

RODOLFO HAMAKAWA ITO

**RECICLAGEM DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA VIA
PELOTAS AUTO-REDUTORAS COM COQUE DE PETRÓLEO**

Trabalho de Formatura

Orientador:
Cyro Takano

São Paulo
2004

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT2598 – Trabalho de Formatura II
Professor responsável: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

Trabalho defendido em 01º de dezembro de 2004.

Avaliação pela Banca Examinadora:

Cyro Takano	_____
Eduardo Camargo de Oliveira Pinto	_____
Marcelo Breda Mourão	_____
Média Final	_____

Dedico este trabalho aos meus avós, meus pais por todo apoio ao longo destes 22 anos e minhas tias Junko e Noriko por toda ajuda, desde o tempo de colégio, até o final da faculdade.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da Bolsa de Iniciação Científica.

E também agradeço às seguintes pessoas:

_Ao Prof. Dr. Cyro Takano, orientador desse estudo, pela experiência transmitida e pela oportunidade recebida de um primeiro contato com pesquisas.

_Aos alunos de pós-graduação Dener Martins Santos e Alberto Eoy Anduze Nogueira pelos conselhos e informações que ajudaram a finalizar esse trabalho.

_Aos técnicos Antonio Lívio da Silva, Cláudio Roberto dos Santos, Danilo A. de Almeida Filho e José Rubens Beserra de Carvalho que muitas vezes auxiliaram na preparação e execução de experiências.

_À Clarice T. Kunioshi e sua equipe, responsáveis pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, que auxiliaram e muito nesse estudo.

_Aos bibliotecários Clélia de L. B. Meguerditchian e Gilberto Martins por toda ajuda prestada durante esse trabalho.

Resumo Executivo

Durante a fabricação de aços em aciarias elétricas é gerado um resíduo muito fino chamado de poeira de aciaria elétrica (PAE). Esse material, além de possuir um alto teor de ferro (~ 45%), enfrenta dificuldades para ser descartado por ser considerado um resíduo perigoso. O assunto desse estudo foi um método de reaproveitamento já desenvolvido e estudado no qual a PAE é aglomerada com um redutor (nesse trabalho, o coque de petróleo) e, as vezes, um aglomerante (o cimento Portland). O material aglomerado é chamado de pelota auto-redutora.

Este trabalho tratou de caracterizar o material em questão, que foi fornecido pela Aços Villares, e a primeira atividade foi caracterizar as matérias primas utilizadas. Para isso foram realizadas, para a PAE e para o coque de petróleo, análises químicas, análises granulométricas, área de superfície específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Essas análises mostraram que a PAE apresenta-se aglomerada ou com as partículas finas depositadas sobre as maiores e que a área de superfície específica tanto da PAE, como do coque de petróleo e do cimento Portland estão na mesma ordem de grandeza.

A caracterização mecânica das pelotas é importante para se correlacionar com o nível de degradação durante o manuseio (transporte, carregamento etc) e no decorrer do processo de redução. Para isso foram realizados ensaios de compressão a frio e a quente das pelotas. A resistência mecânica das pelotas a frio encontrada foi muito alta (473,64 Newton/pelota). As pelotas a quente são as mesmas que passaram pelos ensaios de redução e grau de inchamento. Essas apresentaram um resultado peculiar, pois quando as pelotas eram aquecidas até 1240°C a tendência da resistência mecânica foi de aumentar com o aumento de temperatura. A partir de 1260°C a resistência caiu bruscamente e manteve-se em baixa.

Foram realizados também estudos do comportamento a quente dessas pelotas, ou seja, avaliação de crepitação (choque térmico) nos quais a pelota era levada da temperatura ambiente até altas temperaturas (700°C, 900°C e 1000°C). Os ensaios de crepitação foram realizados com pelotas com prévia secagem ou não. Esses ensaios mostraram que as pelotas tinham uma alta tendência à crepitação, fenômeno cuja explicação é o tempo de armazenamento das pelotas após a pelletização.

Além da crepitação, também foram realizados ensaios para avaliar o grau de inchamento e redução da pelota. Esses ensaios são os mesmos e consistiram em ciclos térmicos que simulam o tratamento recebido pela pelota em processos industriais. Para o estudo, ocorreram interrupções no processo em momentos e temperaturas estratégicas para que fosse possível observar o que estaria ocorrendo. Em nenhum momento houve inchamento catastrófico.

O último ensaio realizado foi utilizando uma balança de precisão conectada à pelota estudada durante o ciclo térmico, para que fosse possível avaliar a perda de massa da mesma e conseqüentemente as diferentes taxas de redução durante o processo.

O estudo foi completado com observações microscópicas. Nelas verificou-se o coalescimento do material, que foi mais intenso em altas temperaturas. As pelotas aquecidas a 1260°C ou mais apresentaram ainda muita porosidade, inclusive ao redor dos núcleos metálicos coalescidos. Esses dois fenômenos explicam a baixa resistência mecânica nas pelotas aquecidas a altas temperaturas.

Através da análise dos resultados, foi concluído que a redutibilidade das pelotas auto-redutoras com coque de petróleo é completa e rápida. Também que a temperaturas elevadas causam tendência a coalescimento e redução da resistência mecânica. E por fim que as pelotas auto-redutoras não devem ser armazenadas por muito tempo, uma vez que esta prática causa

hidratação excessiva do material e fechamento dos poros por onde a umidade poderia sair, aumentando a taxa de crepitação. A hidratação excessiva também é evidenciada pela alta resistência mecânica a verde.

Palavras chave: reciclagem, pelotas auto-redutoras, resíduos de aciaria.

Abstract

During the steel production in electric arc furnaces (EAF) is generated a very fine residue, the EAF dust. This material requires special disposal dumping because it is classified environmentally as a dangerous one. It contains around 45%Fe (total) in the oxidized form and can be recovered. One alternative to solve this problem is to recycle it to the process after agglomerating as self-reducing pellets. The subject of this study was to evaluate the effect of using petroleum coke as the reductant.

The dusts from Aços Villares and petroleum coke were characterized by chemical analysis, particle size distribution, specific surface area (BET) and scanning electron microscopy. This characterization showed that the EAF dust, due to its fineness presents tendency to agglomerate themselves or the finer one adhere on the surface of larger one. The surface area of coke, EAF dust and Portland cement ($1.9 \sim 5.64 \text{ m}^2/\text{g}$) are similar.

The mechanical characterization of the pellets is important to evaluate the degradation during transportation, charging and at the reduction process. The compression strengths were determined for the cold pellets and for the pellets after submitted to the thermal cycle (hot). The mechanical strength of cold pellets is high (473,64 Newton per pellet). Hot pellets had peculiars mechanical strength. Under 1240°C the mechanical strength increases with temperature increase. Above 1260°C the strength decreases and remains low.

The high temperature behavior of pellets was also carried through evaluation of decreptation (thermal shock), swelling and reduction. For the decreptation test the pellet, dried or not, was submitted directly from room to high temperatures (700°C , 900°C and 1000°C). Pellets didn't resist to thermal shock, and the reason is the long period of curing.

For the swelling and for the reduction, thermal cycles were established to simulate some of the industrial processes. These cycles were complete or interrupted to make possible the study of the process. In these tests no swell was observed.

The reaction behavior was also measured by continuous determination of the weight loss during the thermal cycle.

The study was complete with microscopical observation that showed high metallic coalescence at high temperatures. The pellets heated up to 1260°C had much porosity. The coalescence and the porosity are the reasons to the lower mechanical strength.

According to the results obtained, petroleum coke can be used as reductant as the reduction was complete and fast. This study concluded that high temperatures lead to coalescence and reduction of mechanical properties. The last conclusion is that long periods of storage can cause excessive hydration and a decrease of porosity. As a result, humidity can not leave the pellet and crepitation index is increased. Another result of excessive hydration of the pellets is the high mechanical resistance of cold pellets.

Key words: recycling, self reducing pellets, steelmaking dusts

Lista de figuras

- Figura 1- Forno de soleira rotativa.
- Figura 2- Forno a arco (dir.) e o lingotamento do metal (esq.).
- Figura 3- Lingote contendo Fe, Cr e Ni.
- Figura 4- Forno de Auto-Redução.
- Figura 5- Disco Pelotizador.
- Figura 6- Forno vertical utilizado no estudo.
- Figura 7- Equipamento utilizado para avaliar a resistência à compressão.
- Figura 8- Histograma e curva acumulada do PAE.
- Figura 9- Histograma e curva acumulada do coque de petróleo.
- Figura 10- Histograma e curva acumulada do cimento portland ARI.
- Figura 11- Aspecto morfológico das partículas de PAE.
- Figura 12- Aspecto morfológico das partículas de PAE. Existência de grande quantidade de partículas finas ($\sim 1 \mu\text{m}$) aglomeradas e depositadas.
- Figura 13- Aspecto morfológico das partículas de coque de petróleo.
- Figura 14- Aspecto morfológico das partículas de coque de petróleo.
- Figura 15- Fração de perda de massa em função do tempo.
- Figura 16- (MEV) Pelota interrompida após etapa 1 do ciclo térmico (3' a 675oC e 1' a 1200oC). Aumento de 19x e visão da interface entre a região reduzida e a não reduzida. (Perda de massa de 19,58%)
- Figura 17- (MEV) Pelota interrompida após etapa 2 do ciclo térmico (3' a 675 + 1' a 1200oC + 1' a 1220oC). Aumento de 19x e visão da interface entre a região reduzida e a não reduzida. (Perda de massa de 24,30%)
- Figura 18- (MEV) Aumento de 18x da região externa da pelota interrompida na etapa 3 do ciclo térmico (etapa 2 + 1' a 1240oC). Não é possível identificar a interface entre a fase reduzida e a não reduzida, mas observa-se uma grande porcentagem reduzida. (Perda de massa de 40,97%, que corresponde praticamente a redução completa.)
- Figura 19- (MEV) Detalhe da figura 12. Aumento de 1000x da pelota com ciclo interrompido na etapa 3. A fase branca é um núcleo metálico.
- Figura 20- (MEV) Aumento de 250x da pelota com ciclo interrompido na etapa 4 (etapa 3 + 1' a 1260oC). As fases brancas são partículas metálicas coalescidas, isoladas entre si por uma porosidade.
- Figura 21- (MEV) Aumento de 18x da pelota que passou pelo ciclo completo. É possível a visualização de diversos núcleos metálicos, tanto perto da superfície quanto no centro da pelota.
- Figura 22- (MEV) Detalhe da figura 15. Aumento de 100x da pelota que passou pelo ciclo completo mostrando a morfologia de núcleos de ferro.
- Figura 23- (Microscopia ótica) Aumento de 50x da pelota que passou pelo ciclo interrompido na etapa 4. É possível observar o início da formação de uma região porosa, a mais escura.
- Figura 24- (Microscopia ótica) Aumento de 50x da pelota que passou pelo ciclo térmico completo. É possível a observação de uma grande porosidade à direita da imagem. (Pouco visível).

Lista de tabelas

- Tabela 1- Reações de hidratação.
- Tabela 2- Composição da pelota auto-redutora estudada.
- Tabela 3- Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100% da PAE.
- Tabela 4- Composição química do coque de petróleo fornecida pela Villares (%).
- Tabela 5- Composição química do PAE fornecida pela Villares (%).
- Tabela 6- Composição química do Cimento Portland ARI.
- Tabela 7- Comparação das análises químicas da Villares e do LCT.
- Tabela 8- Áreas de superfície específica do PAE e do coque de petróleo.
- Tabela 9- Resultados dos ensaios de crepitação das pelotas em função da temperatura.
- Tabela 10- Ciclo térmico aplicado às pelotas para ensaios de inchamento e redução.
- Tabela 11- Variação volumétrica das pelotas durante o ciclo térmico.
- Tabela 12- Porcentagem de perda de massa em cada etapa.
- Tabela 13- Resistência mecânica das pelotas em diferentes estágios do processo.

Sumário

	Página
1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	04
2.1-) Produção de ferro e aço	04
2.2-) Processos de auto-redução	05
2.2.1-) Processo INMETCO	16
2.2.2-) Processo TecnoRed	18
2.3-) Propriedades necessárias em pelotas auto-redutoras	10
2.4-) Produção de pelotas auto-redutoras	13
2.5-) Sistema Ligante	15
2.5.1-) Mecanismos de hidratação dos cimentos	27
3. Materiais e Métodos	19
3.1-) Caracterização das matérias primas	19
3.2-) Composição da pelota	20
3.3-) Ensaios de crepitação, redução e inchamento	20
a) Ensaios de crepitação	22
b) Ensaios de redução e inchamento	23
c) Ensaios de ciclo térmico utilizando balança de precisão	25
3.4-) Ensaios de resistência à compressão a frio e a quente	26
3.5-) Análises microscópicas	27
4. Resultados e discussão	29
4.1-) Caracterização das matérias primas	29

a) análise química	29
b) análise granulométrica	33
c) área de superfície específica	35
4.2-) Ensaios de crepitação, redução e inchamento	38
4.3-) Ensaios de resistência à compressão a frio e a quente	44
4.4-) Análises microscópicas	46
5. Conclusões	52
Referências Bibliográficas	53

1. Introdução

As atividades industriais consistem num conjunto de etapas, sendo as principais a aquisição da matéria prima e seu processamento a fim de se obter um determinado produto. Quase em todos os casos, entretanto, há a geração de resíduos, em geral indesejados.

Ultimamente são esses resíduos que tem chamado a atenção de todas as áreas, envolvidas direta ou indiretamente com as atividades industriais, e são dois os principais motivos para isso. O primeiro motivo tem conotação ambiental, e é baseado em pressões, sejam elas do governo, através da legislação, de ONG's, da comunidade ou mesmo do mercado. Na realidade o que pode ser chamado de simplesmente de pressões são as realizadas por ONG's e pela comunidade, sendo que nesses casos a indústria pode optar por acatar ou não as reivindicações. Já no caso das legislações impostas pelo governo, pouco há para se fazer a não ser adaptar a indústria para que ela siga normas como quantidade de emissão, composição dos resíduos e condições de descarte dos mesmos. As pressões do mercado manifestam-se principalmente na forma de certificados de qualidade, como o ISO 14000, que é a Gestão Ambiental. Possuir um certificado como esse, atualmente, é um indicador da qualidade da indústria.

O outro fator que torna os resíduos importantes é também o principal em qualquer atividade, que é a competitividade comercial. Como é o objetivo básico de qualquer empreendimento, as indústrias têm buscado a minimização dos custos e a otimização dos resultados. Uma forma de se obter isso é reduzindo as emissões, pois aumenta o rendimento e a produtividade, já que reduz a quantidade de matérias primas e insumos comprados por unidade de produto. Outra forma é o reaproveitamento desses resíduos.

Os resíduos industriais podem ter basicamente três destinos e são eles o descarte, o reaproveitamento interno ou o reaproveitamento externo, que no caso seria a venda dele para que

uma outra indústria o usasse como matéria prima. A escória de alto forno, por exemplo, é largamente comercializada para fabricação de cimentos. O descarte puro e simples de resíduos tem sido cada vez mais desestimulado, principalmente devido às normas cada vez mais rígidas quanto as qualidades de aterros. Já a reciclagem de resíduos tem sido apontada como a solução mais interessante para o problema dos resíduos industriais, pois é o principal componente para a realização de um desenvolvimento auto-sustentável. Ou seja, atualmente grandes investimentos estão sendo direcionados a essa área, seja para técnicas de tratamento de resíduos na própria usina, reciclagem por terceiros, obtenção de sub-produtos ou mesmo para descartes mais eficientes.

O setor siderúrgico é o que tem realizado os maiores investimentos para pesquisa no que diz respeito ao reaproveitamento de resíduos. Como é um setor em que grandes quantidades de material (a produção mundial de aço bruto, por exemplo, gira em torno de 1000 milhões de toneladas ao ano) são processadas, pequenas alterações percentuais nos resíduos descartados, por exemplo, são diretamente responsáveis pela economia ou aumento de custos.

Esse trabalho, em específico, trata de um resíduo produzido pelos fornos elétricos a arco para a fabricação de aço, a chamada Poeira de Aciaria Elétrica (PAE). Esse resíduo possui duas razões para ser recuperado: ele possui alguns óxidos metálicos que podem ser reaproveitados, mas fazem com que ele seja considerado tóxico ou ao menos perigoso por alguns órgãos controladores do meio ambiente. Por exemplo, a CETESB exige que o PAE passe por testes de lixiviação e solubilização e o aterro em que ele será jogado deve ser controlado periodicamente a fim de evitar a contaminação de lençóis freáticos. Além disso, entre esses mesmos óxidos que o tornam nocivo, existem metais cuja recuperação é interessante. Com isso, a reciclagem desse material é interessante tanto pelo aspecto financeiro, quanto pelo ambiental. Esse reaproveitamento visa principalmente a recuperação de ferro e zinco.

Para efetuar o reaproveitamento desse material, um modo é a recuperação dos metais, pois até o momento não foi encontrada nenhuma utilização que permitisse a sua comercialização. E a recuperação desse material pode ser realizada através de duas técnicas: a primeira parte da idéia de recolocar esse material no processo, como carga para a produção de aço. Para isso a PAE é aglomerada na forma de pelotas ou briquetes que serão incorporadas a matéria prima carregada no forno elétrico. A outra forma de reaproveitar o PAE é através de processo especialmente desenvolvidos para esse fim e que produzam um material que contenha os elementos considerados mais importantes. Dentre esses processos, um que vêm sendo bastante estudado^(1 a 9) é o das pelotas auto-redutoras.

O processo de reaproveitamento de PAE através de pelotas auto-redutoras foi desenvolvido por volta da década de 60 no MTU⁽¹⁾ (Michigan Technological University) e basicamente parte do princípio de que se a PAE for aglomerada com um redutor nas proporções corretas, a reação de redução será processada com alta velocidade devido à mistura íntima entre os reagentes. Esse redutor pode ser carbono, de diversas formas, como carvão mineral ou mesmo, embora menos usual, coque de petróleo.

Nesse trabalho buscou-se analisar o comportamento a frio e a quente de pelotas auto-redutoras compostas por PAE, coque de petróleo e cimento portland ARI. O estudo iniciou-se com a caracterização das matérias primas das pelotas citadas acima. Posteriormente foi estudada a resistência a compressão das pelotas a frio e a quente, seguido pelos ensaios de crepitação, inchamento e redução. Também foram realizados ensaios utilizando um sistema termogravimétrico (balança de precisão acoplada ao forno tubular) a fim de observar a perda de massa durante o processo. Com isso, busca-se comparar os comportamentos físicos e químicos das pelotas em questão em relação a outras previamente estudadas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1-) Produção de ferro e aço

A produção mundial de aço de 1.000 milhões de toneladas anuais é 65% através das usinas integradas ou seja, que possuem alto-forno, coqueria, sinterização e aciaria, isso sem falar em recozimento, laminação e outros processos. Entretanto, com a disponibilidade de sucata de aço a sua reciclagem através das chamadas “mini mills”, ou usinas que não partem do minério para produção de aço, representa atualmente cerca de 35% da produção. As usina não-integradas (em inglês, mini mills) utilizam como matéria prima além de sucata, pré-reduzidos, carboneto de ferro e gusa de alto carbono.

Para as usinas integradas ainda manterem a hegemonia na produção de aço pode ser considerado um fato notável uma vez que apresenta diversas restrições, como uso de carvão somente coqueificável. Entretanto algumas melhorias tecnológicas (injeção de carvão pulverizado, maior eficiência térmica e operacional) aliadas a alto-fornos amortizados com uma vida útil razoável garante a continuidade desse processo.

Existem ainda os processos alternativos de produção de aço que apresentam como vantagens o uso de matérias primas que as usinas integradas não aceitam, além de serem mais modernos e conseqüentemente ambientalmente mais corretos por utilizarem até mesmo rejeitos do processo tradicional.

Por exemplo, existe o processo COREX no qual o minério de ferro não necessariamente granulado é pré-reduzido utilizando gases gerados pela queima de carvão não-coqueificável com oxigênio no reator de fusão/gaseificação.

2.2-) Processos de auto-redução

Durante a produção de aço em fornos elétricos a arco (EAF, do inglês Electric Arc Furnace), como em outros processos industriais que envolvem transformação de matéria prima, há formação de resíduos, alguns bastante indesejáveis, seja por possuírem teores de elementos nocivos, por serem produzidos em grande quantidade, ou pelo descarte ser considerado difícil. O processo de produção de aço através de EAF não é uma exceção e gera um resíduo que se destaca, a chamada poeira de aciaria elétrica (PAE). Esse resíduo, por ser composto por partículas muito finas, sai do processo juntamente com os gases gerados e é coletado no sistema de limpeza dos gases⁽²⁾. A PAE é composto por um conjunto de óxidos metálicos, dentre eles o óxido de ferro que representa a maior parte da composição da mesma. Esse material costuma conter também quantidades de chumbo, cádmio, cromo e zinco⁽²⁾.

Devido à alta quantidade de óxido de ferro contido nesse material (chegando ao redor de 70%)⁽³⁾, aliada ao difícil e caro descarte desse material devido à sua toxicidade, há grande interesse no reaproveitamento desse material.

Com isso, o processo de redução de óxidos através da aglomeração entre óxidos e redutores vem sendo utilizado e estudado. Uma linha de processos que vem sendo muito estudada no Brasil e no Japão foi desenvolvida em 1960 no Michigan Technological University of Houghton, nos Estados Unidos⁽¹⁾. O objetivo desse programa era desenvolver um processo de aglomeração a frio de finos da indústria de metais ferrosos e não-ferrosos que estavam em abundância na península superior do estado de Michigan, EUA. Dessa forma, um aglomerado rico em ferro, metalizado e isento de zinco chamado de pelotas auto-redutoras/auto-fundentes foi desenvolvido.

A redução do óxido de ferro aglomerado com um redutor, que geralmente é o carbono, apresenta vantagens cinéticas e tecnológicas importantes⁽¹⁰⁾. A geração de uma atmosfera interna redutora é o principal razão do sucesso das pelotas auto-redutoras, aliada à pequena distância de difusão gasosa. Devido as vantagens do uso de pelotas auto-redutoras, pesquisas visando o uso das mesmas em fornos cubilô, fornos de cuba, fornos rotativos e fornos de soleira rotativa vem sendo desenvolvidas.

O uso das pelotas auto-redutoras tende a ser difundido cada vez mais. As pelotas auto-redutoras apresentam como principais vantagens a flexibilidade, podendo usar diferentes fontes de óxidos, diferentes redutores e diferentes fornos de redução, ao baixo investimento necessário e principalmente a taxa de redução elevada. As pelotas auto-redutoras costumam atingir a máxima perda de massa, ou completa reação, em até 10 minutos. Devido a essas vantagens, diversos processos vem sendo desenvolvidos, e alguns deles serão apresentados abaixo.

2.2.1-) Processo INMETCO⁽¹¹⁾

O processo INMETCO utiliza pelotas auto-redutoras, com carregamento do reator sem pré-secagem. As pelotas são formadas através da mistura entre o óxido, redutor e água ou um resíduo líquido, em um disco pelotizador. Essas pelotas são aquecidas a ~1300°C, a uma alta taxa, em um forno de soleira rotativa como mostrado na figura abaixo.



Figura 1 – Forno de soleira rotativa

Nesse forno as pelotas são colocadas em camadas de no máximo 3 pelotas sobre esteiras rotatórias. Essas camadas passam por setores onde são aquecidas e reduzidas, até serem retiradas do sistema, quando outras pelotas são carregadas no lugar. O processo é contínuo e dura no máximo 15 minutos. O número de camadas é restrito pela taxa de aquecimento, que deve ser intensa e uniforme, para evitar problemas devido à desagregação das pelotas pelo aquecimento das pelotas na faixa de temperaturas entre 900 e 1100°C, sejam por perda de resistência mecânica ou por inchamento catastrófico. A seguir essas pelotas reduzidas são levadas a um forno de arco elétrico onde são fundidas para separar o metal líquido. Esse forno e o seu lingotamento estão apresentados abaixo.



Figura 2 – Forno a arco (dir.) e o lingotamento do metal (esq.)

Vale lembrar que o processo é atualmente mais utilizado para aproveitamento de resíduos siderúrgicos (poeiras de aciaria) contendo zinco. O óxido de zinco contido no resíduo é reduzido juntamente com os óxidos ferro e o zinco volatilizado volta a ser reoxidado em contato com atmosfera oxidante reinante na parte superior do forno e este óxido é coletado no sistema de limpeza dos gases. A pelota reduzida ao ser fundido pode conter também outros componentes tais como Ni e Cr, como pode ser visto na Figura 3.

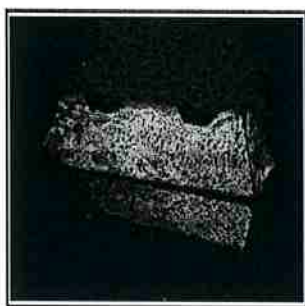


Figura 3 – Lingote contendo Fe, Cr e Ni.

2.2.2-) Processo TecnoRed⁽¹²⁾

O processo TecnoRed foi desenvolvido no Brasil e visa reduzir a PAE ou finos de minérios de ferro aglomerando-os com um redutor na forma de pelotas. Também faz parte da composição cimento para melhorar a resistência mecânica das pelotas. O principal diferencial deste processo é o forno utilizado. Esse forno, chamado Forno TecnoRed ou Forno de Auto-Redução (FAR) é composto por três regiões básicas. A parte superior é a região na qual as pelotas são reduzidas. Logo abaixo está a zona de fusão, mais aquecida, onde as pelotas são fundidas e o metal separado. O fundo do forno é a região de coleta do metal e da escória. Esse forno funciona de forma contínua, num sistema semelhante à um alto-forno. Uma diferença

marcante desse processo é que enquanto o tempo de residência em um alto-forno é de cerca de cinco a seis horas, no forno Tecnoled esse tempo é de 30 minutos. Um esquema do forno está apresentado abaixo.

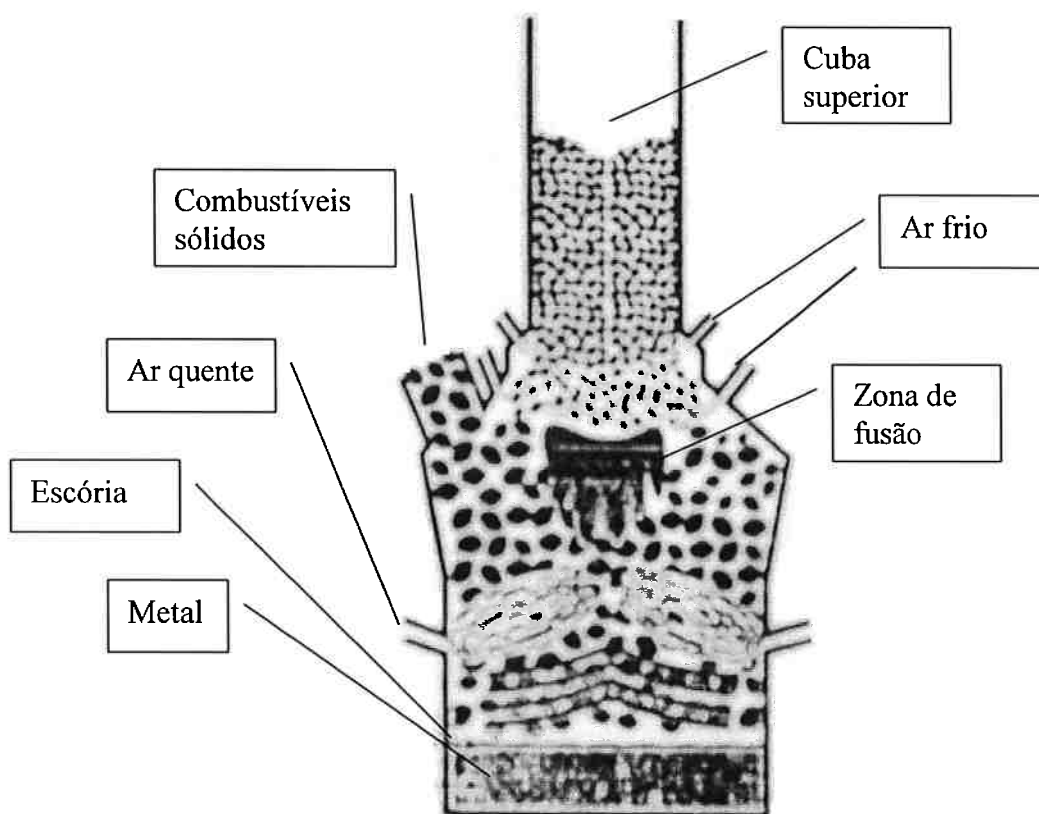


Figura 4 – Forno de Auto-Redução

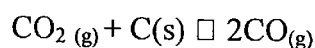
Nesse processo as pelotas são carregadas no FAR (Forno de Auto-Redução) pela parte superior e vão descendo enquanto ocorre a redução. A redução do óxido de ferro ocorre através da reação do óxido de ferro reagindo com o $\text{CO}_{(g)}$, formando $\text{CO}_{2(g)}$ e Fe metálico. Para a continuidade desse processo, através da reação de Boudouard ($\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} = 2\text{CO}_{(g)}$) ocorre a regeneração do $\text{CO}_{(g)}$ que é reagente da reação de redução.

As pelotas utilizadas nesse processo são fabricadas com óxidos, que podem ser minério de ferro ou poeira de aciaria elétrica, um redutor como carvão mineral ou coque de petróleo e um aglomerante, em geral cimento Portland. O aglomerante nesse caso é necessário, bem como um período de cura a frio, para que a pelota suporte a carga sobre ela no forno.

2.3-) Propriedades necessárias em pelotas auto-redutoras

As pelotas auto-redutoras reduzem o minério através de uma atmosfera redutora que é formada no seu interior. A redução ocorre da seguinte forma:

- Ao alcançar temperaturas ao redor de 900°C, o carbono em contato físico com óxidos reage gerando CO. O CO gerado reage com óxidos formando CO₂. O CO₂ formado reage com o C através da reação de boudouard abaixo.



- Com isso, devido a pequena distância de difusão gasosa (o interior da pelota) os óxidos são reduzidos completamente em um período curto.

Através dessa atmosfera redutora a redução da pelota é muito rápida se comparada a outros processos de redução de óxidos. Por isso é fundamental garantir que a pelota não se degrade durante o processo, caso contrário a grande geração de finos inviabiliza o processo. A degradação pode também ocorrer devido ao fenômeno de inchamento catastrófico.

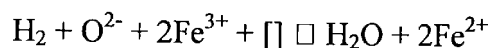
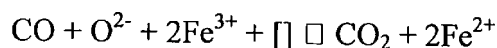
A degradação da pelota pode ocorrer de três maneiras: a pelota pode não suportar a carga sobre ela, pode crepitar ou pode sofrer inchamento catastrófico. Por isso é importante conhecer o

processo e conseqüentemente a carga a ser suportada pela pelota. Processos como o Inmetco que utiliza camadas de três pelotas pode utilizar pelotas com baixa resistência mecânica e até mesmo sem aglomerante. Em contrapartida o TecnoRed, necessita de pelotas com melhor comportamento mecânico a quente.

A crepitação é o nome dado ao fenômeno em que a pelota literalmente explode. O principal motivo da crepitação é o teor de umidade da pelota, embora baixa porosidade também possa aumentar a chance de haver crepitação. A crepitação ocorre quando a pelota é aquecida e a umidade (vapor) não consegue sair pelo poros. Com isso a pressão interna aumenta até que ocorre a crepitação. A crepitação produz um som característico semelhante a um tiro de arma de fogo. Diversos estudos já foram realizados^(5,13) e foi constatado que a redução do teor de umidade diminui a taxa de crepitação.

Inchamento catastrófico é o nome dado ao fenômeno em que o volume das pelotas autorredutoras aumenta durante a redução conduzindo também à degradação.

Este fenômeno ocorre devido à formação de filamentos aciculares de ferro durante a redução do FeO a Fe. O mecanismo de formação destes cristais foi descrito⁽¹⁴⁾ através das seguintes reações químicas na superfície:



Sendo Fe^{3+} a hematita (Fe_2O_3) e Fe^{2+} a wustita. Ou seja, as reações acima mostram que um íon do O^{2-} reticulado é transferido para o gás, os íons Fe^{3+} passam a Fe^{2+} e uma lacuna \square desaparece, migrando para a superfície. O teor de Fe^{2+} aumenta e o de O^{2-} diminui e passa a haver um excesso de Fe na superfície em relação a O, causando sua difusão para o interior da

pelota. Esse processo se mantém até que em determinado instante a atividade do ferro torna-se tão alta que ferro metálico é nucleado na superfície. A partir deste instante existirá um núcleo de ferro, Fe^{2+} saturado em relação a O^{2-} e o mesmo sendo perdido para a atmosfera, aumentando a saturação de Fe na superfície. Com este cenário, a tendência dos íons Fe^{2+} é se difundir para o núcleo metálico, que por sua vez irá crescer e causar o inchamento da pelota.

A partir desta hipótese, pode-se pensar em pelo menos três maneiras de controlar o crescimento dos núcleos de ferro metálico, sendo eles o *controle da difusão do ferro*, o *controle por difusão gasosa* e um *misto entre os dois primeiros*.

Com o controle e redução da difusão dos íons de Fe, após a nucleação haverá pequena migração de íons Fe para o núcleo metálico. Com isso a chance de nuclearem outros núcleos na região supersaturada será alta e não haverá crescimento anormal dos núcleos.

No caso do controle por difusão gasosa o transporte de íons para o núcleo é mais rápido que a produção de íons na superfície. Com isso a nucleação é retardada e quando ocorre há um excesso de íons Fe no interior, causando o crescimento do núcleo na direção do centro da pelota, ou seja, o formato passa a ser um filamento cilíndrico de Fe atravessando a pelota.

No controle misto ambas situações acima ocorrerão simultaneamente. Então serão nucleados vários núcleos que crescerão para o centro. Entretanto na superfície haverá uma “base” de seção maior que a seção do filamento cilíndrico.

Diversos estudos foram realizados neste *Departamento* e alguns deles chegaram a algumas conclusões interessantes sobre o inchamento catastrófico. MOURÃO concluiu que o redutor utilizado é determinante no controle do inchamento. Quando foi utilizado carvão vegetal a pelota apresentou tendência ao inchamento. Além disso, adições de Na_2CO_3 , cal e cimento Portland favorecem o inchamento, enquanto adições de bentonita, uso de carvão vegetal com matéria volátil e aumento da temperatura do processo desfavorecem a ocorrência de inchamento.

Já as pelotas auto-redutoras com coque não apresentaram inchamento quando não foram feitas adições, entretanto com 10% de cimento portland ou 5% de Na_2CO_3 houve inchamento.

Com carvão mineral o fator determinante do inchamento foi o teor de voláteis. Na presença deles as pelotas não incharam, entretanto quando foi utilizado carvão desvolatilizado a pelota inchou com a adição de cimento portland.

Este fato é explicado pela influência de matéria volátil no potencial redutor da atmosfera, uma vez que os voláteis aumentam o potencial redutor e desfavorecem o inchamento.

2.4-) Produção de pelotas auto-redutoras

O primeiro passo na produção de pelotas auto-redutoras é realizar a mistura das matérias primas. Em seguida adiciona-se água a mistura e coloca-se o material num disco pelletizador. O diâmetro do disco e o número de rotações por minuto (RPM) definirão o tamanho médio das partículas. Um disco pelletizador está apresentado abaixo.

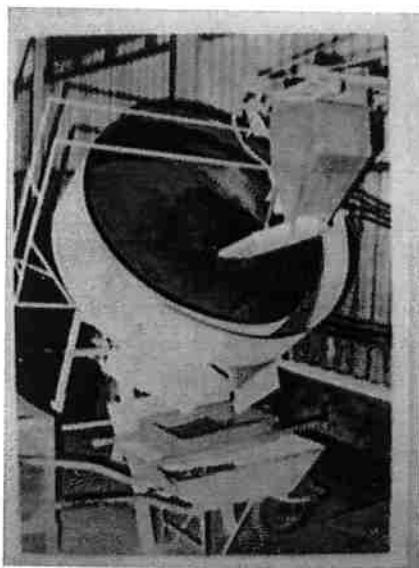


Figura 5 – Disco Pelotizador

Após a etapa de pelotização, as pelotas passam por um período de cura para que as pelotas desenvolvam a resistência a verde necessária para o processo. Maiores detalhes sobre o período de cura serão apresentados posteriormente.

O desempenho das pelotas auto-redutoras depende de uma série de variáveis do processo de produção. Os principais aspectos a serem controlados são a matéria prima (composição química, granulometria e porosidade), processo de mistura, processo de pelotização, tamanho das pelotas, tempo de cura e umidade das pelotas.

No estudo realizado por MARCHEZE, E.S.⁽¹³⁾ foi concluído que o desenvolvimento das propriedades mecânicas das pelotas depende da granulometria do minério, da composição química e das condições de fabricação da pelota. A granulometria do minério influi diretamente na resistência após a cura. O estudo mostra que granulometrias menores conferem resistências a verde maiores.

A composição da pelota é responsável pelas propriedades mecânicas das mesmas. No trabalho de TAKANO, C.⁽¹⁵⁾ foi concluído que resistências mecânicas satisfatórias são obtidas utilizando de 6 a 8% de aglomerante. A partir de teores mínimos de 5 a 6% há um aumento significativo de resistência. Já o uso de teores acima de 8% não é economicamente interessante, uma vez que a taxa de aumento da resistência mecânica não ocorre da mesma forma que entre 5 e 8%.

Pelotas auto-redutoras devem possuir alguma resistência mecânica por estarem suscetíveis a quedas, como no carregamento, compressão a frio dentro do forno e compressão a quente na zona quente do forno. Como é importante que a pelota não se degrade fisicamente durante a redução, ela não deve crepitar. Para evitar a crepitação deve-se controlar o teor de umidade das pelotas, e em segundo plano a porosidade da mesma. Além disso, as pelotas não podem inchar catastroficamente.

2.5-) Sistema Ligante⁽¹³⁾

As pelotas auto-redutoras, dependendo das etapas desde a pelotização até o final da redução, podem necessitar de boas propriedades mecânicas como resistência ao impacto (de uma queda) e resistência à compressão, dependendo da geometria do forno. Em muitos casos são utilizados aglomerantes a fim de conferir essas resistências mecânicas, podendo ser cimentos, cal hidratada ou escória de alto-forno, sendo a última utilizada juntamente com uma das duas primeiras.

Boas propriedades mecânicas a frio têm sido obtidas através de cura das pelotas contendo esses aglomerantes. A obtenção de boas propriedades mecânicas através desses ligantes ocorre principalmente por hidratação e carbonatação dos seus componentes.

Como já foi dito anteriormente, um dos aglomerantes mais utilizados é o cimento, em particular o cimento Portland. Além do cimento Portland, diversos outros tipos de cimentos podem ser utilizados. Os cimentos são divididos em duas classes basicamente, os cimentos de hidratação e os de não-hidratação. Cimentos de hidratação ou hidráulicos são aqueles que endurecem por reações de hidratação, formando produtos hidratados estáveis. Os de não-hidratação ou não-hidráulicos são aqueles que reagem com o CO_2 da atmosfera, formando carbonatos estáveis. A classe que mais interessa na fabricação de pelotas auto-redutoras são os cimentos hidráulicos devido à velocidade das reações de hidratação serem mais rápidas que as reações de carbonatação.

Os cimentos são compostos basicamente por óxidos de cálcio (CaO), silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3) e ferro (Fe_2O_3). Diferentes combinações estequiométricas entre esses quatro óxidos são responsáveis por diferentes tipos de cimentos. Existem os cimentos naturais, obtidos através da calcinação de calcários argilosos em temperaturas da ordem de 1260°C . Também naturais existem as pozolonas naturais, que são cinzas vulcânicas que também podem ser

misturadas a argilas calcinadas. Além dos compostos naturais existem os artificiais, como os aluminosos, que são produzidos a partir de cal e bauxita, as pozolanas produzidas a partir de materiais silicosos não-cristalinos que reagem com a cal hidratada e água, o cimento de escória de alto-forno e o cimento Portland, produzido a partir de clínquer moído com gesso. O cimento Portland é o mais utilizado na produção de pelotas auto-redutoras por questões econômicas.

Os cimentos podem ainda ser divididos em simples ou compostos, sendo que os últimos misturas de aglomerante com escória de alto-forno e pozolanas. Essa adição é feita após o cozimento, enquanto os cimentos simples recebem apenas pequenas adições a fim de regular o início da pega e ativar a progressão da resistência.

2.5.1-) Mecanismos de hidratação dos cimentos

As reações de hidratação dos cimentos podem ser divididas em 5 etapas distintas, conforme apresentado abaixo.

Tabela 1 – Reações de hidratação

Etapa de hidratação	Velocidade de Reação Exotérmica (cal/ grau/ hora)	Duração Típica	Principais transformações físicas ou químicas
Reação inicial	40	5 – 10 minutos	Hidratação inicial, dissolução de Ca(OH)_2 e aumento de pH, precipitação de Ca(OH)_2 por saturação.
Período inativo	1	60 minutos	Crescimento de produtos de reação em volta das partículas de cimento.
Período de pega	Aumenta gradualmente para 5 (em 6 horas)	360 minutos	Ruptura da membrana hidratada e renovação das partículas.
Período de cura	Decresce gradualmente para 1 (em 24 horas)	360 minutos até vários anos	Produtos de hidratação exudam para dentro de espaços capilares
Período de hidratação destrutiva	Desprezível	1 a 5 anos	Descontinuidade da pasta circundante endurecida provocada pela expansão devida a hidratação posterior

Na etapa inicial a hidratação do cimento é da ordem de 1%, sendo a maioria dos produtos de reação solúveis e aderem ao grão de cimento. Nesta etapa são hidratados os silicatos tricálcico (3CaO.SiO_2) e o dicálcico (2CaO.SiO_2). A reação do silicato tricálcico é mais rápida, pois sua estrutura cristalina é mais porosa e termodinamicamente menos estável.

O Período inativo possui como componentes característicos camadas gelatinosas de silicato de cálcio envolvendo o cimento. Essas camadas reduzem a velocidade de hidratação, pois

a água se difunde para o interior do grão e os produtos hidratados se difundem para fora. O mecanismo de difusão é controlado pelos gradientes de concentração das espécies e pelas suas constantes de difusão. Aparentemente a difusão do íon SiO_2 é menor, gerando acúmulo no interior da membrana e uma zona de transição supersaturada entre o grão e as vizinhanças da membrana. Enquanto isso há precipitação de cristais de Ca(OH)_2 fora da membrana. Em momentos aleatórios tanto em relação ao tempo quanto à localização, ocorrem rupturas na membrana, possibilitando a renovação da frente de reação e aumento da velocidade de reação. Essa fase marca o início do Período de Pega.

Ao final do período de pega cerca de 15% do cimento está hidratado, com acentuada interconexão entre as partículas hidratadas. São dois os mecanismos de pega, a pega inicial e a pega rápida. A pega inicial caracteriza-se pela hidratação do 3CaO.SiO_2 , formando lamelas interconectadas. A pega rápida ocorre em decorrência da hidratação do $3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$.

Após o Período de Pega inicia-se o Período de Cura, que pode levar vários meses. Nesta etapa ocorre o preenchimento de capilares com gel de cimento. Quando o cimento atinge a hidratação completa contém em torno de 25% de hidróxido de cálcio e 50% de silicato tricálcico hidratado em volume. O silicato tricálcico contribui para o desenvolvimento da resistência à tração e da resistência à compressão.

3. Materiais e Métodos

O material estudado na presente pesquisa foram pelotas ditas auto-redutoras compostas por resíduos de aciaria elétrica, coque de petróleo e aglomerante, que no caso era o cimento Portland.

O principal componente dessas pelotas, a PAE (Poeira de Aciaria Elétrica), foi cedida pela Aços Villares. Utilizando essa matéria prima, o coque de petróleo e o cimento Portland ARI, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) produziu as pelotas auto-redutoras estudadas nessa pesquisa. O primeiro passo da pesquisa foi a caracterização das matérias primas.

3.1-) Caracterização das matérias primas

Juntamente com as pelotas auto-redutoras a serem estudadas, foram fornecidas amostras de PAE e coque de petróleo para auxiliar o estudo. Esses dois materiais foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- a) análise química;
- b) análise granulométrica;
- c) área de superfície específica;
- d) caracterização da forma das partículas da PAE e do coque de petróleo mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

A análise química da PAE e do coque de petróleo foi realizada pela própria Villares. Também foi realizada uma análise química semi-quantitativa da PAE, por Fluorescência de Raios-X, realizada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de

Engenharia de Minas da EPUSP. Através dessa análise observou-se a porcentagem de óxidos presentes no PAE e foi possível uma comparação com o resultado fornecido pela Villares.

A observação da morfologia das matérias primas foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo 240 da Cambridge pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Para isso as amostras foram embutidas em baquelite, que quando sob pressão, funde e forma o embutimento. Esse material é condutor e dispensa o uso de recobrimento

3.2-) *Composição da pelota*

Tabela 2 – Composição da pelota auto-redutora estudada

	PAE	Coque de petróleo	Cimento Portland
Pelota	75,5%	18%	6,5%

3.3-) *Ensaio de crepitação, redução e inchamento*

Os ensaios de crepitação, redução e inchamento foram realizados no Laboratório de Fusão-Redução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Este laboratório possui o forno resistivo Lindberg/Blue para temperaturas de até 1500°C utilizado durante o estudo. O forno está montado em um suporte de colunas de concreto e preso a um sistema de trilhos, contra-pesos e cabos de aço, de maneira que é possível deslocá-lo verticalmente. Esse forno está conectado à tubulação de argônio, sendo que o argônio flui de baixo para cima. Na parte superior ele é vedado, possuindo apenas um pequeno orifício por onde

passa o fio de resistência elétrica que suporta o porta amostras. Esse orifício também garante ao sistema que a pressão externa seja menor que a interna, impedindo a entrada de ar atmosférico no sistema e mantendo a atmosfera inerte no interior do forno quando o experimento utiliza o argônio. Um pouco abaixo desse orifício há uma camisa d'água, que funciona como uma zona fria.

Localizada sobre os trilhos do forno há uma balança da marca Ohaus, modelo TP200S. Nesta balança pode-se acompanhar a variação de massa da amostra no interior do forno.

O forno possui uma região de temperatura máxima, que é a indicada pelo controlador da marca Lindberg que está conectado ao forno nessa região. Como o forno move-se verticalmente, é possível utilizando termopares, quantificar a temperatura em cada ponto do forno no seu eixo vertical, desenvolvendo-se um gradiente de temperaturas que pode ser utilizado em experimentos para variações rápidas de temperatura. A figura abaixo apresenta o forno utilizado.

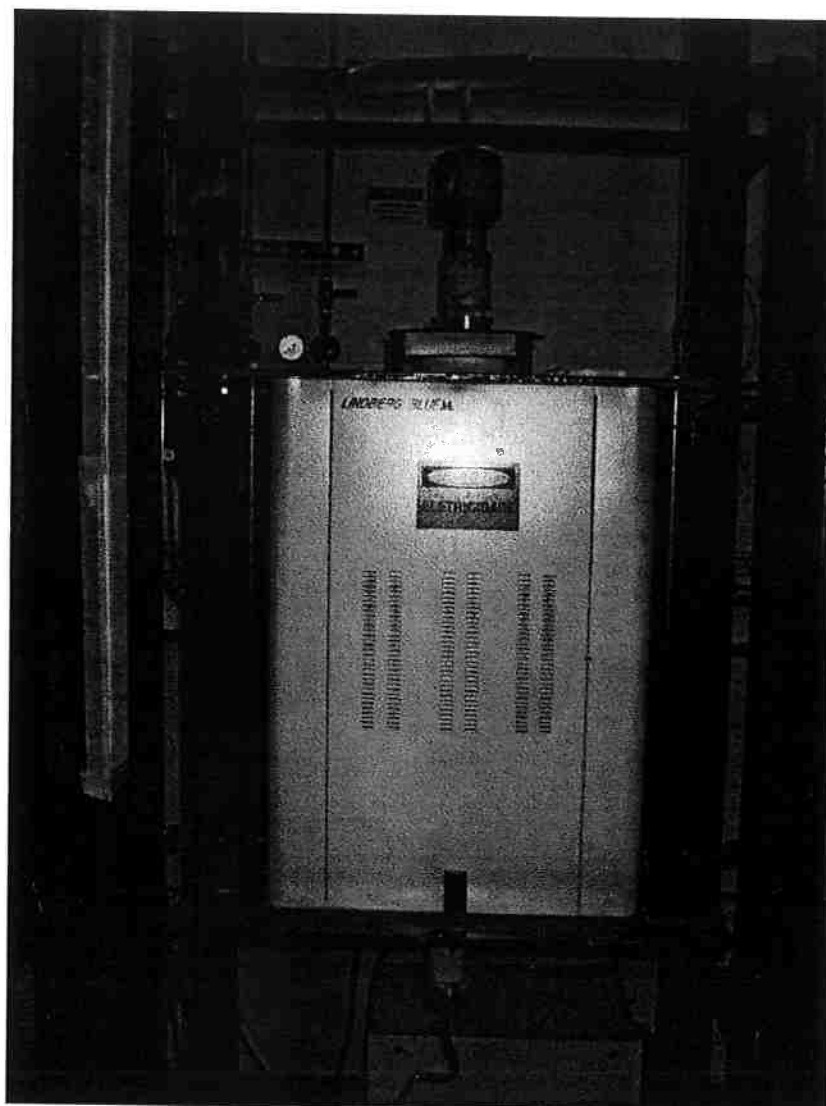


Figura 6 – Forno vertical utilizado no estudo

a) Ensaios de crepitação

Para a realização do ensaio de crepitação foram selecionadas pelotas aleatoriamente que foram submetidas a um choque térmico, ou seja, com a pelota sendo levada da temperatura ambiente à temperaturas de 700°C, 900°C e 1000°C. Estas pelotas foram previamente secas a 140°C por um período de aproximadamente 24 horas em estufa. Após esse tratamento elas foram

armazenadas em um dessecador. Foram também realizados ensaios de crepitação para pelotas sem secagem preliminar.

Nestes ensaios as pelotas colocadas no porta-amostra e, com o forno na temperatura máxima desejada, levadas subitamente à zona mais quente do forno. Caso o ruído característico de crepitação (um pequeno estouro, semelhante, em menor intensidade, a um tiro) não fosse ouvido, esperava-se 5 minutos para se ter certeza de que a pelota não havia crepitado. Essa experiência foi realizada com 10 pelotas para cada temperatura.

b) Ensaios de redução e inchamento

Os ensaios que avaliam o inchamento da pelota também são utilizados para estudar o grau de redução das pelotas. Estes ensaios consistiam em submeter as pelotas a um ciclo térmico de aquecimento, semelhantes aos ensaiados pelo Dr. Mario Cesar Mantovani no seu trabalho de Doutorado⁽⁵⁾. As pelotas utilizadas pertenciam ao mesmo lote que foi seco numa estufa e utilizadas nos ensaios de crepitação.

O procedimento experimental para estes ensaios foi o seguinte:

- _colocar o forno a temperatura máxima de 1400°C a fim de utilizar o gradiente de temperaturas desenvolvido anteriormente nesse estudo ;
- _medir a massa inicial da pelota. Essa massa foi medida numa balança Ohaus semelhante àquela instalada no forno ;
- _realizar 10 medições do diâmetro da pelota utilizando um paquímetro;
- _a pelota, retirada aleatoriamente do lote utilizado, era colocada por 20 minutos numa balança Ohaus modelo MP200, que também possui um sistema de aquecimento no qual é possível

programar o tempo e a temperatura. No caso, ela foi utilizada para que a umidade da pelota fosse avaliada e garantisse que ela estaria seca ;

_acoplava-se o conjunto fio-porta amostra num suporte localizado no topo do forno ;

_a pelota era colocada no porta amostras ;

_levantava-se o forno até que a pelota ficasse na região da camisa d'água ;

_abria-se a válvula para se ter um fluxo de argônio de 1 litro/minuto ;

_levantava-se o forno até que a pelota estivesse na região da temperatura inicial desejada ;

_o ciclo térmico era executado levantando-se o forno ;

_ao final do ciclo térmico, o forno era abaixado até que a pelota se localizasse novamente na região da camisa d'água a fim de que resfria-se numa atmosfera inerte.

Esses ensaios realizados foram interrompidos em determinadas etapas a fim de que fossem observadas a variação volumétrica das pelotas, seu grau de redução durante o ciclo térmico e sua resistência mecânica. O ciclo térmico empregado mantinha a pelota por 3 minutos a 675°C, 1 minuto a 1200°C, 1 minuto a 1220°C, 1 minuto a 1240°C, 1 minuto a 1260°C, 1 minuto a 1280°C e 1 minuto a 1300°C.

O inchamento das pelotas foi avaliado segundo o diâmetro de cada pelota em cada etapa, e em seguida aplicando-se a seguinte expressão:

$$V_f / V_i = (D_f / D_i)^3$$

onde:

V_f / V_i = relação da variação de volume aparente ;

D_f = diâmetro final da pelota (após aquecimento) ;

D_i = diâmetro inicial da pelota ;

A análise do grau de redução das pelotas envolveu duas etapas. Inicialmente uma pelota interrompida em cada etapa e uma que passou pelo ciclo completo eram selecionadas e embutidas em resina. A seguir eram esmerilhadas até aproximadamente o centro da pelota e encaminhadas ao Laboratório de Microscopia eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Neste laboratório foi realizado o recobrimento das amostras com grafite e a observação no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), onde foi possível observar as fases formadas, núcleos de ferro metálico e outras estruturas. Esse equipamento permite ainda uma análise química qualitativa de uma determinada região, o que permitiu determinar alguns núcleos de ferro puro. Além disso as pelotas também foram observadas em microscópio óptico. Nessas análises buscou-se observar o seção da pelota, pois a interface entre a fase reduzida e a não-reduzida está bem definida. Com isso é possível observar a evolução da fase reduzida em função do tempo e da temperatura a que a pelota foi exposta.

No estudo do grau de redução também foi feito um balanço de massa, pois das análises químicas sabe-se a quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3) que deveria haver em cada pelota. Sabendo-se a massa final e a massa inicial e considerando a proporção CO/CO_2 pelo equilíbrio, a cada temperatura, é possível determinar a proporção de óxido que foi reduzida a ferro metálico.

c) Ensaios de ciclo térmico utilizando balança de precisão

Além da simples realização de ciclos térmicos, também foram realizados ensaios utilizando a balança posicionada na plataforma superior do forno. O procedimento experimental foi o mesmo utilizado nos ensaios de inchamento e redução, com exceção do fato de que no caso, o conjunto fio-porta amostras estava conectado à balança. Essa balança está ligada à um computador e fornece a ele medidas da massa da pelota, que são armazenadas num arquivo com

intervalos de tempo pré-definidos. A partir disso é possível traçar uma curva da perda de massa da pelota em função do tempo. O único cuidado adicional que foi tomado nesses ensaios foi garantir que o fio que suporta o porta-amostra estivesse reto, a fim de que o porta amostras e o fim tivessem contato com as paredes do forno. Sabe-se de estudos anteriores que o contato com a parede do forno causa imprecisão na medida fornecida pela balança.

Através desse estudo foi possível traçar um gráfico da massa reagida em função do tempo, bem como avaliar a velocidade da reação nas diferentes etapas do processo e o momento em que há estabilização da massa, ou seja, onde não há mais redução de óxidos na pelota.

3.4-) Ensaios de resistência à compressão a frio e a quente

Os ensaios de resistência mecânica à compressão foram realizados no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP que possui o equipamento Dietert Detroit Universal série 405-0386, que também é utilizado na avaliação da resistência de corpos de prova cilíndricos de areia.

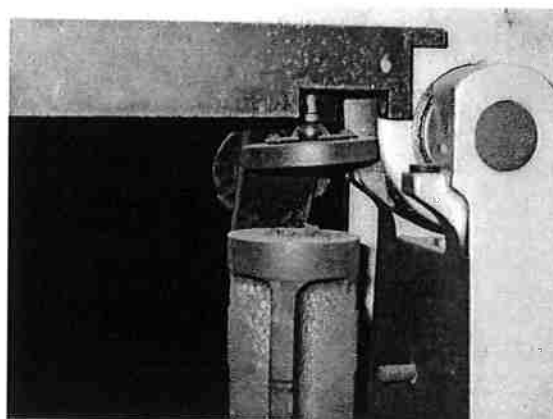
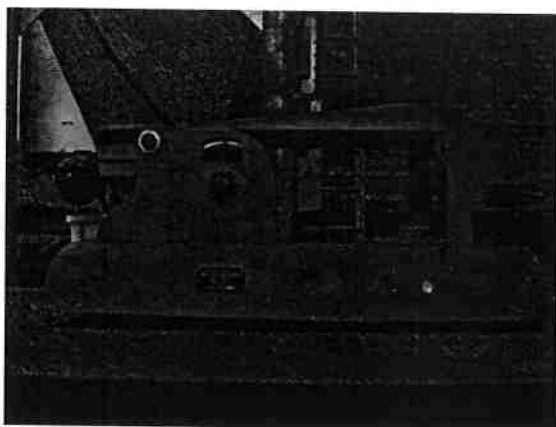


Figura 7 – Equipamento utilizado para avaliar a resistência à compressão.

O procedimento adotado, tanto para compressão a frio quanto a quente, foi o seguinte:

- a) cinco pelotas eram selecionadas aleatoriamente (no caso da resistência a quente, cinco pelotas eram escolhidas aleatoriamente a fim de serem ensaiadas);
- b) a pelota era posicionada da forma correta e em seguida era ligada a máquina que aplicava e fornecia o valor da carga. A carga era aplicada até a fratura da pelota, quando a máquina parava de aumentar a carga e o valor lido era o de carga máxima;
- c) o valor lido na máquina estava fornecido em PSI (“pound square inch”) e foi convertido em N/P (Newton por Pelota). Para isso foi admitida a hipótese de que o contato entre a pelota e a carga era pontual;

Para realizar a conversão da resistência em PSI para N/P foi utilizada a seguinte relação:

$$\text{Resistência (N/P)} = \text{valor lido (psi)} \times 1,43257 \times (12/d)^2$$

A relação utiliza o valor 12 pois admite-se esse valor como o diâmetro padrão das pelotas utilizadas. E a relação $(12/d)^2$ foi utilizada para normalizar o valor da resistência das pelotas que varia em função do tamanho das mesmas.

3.5-) *Análises microscópicas*

Para auxiliar no estudo do comportamento das pelotas auto-redutoras é necessário observar a morfologia da pelota e comparar as diferentes estruturas formadas durante o ciclo térmico. Foram utilizados dois meios para a realização de tal estudo, o microscópio ótico e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

O procedimento adotado, tanto para compressão a frio quanto a quente, foi o seguinte:

- a) cinco pelotas eram selecionadas aleatoriamente (no caso da resistência a quente, cinco pelotas eram escolhidas aleatoriamente a fim de serem ensaiadas);
- b) a pelota era posicionada da forma correta e em seguida era ligada a máquina que aplicava e fornecia o valor da carga. A carga era aplicada até a fratura da pelota, quando a máquina parava de aumentar a carga e o valor lido era o de carga máxima;
- c) o valor lido na máquina estava fornecido em PSI (“pound square inch”) e foi convertido em N/P (Newton por Pelota). Para isso foi admitida a hipótese de que o contato entre a pelota e a carga era pontual;

Para realizar a conversão da resistência em PSI para N/P foi utilizada a seguinte relação:

$$\text{Resistência (N/P)} = \text{valor lido (psi)} \times 1,43257 \times (12/d)^2$$

A relação utiliza o valor 12 pois admite-se esse valor como o diâmetro padrão das pelotas utilizadas. E a relação $(12/d)^2$ foi utilizada para normalizar o valor da resistência das pelotas que varia em função do tamanho das mesmas.

3.5-) *Análises microscópicas*

Para auxiliar no estudo do comportamento das pelotas auto-redutoras é necessário observar a morfologia da pelota e comparar as diferentes estruturas formadas durante o ciclo térmico. Foram utilizados dois meios para a realização de tal estudo, o microscópio ótico e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

As preparações das amostras para serem observadas em ambos os microscópios foram basicamente as mesmas no caso dos dois equipamentos. De cada etapa foi escolhida uma pelota para ser analisada.

A primeira etapa da preparação da amostra é o embutimento. O ideal seria que fosse feito em baquelite, porém esse processo envolve altas temperaturas e altas pressões e essas condições poderiam causar deformações nas pelotas, não sendo o processo ideal. Para o embutimento, o procedimento adotado foi o de resina cura a frio, apesar do inconveniente de não haver bomba de vácuo do Departamento, impossibilitando a o embutimento ideal, já que há a possibilidade da resina não preencher todos os poros.

Com a pelota devidamente embutida, o passo seguinte foi levá-la ao esmeril a fim de desgastar a peça até que a pelota esteja aproximadamente na seção central. O tratamento continua com o polimento da superfície a ser observada. Esse polimento foi realizado com lixa d'água, de 100 até 600. O motivo pelo qual se deseja que a resina penetre em todos os poros da pelota é justamente o processo pelo qual a seção central da pelota seria atingida. Processos como corte ou desgaste através de esmeril e posterior polimento utilizando métodos físicos podem deformar a superfície a ser observada, deformação que teria um efeito reduzido quanto maior fosse a dureza do material.

No caso da observação no microscópio ótico não houve mais nenhum tratamento, já que havia um bom contraste entre as fases. O microscópio utilizado foi um Olympus BX 60M que trabalha com aumentos de 50x à 1000x, que estava conectado a um computador e através do software Photoshop 7.0 permitia que fossem tiradas fotos digitais das imagens observadas no microscópio. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Para a observação no MEV foi necessário mais um tratamento, que foi o recobrimento das amostras com carbono e a colocação de uma fita de carbono. Esse tratamento foi realizado devido à não-condutividade da resina utilizada no embutimento e seria desnecessário caso o material do embutimento fosse a baquelite. O MEV utilizado foi novamente o Cambridge 240 pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

4. Resultados e discussão

4.1-) Caracterização das matérias primas

a) análise química

Foram realizadas duas análises químicas para o minério de ferro e uma para o coque de petróleo. As análises realizadas pela Villares estão apresentadas nas tabelas 3 e 4, enquanto a análise da PAE realizada pelo LCT está na tabela 5.

Tabela 3 - Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100% da PAE

Amostra	PAE-Villares/IPT
Na ₂ O	Pp
MgO	1,62
Al ₂ O ₃	0,40
SiO ₂	2,72
P ₂ O ₅	0,37
SO ₃	1,35
Cl	1,43
K ₂ O	1,29
CaO	6,37
TiO ₂	0,05
V ₂ O ₅	0,02
Cr ₂ O ₃	0,37
MnO	3,70
Fe ₂ O ₃	65,0
NiO	<<
CuO	0,16
ZnO	13,9
Br	0,03
Rb ₂ O	<<
SrO	0,02
Zr ₂ O	<<
MoO ₃	0,02
SnO ₂	0,05
PbO	1,13

pp = possível presença ; << = Traços (menor que 0,01%)

Tabela 4 - Composição química do coque de petróleo fornecida pela Villares (%)

Componente	Coque de petróleo
C _{fixo}	94,72
Cinzas	0,82
matéria volátil	4,46
S	0,73

Tabela 5 - Composição química do PAE fornecida pela Villares (%)

Componente	PAE
Fe _{total}	43,35
ZnO	12,0
PbO	1,31
K ₂ O	1,77
Na ₂ O	1,76
C	1,90
S	0,43
SiO ₂	3,04
CaO	5,50
Al ₂ O ₃	0,51
MgO	1,80
MnO	2,70
Cr ₂ O ₃	0,40
P. fogo	3,24

Tabela 6 - Composição química do Cimento Portland ARI

Componente	Cimento Portland ARI
Fe ₂ O ₃	2,78
SiO ₂	19,05
CaO	64,30
Al ₂ O ₃	4,92
MgO	0,55
SO ₃	2,63
K ₂ O	0,73
Na ₂ O	0,04
CaO (livre)	1,01
Outros	3,99

Tabela 7 – Comparação das análises químicas da Villares e do LCT

Amostra	PAE- Villares/IPT
Na ₂ O	Pp
MgO	1,62
Al ₂ O ₃	0,4
SiO ₂	2,72
P ₂ O ₅	0,37
SO ₃	1,35
Cl	1,43
K ₂ O	1,29
CaO	6,37
TiO ₂	0,05
V ₂ O ₅	0,02
Cr ₂ O ₃	0,37
MnO	3,7
Fe ₂ O ₃	65
NiO	<<
CuO	0,16
ZnO	13,9
Br	0,03
Rb ₂ O	<<
SrO	0,02
Zr ₂ O	<<
MoO ₃	0,02
SnO ₂	0,05
PbO	1,13

Componente	PAE - LCT
Fe _{total}	43,35
ZnO	12
PbO	1,31
K ₂ O	1,77
Na ₂ O	1,76
C	1,9
S	0,43
SiO ₂	3,04
CaO	5,5
Al ₂ O ₃	0,51
MgO	1,8
MnO	2,7
Cr ₂ O ₃	0,4
P. fogo	3,24

Ao se comparar as duas análises químicas da PAE constata-se que as quantidades dos principais componentes estão coerentes. A quantidade de ferro total que a análise do LCT fornece após a conversão é de 45,50%, um resultado bem próximo da quantidade de ferro total fornecida pela Villares, ainda mais se for levado em conta que nem todo ferro está na forma de hematita, podendo haver todas outras formas de óxido de ferro (wustita, magnetita e ferrita) na amostra

estudada. Além disso, as frações de ZnO, SiO₂, MnO e CaO que são os outros componentes que aparecem em quantidades consideráveis em ambas as análises estão coerentes entre si.

Vale observar que o teor de zinco é dependente da composição da carga e conseqüentemente da fração de sucata galvanizada utilizada, ou seja, com o aumento da quantidade de sucata galvanizada constituindo a carga do forno elétrico o teor de zinco na poeira de aciaria elétrica também aumenta. Outro fato a ser levado em conta é que o silício e o cálcio nesse caso podem não estarem na forma de SiO₂ e CaO, e sim como hidróxidos, ferritas, silicatos, entre outros.

Quanto ao coque de petróleo a principal observação a ser feita é em relação ao alto teor de carbono fixo presente. Em carvão mineral, por exemplo, o teor costuma estar ao redor de 70%, bem abaixo dos 94,72% do coque.

b) análise granulométrica

As análises granulométricas do PAE e do coque de petróleo foram realizadas no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. As figuras abaixo são os histogramas e as curvas acumuladas das matérias primas das pelotas

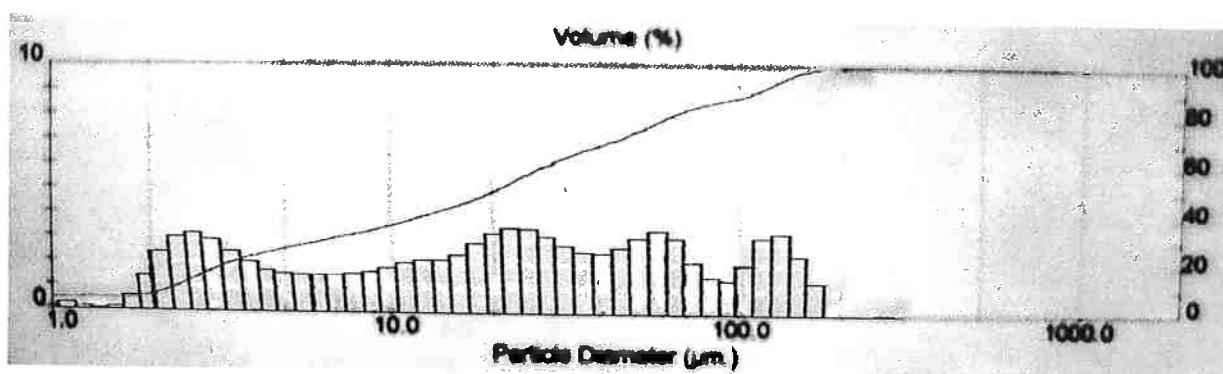


Figura 8 - Histograma e curva acumulada do PAE

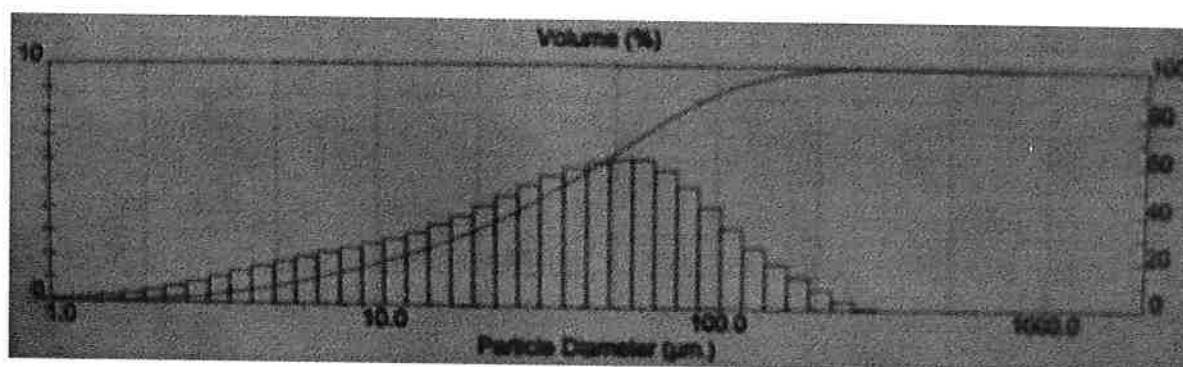


Figura 9 - Histograma e curva acumulada do coque de petróleo

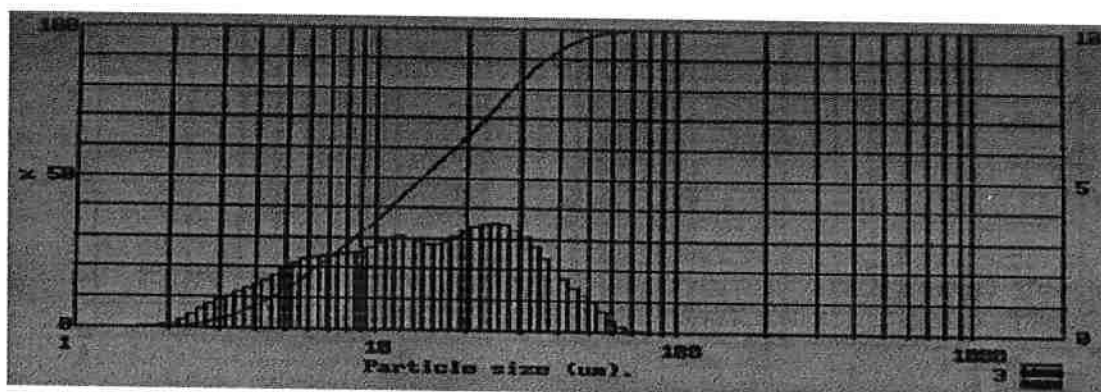


Figura 11 - Histograma e curva acumulada do cimento portland ARI

Através dos histogramas pode-se observar que as partículas de PAE apresentam uma granulometria completamente irregular. Uma possível explicação para isso seria o estado

aglomerado das partículas. Caso elas realmente estejam aglomeradas, o feixe de laser ao atravessar um aglomerado de partículas, o contaria como uma partícula apenas.

Em relação ao coque, se o histograma do mesmo for comparado à um histograma de carvão mineral, pode-se verificar que as partículas de coque são menores que as de carvão. Partículas menores acarretam maior área de contato, ou seja, potencializa as reações de redução.

c) área de superfície específica

A tabela 8 abaixo apresenta as áreas de superfície específica do PAE e do coque de petróleo.

Tabela 8 – Áreas de superfície específica do PAE e do coque de petróleo

	PAE	Coque de petróleo	Cimento portland
Área de superfície específica (m ² /g)	3,7120	5,6407	1,1904

Dessa tabela é possível observar que as três matérias primas possuem áreas de superfície pequenas se comparadas a área do carvão mineral (98,43 m²/g) utilizado por Mantovani⁽⁵⁾.

d) caracterização da forma das partículas do PAE e do coque de petróleo mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura forneceu as seguintes fotos dos materiais.

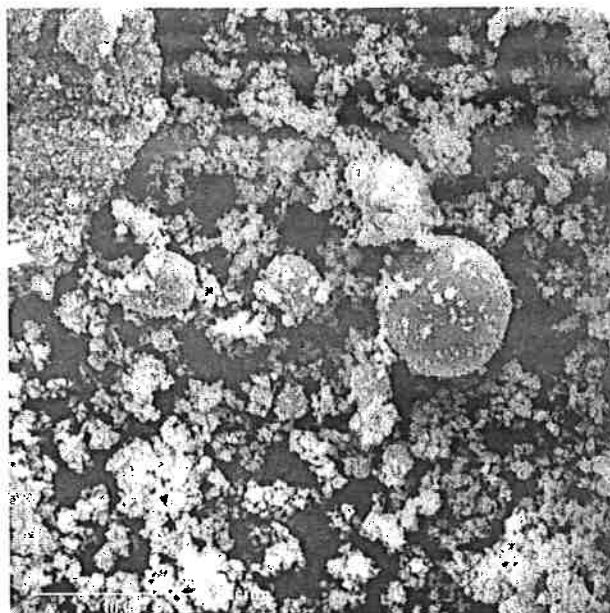


Figura 11 - Aspecto morfológico das partículas de PAE

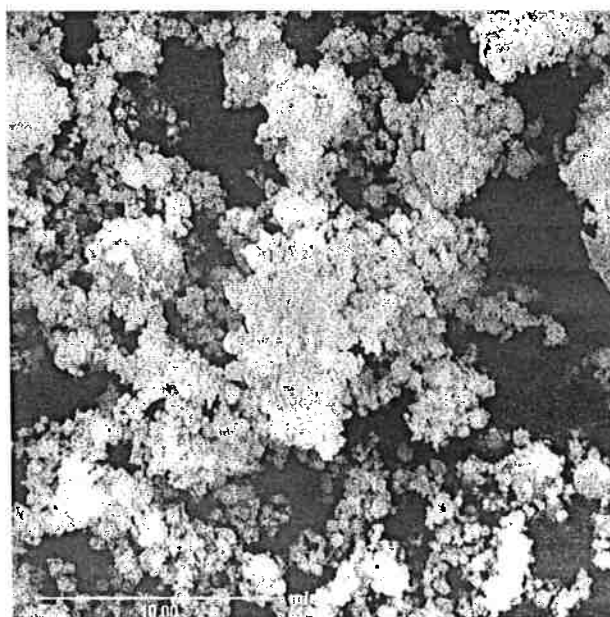


Figura 12 - Aspecto morfológico das partículas de PAE. Existência de grande quantidade de partículas finas ($\sim 1 \mu\text{m}$) aglomeradas e depositadas

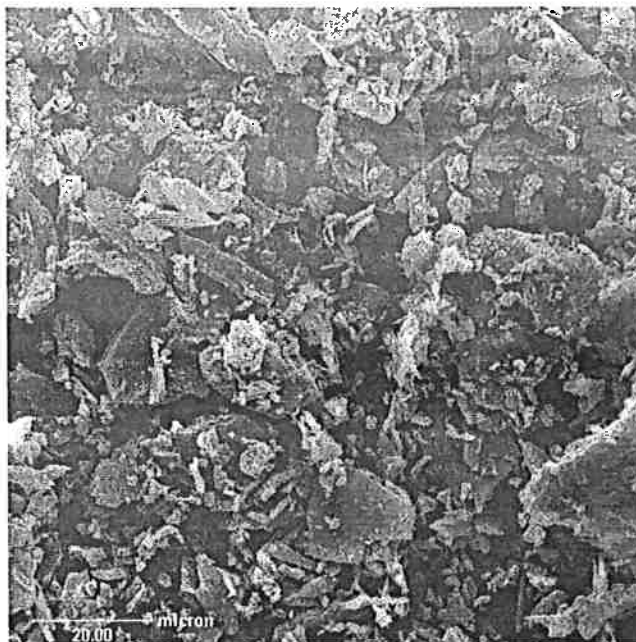


Figura 13 - Aspecto morfológico das partículas de coque de petróleo

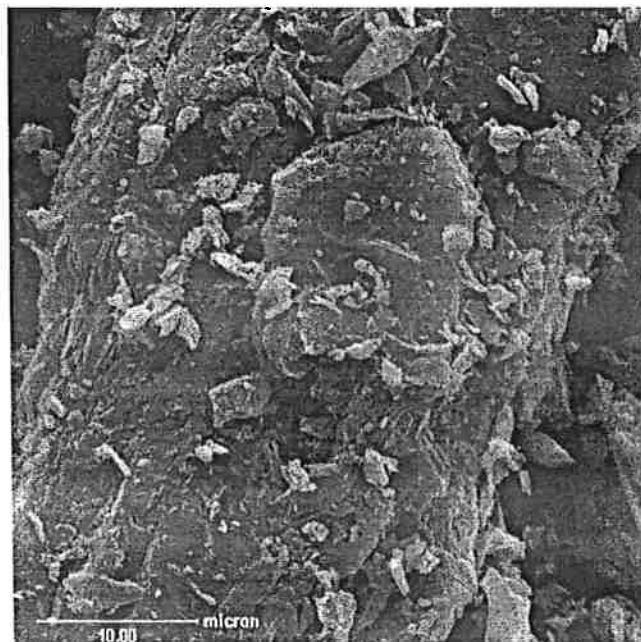


Figura 14 - Aspecto morfológico das partículas de coque de petróleo

As figuras acima apresentam alguns aspectos interessantes das matérias primas. Nas figuras 11 e 12 é possível observar o formato esférico das partículas de PAE. Esse formato esférico é coerente com a teoria, na qual o mecanismo de formação desse material é a evaporação e ejeção das partículas de metal líquido e escória. Essas figuras também auxiliam na interpretação do histograma da PAE. O histograma apresenta uma pequena fração de partículas da ordem de 1 μm , enquanto observa-se claramente a presença em quantidade considerável de partículas granulometria dessa ordem de grandeza. Essa observação mostra que realmente a granulometria irregular deveu-se a formação de aglomerados e deposição sobre partículas maiores.

As figuras 13 e 14 mostram um material relativamente compacto e que não está de acordo com o valor de área superficial. Para dirimir esta dúvida serão realizados novos ensaios antes da publicação final do trabalho.

4.2-) *Ensaio de crepitação, redução e inchamento*

Os ensaios de crepitação serviram para avaliar a viabilidade de utilizar as pelotas estudadas na indústria e quais seriam os processos em que elas melhor se adaptariam. A tabela 9 abaixo apresenta o resultado do índice de crepitação em função das temperaturas a que as pelotas foram elevadas a partir da temperatura ambiente. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 700°C, 900°C e 1000°C, sendo as pelotas foram previamente secas por 24 horas a 140°C ou não.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de crepitação das pelotas em função da temperatura

	Teor de umidade	700°C	900°C	1000°C
% de crepitação (com secagem)	0,35	20%	60%	60%
% de crepitação (sem secagem)	2,21	80%	100%	100%

As pelotas que não foram secas apresentaram índices muito alto de crepitação. As pelotas que foram previamente secas apresentaram índices de crepitação menores, porém muito altos para processos onde o carregamento é feito diretamente à temperaturas acima de 700°C. As possíveis explicações para os resultados acima são: o teor de umidade após a secagem ainda mostrou-se relativamente alto (seria desejável que fosse menor que 0,1%); e o período que as pelotas ficaram armazenadas antes do início do estudo, de cerca de um ano, acarretando maior hidratação das mesmas. Sabe-se que as pelotas hidratadas apresentam resistências mais altas, portanto um indicador dessa hidratação é a alta resistência a frio das pelotas, de 473,64 N/P, sendo que a literatura mostra resultados de cerca de 180 N/P⁽³⁾ para pelotas semelhantes a essas.

Para o estudo de inchamento e redução, como foi dito anteriormente, foram realizados os mesmo ensaios. Esses ensaios foram feitos de acordo com o ciclo térmico apresentado abaixo na Tabela 10. Neles foram realizados ciclos completos e interrompidos.

Tabela 10 – Ciclo térmico aplicado às pelotas para ensaios de inchamento e redução

Temperatura	675°C	1200°C (etapa 1)	1220°C (etapa 2)	1240°C (etapa 3)	1260°C (etapa 4)	1280°C (etapa 5)	1300°C (etapa 6)
Tempo	3'	1'	1'	1'	1'	1'	1'

O estudo do inchamento das pelotas foi realizado através dos diâmetros médios das pelotas antes e após passarem pelo ciclo térmico. Para esse estudo, os ensaios também foram realizados na temperatura de 1000°C, pois segundo a literatura é ao redor dessa temperatura que costuma ocorrer o inchamento catastrófico. A variação do diâmetro das pelotas está apresentada abaixo, juntamente com a variação do volume, na tabela 11.

Tabela 11 – Variação volumétrica das pelotas durante o ciclo térmico

Etapa	Df / Di	Vf / Vi
1000°C (por 1')	1,000 ^{0,001}	1,000 ^{0,100}
Etapa 1 (1200°C por 1')	0,983 ^{0,006}	0,950 ^{0,182}
Etapa 2 (1220°C por 1')	0,915 ^{0,045}	0,766 ^{0,357}
Etapa 3 (1240°C por 1')	0,857 ^{0,032}	0,627 ^{0,318}
Etapa 4 (1260°C por 1')	0,853 ^{0,015}	0,621 ^{0,248}
Etapa 5 (1280°C por 1')	0,895 ^{0,005}	0,717 ^{0,171}
Etapa 6 (1300°C por 1')	0,853 ^{0,015}	0,621 ^{0,248}

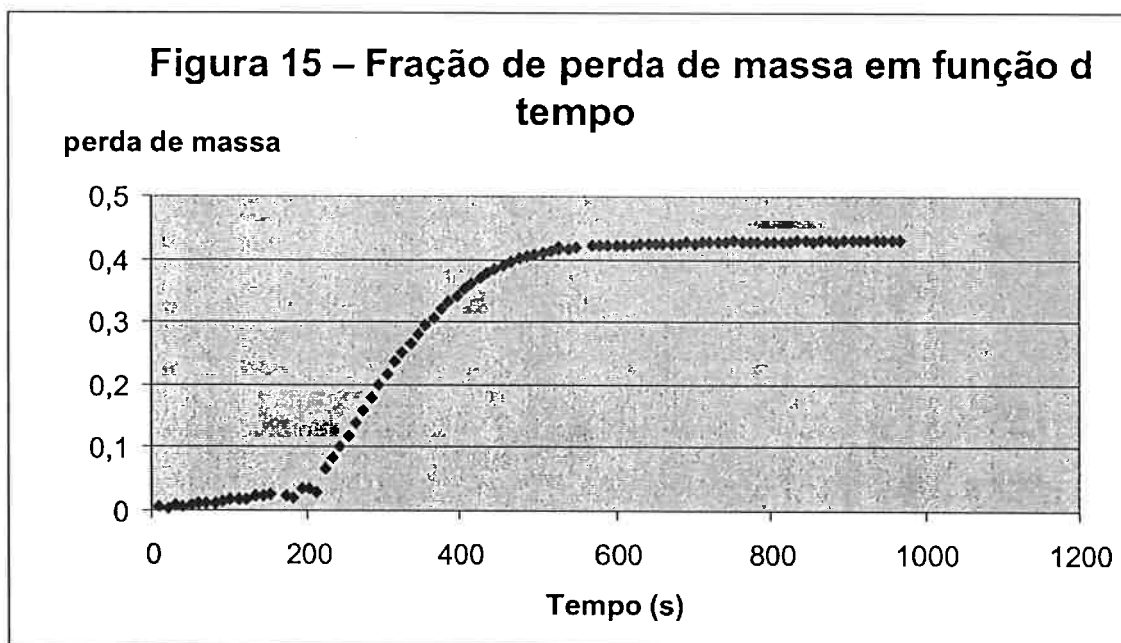
Os resultados mostram que as pelotas estudadas não sofrem o chamado inchamento catastrófico. A razão da não ocorrência desse problema será discutida mais a frente.

O estudo da redução baseou-se na perda de massa da pelota durante o ciclo térmico. Para isso, foram utilizadas as mesmas amostras do estudo de inchamento, comparando as massas iniciais e finais. Além desse estudo, também foi desenhado um gráfico da perda de massa em função do tempo utilizando os dados fornecidos pelo ensaio utilizando a balança de precisão. A Tabela 12 apresenta a perda de massa em função da etapa e a Figura 15 a variação da perda de massa em função do tempo.

Vale observar ainda que, embora não tenha sido feita uma estatística sobre o fato, a crepitação de pelotas durante os ensaios de ciclo térmico foi menos intensa que a apresentada nos ensaios de crepitação para pelotas secas expostas a 700°C. Nessas condições crepitaram 20% das pelotas, enquanto durante o ciclo, em que a temperatura inicial foi de 675°C, houve um índice de crepitação menor. Esse fenômeno é explicado pela temperatura, ou seja, a 675°C a liberação de voláteis pode não ocorrer de uma forma tão súbita.

Tabela 12 – Porcentagem de perda de massa em cada etapa

Etapa	01	02	03	04	05	06
% de perda de massa	19,58 ^{0,04}	24,30 ^{0,01}	40,97 ^{1,92}	41,79 ^{1,98}	40,37 ^{2,07}	43,05 ^{1,74}



Comparando os resultados obtidos com os de Mantovani⁽⁵⁾, observa-se que a redução utilizando coque de petróleo é mais rápida que a com carvão mineral. Esse fato deve-se provavelmente à menor quantidade de impurezas contidas no coque de petróleo.

A partir dos estudos realizados verificou-se que a reação após a pelota atingir altas temperaturas, no caso 1200°C aproximadamente, a taxa de perda de massa passa a ocorrer em uma velocidade muito rápida, ou seja, há aceleração das reações de redução. Na Figura 15 porém, observa-se o início do declínio dessa velocidade ao redor dos 400s, ou seja, entre as etapas 3 e 4 do ciclo térmico, o que é coerente com o estudo do ciclo interrompido. Além disso, segundo o

gráfico, a estabilização ocorre por volta do instante 540s, ou seja, aproximadamente no final do ciclo utilizado.

Para verificar se houve redução completa da pelota, realizou-se um balanço de massa baseado na composição das matérias primas da pelota. Tal estudo foi realizado da seguinte forma:

- sabe-se que a mistura da pelota foi feita seguindo a composição de 6,5% de cimento Portland, 18% de coque de petróleo e 75,5% de PAE ;
- sabe-se que o coque de petróleo contém 94,72% de carbono fixo, ou seja, $0,18 \cdot 94,72 = 17,05\%$ da massa da pelota é carbono fixo ;
- utilizando a análise química fornecida pelo LCT, sabe-se que 65% da PAE é composta por Fe_2O_3 , ou seja, $0,755 \cdot 65 = 49,08\%$ da pelota é óxido de ferro ;
- a massa molar do Fe_2O_3 é 160 g/mol, sendo 112g desses compostos por Fe e 48g por O, ou seja, $48 / 160 = 0,3$ de todo óxido de ferro é composto por oxigênio ;
- a fração de oxigênio a ser removida para formação de Fé metálico é $0,3 \cdot 49,08 = 14,72\%$;
- pelo diagrama de Ellingham se o Fe_2O_3 reduz, outros óxidos menos estáveis que ele também irão reduzir. Entre eles considera-se o ZnO, o P_2O_5 (que aparecem em maiores quantidades após o Fe_2O_3 e o PbO;
- a massa molar do ZnO é 81 g/mol, sendo 65g desses compostos por Zn e 16 por O, ou seja, $16 / 81 = 19,75\%$ do ZnO é composto por oxigênio ;
- a fração de oxigênio a ser removida para a formação de Zn metálico é $0,1975 \cdot 0,755 \cdot 0,139 = 2,07\%$;
- o zinco volatiliza a altas temperaturas. Deve-se considera-lo também na perda de massa. A fração de zinco no ZnO é 80,25%, então a perda de massa deve ser $0,8025 \cdot 13,9 \cdot 0,755 = 8,42\%$;

- a massa molar do PbO é 223 g/mol, sendo 207g desses compostos por Pb e 16 g por O, ou seja, $16 / 223 = 7,17\%$ do PbO é composto por oxigênio ;
 - a fração de oxigênio a ser removida para a formação de Pb metálico é $0,0717 * 0,755 * 1,13 = 0,06\%$;
 - a massa molar do P₂O₅ é 142 g/mol, sendo 62g desses compostos por P e 80g por O, ou seja, $80 / 142 = 56,34\%$ do P₂O₅ é composto por oxigênio ;
 - a fração de oxigênio a ser removida para a formação de P é $0,5634 * 0,755 * 0,37 = 0,15\%$;
 - para que ocorra a redução de todos esses óxidos deverá haver perda de 17% da massa total da pelota ;
 - para esse processo considera-se que todo o gás que sai do processo sai na forma de CO, assim o que sai na forma de CO₂ é considerado excesso de C no processo ;
 - considerando que cada átomo de oxigênio reage com um átomo de carbono, ou seja, para cada 16g de oxigênio que sai do sistema, também saem 12 g de carbono ;
 - com isso, temos $(12 / 16) * 17 = 12,75\%$ de carbono saindo do sistema na forma de CO, totalizando uma perda de massa de 29,75% ;
 - deve ser considerado no balanço de massa ainda a perda de 3,09% na forma de voláteis da PAE (SO₃ e Cl) e do coque (S e matéria volátil). Esse valor foi encontrado a partir das análises químicas realizadas ;
 - o cimento portland ARI contribui com a perda de massa, de 0,48%, devido a Fe₂O₃, SO₃ e outros componentes ;
- portanto estima-se a partir dos cálculos acima uma perda total de massa de 41,62%, sem considerar a água de hidratação.

O resultado acima é coerente com a máxima perda de massa obtida (43%). Portanto a redução pode ser considerada completa.

4.3-) Ensaios de resistência à compressão a frio e a quente

As pelotas auto-redutoras foram ensaiadas mecanicamente através de testes de resistência à compressão em diversas etapas do processo, sendo medidas as resistências mecânicas tanto de pelotas verdes, quanto de pelotas que passaram pelos ciclos térmicos, tanto interrompidos quanto não-interruptos. Esses resultados estão apresentados na tabela 13 abaixo.

Tabela 13 - Resistência mecânica das pelotas em diferentes estágios do processo

Temperatura de interrupção (°C)	Resistência mecânica (Newton por pelota)
Pelota verde	473,64 ^{2,26}
1200	79,53 ^{5,52}
1220	100,35 ^{3,45}
1240	100,32 ^{6,03}
1260	30,64 ^{7,04}
1280	23,57 ^{2,43}
1300	17,81 ^{2,23}

Analisando os resultados obtidos, verificam-se resultados bastante peculiares para a resistência mecânica das pelotas estudadas em relação aos resultados que existem na literatura. A resistência mecânica da pelota fria está bastante alta, fato que pode ter sua explicação no período longo de cerca de um ano em que elas ficaram armazenadas antes do início do estudo. Durante esse período pode ter havido hidratação e formação de silicatos de Cálcio, como o Orto Silicato de Cálcio. É a mesma hidratação já mencionada anteriormente da discussão sobre crepitação.

Os resultados da resistência mecânica para as pelotas que passaram pelo ciclo térmico estudado nesse trabalho não possuem antecedentes na literatura e devem ser analisados em duas frentes: até a etapa a 1240°C, na qual o comportamento segue a literatura e após ela, quando a resistência mecânica cai bruscamente.

Até 1240°C observa-se um aumento gradual da resistência com o tempo e isso já foi observado em diversos trabalhos, entre eles por Mantovani⁽⁵⁾. A resistência na etapa de 1200°C é baixa pois ocorre a perda de água hidratada que conferia poder ligante ao cimento. Com o aquecimento, a água hidratada também evapora e o cimento perde suas propriedades ligantes. Porém, a partir de ~1000 a 1100°C passa a ocorrer sinterização do ferro reduzido e um aumento de resistência mecânica é conferido a mesma.

A partir da etapa em que a pelota é levada a 1260°C entretanto, a resistência mecânica da pelota diminui, fenômeno que ainda não havia sido observado na literatura e pelos pesquisadores que auxiliaram nesse estudo. A análise microscópica mostrou dois fatos interessantes: o primeiro é que não foram formados grandes núcleos metálicos, apenas diversos pequenos evidenciando a ocorrência de coalescimento. Outro fato observado foi a estrutura muito porosa após a redução, muitas vezes formando vazios que se estendem de uma superfície a outra da pelota (ver figuras 23 e 24).

E esses dois fenômenos explicam a baixa resistência da pelota. As porosidades, em qualquer material, tendem a reduzir a resistência mecânica. E o coalescimento, fenômeno que não havia sido observado anteriormente, forma diversos núcleos metálicos que não sinterizam entre si, ou seja, não há resistência mecânica devido a sinterização dos núcleos metálicos.

4.4-) Análises microscópicas

Foram realizadas análises microscópicas das pelotas após a realização dos ciclos térmicos. Pelotas com o ciclo interrompido em todas as etapas foram observadas para que fosse possível o estudo e o entendimento do que ocorre no interior da pelota durante o processo. As fotos apresentadas abaixo foram realizadas tanto em microscópio ótico quanto em MEV.

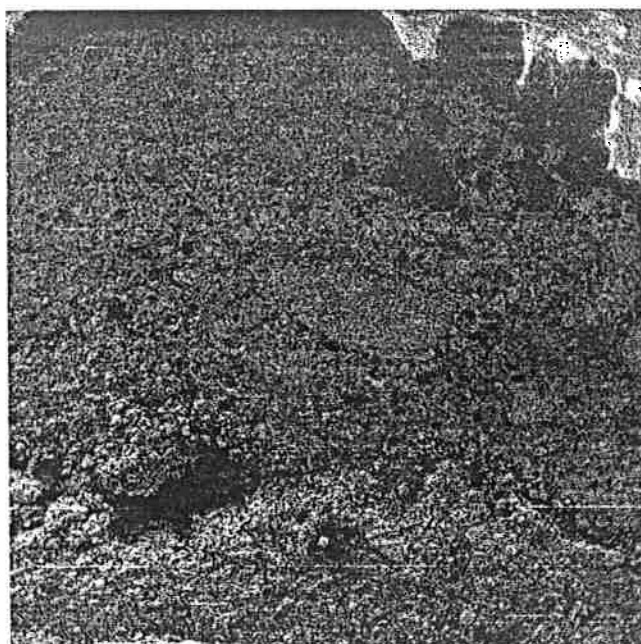


Figura 16 (MEV) - Pelota interrompida após etapa 1 do ciclo térmico (3' a 675oC e 1' a 1200oC). Aumento de 19x e visão da interface entre a região reduzida e a não reduzida. (Perda de massa de 19,58%)



Figura 17 (MEV) - Pelota interrompida após etapa 2 do ciclo térmico (3' a 675 °C + 1' a 1200 °C + 1' a 1220 °C). Aumento de 19x e visão da interface entre a região reduzida e a não reduzida. (Perda de massa de 24,30%)

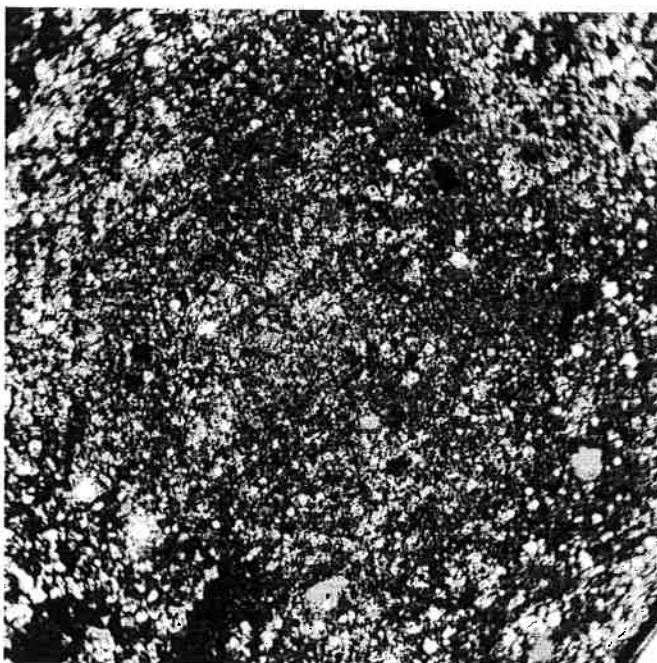


Figura 18 (MEV) - Aumento de 18x da região externa da pelota interrompida na etapa 3 do ciclo térmico (etapa 2 + 1' a 1240 °C). Não é possível identificar a interface entre a fase reduzida e a não reduzida, mas observa-se uma grande porcentagem reduzida. (Perda de massa de 40,97%, que corresponde praticamente a redução completa.)

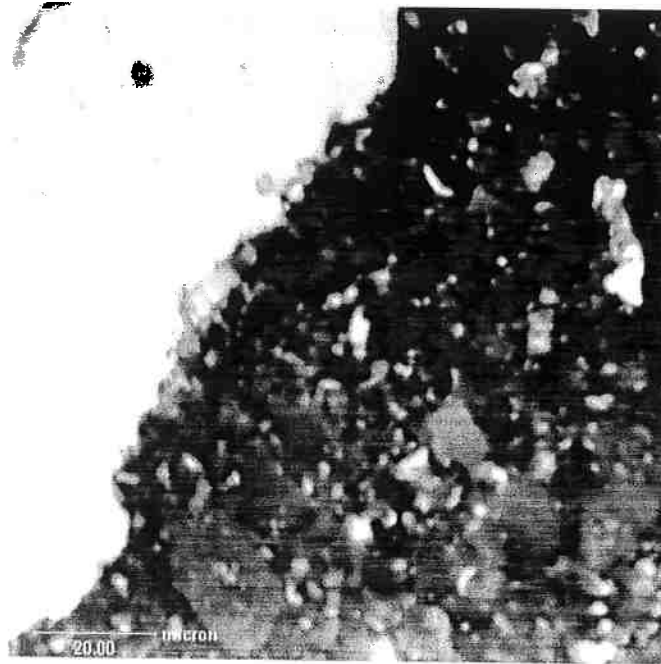


Figura 19 (MEV) – Detalhe da figura 12. Aumento de 1000x da pelota com ciclo interrompido na etapa 3. A fase branca é um núcleo metálico.

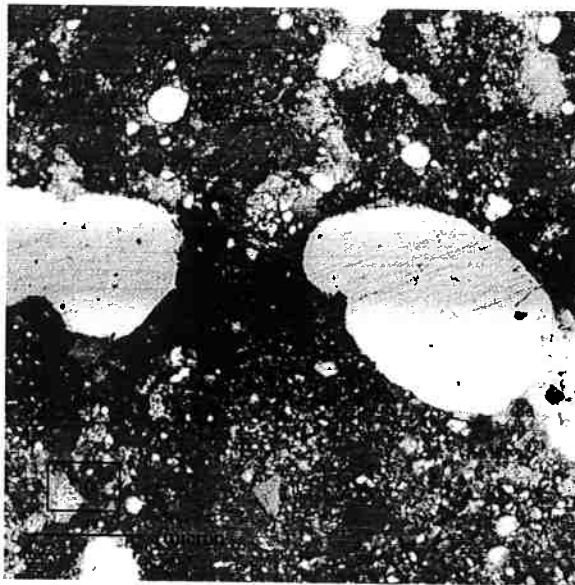


Figura 20 (MEV) - Aumento de 250x da pelota com ciclo interrompido na etapa 4 (etapa 3 + 1' a 1260°C). As fases brancas são partículas metálicas coalescidas, isoladas entre si por uma porosidade.

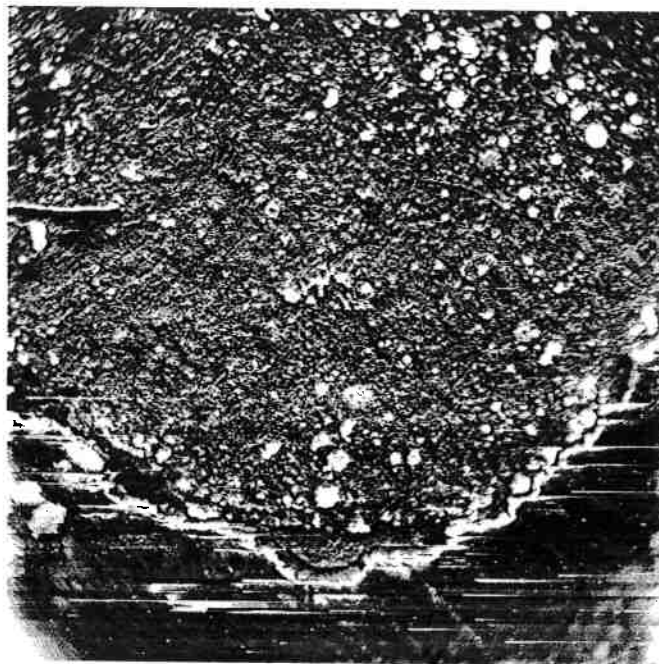


Figura 21 (MEV) - Aumento de 18x da pelota que passou pelo ciclo completo. É possível a visualização de diversos núcleos metálicos, tanto perto da superfície quanto no centro da pelota.

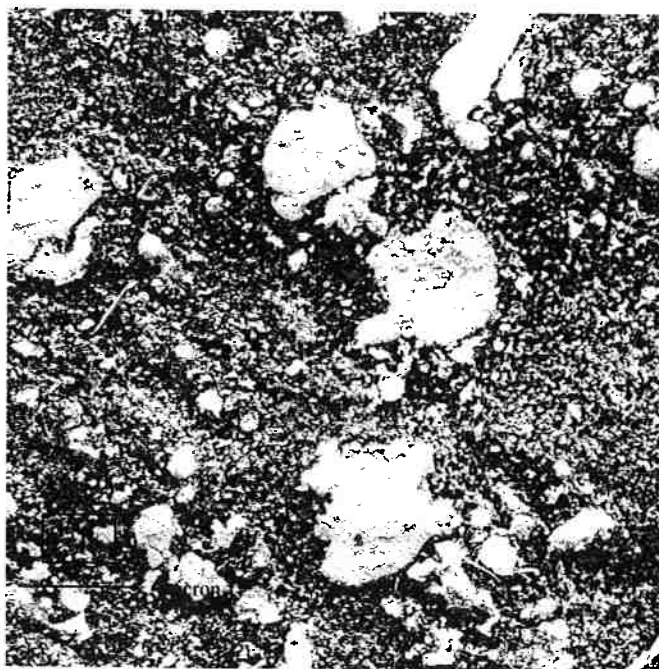


Figura 22 (MEV) – Detalhe da figura 15. Aumento de 100x da pelota que passou pelo ciclo completo mostrando a morfologia de núcleos de ferro.

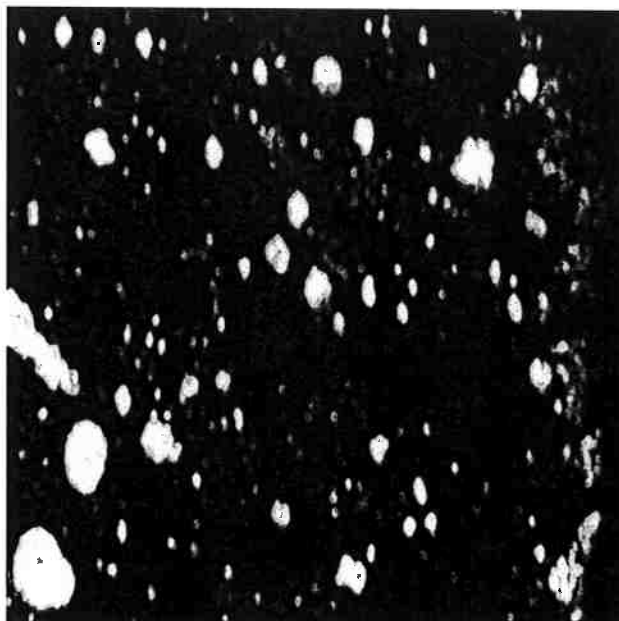


Figura 23 (Microscopia ótica) – Aumento de 50x da pelota que passou pelo ciclo interrompido na etapa 4. É possível observar o início da formação de uma região porosa, a mais escura.



Figura 24 (Microscopia ótica) – Aumento de 50x da pelota que passou pelo ciclo térmico completo. É possível a observação de uma grande porosidade à direita da imagem. (Pouco visível).

A análise microscópica forneceu indícios para levantar e confirmar algumas teorias relacionadas ao processo de redução através de pelotas. As figuras do início do processo mostram a evolução da interface entre a região reduzida e a não-reduzida até o momento em que não é mais possível distinguir essas duas regiões. Nessas figuras também é possível observar o crescimento dos núcleos metálicos e o surgimento de novos núcleos.

Através da observação microscópica foi possível explicar o fenômeno da diminuição de resistência mecânica após 1240°C. Observando as figuras para as pelotas aquecidas a 1260°C, 1280°C e 1300°C verifica-se o coalescimento da fase metálica. Além disso, há a ocorrência de porosidade nas pelotas, inclusive ao redor das partículas metálicas, o que tende a reduzir a resistência mecânica.

5. Conclusões

- As pelotas estudadas não desenvolveram inchamento catastrófico;
- A velocidade de redução com o coque de petróleo foi rápida, sendo considerada completa após 6 minutos em temperaturas que permitem a redução do óxido de ferro. Após 4 minutos a redução foi praticamente completa;
- O coque de petróleo mostrou-se melhor que o carvão mineral como redutor de pelotas auto-redutoras de PAE por tornar o processo mais rápido;
- A resistência mecânica a frio alta, associada ao fenômeno de crepitação que ocorreu intensamente, apontam para hidratação das pelotas após serem armazenadas pelo período de um ano. Como na prática as pelotas são utilizadas pouco tempo após a pelletização este fenômeno não deve ser crítico;
- A resistência mecânica após ensaios entre temperaturas de 1200 e 1240°C mostrou-se elevada devida à sinterização do ferro reduzido;
- Em temperaturas a partir de 1260°C é observado coalescimento, formando diversas partículas metálicas na pelota. Essas partículas, entretanto estavam cercadas de porosidade, fato que conduz à redução da resistência mecânica. Também foi observado o crescimento das porosidades. O coalescimento da fase metálica e a estrutura porosa gerada em temperaturas mais altas foram responsáveis pela redução da resistência mecânica;

Referências Bibliográficas

1. GOSKEL, M.A. Fundamentals of Cold Bound Agglomeration. *AGGLOMERATION* 77, 1977, p. 877 a 900.
2. MANTOVANI, M.C. ; TAKANO, C. ; CAVALLANTE, F.L. Poeira de aciaria elétrica: caracterização e reciclagem por auto-redução. Seminário de Meio Ambiente, ABM (1999) p. 21 a 47.
3. MANTOVANI, M.C. ; TAKANO, C. The Strength and the High Temperature Behaviors of Self-reducing Pellets Containing EAF Dust. *ISIJ Int.* Vol. 40, No 3 (2000) p. 224 a 230.
4. TAKANO, C. ; NASCIMENTO, R.C. ; LENZ E SILVA, G.F.B. ; SANTOS, D.M. ; MOURÃO, M.B. ; CAPOCCHI, J.D.T. Recycling of Solid Wastes from Integrated Steelmaking Plant: A Sustainable Alternative. *ISIJ Int.*, Vol. 42, No. 12 (2001) p. 2506-2510.
5. 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, EPUSP, 1998.
6. NASCIMENTO, R.C. ; LENZ, G. ; GENTILE, E.F. ; TAKANO, C. ; MOURÃO, M.B. The self-reducing technology for the recycling of sold wastes in integrated steelmaking plant. Fourth Japan-Brazil Symposium on Dust processing-energy-enviroment in metallurgical industries (2002), p. 115 a 123.
7. MANTOVANI, M.C. ; CAVALLANTE, F.L. ; TAKANO, C. ; MOURÃO, M.B. Eletric Arc Furnace Dust Characterization and Recycling by Self-reducing Pellets. Proc. Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Enviroment in Metalurgical Industries. São Paulo, 1999. p. 31 a 47.
8. MANTOVANI, M.C. ; TAKANO, C. Estudo sobre o comportamento de pelotas auto-redutoras compostas por poeiras geradas em fornos elétricos a arco. Anais do 54º Congresso Anual da ABM. São Paulo, SP. 25 a 29 de julho de 1999, p. 1334 a 1444.
9. TAKANO, C. ; MANTOVANI, M.C. Recycling of electric arc furnace dust Br self-reducing process. In: 2nd International Congress on Science and technology of Ironmaking. V. 57. Iron & Steel Society (USA), Toronto.
10. MOURÃO, M.B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutorado, EPUSP, 1988.
11. www.inmetco.com
12. CONTRUCCI, M.A. ; SPEARMAN, W.C. Tecnoed Process from Pilot Plant to Industrial Complex. *IRON & STEELMAKER.* Iron and Steel Society. Vol. 24, nº 8, 08/1997, p. 39-43.
13. MARCHEZE, E.S. Resistência Mecânica a Frio e Crepitação em Pelotas Auto-Redutoras. Dissertação de Mestrado, 1994.

14. NICOLLE, R. ; RIST, A. The Mechanism of Whiskers Growth in the Reduction of Wustite. METALLURGICAL TRANSACTIONS B, New York, v.10, n.9, p. 429-438, 1979.
15. TAKANO, C. Aspectos Fundamentais e Tecnológicos dos Efeitos dos Aglomerantes na Cura de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Livre Docência, EPUSP, 1997.