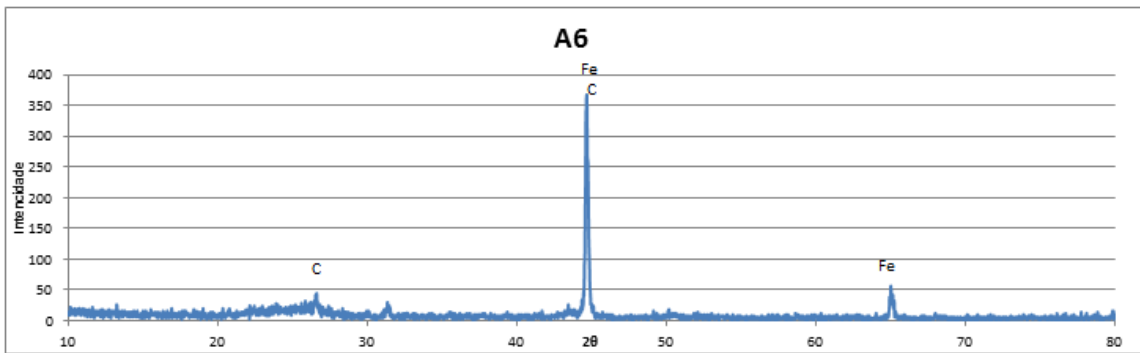


Figura 24: Difratoograma identificado da amostra A6

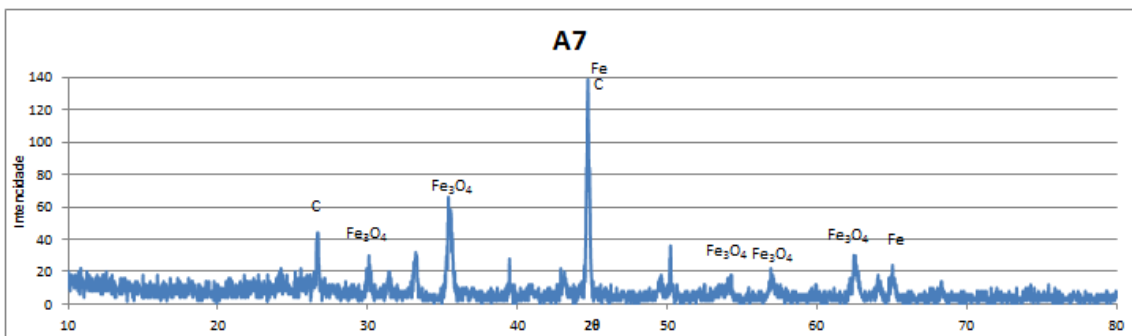


Figura 25: Difratoograma identificado da amostra A7

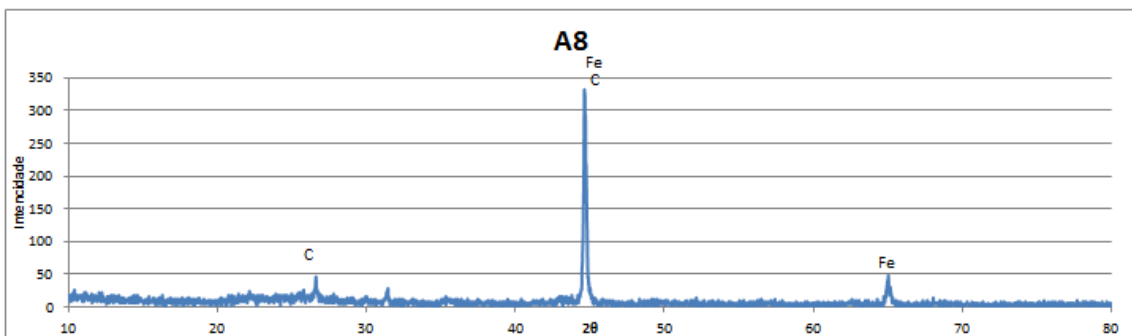


Figura 26: Difratoograma identificado da amostra A8

Através da análise dos dados das Figuras 19 a 26 é possível observar que os ciclos térmicos a qual as amostras foram submetidas forneceram condições necessárias para que houvesse transformações de fase nas amostras.

De acordo com a literatura [19], a redução da hematita para magnetita ocorre entre 500 e 600°C, a redução de magnetita para wustita ocorre entre 600 e 900°C e a redução de wustita para ferro metálico ocorre entre 900 e mais de 1100°C.

Ao analisar os dados obtidos por DRX, observa-se a presença de magnetita na amostra A1 aquecida até 750°C, o que pode ser associado aos picos que ela apresentou na dilatometria. Sendo a primeira dilatação e contração associada a transformações advindas do carvão, a segunda dilatação vinda da transformação hematita magnetita e a segunda contração relacionada a transformação magnetita wustita. Essa última transformação aconteceu em menor quantidade e como a wustita é instável em temperaturas abaixo de 560°C ela se converteu em magnetita novamente.

Já na amostra A2 aquecida até 900°C vemos a presença de wustita e ferro metálico. Comparando sua dilatometria com a dilatometria da amostra A1 vemos que ambas tem os mesmos comportamentos até 750°C quando a amostra A1 para de ser aquecida e a amostra A2 continua a se contrair por efeito da transformação da magnetita para wustita. A dilatometria um novo pico que pode ser associada ao início da redução da wustita para ferro metálico.

As Amostras A3 e A4, que foram respectivamente a 1050°C e 1200°C, apresentaram os mesmos comportamentos que as amostras anteriores em suas respectivas faixas de temperatura, mas progrediram com um encolhimento acentuado para temperaturas posteriores aos 900°C. Esse encolhimento deve estar relacionado a transformação da wustita para o ferro metálico. O que condiz com o resultado da difratometria que apresentou ferro metálico nessas duas amostras.

Ainda é possível afirmar com esse resultado que a taxa de aquecimento pouco influenciou na redução das amostras estudadas, visto que para todas as taxas as amostras chegaram a ferro metálico.

A única ressalva a ser feita foi para a amostra A7 que possivelmente teve seus poros fechados por falha na resistência mecânica durante o ensaio de dilatometria. O que explica a presença de ferro metálico, possivelmente da superfície que continuou a reagir, e magnetita, possivelmente interna que ficou isolada e por isso não continuou a redução.

5 CONCLUSÕES

Em função dos resultados encontrados a partir do uso das técnicas de Dilatometria e DRX foi possível observar que:

- A dilatometria se mostrou como uma ferramenta capaz de evidenciar a ocorrência das reações de redução mediante a aplicação de um ciclo térmico adequado.
- As reações de redução estão associadas a fenômenos de inchamento e encolhimento notáveis.
- O inchamento associado ao carvão mineral também é evidente, independente da taxa de aquecimento.
- A taxa de aquecimento afeta de forma nítida o inchamento/ encolhimento associados às reações de redução.
- A análise por DRX confirmou os picos vistos na dilatometria.
- A taxa de aquecimento pouco influenciou na redução das amostras estudadas.

6 TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o trabalho aqui apresentado, avalia-se como necessários estudos posteriores visando analisar:

- Inchamentos/ encolhimentos das matérias primas separadamente.
- Influência da pressão aplicada durante a preparação dos corpos de prova nos poros do mesmo e sua influencia na reação.
- Influencia da adição do cimento, ou outros aglomerantes, no inchamento/ encolhimento das amostras.
- Condições térmicas diferentes, e também misturas autorredutoras diferentes.
- Análises usando programas específicos para a identificação dos picos de difração.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] AUTORES DIVERSOS; “The Making, Shaping and Treating of Steel – Iron making Volume”; The AISE Steel Foundation, 11ª Edição, 1999.
- [2] Melo, C.N.M.; “Estudo da Cinética de Autorredução dos Óxidos de Ferro usando diferentes fontes carbonáceas, Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica”, 2014.
- [3] NOLDIN Jr., J.H.; “Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores”; Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2002.
- [4] William, F. L.; “Dissolução de Óxidos Formados a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapagem”; Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte – MG, Brasil, 2008
- [5] DUTTA, S.K., GHOSH, A.; “Study on non-isothermal reduction of iron ore-coal/char composite pellet”; Metallurgical and Materials Transactions B, v. 25B, N. 1, p.15-26, Fev. 1994.
- [6] KASAI, A., MATSUI, Y.; “Lowering of Thermal Reserve Zone Temperature in Blast Furnace by Adjoining Carbonaceous Material and Iron Ore”; ISIJ International, v. 44, N. 12, p.2073-2078, 2004.
- [7] MATSUI, Y., SAWAYAMA, M., KASAI, A., YAMAGATA, Y., NOMA, F.; “Reduction Behavior of Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette in Shaft Furnace and Scope on Blast Furnace Performance Reinforcement”; ISIJ International, v. 43, N. 12, p.1904-1912, 2003.
- [8] Introdução à Siderurgia (Coleção de Livros Metalurgia e Materiais da ABM). 1 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2007, v.1, Capítulo 2. Processos de Preparação de Matérias Primas Siderúrgicas p. 21-53
- [9] OSÓRIO E., VILELA A.C.F., SAMPAIO C.H.; “Estudo prospectivo do Setor Siderúrgico, Associação brasileira de Metalurgia e Materiais”; ABM, Brasília – DF, Brasil, 2008

- [10] RIZZO, E.M.S.; “Processo de fabricação de gusa em alto-forno”; Ed. ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 1ª Edição, 2009.
- [11] MACHADO, M.L.P., MARQUES SOBRINHO, V.P.F., ARRIVABENE, L.F.; “Siderurgia para não siderurgistas”; CEFET-ES, Vitória – ES, Brasil, 2003.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. *Guia básico de utilização do cimento portland*. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (Boletim Técnico-106)
- [13] TAKANO, C., MOURÃO, M.B.; “Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior”; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, v. 24, N. 3-4, p.233-252, 2003.
- [14] GOKSEL, M.A.; “Fundamentals of cold bond agglomeration process”; *Proceedings of the 2nd International Symposium on Agglomeration, Agglomeration 77*, and Editor: K.V.S. Sastry, Berkley, 3, pp. 877-900, 1977.
- [15] DE BUZIN, P.J.W.K.; “Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco”; Porto Alegre, 2009. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [16] ARAÚJO, G.M.; “Estudo da Cinética de Redução dos Óxidos de Ferro com a Proposição de um Novo Aglomerado Autorredutor”; dissertação de doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2013
- [17] UEDA, S., YANAGIYA, K., WATANABE, K., MURAKAMI, T., INOUE, R., ARIYAMA, T.; “Reaction Model and Reduction Behavior of Carbon Iron Ore Composite in Blast Furnace”; *ISIJ International*, v. 49, N. 6, p.827-836, 2009.
- [18] MOLINA, A., MONDRÁGON, F.; “Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO₂”; *Fuel*, v. 77, n. 15, p. 1831-1839, 1998.
- [19] GEERDES, M., CHAIGNEAU, R., KURUNOV, I.; “Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction”; Ios Press, 2015.

- [20] MOHAPATRA, G., SOMMER, F., MITTEMEIJER, E.J.; “A temperature correction procedure for temperature inhomogeneity in dilatometer specimens”; *Thermochimica acta*, v. 453, n. 1, p. 57-66, 2007.
- [21] GARCÍ, C., CABALLERO, F.G., CAPDEVILA, C., ALVAREZ, L.F.; “Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels”; *Materials Characterization*, v. 48, n. 1, p. 101-111, 2002.
- [22] MATSUBARA, D.B.; “Caracterização de chapa grossa de aço microligado temperado por meio da técnica de dilatométrica”; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dissertação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2014.
- [23] SANTOS, D.M., MOURÃO, M.B., TAKANO, C.; “Reaction rate and product morphology in carbon composite iron ore pellets with and without Portland cement”; *Ironmaking and Steelmaking*, v. 37, N. 5, p.334-340, 2010.
- [24] NOGUEIRA, A.E.A.; “Emprego de Fornos Rotativos para Redução Carbotérmica de Minérios de Ferro à Alta Temperatura”; Tese de doutorado, USP, São Paulo – SP, Brasil, 2010.
- [25] SAH, R., DUTTA, S.K.; “Kinetic Studies of Iron Ore–Coal Composite Pellet Reduction by TG–DTA”; *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 64, N. 6, p.583-591, Abril-2011.
- [26] KASAI, A., TOYOTA, H., NOZAWA, K., KITAYAMA, S.; “Reduction of Reducing Agent Rate in Blast Furnace Operation by Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette”; *ISIJ International*, v. 51, N. 8, p.1333-1335, 2011.
- [27] QI, Z., MURAKAMI, T., KASAI, E.; “Gasification and Reduction Behavior of Iron Ore-Carbon Composite under High Pressure”; *ISIJ International*, v. 52, N. 10, p.1778-1784, 2012

[28] YOKOYAMA, H., HIGUCHI, K., ITO, T., OSHIO, A.; “Decrease in Carbon Consumption of a Commercial Blast Furnace by Using Carbon Composite Iron Ore”; ISIJ International, v. 52, N. 11, p.2000-2006, 2012.