

IVÁN MAURICIO DAZA PRADA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS
PARA RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE ZINCO VARIANDO O TIPO DE
REDUTOR NO PROCESSO WAELEZ

SÃO PAULO
2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

IVÁN MAURICIO DAZA PRADA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS
PARA RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE ZINCO VARIANDO O TIPO DE
REDUTOR NO PROCESSO WELZ

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica.

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme F. B. Lenz e Silva

SÃO PAULO
2016

Catálogo-na-publicação

Daza Prada, Iván Mauricio

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE PELOTAS AUTO REDUTORAS PARA RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE ZINCO VARIANDO O TIPO DE REDUTOR NO PROCESSO WELZ / I. M. Daza Prada -- São Paulo, 2016.

91 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Poeira de aciaria elétrica 2.Processo Waelz 3.Recuperação de zinco 4.Carvão vegetal 5.Coque de petróleo I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Para os meus pais,
pelo seu esforço e por acreditar sempre em mim;
e para a minha avó,
que está cuidando de mim do céu.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo que sou, pelo que tenho e pelo que quero ser.

Ao meu orientador, o Professor Dr. Guilherme F.B. Lenz e Silva por me deixar fazer parte de sua equipe de pesquisa, pela sua dedicação, pelo seu tempo e ajuda.

À Engenheira de Materiais e amiga Leidy Hernandez, pela sua ajuda e apoio em todo o processo, pela sua disposição em manter o bom time que fomos, e por ter sempre um sorriso para me mostrar.

À Dr. Gisele Amaral, pela sua amabilidade no laboratório e sua ajuda nas correções do português do livro.

À Universidade de São Paulo e a Universidad Industrial de Santander pela possibilidade de intercâmbio estudantil.

Aos meus amigos, minha família brasileira.

Às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha tia Aleyda Daza e o Dr. Mario Mantilla pela sua ajuda e apoio em todos os meus projetos de vida.

Aos meus pais, Mauricio Daza e Claudia Prada, pelo seu amor infinito.

Ao Jhoan Tarazona, por existir.

SUMARIO

Lista de figuras	I
Lista de tabelas	VIII
Lista de anexos.....	IX
Resumo	XII
Abstract	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)	3
2.1.1 Composição Química	4
2.1.2 Características físicas.....	7
2.2 PROCESSO WAEELZ.....	7
2.2.1 Tecnologia do processo.....	8
2.3 PROCESSO DE AUTO-REDUÇÃO	10
2.3.1 Comportamento a verde das pelotas auto-redutoras.....	11
2.3.1.1 Princípio de Aglomeração	12
2.3.1.2 Cal hidratada como aglomerante	15
2.3.2 Redução do óxido de ferro	15
2.3.2.1 Hematita.....	18
2.3.2.2 Magnetita	19
2.3.2.3 Wustita	19
2.3.3 O fenômeno de inchamento	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS.....	23
3.2 PELOTIZAÇÃO	25

3.3	ENSAIO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	29
3.4	ENSAIO DE QUEDA	30
3.5	ENSAIO DE AUTO-REDUÇÃO	32
3.6	ENSAIOS APÓS REDUÇÃO	34
3.6.1	Ensaio da resistência à compressão	34
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
3.6.3	Difração de raios X (DRX)	35
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS	36
4.1.1	Poeira de aciaria elétrica (PAE)	36
4.1.1.1	Umidade e material volátil	36
4.1.1.2	Difração de raios X	36
4.1.1.3	Análise química (FRX)	37
4.1.1.4	Análise granulométrica	38
4.1.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
4.1.1.6	Análise por dispersão de energia (EDS)	40
4.1.2	Carvão vegetal e Coque de petróleo	40
4.1.2.1	Umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo	40
4.1.2.2	Análise granulométrica	41
4.1.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS) do Carvão vegetal	43
4.1.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS) Coque de petróleo	44
4.1.3	Ca(OH) ₂ - Hidróxido de Cálcio	45
4.1.3.1	Análise granulométrica	45
4.2	PELOTIZAÇÃO	45
4.3	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO A VERDE	49
4.4	ENSAIO DE QUEDA	50
4.5	ENSAIO DE AUTO-REDUÇÃO	52
4.5.1	Redução 450°C	52
4.5.1.1	Pelotas com carvão vegetal	53

4.5.1.2	Pelotas com coque de petróleo.....	54
4.5.2	Redução 650°C	56
4.5.2.1	Pelotas com carvão vegetal	57
4.5.2.2	Pelotas com coque de petróleo.....	58
4.5.3	Redução 800°C	60
4.5.3.1	Pelotas com carvão vegetal	61
4.5.3.2	Pelotas com coque de petróleo.....	62
4.5.4	Redução 1050°C	63
4.5.4.1	Pelotas com carvão vegetal	64
4.5.4.2	Pelotas com coque de petróleo.....	66
4.5.5	Redução 1150°C	67
4.5.5.1	Pelotas com carvão vegetal	68
4.5.5.2	Pelotas com coque de petróleo.....	70
4.5.6	Perda de Massa.....	71
4.5.7	Variação de Volume	75
4.5.8	Resistência após a redução	76
4.5.9	Material volátil.....	77
5	CONCLUSÕES	80
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fatores para a formação da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE). (2) (4).....	3
Figura 2. Zonas do trabalho do forno Waelz. (10).	8
Figura 3. Magnitude da força de união dos diferentes mecanismos atuantes em função do tamanho da partícula (16).	14
Figura 4. Diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio (20).	16
Figura 5. Diagrama de Ellingham para as reações de formação dos óxidos de ferro e zinco.	17
Figura 6. Micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários) da presença duma estrutura de filamentos de uma pelota auto-redutora submetida ao processo de redução.	22
Figura 7. Adição e mistura das matérias-primas para pelotização manual.	27
Figura 8. Lote de pelotas auto-redutoras com carvão vegetal e coque de petróleo para ensaio de resistência à compressão.	29
Figura 9. Máquina para o ensaio de resistência à compressão KRATOS.	29
Figura 10. Pelotas auto-redutoras de três diâmetros diferentes para o ensaio de queda.	31
Figura 11. Forno vertical tubular para os ensaios de redução das pelotas auto-redutoras.	33
Figura 12. Análise de difração de raios X da Poeira de aciaria elétrica.	37
Figura 13. Análise granulométrica por meio de laser da Poeira de aciaria elétrica (PAE). (a) porcentagem de frequência. (b) porcentagem de frequência acumulada.	39
Figura 14. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica. a) Elétrons secundários. b) Elétrons secundários.	39
Figura 15. Análise por dispersão de energia da poeira de aciaria elétrica.	40

Figura 16. Análise granulométrica por meio de laser do carvão vegetal.	
(a) porcentagem de frequência. (b) porcentagem de frequência acumulada.	42
Figura 17. Análise granulométrica por meio de laser do coque de petróleo. (a) porcentagem de frequência.	
(b) porcentagem de frequência acumulada.	42
Figura 18. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal. a) elétrons secundários.	
b) elétrons secundários.	43
Figura 19. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do carvão vegetal.	43
Figura 20. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do coque de petróleo. a) elétrons secundários.	
b) elétrons secundários.	44
Figura 21. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do coque de petróleo.	44
Figura 22. Análise granulométrica por meio de laser do hidróxido de cálcio. (a) porcentagem de frequência.	
(b) porcentagem de frequência acumulada.	45
Figura 23. Pelotização da PAE com carvão vegetal como redutor.	46
Figura 24. Pelotização da PAE com coque de petróleo como redutor.	46
Figura 25. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. a) elétrons secundários. b) elétrons retro espalhados.	47
Figura 26. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor. a) elétrons secundários.	
b) elétrons retro espalhados.	47
Figura 27. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor.	48

Figura 28. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor.....	48
Figura 29. Aumento da Resistência máxima das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo ao longo dos dias.	50
Figura 30. Variação da altura mínima de quebra das pelotas com carvão vegetal nos diferentes diâmetros ao longo dos dias.	51
Figura 31. Variação da altura mínima de quebra das pelotas com coque de petróleo nos diferentes diâmetros ao longo dos dias.	52
Figura 32. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 450°C.	53
Figura 33. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.	54
Figura 34. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C.....	54
Figura 35. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.	55
Figura 36. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C.	55
Figura 37. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 650°C.	56
Figura 38. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons secundários.	57

- Figura 39. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. 58
- Figura 40. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C evidenciando a existência do óxido de chumbo. 58
- Figura 41. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C.
a) elétrons secundários. b) elétrons secundários. 59
- Figura 42. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. 59
- Figura 43. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 800°C. 60
- Figura 44. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C.
a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados. 61
- Figura 45. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. 62
- Figura 46. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C.
a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados. 62
- Figura 47. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE

empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C.	63
Figura 48. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 1050°C. ...	64
Figura 49. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Evidenciando o início da fusão. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.	65
Figura 50. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C.	65
Figura 51. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C, evidenciando o início da fusão e a cristalização. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.	66
Figura 52. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C.	67
Figura 53. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 1150°C.	67
Figura 54. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C, evidenciando a fusão (inicial) do material. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.	69
Figura 55. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C. a) EDS pontual	

no grão indicado pela seta verde. b) EDS pontual no grão indicado pela seta vermelha.....	69
Figura 56. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C.	
a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.	70
Figura 57. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C.	71
Figura 58. Perda de massa das pelotas com carvão vegetal e coque de petróleo após o processo de redução nas diferentes temperaturas de trabalho.	72
Figura 59. Porcentagens de perda de massa das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo de acordo ao aumento da temperatura de redução.	73
Figura 60. Variação morfológica macroscópica da pelota com carvão vegetal como redutor. Sem redução (a verde) e aumentando a temperatura de redução (450, 650, 800, 1050, 1150°C).	74
Figura 61. Variação morfológica macroscópica da pelota com coque de petróleo como redutor. Sem redução (a verde) e aumentando a temperatura de redução (450, 650, 800, 1050, 1150°C).	75
Figura 62. Variação do volume das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo de acordo ao aumento da temperatura de redução.	75
Figura 63. Variação da Resistência máxima das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo após a redução segundo cada uma das temperaturas de ensaio.....	77
Figura 64. Material condensado (cristalizado) após a redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo em: a) arame do ensaio. b) cadinho refratário.....	78

Figura 65. Microscopia eletrônica de varredura do material volátil após o processo de redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo.....	78
Figura 66..Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do material volátil após o processo de redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições de PAE gerada em aciarias elétricas de aço carbono e aço inoxidável. (5).....	5
Tabela 2. Principais fases encontradas na PAE por diferentes autores.....	6
Tabela 3. Valores mínimos da resistência à compressão de pelotas auto-redutoras (13).....	11
Tabela 4. Dados das quantidades de PAE para os cálculos estequiométricos do carbono necessário para a redução dos óxidos. .	26
Tabela 5. Quantidade estequiométrica dos carvões utilizada na pelotização.	26
Tabela 6. Dosagem das matérias-primas para o processo de pelotização.	27
Tabela 7. Lotes de pelotas de acordo ao tipo de redutor e ensaio.....	28
Tabela 8. Distribuição das pelotas redutoras para o ensaio de resistência a compressão ao longo do tempo.	30
Tabela 9. Distribuição das pelotas auto-redutoras para o ensaio de queda ao longo do tempo.....	31
Tabela 10. Distribuição das temperaturas de redução das pelotas auto-redutoras.....	34
Tabela 11. Porcentagens de umidade e material volátil da amostra de PAE.....	36
Tabela 12. Composição química da Poeira de Aciaria elétrica (PAE).....	38
Tabela 13. Porcentagens de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo do carvão vegetal e coque de petróleo.	41

ANEXOS

Anexo 1. Resultados dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da PAE. Figura 15.....	81
Anexo 2. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do carvão vegetal. Figura 19.....	81
Anexo 3. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do carvão vegetal. Figura 21.	81
Anexo 4. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. Figura 27.	82
Anexo 5. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. Figura 28.	82
Anexo 6. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. Figura 34.	83
Anexo 7. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. Figura 36.	83
Anexo 8. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. Figura 39.	84

Anexo 9. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C evidenciando a existência do óxido de chumbo. Figura 40.	84
Anexo 10. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. Figura 42.	85
Anexo 11. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. Figura 45.	85
Anexo 12. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. Figura 47.	86
Anexo 13. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Figura 50.	86
Anexo 14. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Figura 52.	87
Anexo 15. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C no grão indicado pela seta verde. Figura 55(a).	87

Anexo 16. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C no grão indicado pela seta vermelha. Figura 55(b).....	88
Anexo 17. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Figura 57.	88
Anexo 18. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do material volátil após o processo de redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo.....	88

RESUMO

Com o passo dos dias e as mudanças da indústria na atualidade, pode-se observar o aumento da produção de aço no mundo, principalmente a produção de aço em fornos a arco elétrico. Há também o aumento da produção de aços revestidos (galvanizados) com maior resistência à corrosão e seu uso tem gerado sucatas contendo zinco que são posteriormente recicladas, aproximadamente entre 10 até 20 quilogramas/tonelada de aço produzido. A poeira de aciaria elétrica conhecida como PAE é considerado um resíduo altamente tóxico e perigoso em países desenvolvidos e subdesenvolvidos pela presença de ferro, zinco, chumbo, magnésio e cálcio na forma de óxidos principalmente.

O processo Waelz, é o processo pirometalúrgico mais usado para a recuperação de zinco desde aproximadamente há 30 anos, neste processo é utilizado um forno rotativo onde o zinco é recuperado através dos voláteis após dadas as reações de redução dentro dele.

Neste trabalho estudou-se as variáveis da aglomeração, pelletização e redução da poeira de aciaria elétrica visando as condições necessárias para garantir a recuperação do zinco dos voláteis do processo Waelz; tendo em conta os câmbios físico-químicos das pelotas auto-redutoras a partir de fatores termodinâmicos e cinéticos numa série de dez experimentos, feitos com variação do tipo de redutor (carvão vegetal e coque de petróleo) e mantendo constante como sistema aglomerante o hidróxido de cálcio e o melaço, os dois nas mesmas proporções; além da variação da temperatura de redução entre 450° C até 1150°C.

O comportamento mecânico das pelotas foi testado através da resistência à compressão a verde com tempo de cura de 1 até 14 dias e a resistência à compressão das pelotas após feita a redução, o ensaio de queda a verde com o mesmo tempo de cura e com variação de três tamanhos do diâmetro diferentes avaliando o intervalo da altura medida ao longo dos dias; o processo de redução e

avaliado através da perda de massa em cada temperatura de redução em função do tempo, além da variação volumétrica da pelota durante o aumento da temperatura de redução.

Foi feita a caracterização das matérias primas e a análise dos resultados dos ensaios com microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), análise granulométrica com laser. Encontrando-se mudanças nas resistências com a variação do carvão, mudanças na velocidade de redução, na sua morfologia e sua resistência com o aumento da temperatura, além disso a recuperação de material volátil cristalizado com conteúdo de zinco.

ABSTRACT

With the pass of the days and the industry changes, can be observed the increase in steel production in the world, mainly the production of steel in electric arc furnaces, principally of coated steel with zinc content for prevention of corrosion, which has increased the production of galvanized scrap and amount of electric arc furnace dust. Today, around of 10 to 20 kg/ton of zinc dust from dusting collecting has been produced on electric arc furnaces. The electric arc furnace dust known as EAFD is considered a highly toxic and dangerous residue in many countries for the presence of iron, zinc, lead, magnesium and calcium mostly in oxides form.

The Waelz process is a pyrometallurgical process most commonly used for the recovery of zinc from approximately 30 years ago, this process is used a rotary kiln where zinc is recovered by volatile given after reduction reactions within it.

In this work was studied the variables of agglomeration, pelletizing and reduction of electric arc furnace dust evaluating the conditions necessary to ensure the recovery of zinc from volatile Waelz process; taking into account the physicochemical exchange of self-reducing pellets from thermodynamic and kinetic factors in ten experiments with variation of the type reducer (charcoal and petroleum coke) and keeping constant as binder system the hydroxide calcium and molasses, both in the same proportions; as well as reduced temperature range between 450° C to 1150°C.

The mechanical behavior of the pellets was tested by strength compression without reduction with curing time of 1 to 14 days and the compressive strength of the pellets after making the reduction, the green drop test with the same curing time and with the variation of three different diameters evaluating a minimum height drop across days; the reduction process and evaluated by weight loss at each temperature reduction as a function of time, beyond the volumetric variation of the pellet during the increase of temperature reduction.

the characterization of raw materials and the analysis of test results with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF),

particle size analysis with laser was made. Finding the best resistance with the variation in the coal, exchange in the reduction process by increasing the temperature and recovering volatile zinc content.

1 INTRODUÇÃO

A produção de aço nas aciarias elétricas, principalmente de aços revestidos (galvanizados) que apresentam maior resistência à corrosão, gera uma poeira de aciaria elétrica, também conhecida como PAE, considerado um resíduo altamente tóxico pela presença de ferro, zinco, chumbo, magnésio e cálcio, em diferentes estruturas mineralógicas. Existem diferentes processos para o tratamento e a recuperação dos elementos químicos presentes na PAE, tanto via rota hidrometalúrgica como via pirometalúrgica; sendo o processo Waelz o mais utilizado para o tratamento da PAE na forma de pelotas auto-redutoras aglomeradas e o aproveitamento do zinco na forma de óxidos sem a necessidade gerar escoria líquida. O processo Waelz é um processo com muitos anos de aplicação, e tem usado para a reciclagem de poeira de aciaria elétrica em diversos países no mundo. Estima-se que dos 7,5 milhões de toneladas de poeira de aciaria elétrica gerada atualmente no mundo, apenas 45% são reciclados.

No processo Waelz existem duas etapas muito importantes, a pelletização das matérias primas e o processo da redução para a recuperação do zinco. Antes do processo de pelletização, a caracterização da poeira de aciaria elétrica tem grande relevância, pela sua variada composição química e as quantidades de óxidos presentes; além da caracterização das matérias primas da etapa de pelletização como os carvões, que trabalham como agentes redutores dos óxidos, e os aglomerantes, responsáveis da formação da pelota e de gerar resistência e dureza nela.

O objetivo deste trabalho é a avaliação das propriedades mecânicas com o ensaio de resistência à compressão e o ensaio de queda das pelotas auto-redutoras a frio quando são aglomeradas com hidróxido de cálcio e melaço (4% para cada um), variando o tipo de redutor: carvão vegetal ou coque de petróleo, e os dias de cura representativos do tempo do manuseio, transporte e manipulação das pelotas antes do processo de redução. Além da avaliação das propriedades mecânicas com

o ensaio de resistência à compressão das pelotas após o processo de redução nas diferentes temperaturas testadas.

Os processos de redução são estudados em cinco temperaturas diferentes (450, 650, 800, 1050 e 1150°C) tendo a conta fatores como a perda de massa e a variação volumétrica das pelotas com o aumento da temperatura, além dos diferentes aspectos das mudanças de tipo morfológico; e visando sempre a formação de voláteis com conteúdo de zinco, objetivo do processo Waelz.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)

O processo de fabricação de aço na indústria de aciaria elétrica e a sucata utilizada tem fortemente influência na formação de poeira que é considerada altamente tóxica pelo conselho nacional de ambiente (1). A quantidade de PAE ou poeira de aciaria elétrica gerada por tonelada de aço está situada na faixa de 15-20 kg, e equivale a cerca de 1 ou 2% da carga metálica (1) (2).

A PAE é composta por óxidos de elemento como zinco, ferro, chumbo, cádmio, entre outros, que são emitidos à atmosfera. A formação da PAE é geralmente dada pela volatilização dos metais, vaporização do ferro abaixo do arco; expansão de bolhas de monóxido de carbono (2) (3). Na figura 1 mostra-se os processos para a formação da PAE.

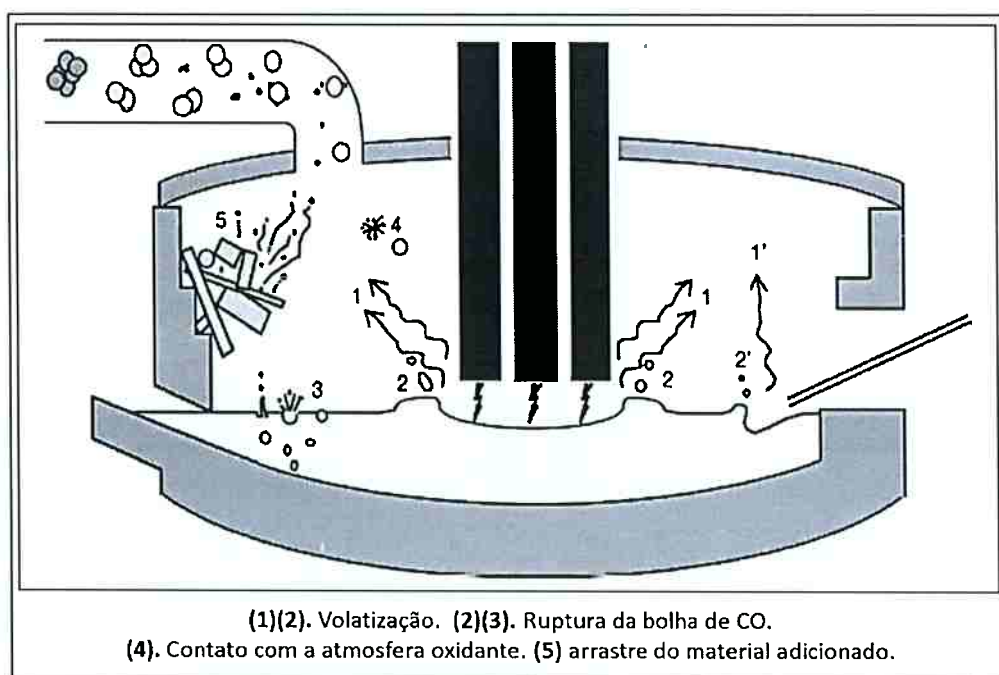


Figura 1. Fatores para a formação da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE). (2) (4)

Grillo (4) demonstra que os mecanismos de formação das poeiras como observase na figura 1 são: volatilização (1 e 2), a ruptura da bolha de CO (2 e 3), o contato com a atmosfera oxidante (4) e o arrastre de material adicionado no forno (5).

2.1.1 Composição Química

A PAE não tem uma composição química definida, porque ela depende da carga metálica, do tipo do aço produzido no forno elétrico, da sucata utilizada e dos aditivos que fazem parte do processo (4) (3).

A poeira de aciaria elétrica geralmente apresenta os elementos em diferentes fases e formas estruturais; por exemplo o ferro pode-se encontrar na forma de magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) ou ferro metálico e o zinco na forma de zincita (ZnO) ou franklinita (ZnFe_2O_4); sendo magnetita, franklinita (ferrita de zinco) e zincita as principais fases na PAE (5). *Mantovani* (6) afirma que quando a PAE tem mais que 15% de zinco, o metal começa-se a apresentar na forma de ZnO , além disso afirma que o chumbo presente está na forma de PbO , o Mn em espinélios e o cádmio possui uma distribuição não muito bem estabelecida.

As poeiras geradas em aciarias de aço inoxidável são mais ricas em níquel e cromo, devido à presença destes elementos no aço. Por outro lado, as poeiras geradas em aciarias de aço carbono possuem uma porcentagem maior de ferro, zinco e chumbo (7) (6) (4).

A tabela 1 apresenta duas composições químicas de PAE provenientes de fornos de aciaria elétrica, mas com diferente produção de aço; uma de um aço carbono e outra de aço inoxidável.

Tabela 1. Composições de PAE gerada em aciarias elétricas de aço carbono e aço inoxidável. (5)

Elementos	Aço Carbono (%)	Aço Inoxidável (%)
Fe	24,9 – 46,9	22,2 – 35,9
Zn	11,12 – 26,9	1,77 – 6,22
Pb	1,09 – 3,81	0,23 – 0,78
Cd	0,03 – 0,15	0,006 – 1,79
Cr	0,06 – 0,58	2,01 – 10,1
Ni	0,01 – 0,12	0,15 – 3,34
Mo	< 0,02 – 0,08	0,37 – 1,46
Mn	2,46 – 4,60	2,36 – 4,59
Mg	0,77 – 2,93	1,70 – 4,74
Cu	0,06 – 2,32	0,09 – 1,26
Ca	1,85 – 10,0	1,76 – 6,93
Si	1,35 – 2,49	1,36 – 4,83
Cl	0,51 – 2,36	0,47 – 1,17
F	0,01 – 0,88	1,36 – 4,83
K	0,06 – 1,12	0,80 – 5,07
Na	0,29 – 2,31	0,47 – 4,60

A tabela 2 apresenta as fases dadas pela análise química da PAE, realizada por vários autores.

Nos casos do *Telles* (5) e *Grillo* (4) (8), as porcentagens de ferro total (Fe_T) equivalem ao ferro como wustita, hematita e magnetita; e de zinco total (Zn_T) podem estar presentes em zincita e franklinita.

Tabela 2. Principais fases encontradas na PAE por diferentes autores.

Composição	Quantidade (%) <i>Mantovani</i> (6) 1998	Quantidade (%) <i>Telles</i> (5) 2010	Quantidade (%) <i>Grillo</i> (4) (8) 2011 - 2014
Fe _T	-	58,3	36,19
Zn _T	-	14,2	-
Fe ₂ O ₃	70,2	-	44,88
Fe ^o	-	-	0,4
SiO ₂	3,02	4,18	6,57
Al ₂ O ₃	0,8	0,68	1,5
CaO	8,4	4,7	5,70
CuO	-	0,23	-
MgO	1,2	1,52	1,84
MnO	3,2	2,05	2,12
Cr ₂ O ₃	0,6	0,20	0,27
ZnO	4,4	-	10,83
PbO	0,6	1,18	1,04
CdO	> 0,1	-	-
Na ₂ O	1,7	-	2,25
K ₂ O	1,3	1,34	1,34
S	0,2	-	-
C	2,9	-	-
Cl	-	1,43	2,93
SO ₃	-	0,90	1,45
P ₂ O ₅	-	0,68	-

2.1.2 Características físicas

Normalmente as características físicas são de grande importância para a caracterização dos materiais particulados. A distribuição granulométrica e a morfologia são usadas para determinar a facilidade de aglomeração, além de visar o seu transporte para sua posterior politização. Outras características primordiais destes materiais são a densidade e a umidade (4).

A partir dos resultados dos diferentes autores, pode-se determinar um tipo de granulometria média. Segundo *Mantovani* (6) as partículas em sua maioria são menores que 10 μm com densidade entre 3,50 e 4,74 g/cm^3 e umidade entre 0,1 e 0,3% para sistemas de captação a seco. Enquanto *Junca* (7) notou no seu trabalho que 50% das partículas são menores do que 8,7 μm . E por fim, *Telles* (5) encontrou que a umidade varia entre 0,1 e 0,3%. E de acordo com *Grillo* (4) a morfologia predominante da poeira do forno elétrico a arco são partículas esféricas.

2.2 PROCESSO WAE LZ

São diversos os processos que existem para o tratamento da poeira de aciaria elétrica, e usualmente são classificados em dois tipos, hidrometalúrgico e pirometalúrgico. Atualmente a tecnologia predominante para a recuperação do zinco contido na PAE é o processo Waelz (9)

Neste processo a PAE é misturada com carvão e fundentes sendo introduzida em fornos rotativos; a carga dentro do forno gira segundo a inclinação do mesmo, por isso o nome Waelz que significa rolar (6). As reações dentro do forno geram a volatilização do zinco e o chumbo, que é recuperado na forma de óxido Waelz e depois extraído por processos piro ou hidrometalúrgicos (10) (11).

2.2.1 Tecnologia do processo

O forno pode ser dividido em 4 partes segundo a direção do avanço da carga e pode-se observar na figura 2.

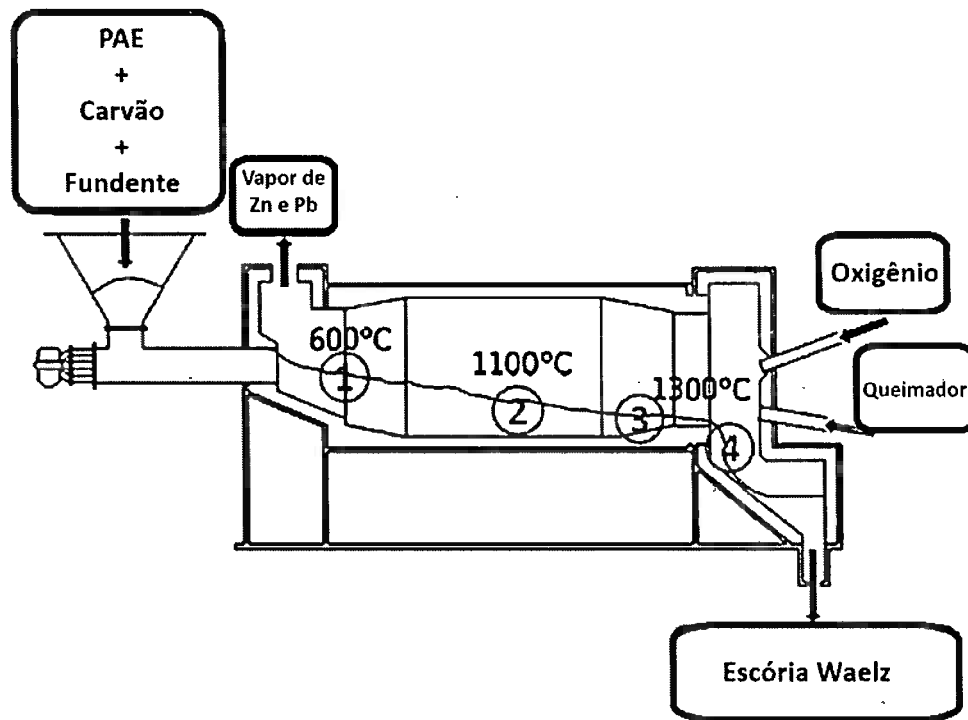
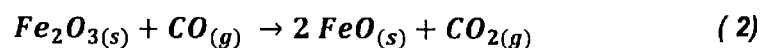
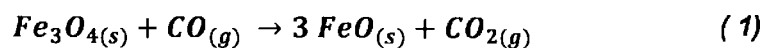
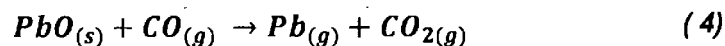
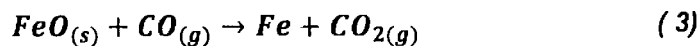


Figura 2. Zonas do trabalho do forno Waelz. (10).

A 1ª zona, é dedicado à secagem e pré-aquecimento da carga, na qual a temperatura chega até cerca de 600° C. já na 2ª zona, é o início da combustão do carvão onde a temperatura está abaixo dos 1100° C, suficiente para a redução de teor de ferro e chumbo dos óxidos metálicos (equação 1-4) (10).

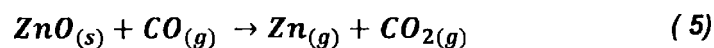




Com temperaturas de fusão aproximadas:

- ✓ $Fe_3O_4 = 1.527^{\circ}C$
- ✓ $FeO = 1.377^{\circ}C$
- ✓ $Fe = 1.535^{\circ}C$
- ✓ $PbO = 880^{\circ}C$
- ✓ $Pb = 327^{\circ}C$

A 3ª zona é onde apresenta-se o aquecimento da carga com uma temperatura acima de $1000^{\circ}C$, proporcionando a redução e vaporização do zinco (equação 5).



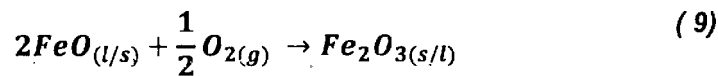
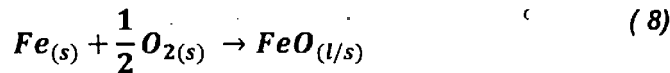
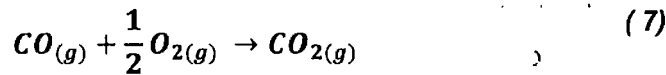
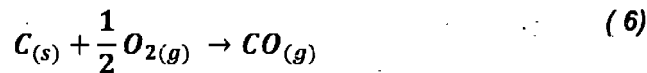
Com temperaturas de fusão aproximadas:

- ✓ $Zn = 419^{\circ}C$
- ✓ $ZnO = 1.975^{\circ}C$

Y temperatura de vaporização aproximada:

- ✓ $Zn = 907^{\circ}C$

E finalmente a 4ª zona é dedicada à combustão do carvão residual e para fornecer energia adicional ao queimador de oxi-combustível ou gás; além da reoxidação da parte de ferro anteriormente reduzida (equações 6-9) (10).



A variação da energia livre e a constante de equilíbrio pode ser determinada a partir de dados termodinâmicos para variações do tipo: $MeO_{(s)} + CO_{(g)} \leftrightarrow Me_{(s)} + CO_{2(g)}$. Segundo *Mantovani* (6) o Fe_3O_4 deverá ser reduzido a FeO acima de 650° C e o FeO a Fe acima de 700° C. além disso a redução carbotérmica do ZnO representa um caso especial, porque o ZnO é reduzido acima de 920° C pelo carbono numa atmosfera com conteúdo aproximado de 50% de $Zn_{(g)}$ e 50% de $CO_{(g)}$ (6).

2.3 PROCESSO DE AUTO-REDUÇÃO

A redução da pelota auto-redutora de PAE é dado pela presença do redutor, neste caso o carvão vegetal e o coque de petróleo, onde o carbono contido neles reage com os óxidos presentes na PAE, apresentando vantagens cinéticas e termodinâmicas importantes, devido à granulometria fina, contato íntimo entre as partículas e a geração interna de gases redutores.

2.3.1 Comportamento a verde das pelotas auto-redutoras

As pelotas auto-redutoras recebem este nome por apresentarem carbono em a sua composição, os carbonos estão presentes na forma de carvão vegetal, carvão mineral ou coque de petróleo, e são responsáveis por reduzir os óxidos metálicos da PAE presentes na pelota. Além disso, a pelota tem características auto-fundentes pela presença dos aglomerantes em quantidades necessárias.

A pelotização pode ser analisada a partir das duas classes de pelotas, as endurecidas em temperaturas elevadas e as pelotas endurecidas por mudanças físico-químicas do aglomerante a temperatura ambiente, o seja, seu comportamento ao verde de aglomeração a frio (a verde) (12).

Os atributos físicos das pelotas auto-redutoras são avaliados com o ensaio da resistência à compressão; segundo o estudo de *Takano* (13) de aglomerantes quando aglomeram ao frio, existem pelotas de tipo convencional entre 6,3 até 12mm de diâmetro com aumento da resistência à compressão desde sua etapa inicial a verde, ainda com umidade; na sua etapa de secagem, ao longo dos dias de cura; até a etapa final de queima. Na tabela 3, pode-se observar os valores mínimos da resistência à compressão das pelotas nas diferentes etapas avaliadas.

Tabela 3. Valores mínimos da resistência à compressão de pelotas auto-redutoras (13).

Resistência à Compressão (mínima)				
Pelota	Etapa	lbf/pelota	Kg/pelota	N/pelota
	A verde/ com umidade	2-2.5	0,9-1.1	9-11
	Secas		2.2 -2.5	22-25
	Queimadas		150	1500

Quando as pelotas são aglomeradas a frio, o comportamento do aglomerante é de grande importância, devido à possibilidade determinar as condições do meio de manufatura, como o transporte e toda a sequência até o processo de auto-redução

no forno rotativo. Os aglomerantes podem ser de tipo orgânico o inorgânico, por exemplo o cimento, vários tipos de cal, ou aglomerantes a base de sulfato de ferro ou de magnésio, etc. Cada um deles possui as características necessárias em diferentes aplicações de aglomeração (6).

As pelotas endurecem por meio de processos que envolvem mudanças físico-químicas entre os seus constituintes na presença de umidade suficiente para que as reações de hidratação possam ser desenvolvidas. A área de superfície dos constituintes principais é de grande importância no processo, quanto mais alta maior será o contato entre eles, o que contribui nas reações para o endurecimento.

Segundo *Ruzichova* (14) existem dois tipos de mecanismos que levam à formação dos compostos necessários para aumentar a resistência das pelotas que são aglomeradas a frio:

- a) Formação de carbonatos;
- b) Formação ou hidratação de silicatos que já existem.

O primeiro dos casos é devido à mistura de hidróxido de cálcio ou hidróxido de magnésio com os constituintes presentes e posterior umedecimento da mistura. Após a pelotização as amostras são secas e endurecidas pela ação do CO_2 . A saturação da solução pela presença e formação contínua de Ca(OH)_2 provoca a sua precipitação sobre as partículas dos constituintes aglomerando-as firmemente.

O segundo caso está dividido em duas rotas, uma delas baseada no efeito aglomerante da cal e a sílica, seguido da hidratação dos silicatos pela aplicação de vapor de água. A segunda baseia-se no cimento Portland, pela sua mistura de clínquer moído, onde a aglomeração é dada em virtude dos silicatos e aluminatos que sofrem hidratação.

2.3.1.1 Princípio de Aglomeração

Os principais atributos esperados nos agentes aglomerantes são:

- ✓ Não deve adicionar elementos nocivos para o processamento posterior de redução e o produto final;
- ✓ Deve ser eficiente com baixa quantidade, de menos de 1%;
- ✓ Deve ter facilidade de misturar com boa dispersão;
- ✓ Deve ter Boa pelotização;
- ✓ A força a verde com umidade deve estar ao redor de 1 kgf/pelota;
- ✓ A resistência a seco deve estar ao redor de 2,5 kgf/pelota;
- ✓ A resistência após da queima deve estar ao redor de 150 kgf/pelota;
- ✓ Durante o aquecimento após 500°C deve aumentar e manter a força durante o processo de redução (13).

No processo de aglomeração estão presentes diversas forças atuando na formação da pelota. As forças que aglomeram podem estar divididas em dois grupos:

- a) Forças naturais;
- b) Forças mecânicas.

Mas cada tipo de força tem uma subdivisão, onde as forças naturais podem estar divididas em:

- ✓ Forças magnéticas;
- ✓ Forças de Van der Waals;
- ✓ Forças eletrostáticas;
- ✓ Entrelaçamento entre as partículas, relacionado com as suas formas;
- ✓ Forças de tensão superficial e forças capilares pela presença do líquido de ação intergranular.

E as forças mecânicas podem estar divididas em:

- ✓ Forças pelo rolamento no aparato pelotizador;
- ✓ Forças pela compactação no pelotamento (15).

Na figura 3, pode-se observar a magnitude dos mecanismos de união dos aglomerantes em função ao tamanho da partícula aglomerada, os mecanismos e as forças são classificadas em cinco magnitudes diferentes:

- (A) Forças de Van der Waals, magnéticas e eletrostáticas (Forças fracas).
- (B) Forças capilares.
- (C) Forças de adesão / coesão da fase líquida em componentes polares como a água; a fase coloidal com água ou a dispersão de micropartículas (fase viscosa), conferindo forças de aglomerado a verde com umidade.
- (D) Forças de bloqueio mecânico, necessárias para a ligação mais forte.
- (E) Pontes sólidas, formadas por difusão e solidificação da película da fase da escória, que conferem resistência para aglomerados formados por sinterização ou por cristalização de materiais dissolvidos (16).

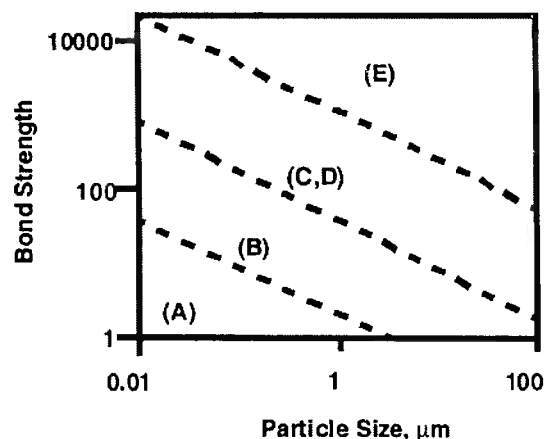
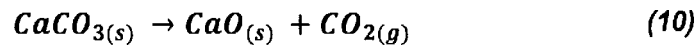


Figura 3. Magnitude da força de união dos diferentes mecanismos atuantes em função do tamanho da partícula (16).

Além das forças e mecânicas, a aglomeração das pelotas também depende de outros fatores tais como a distribuição granulométrica, a morfologia das partículas, a área de superfície, o grau de molhamento e o tipo de aglomerante usado (17) (6).

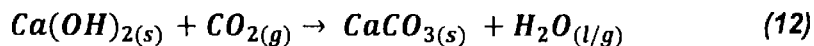
2.3.1.2 Cal hidratada como aglomerante

A cal hidratada é obtida a partir da calcinação do calcário (CaCO_3), equação 10. Seguida da extinção (Hidratação) da cal virgem (CaO) equação 11.



A ação da cal hidráulica, é dada através de duas reações distintas, a reação de carbonatação e a reação hidráulica ou também conhecida como reação de hidratação (18).

A carbonatação resulta da reação do hidróxido de cálcio com o CO_2 do ar, equação 12. Trata-se de uma reação bastante lenta pela baixa concentração de CO_2 no ar (cerca de 0,04%) e pelo fato de que o carbonato formado na superfície dificulta a difusão de CO_2 e, por tanto, a continuidade da reação.



A segunda reação da cal, reação de hidratação, é precedida da reação entre a cal, a sílica (silicatos), e a alumina (aluminatos) através de reações relativamente complexas (19).

2.3.2 Redução do óxido de ferro

Estudos têm sido voltados aos mecanismos de redução dos óxidos de ferro por meio de redutores sólidos, como o carvão vegetal, carvão mineral, coque de petróleo, grafite, etc., onde ocorrem transferência de massa e reações químicas

entre eles, e a via de ocorrência é por intermediários gasosos, que são os produtos das reações que vão ocorrendo paralelamente (12) (15).

Na figura 4 do sistema Fe-O pode-se observar as fases Fe_xO_y em seis fases condensadas. Estas fases são o ferro metálico (subdivido em ferro-alfa, ferro-gama e ferro-delta), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e oxido de ferro líquido.

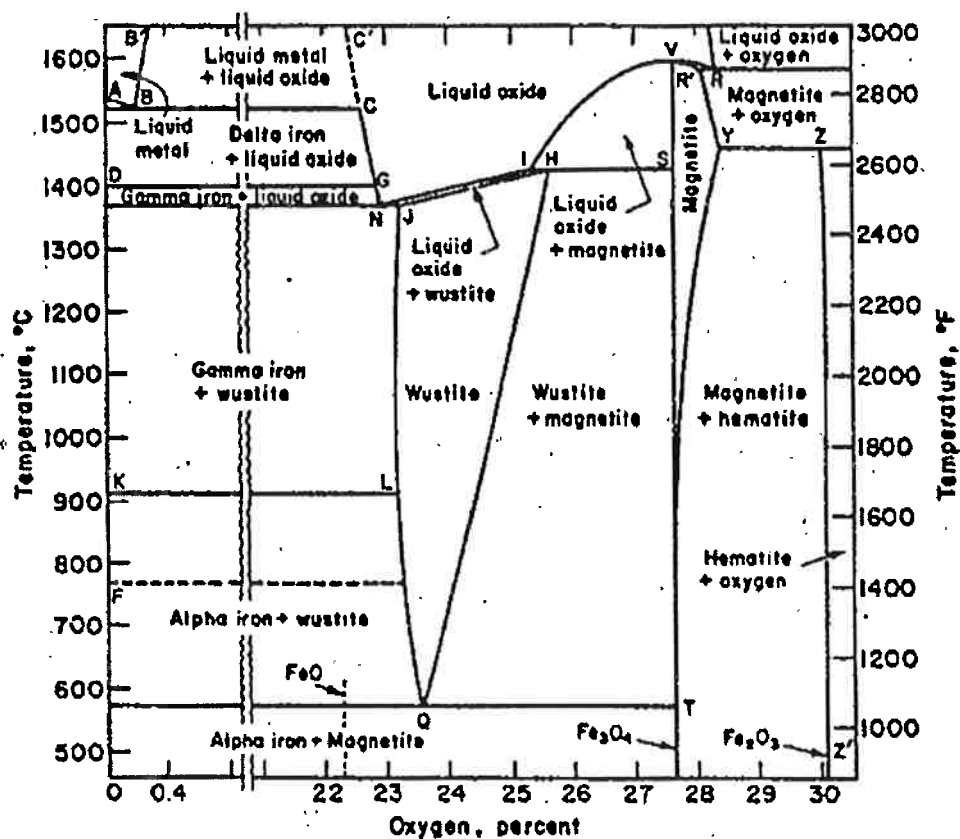
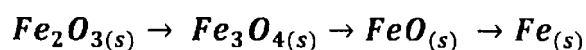


Figura 4. Diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio (20).

De acordo com *Bessières e Heizmann* (20) a redução de óxido de ferro pode ocorrer de dois maneiras diferentes:

- ✓ Uma cadeia de reações simples:



As reações acontecem por etapas e em temperaturas maiores do que 570°C, segundo a figura 5, do diagrama Ellingham da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura, as etapas de ocorrência e suas respectivas energias livres de formação são (12):

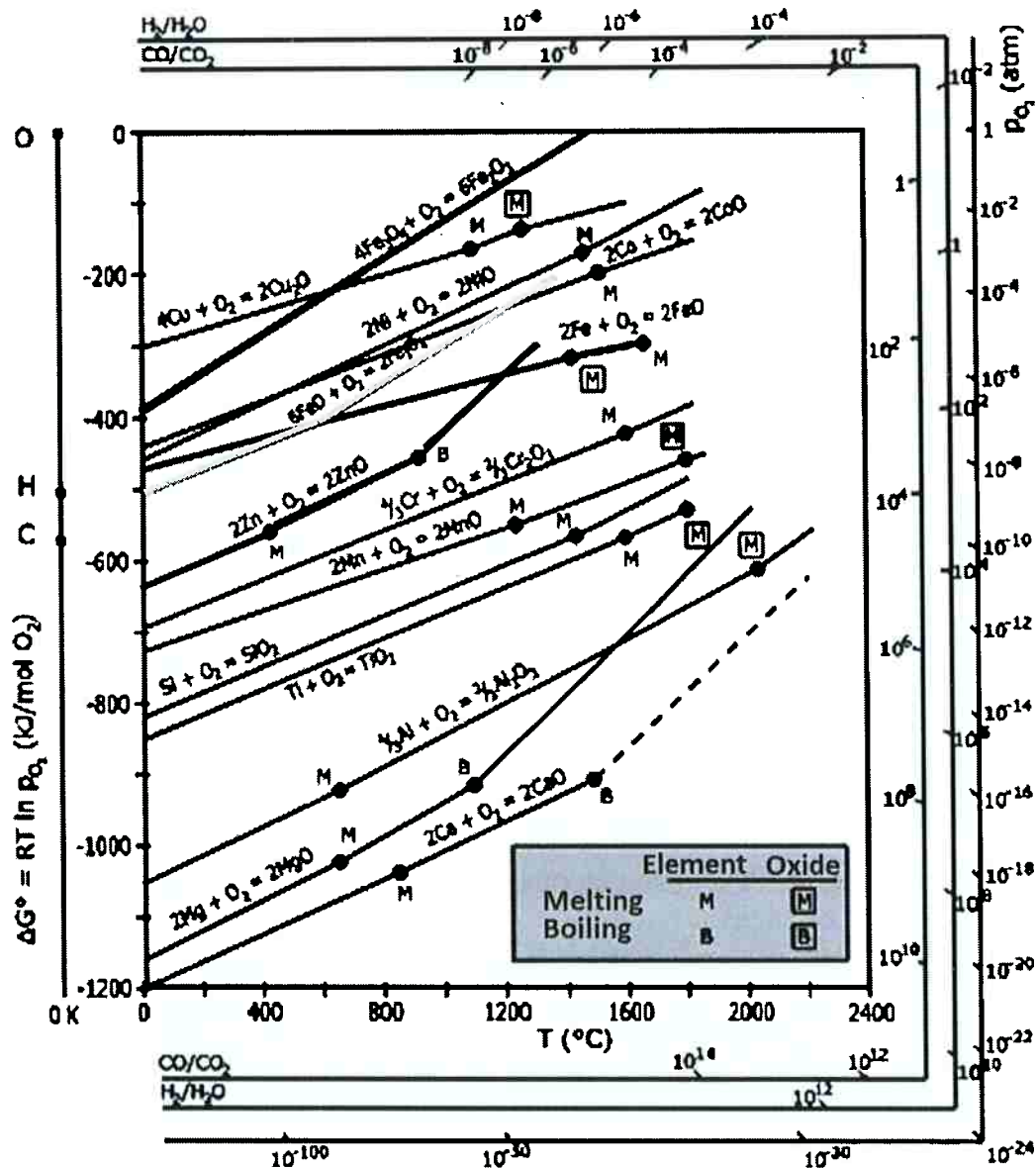
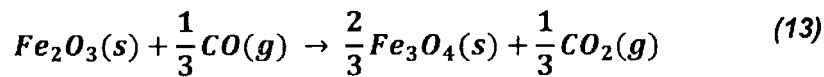


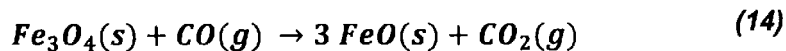
Figura 5. Diagrama de Ellingham para as reações de formação dos óxidos de ferro e zinco.

Indicada pela linha vermelha:



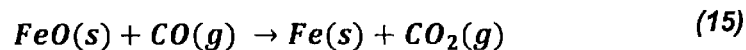
$$\Delta G^\circ = -1.0317 - 12,50T \text{ (cal/mol } CO_2)$$

Indicada pela linha amarela:



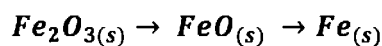
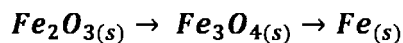
$$\Delta G^\circ = 7223 - 6,98T \text{ (cal/mol } CO_2)$$

Indicada pela linha verde:



$$\Delta G^\circ = -4139 + 5,01T \text{ (cal/mol } CO_2)$$

✓ Combinações de reações simples e duplas:



2.3.2.1 Hematita

Com composição química Fe_2O_3 possui duas estruturas cristalinas, α e γ . A hematita- α é uma estrutura cristalina romboédrica onde os íons O^{2-} obedecem a um arranjo hexagonal e 2/3 dos interstícios octaédricos estão ocupados por íons Fe^{3+} ; e a hematita- γ é obtida pela oxidação de Fe_3O_4 em temperaturas menores do que 400° C. Para temperaturas menores do que 700°C a redução da hematita ocorre

por duas etapas: de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e de Fe_3O_4 a Fe metálico, e enquanto em temperaturas maiores do que 900°C as duas etapas ocorrem simultaneamente (21).

Para temperaturas de redução menores do que 600°C a magnetita formada da hematita está na forma de ripas e atuam como locais para o crescimento de poros na sua estrutura, concluindo que a redução da hematita é mais rápida quando há formação de poros. Além disso numa faixa entre 400 a 700°C são encontrados poros esféricos e para temperaturas entre 700 e 900°C os poros são alongados (22) (23) (7).

2.3.2.2 Magnetita

Com composição química Fe_3O_4 , a magnetita apresenta uma estrutura cristalina conhecida como espinel inverso, com uma estrutura cubica de face centrada (CFC) aos íons de oxigênio; possui 8 sítios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} e 16 sítios octaédricos por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ; sua formula química pode ser escrita como $\text{Y}(\text{XY})\text{O}_4$, onde Y é o Fe^{3+} e o X é o Fe^{2+} . A redução de magnetita para Wustita em temperaturas menores do que 800°C é controlada por reação química, e para temperaturas acima de 800°C o mecanismo controlador é uma mistura entre reação química e difusão gasosa (24).

2.3.2.3 Wustita

Com composição química FeO ; a wustita apresenta uma estrutura cristalina do tipo cubica de face centrada (CFC), com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A redução de Wustita para ferro é a mais lenta durante o processo de redução, devida à mudança pela transformação alotrópica que ocorre na redução de FeO para ferro (7).

Além da cinética e da termodinâmica, há outros parâmetros de grande importância e tem efeito algum sobre a velocidade de redução dos óxidos presentes

nas pelotas auto-redutoras. Um dos mais importantes é o efeito da temperatura, e segundo *Mourão* (15) o aumento da temperatura de redução favorece a velocidade global do processo.

O tipo de redutor usado no processo também tem uma repercussão na velocidade de redução, *Fruehan* (25) concluiu que quanto mais alta a reatividade do redutor, na seguinte ordem decrescente: carvão vegetal, carvão mineral, coque de petróleo e grafite, maior é a velocidade de redução. Indicando a importância da fonte de carbono na determinação da velocidade geral, pois sabe-se que o carvão vegetal é mais reativo ao CO_2 que o coque de petróleo.

2.3.3 O fenômeno de inchamento

A pelota auto-redutora precisa sofrer aquecimento até temperaturas onde se inicia o processo de redução dos óxidos para passar por uma série de transformações e perda de componentes eliminados na forma de produtos gasosos. Todas as matérias primas possuem, em maior ou menor quantidade, substâncias que passam para fase gasosa quando submetidas ao aquecimento.

Pode-se destacar a eliminação de umidade absorvida, a eliminação de água de composição, e a eliminação de material volátil do redutor. Das mais importantes está a água de hidratação, resultado da cura das pelotas antes da redução, onde são formadas fases hidratadas que vão preencher os vazios dos capilares; estas reações podem conter uma grande quantidade de moléculas de água, numa estrutura compacta. Então parte da água de umidade passa a ser água de composição (quimicamente ligada) e não é eliminada na secagem anterior ao processo de redução. Além disso, o aquecimento não somente gera os componentes gasosos, como também favorece as mudanças estruturais e microestruturais, como a formação de fases no sistema ligante e também aquelas que são próprias do processo (12).

O redutor (carvão vegetal, carvão mineral, coque de petróleo) também contém material volátil e pode variar desde valores da ordem de 1,5% até 2,5%, cuja volatilização mas intensa ocorre na faixa de 800 até 900°C.

O aglomerante (hidróxido de cálcio, cimento Portland, etc.) responsável das propriedades mecânicas da pelota, gera produtos gasosos pela decomposição dos hidróxidos e dos carbonatos em temperaturas da ordem de 600 até 900° respectivamente. Além disso a água de hidratação se descompõe em temperaturas que vão desde 550 até 800°C (19).

Um dos fatores que está relacionado ao inchamento durante a redução, são os óxidos de ferro, que possuem diferentes arranjos cristalinos:

- ✓ A hematita- α possui uma estrutura cristalina romboédrica, e a hematita- γ é um espinélio inverso, ressaltando que é uma fase obtida pela oxidação da magnetita em temperaturas menores do que 400°C.
- ✓ A magnetita apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) aos íons de oxigênio.
- ✓ A Wustita tem um reticulado CFC similar do que a magnetita, apresentando estabilidade acima de 570°C (4).

Então, na redução de hematita até magnetita há uma mudança estrutural. Por isso o arranjo na estrutura está associado com o aumento de volume aparente, sendo considerado como inchamento normal. E o inchamento anormal está associado à etapa de transformação da wustita até ferro, onde se apresenta a formação de filamentos aciculares de ferro, resultado da atividade do ferro e a supersaturação de wustita na rede (6), o fenômeno da formação de filamentos pode ser observado na figura 6, do trabalho da tese de doutorado de *Mantovani* (6).

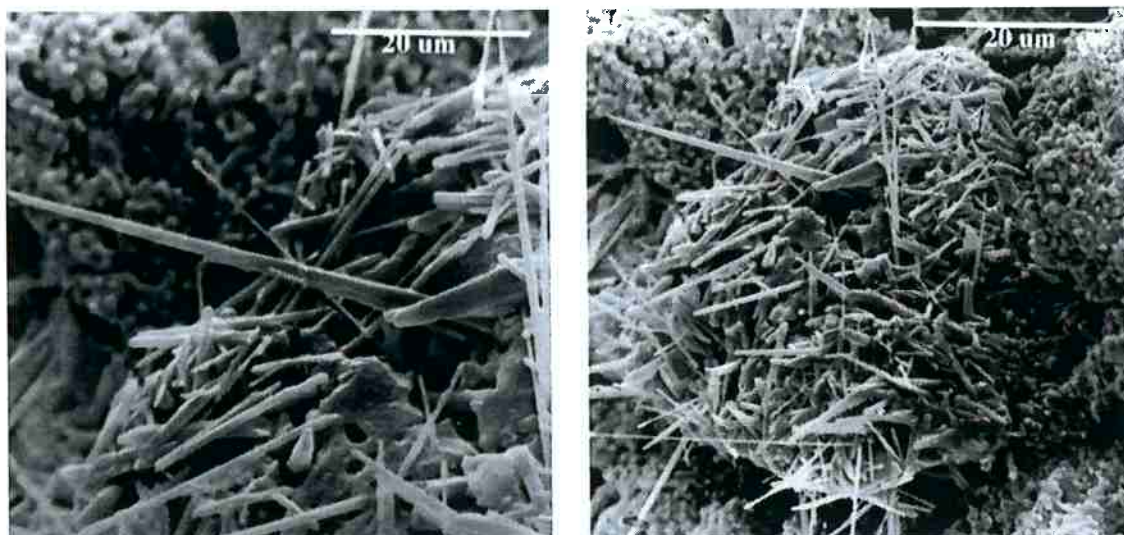


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários) da presença duma estrutura de filamentos de uma pelota auto-redutora submetida ao processo de redução (6).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas as seguintes matérias-primas para a produção das pelotas auto-redutoras:

- Poeira de aciaria elétrica (PAE)
- Carvão vegetal
- Coque de petróleo
- Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- Melaço de cana de açúcar

A principal matéria-prima do trabalho é a poeira de aciaria elétrica e foi cedida pela empresa VOTORANTIM; todas as amostras de PAE foram peneiradas inicialmente para desaglomerar os grãos com peneiras com malha 65, 80, 100, 150 e 270 da série Taylor. Procedeu-se da mesma maneira para os carvões vegetal e de petróleo onde aproveitou-se para deixar os dois carvões em condições granulométricas similares.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS

Tendo as matérias-primas prontas e nas condições desejadas, partiu-se para a etapa de caracterização física e química delas. Foram empregadas diferentes técnicas de caracterização, são elas:

- a) PAE (poeira de aciaria elétrica)
 - Difração de raios X (DRX);
 - Análise química com fluorescência de raios X (FRX);
 - Análise granulométrica (Laser);
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Análise por dispersão de energia (EDS);
 - Umidade e material volátil.
- b) Carvão vegetal e coque de petróleo

- Análise granulométrica (Laser);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Análise por Dispersão de energia (EDS);
- Umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.

c) Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio)

- Análise granulométrica (Laser).

A técnica de difração de raios X foi utilizada para os três componentes principais das amostras de poeira de aciaria elétrica neste trabalho. O ensaio foi feito pelo equipamento de DRX do departamento de engenharia metalúrgica da EPUSP.

Fluorescência de raios X foi empregada para a análise química da PAE. Este equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do departamento de engenharia de minas da EPUSP.

Foi empregada a Microscopia eletrônica de varredura e a dispersão de energia para a análise morfológica e estrutural das partículas e a composição em pontos específicos das amostras da PAE e dos carvões testados em Microscópio Eletrônico de Varredura Cambridge Stereoscan 440, com detector de elétrons secundários (ETD) e elétrons retro espalhados (vCD). O equipamento pertence ao departamento de engenharia metalúrgica da EPUSP.

As análises granulométricas foram realizadas para todos os componentes dos ensaios, no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento em Construção Civil (CPqDCC) do departamento de engenharia Civil da EPUSP. Foi empregado um granulômetro a laser HELOS, analisador de tamanho de partícula que tem como base o espalhamento de luz causado pelas partículas que atravessam um feixe de raio laser.

Os testes para a determinação de cinzas dos carvões foram feitos de acordo à norma ASTM D3174-11 "*Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*".

Os testes para a determinação de umidade da PAE e dos carvões foram feitos de acordo à norma ASTM D3173-11 "*Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*".

Os testes para a determinação de material volátil da PAE e dos carvões foram feitos de acordo à norma ASTM D3175-11 "*Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*".

3.2 PELOTIZAÇÃO

Determinou-se dois tipos de amostras neste trabalho:

PAE + CARVÃO VEGETAL + Ca(OH)_2 e MELAÇO

PAE + COQUE DE PETRÓLEO + Ca(OH)_2 e MELAÇO

Calculou-se o conteúdo estequiométrico do agente redutor dos óxidos, para o cálculo, os principais óxidos ZnO, PbO, FeO e CuO foram considerados (detectados pela técnica de FRX).

Reações:

- $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$
- $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$
- $\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}$
- $\text{CuO} + \text{C} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}$

Calculou-se para 100 gramas de PAE, e segundo as reações com as porcentagens dos óxidos na PAE se tem na tabela 4 as quantidades de carbono estequiométrico necessário para reduzir cada um dos óxidos:

Tabela 4. Dados das quantidades de PAE para os cálculos estequiométricos do carbono necessário para a redução dos óxidos.

Óxido	Massa Molar (g/mol)	Porcentagem na PAE (%)	Quantidade (g)	Quantidade de carbono (g)
FeO	71,8	35,376	35,4	5,91
ZnO	81,4	20,423	20,4	3,01
PbO	223,2	1,548	1,5	0,08
CuO	79,5	0,244	0,2	0,04
			Total	9,04

Os valores obtidos para os redutores calculado com as porcentagens do carbono fixo em cada uma das fontes de carbono foram:

Tabela 5. Quantidade estequiométrica dos carvões utilizada na pelotização.

Fonte de Carbono	Carbono teórico (g)	% Carbono fixo	Carbono real (g)
Carvão vegetal	9,04	69,00	13,1
Coque de Petróleo	9,04	74,38	12,1

O conteúdo do aglomerante na pelotização foi determinado pelas porcentagens tipicamente usadas pela VOTORANTIM, para o melaço e o hidróxido de cálcio correspondendo uma porcentagem de 4% da quantidade de PAE para cada um deles.

Após preparadas as quantidades necessárias dos componentes, a PAE e os carvões foram levados ao forno por um dia a uma temperatura de 140° C para eliminar a umidade; além disso os componentes foram pesados novamente antes de misturá-los.

Para a elaboração dos diferentes lotes e para 100 gramas de PAE, foi pesado cada um dos componentes com as seguintes porcentagens:

Tabela 6. Dosagem das matérias-primas para o processo de pelletização.

Experimento	PAE	Fonte de carbono	Aglomerante
1	78,9%	Carvão vegetal (13,1%)	Ca(OH) ₂ (4%) + melaço (4%)
2	79,9	Coque de petróleo (12,1%)	Ca(OH) ₂ (4%) + melaço (4%)



Figura 7. Adição e mistura das matérias-primas para pelletização manual.

Para a elaboração do lote de pelotas de carvão vegetal e coque de petróleo com a mistura total dos componentes, procedeu-se da seguinte maneira: para uma quantidade de 100g de PAE, mistura-se 13,1 e 12,1 g de carvão vegetal e coque de petróleo respectivamente, 4 g de melaço e 4 g de hidróxido de cálcio. Os componentes foram misturados a seco como é mostrado na figura 7, e a água foi adicionada de maneira homogênea como líquido de ação intergranular até conseguir uma consistência ótima para a pelletização.

As pelotas foram produzidas manualmente com diâmetro médio de 10mm; além disso foram feitas pelotas de 7,5mm e 15mm de diâmetro para o ensaio de queda. As distribuições dos lotes são mostradas na tabela 7.

Tabela 7. Lotes de pelotas de acordo ao tipo de redutor e ensaio.

Lote	Fonte de Carbono	Ensaio	Diâmetro (mm)	Desvio padrão	Nº pelotas
1	Vegetal	Compressão	10,0	0,15	20
2		Queda	7,5	0,32	20
3			10,0	0,21	20
4			15,0	0,55	20
5		Redução	10,0	0,43	25
6	Petróleo	Compressão	10,0	0,24	20
7		Queda	7,5	0,30	20
8			10,0	0,15	20
9			15,0	0,75	20
10		Redução	10,0	0,41	25

Para cada lote tiveram-se condições ambientais similares, além das mesmas porcentagens das matérias-primas e os mesmos tempos de mistura. Os lotes de ensaio de compressão para os dois carvões foram feitos no mesmo dia e assim procedeu-se da mesma maneira para os lotes dos ensaios de queda e redução; na figura 8 pode-se observar o lote para o ensaio de resistência à compressão.

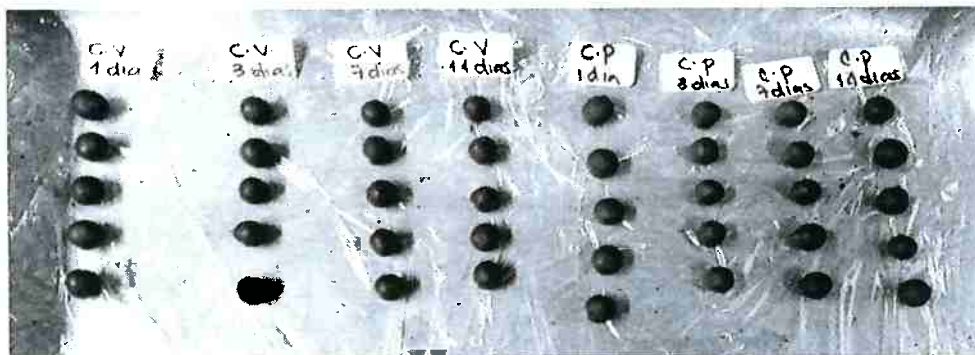


Figura 8. Lote de pelotas auto-redutoras com carvão vegetal e coque de petróleo para ensaio de resistência à compressão.

3.3 ENSAIO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Após a pelotização foram feitos os ensaios de resistência à compressão a verde das pelotas auto-redutoras de PAE. Para o ensaio utilizou-se a máquina de ensaios KRATOS série 1129032 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP como é mostrada na figura 9.



Figura 9. Máquina para o ensaio de resistência à compressão KRATOS.

No ensaio foi adotado o seguinte procedimento:

- 1) Foram selecionadas 5 pelotas de cada lote, isentas de defeitos visíveis.
- 2) A KRATOS foi configurada segundo os requerimentos para o ensaio, como diâmetro, área transversal, velocidade de descida, etc.
- 3) A pelota foi posicionada de maneira correta e depois era aplicada a carga.
- 4) Os dados foram lidos em Newtons (N) para a construção de um gráfico tensão-deformação.

Os ensaios de resistência à compressão a verde foram realizados de tempos em tempos até 14 dias, para avaliar a variação da resistência das pelotas redutoras ao longo do tempo. Mostra-se na tabela 8 o modo de distribuição das pelotas no ensaio.

Tabela 8. Distribuição das pelotas redutoras para o ensaio de resistência a compressão ao longo do tempo.

Lote	Carvão	Nº Pelotas			
		1 dia	3 dias	7 dias	14 dias
1	Vegetal	5	5	5	5
6	Petróleo	5	5	5	5

Após todos os ensaios de compressão nos diferentes dias, foram calculadas as médias e os desvios dos resultados obtidos para cada tipo de carvão em cada um dos dias.

3.4 ENSAIO DE QUEDA

Após os ensaios de resistência à compressão foram feitos os ensaios de queda para as pelotas auto-redutoras. Os testes foram realizados com três diâmetros diferentes conforme observado na figura 10.

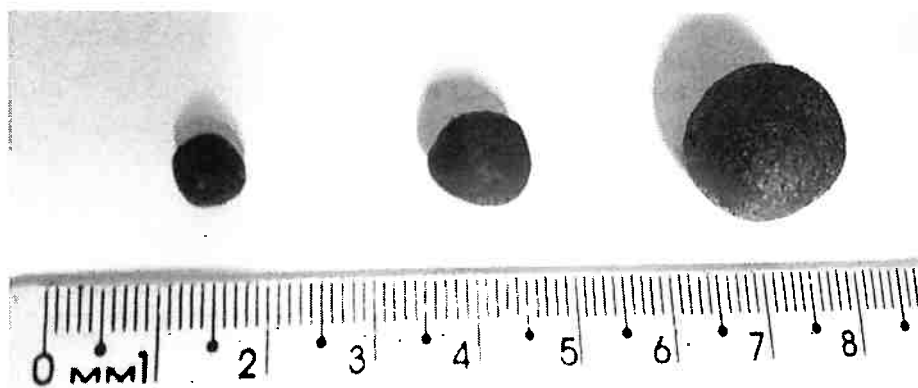


Figura 10. Pelotas auto-redutoras de três diâmetros diferentes para o ensaio de queda.

No ensaio foi adotado o seguinte procedimento:

- 1) Foram selecionadas 5 pelotas de cada lote, isentas de defeitos visíveis.
- 2) Foram determinadas cinco alturas diferentes para o ensaio: 0,35m; 0,50m; 1,0m; 1,5m e 2,0m
- 3) A pelota foi posicionada de maneira correta e deixava-se cair das respectivas alturas.
- 4) Os dados coletados foram a perda de massa além da observação visual de quebra ou trinca das amostras nas diferentes alturas.

Os ensaios de queda foram feitos nos diferentes diâmetros e nas diferentes alturas, à verde, variando o tempo de 1 a 14 dias para avaliar a formação de trincas, a quebra e a perda de massa ao longo do tempo. Na tabela 9 mostra-se a distribuição das pelotas no ensaio de queda.

Tabela 9. Distribuição das pelotas auto-redutoras para o ensaio de queda ao longo do tempo.

Lote	Carvão	Nº Pelotas			
		1 dia	3 dias	7 dias	14 dias
2	Vegetal	5	5	5	5
3		5	5	5	5
4		5	5	5	5

7	Petróleo	5	5	5	5
8		5	5	5	5
9		5	5	5	5
	Total	30	30	30	30

As alturas dos ensaios de queda foram medidas com precisão com paquímetro digital a laser Bosch GLM 50 Professional, após todos os ensaios de queda nos diferentes dias. Foram calculadas as médias e os desvios dos resultados obtidos para cada tipo de carvão em cada um dos dias.

3.5 ENSAIO DE AUTO-REDUÇÃO

Para a realização da redução das pelotas auto-redutoras, foram levadas ao forno tipo mufla durante 24 horas antes do processo a uma temperatura de 140° C, para a eliminação da umidade, para o ensaio utilizou-se um forno tubular vertical com resistência, montado em um suporte de aço e com um sistema de trilhos e cabos de aço, de maneira que é possível deslocá-lo e fazer o ensaio verticalmente. Na figura 11 pode-se observar o forno.

No ensaio foi adotado o seguinte procedimento:

- 1) O forno foi aquecido gradualmente até a temperatura do (aferida por um termopar).
- 2) Na balança foram pendurados o arame inoxidável com o cadinho refratário mantendo a estabilidade da balança, e em seguida realizado a tara.
- 3) Com ajuda de um manômetro o forno foi mantido à uma atmosfera de nitrogênio de 0,20 atm.
- 4) As pelotas auto-redutoras foram pesadas antes e após o processo, para o cálculo da perda de massa, além da medida do diâmetro antes e após o processo para o cálculo da perda de volume.

- 5) O forno tem uma zona meia de temperatura, onde apresenta a temperatura ideal do processo; após a adição da amostra no cadinho o forno foi deslocado até a zona de temperatura ideal dando início ao processo de redução.
- 6) A perda de massa ao longo do tempo foi observada na balança e a redução foi considerada finalizada quando a massa da pelota era constante após um longo período de tempo.
- 7) Após feita a redução a amostra foi mantida na câmara de resfriamento por 20 minutos a uma atmosfera de nitrogênio de 0,40 atm.

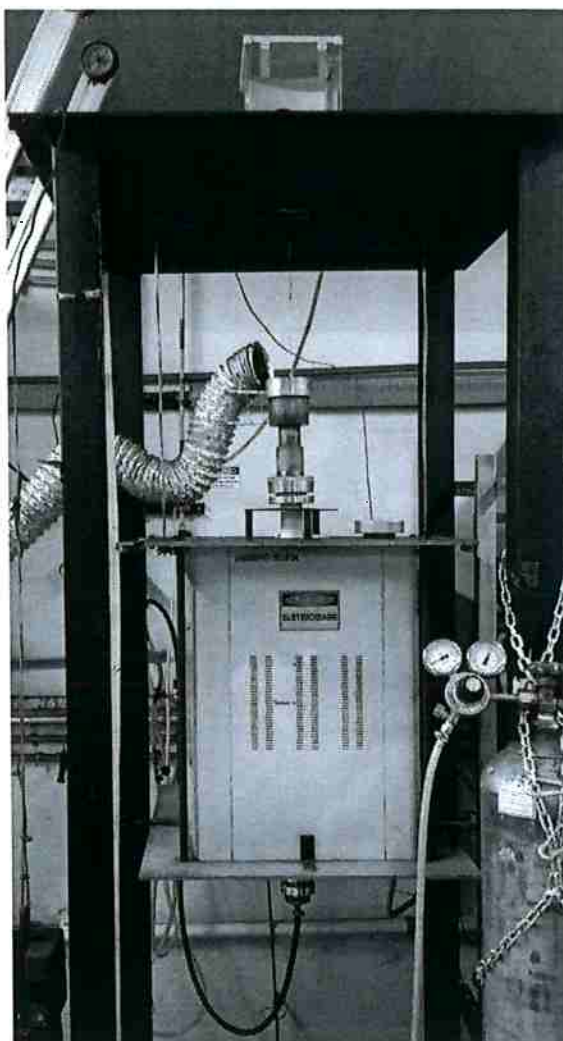
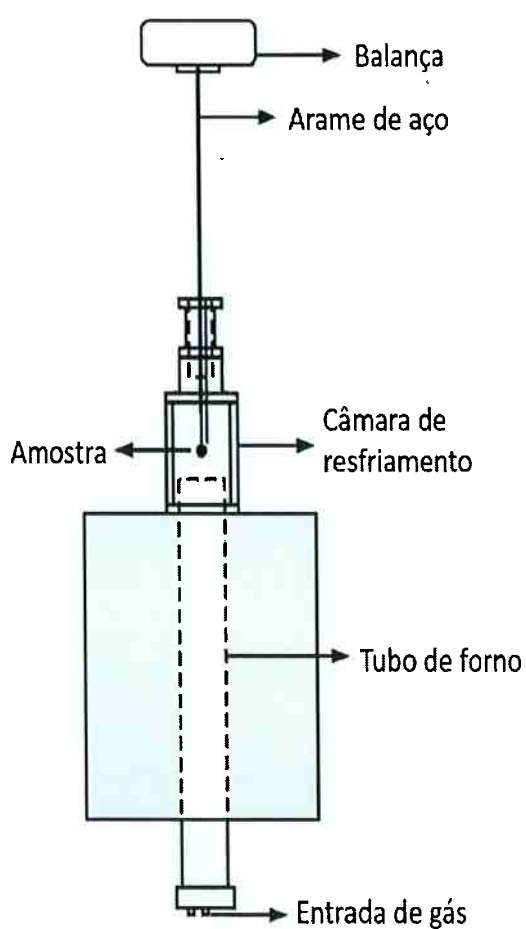


Figura 11. Forno vertical tubular para os ensaios de redução das pelotas auto-redutoras.

Todos os ensaios de redução foram realizados pelo mesmo procedimento; após o processo, as pelotas reduzidas foram pesadas e o diâmetro medido novamente para análises posteriores. Na tabela 10 pode-se observar a distribuição das pelotas e as temperaturas de redução dos ensaios.

Tabela 10. Distribuição das temperaturas de redução das pelotas auto-redutoras.

Lote	Fonte de carbono	Pelotas				
		450° C	650° C	800° C	1050° C	1150° C
5	Vegetal	5	5	5	5	5
10	Petróleo	5	5	5	5	5

3.6 ENSAIOS APÓS REDUÇÃO

3.6.1 Ensaio da resistência à compressão

Após a redução foram feitos os ensaios de resistência à compressão para as pelotas reduzidas de PAE. Para o ensaio utilizou-se a máquina de ensaios KRATOS e o procedimento foi o mesmo do que o processo da resistência à compressão a verde.

Os ensaios de resistência à compressão após redução foram realizados para todas as amostras reduzidas à diferentes temperaturas, para avaliar a variação da resistência das pelotas redutoras com o aumento da temperatura.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após a redução foi feita a microscopia eletrônica de varredura das pelotas reduzidas de PAE. O MEV foi realizado para todas as amostras reduzidas à diferentes temperaturas, para avaliar a variação da microestrutura das pelotas

reduzidas com o aumento da temperatura, além de fazer o EDS para cada uma das amostras.

3.6.3 Difração de raios X (DRX)

Após redução das pelotas foram submetidas à ensaio de difração de raios X para todas as temperaturas estudadas, visando avaliar as fases presentes após redução, e assim determinar os componentes que vão-se reduzindo em cada temperatura.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS

4.1.1 Poeira de aciaria elétrica (PAE)

4.1.1.1 Umidade e material volátil

As porcentagens de umidade e material volátil são mostradas na tabela 11. Os resultados não foram calculados diretamente do seu sistema de coleta, e os valores das porcentagens podem variar de acordo ao manuseio da PAE ou umidade relativa do ambiente.

Tabela 11. Porcentagens de umidade e material volátil da amostra de PAE.

Amostra	% Umidade	% Material Volátil
PAE	1,16 ± 0,1	11,24 ± 1,20

4.1.1.2 Difração de raios X

Na figura 12, pode-se observar o DRX da poeira de aciaria elétrica. Nota-se os picos característicos e as fases principais presentes na PAE, o óxido de ferro se apresenta em forma de hematita (Fe_2O_3), mas segundo o espectro também pode estar presente na forma de magnetita (Fe_3O_4), e possivelmente encontra-se em menor quantidade. Percebe-se também a predominância da zincita, onde provavelmente boa parte do zinco esteja concentrado, além disso o zinco também está presente na forma de franklinita (ZnFe_2O_4), também conhecida como ferrita de zinco, e o chumbo na forma de litargírio (PbO). Além de fases como o periclase (MgO) e a cal (CaO).

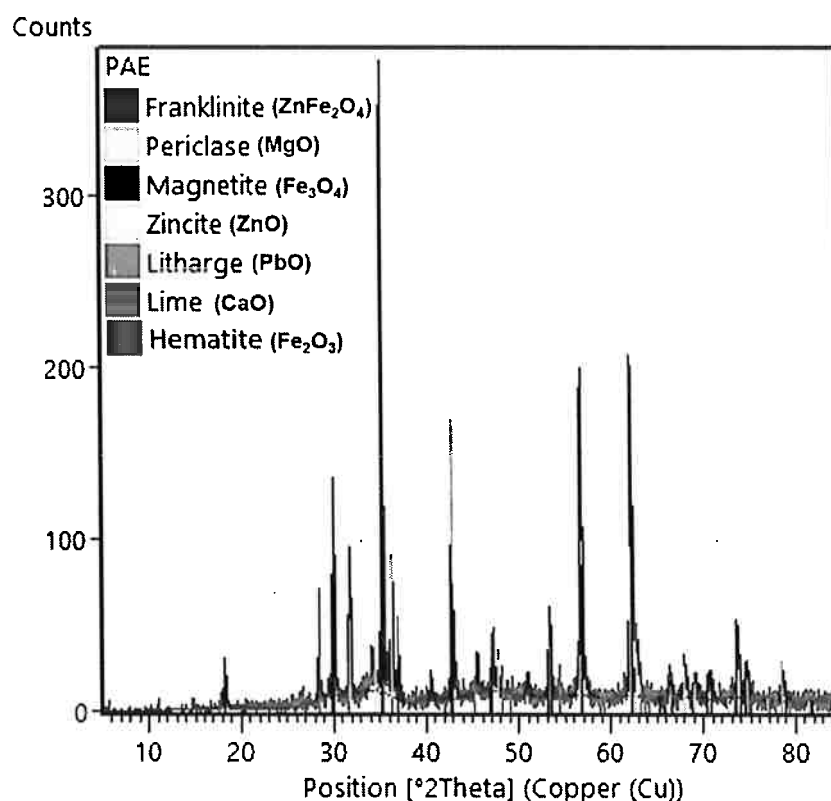


Figura 12. Análise de difração de raios X da Poeira de aciaria elétrica.

4.1.1.3 Análise química (FRX)

Segundo os dados da tabela 12. Os componentes com maior proporção presentes na amostra de PAE foi o óxido de ferro, em torno de 35. O segundo componente foi o óxido de zinco ao redor de 20%, que é dependente da composição da carga de sucata galvanizada utilizada. O silício se apresentou como SiO_2 com teor ao redor de 6% e o cálcio como CaO ao redor de 12% sendo porcentagens variantes da basicidade da poeira de aciaria elétrica e pelota em geral.

Tabela 12. Composição química da Poeira de Aciaria elétrica (PAE).

Elemento ou Composto	Porcentagem (%)
FeO	35,376
ZnO	20,423
PF	14,5
CaO	12,395
SiO ₂	5,754
Cl	2,451
MnO	1,818
PbO	1,548
K ₂ O	1,516
MgO	1,297
SO ₃	0,927
Al ₂ O ₃	0,723
Cr ₂ O ₃	0,296
CuO	0,244
Br	0,206
P ₂ O ₅	0,204
TiO ₂	0,126
SnO ₂	0,067
BaO	0,051
SrO	0,047
NiO	0,026
Rb ₂ O	0,0005
Total	100 %

4.1.1.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra de poeira de aciaria elétrica é mostrada na figura 13. Pode-se observar que o tamanho das partículas de PAE encontram-se na faixa de 0,12 μm até 50 μm aproximadamente, com D₅₀ em 2,9 μm da gráfica de frequência acumulada, além disso na figura 14 pode-se notar que as partículas estão ligadas ou unidas umas com outras, devido ao grau de hidratação da PAE, e pelo fato de que são partículas tão pequenas, pode influenciar a análise granulométrica, porque essas aglomerações podem ser analisadas como uma partícula.

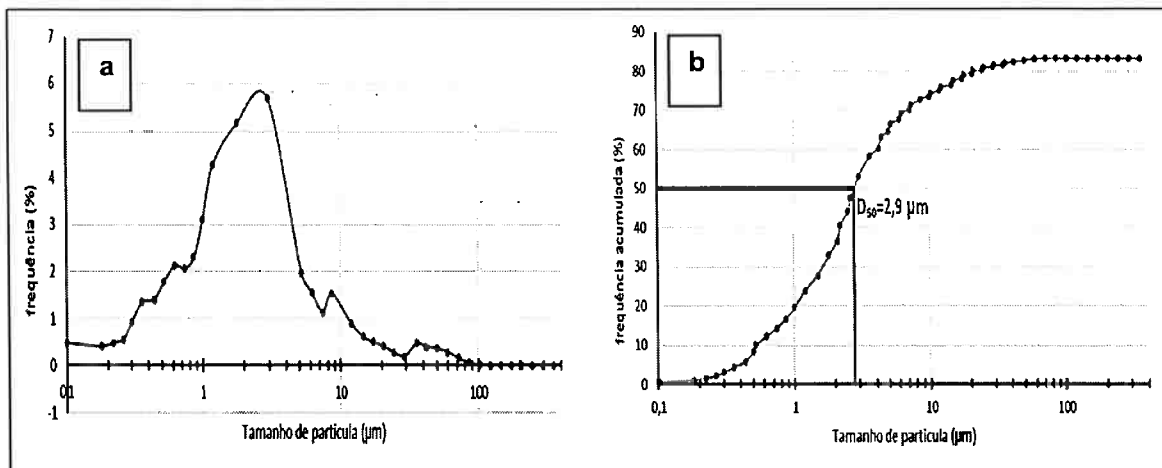


Figura 13. Análise granulométrica por meio de laser da Poeira de aciaria elétrica (PAE). (a) porcentagem de frequência. (b) porcentagem de frequência acumulada.

4.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como mostrado na figura 14 e também em trabalhos anteriores (4) (6), pode-se observar a morfologia característica da poeira de aciaria elétrica.

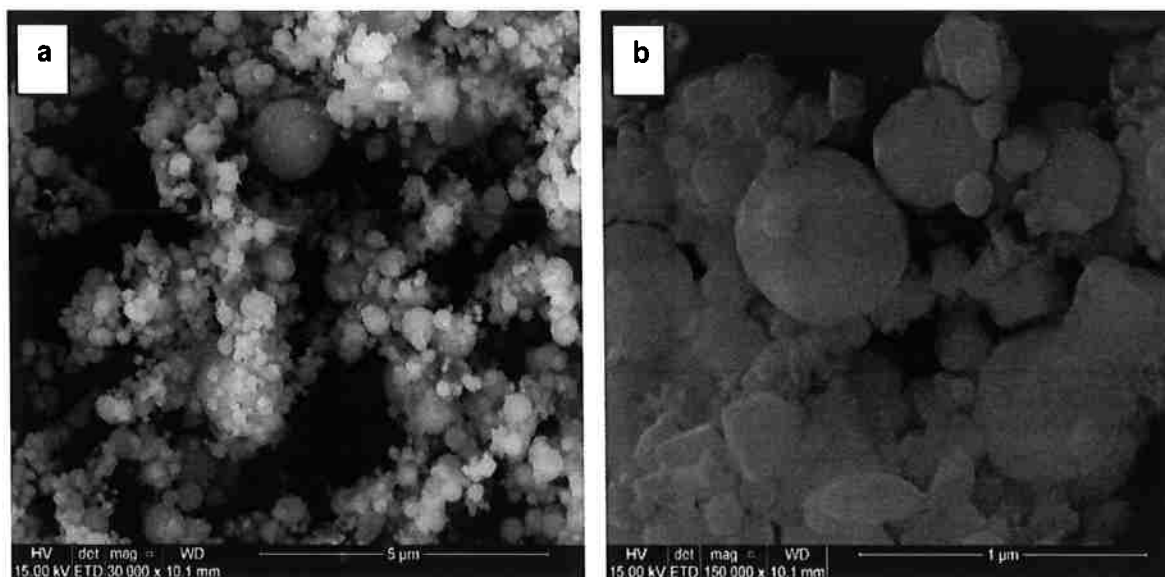


Figura 14. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica. a) Elétrons secundários. b) Elétrons secundários.

Nota-se que tanto em (a) como em (b) uma predominância morfológica de tipo esférica, o que facilita a aglomeração das partículas de PAE e com os aditivos para a formação das pelotas auto-redutoras. Além disso pode-se reafirmar a granulometria uniforme das pequenas partículas de PAE.

4.1.1.6 *Análise por dispersão de energia (EDS)*

No EDS mostrado na figura 15, que foi efetuado na zona vermelha para conhecer os elementos presentes nas partículas de PAE, a região está composta principalmente por ferro, zinco e oxigênio, os quais são os elementos de formação dos óxidos de maior relevância nas análises anteriores.

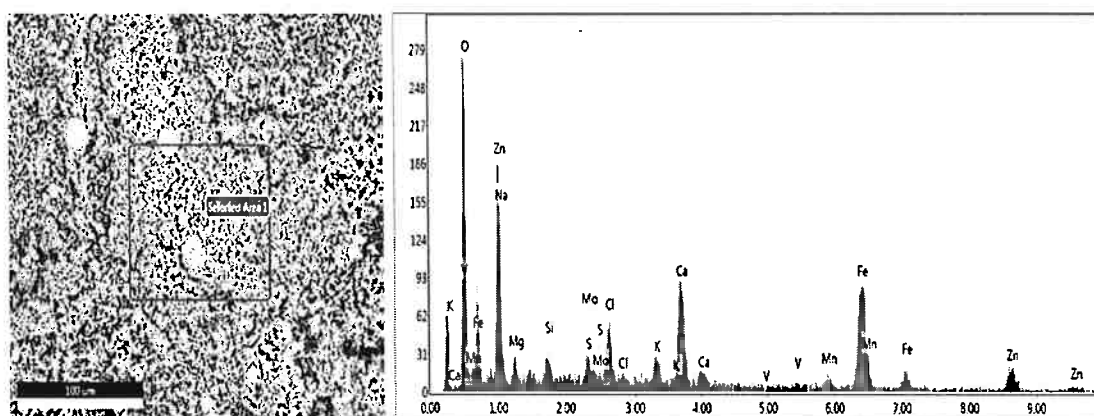


Figura 15. Análise por dispersão de energia da poeira de aciaria elétrica. Anexo 1.

4.1.2 Carvão vegetal e Coque de petróleo

4.1.2.1 *Umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo*

Os dados das porcentagens de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo dos carvões do ensaio, carvão vegetal e coque de petróleo, são apresentados na tabela 12. Nota-se a diferença na porcentagem de umidade dos carvões: o carvão vegetal ao redor de 5% e o coque de petróleo ao redor do 1,20%. Essa diferença

de porcentagem pode explicar a compactação das pelotas e a resistência que apresentaram após a secagem.

As porcentagens de material volátil são relativamente altas para os dos carvões, o carvão vegetal ao redor de 30% e o coque de petróleo ao redor de 11%. Estes dados estão fortemente relacionados ao grau de reatividade dos carvões e a rapidez do processo de redução, sabendo que o carvão vegetal é o mais reativo.

Os dados de cinzas representam a qualidade e o poder calorífico dos carvões, o carvão vegetal apresenta um valor ao redor do 1% e o coque de petróleo ao redor do 14%, pode-se determinar que o poder calorífico do coque na combustão é menor do que o carvão vegetal o qual apresenta melhor qualidades.

As porcentagens de carbono fixo foram, em torno de 69% para o carvão vegetal e 74% para o coque de petróleo. Estes teores foram utilizados nos cálculos seguintes.

Tabela 13. Porcentagens de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo do carvão vegetal e coque de petróleo.

Amostra	% Umidade	% Material Volátil	% Cinzas	% Carbono Fixo
Carvão vegetal	5,09 ± 0,1	30,23 ± 1,00	0,77 ± 0,26	69,00 ± 0,52
Coque de petróleo	1,20 ± 0,1	11,25 ± 0,24	14,37 ± 0,17	74,38 ± 0,05

4.1.2.2 Análise granulométrica

Nas figuras 16 e 17 se apresentam os gráficos de análise granulométrica, do carvão vegetal e do coque de petróleo respectivamente. O carvão vegetal tem partículas distribuídas homogeneamente na faixa de 0,1 µm até 310 µm, com D₅₀ em 13,2 µm. O coque de petróleo tem partículas na faixa de 0,3 µm, com aumento de frequência até as partículas de 30 µm as quais apresentam a maior frequência, e depois com diminuição de frequência até 310 µm. Com D₅₀ em 13,2 µm.

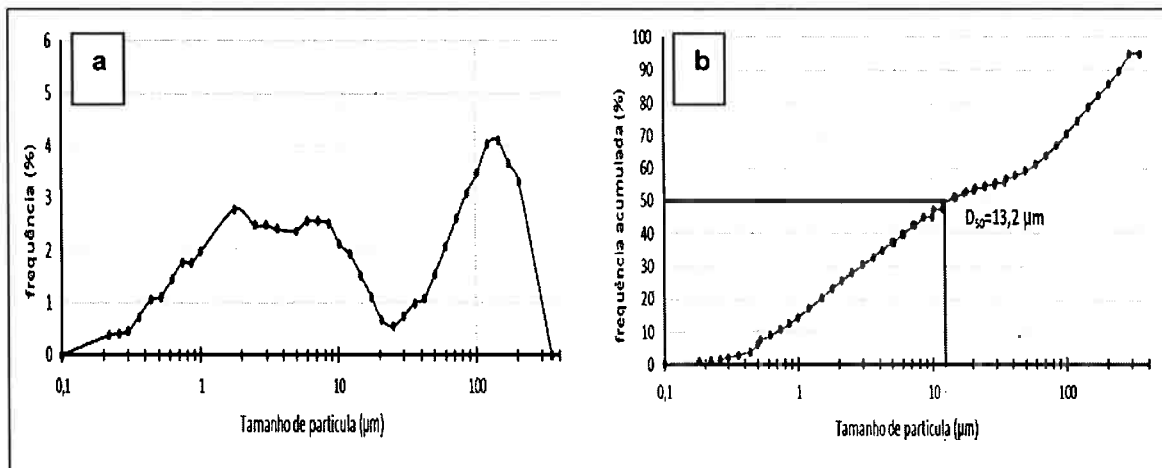


Figura 16. Análise granulométrica por meio de laser do carvão vegetal. (a) porcentagem de frequência. (b) porcentagem de frequência acumulada.

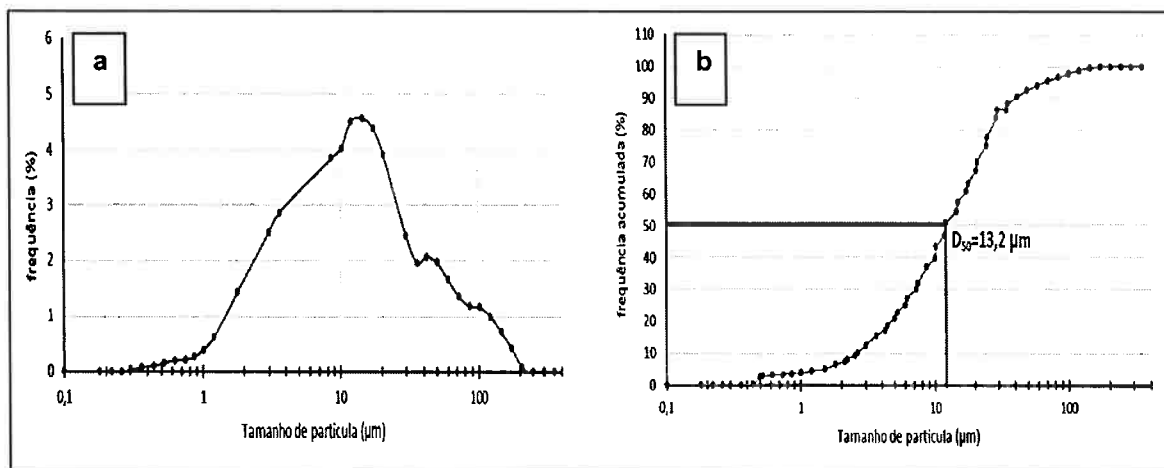


Figura 17. Análise granulométrica por meio de laser do coque de petróleo. (a) porcentagem de frequência. (b) porcentagem de frequência acumulada.

Pode-se notar que o tamanho das partículas dos dois carvões se encontra numa faixa similar e apresentam o mesmo D_{50} , mas o carvão vegetal apresenta uma maior quantidade de partículas finas do que o coque de petróleo.

4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS) do Carvão vegetal

O MEV do carvão vegetal é mostrado na figura 18. Pode-se ver a forma acicular das partículas, sua estrutura porosa e a uniformidade do tamanho das partículas. Além disso nota-se que no EDS da figura 19, feito nas regiões vermelhas, que o elemento principal presente no carvão vegetal é o carbono.

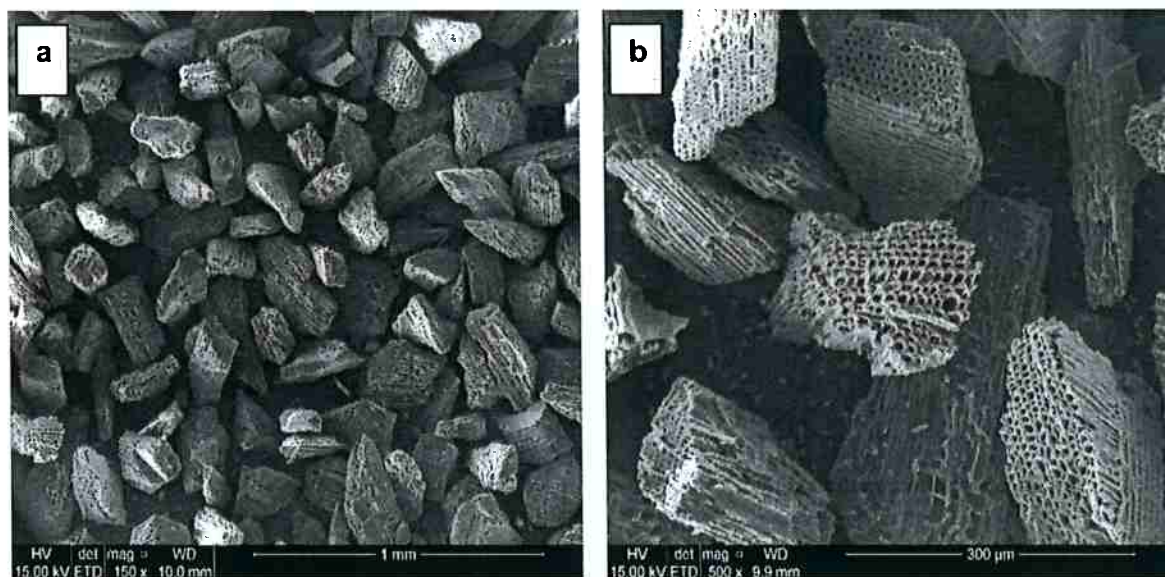


Figura 18. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal. a) elétrons secundários. b) elétrons secundários.

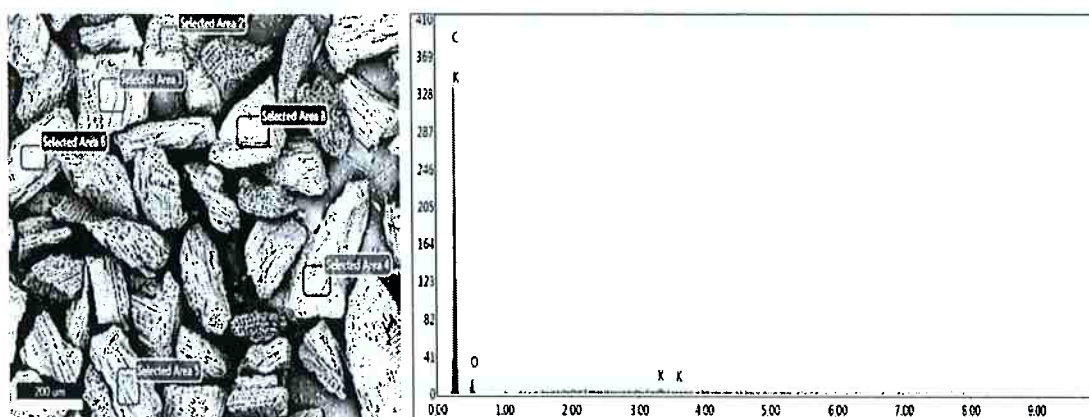


Figura 19. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do carvão vegetal. Anexo 2.

4.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS) Coque de petróleo

No MEV mostrado na figura 20; pode-se observar a morfologia dos grãos é acicular e amorfa, também se nota o tamanho das partículas muito similares nos dois carvões. O EDS da figura 21 mostra os elementos presentes no carvão vegetal, observa-se carbono, além do enxofre (S) característico do coque de petróleo.

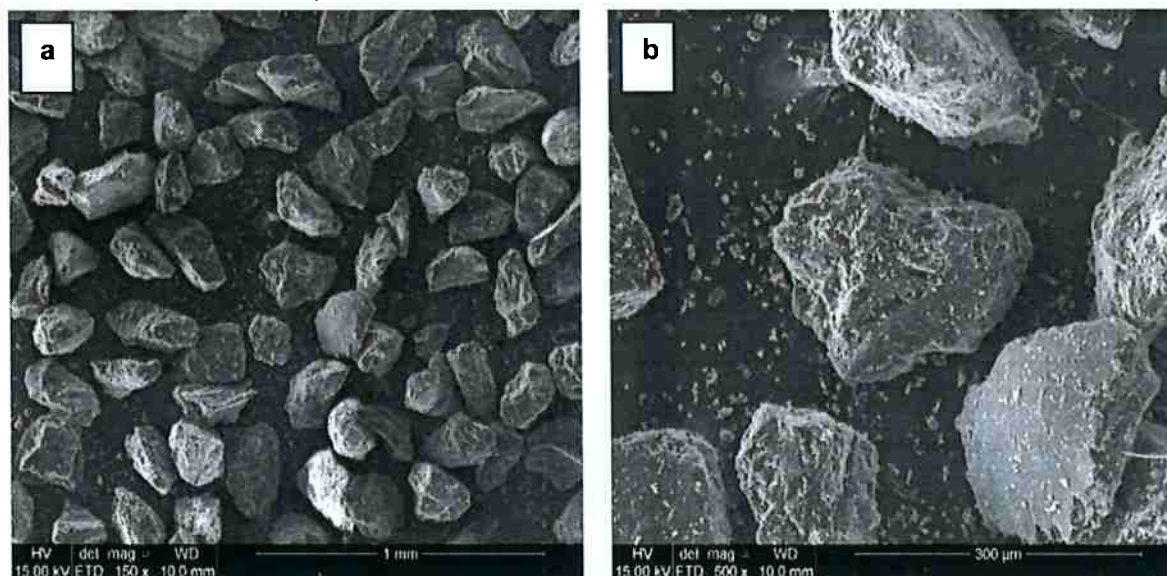


Figura 20. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do coque de petróleo. a) elétrons secundários. b) elétrons secundários.

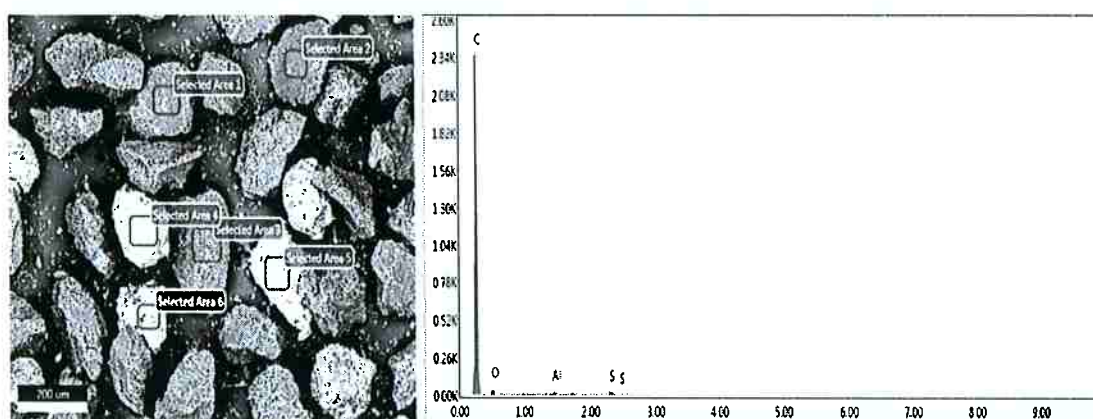


Figura 21. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do coque de petróleo. Anexo 3.

4.1.3 Ca(OH)_2 - Hidróxido de Cálcio

4.1.3.1 Análise granulométrica

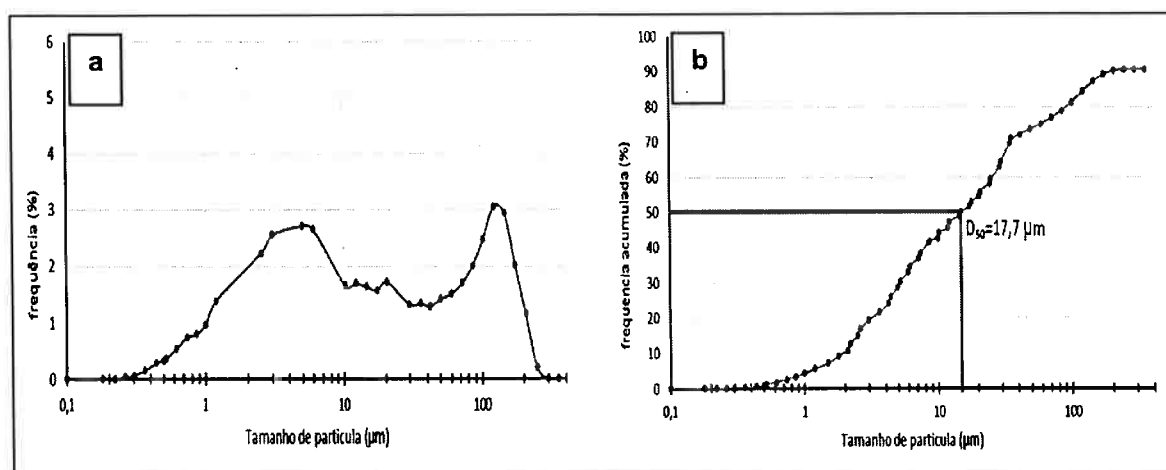


Figura 22. Análise granulométrica por meio de laser do hidróxido de cálcio. (a) porcentagem de frequência. (b) porcentagem de frequência acumulada.

A análise granulométrica do hidróxido de cálcio é mostrada na figura 22. Pode-se observar que o tamanho de partícula está na faixa de 0,2 μm até 125 μm, a distribuição é heterogênea, os tamanhos com maior frequência são 0,5 μm com 1,8% e 30 μm com 1,7% de frequência. Pode-se ressaltar que as matérias primas do processo se encontram numa faixa de tamanho de grão similar.

4.2 PELOTIZAÇÃO

Os diâmetros das pelotas de poeira de aciaria elétrica com carvão vegetal e coque de petróleo como redutores não foram exatos em todas as direções como é observado na figura 23 e figura 24, respectivamente, devido a forma de processamento manual, mas as medidas para os cálculos foram tomadas da média de dez diâmetros diferentes da mesma pelota. Além de isso pode-se observar a superfície não uniforme da pelota após a secagem.



Figura 23. Pelotização da PAE com carvão vegetal como redutor.

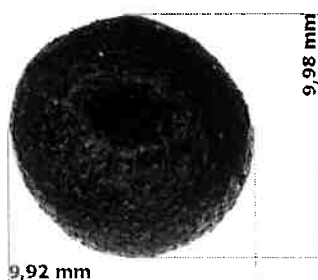


Figura 24. Pelotização da PAE com coque de petróleo como redutor.

Como pode ser visto na figura 25 e na figura 26, para carvão vegetal e coque de petróleo respectivamente, o MEV da pelota de poeira de aciaria elétrica após a secagem e antes do processo de redução. (a) pode-se observar as zonas da mistura das matérias-primas e as pequenas zonas brancas que representam as aglomerações das partículas de PAE. (b) correspondem ao aumento de uma zona de aglomeração de PAE; estas zonas podem ser explicadas pela quantidade da PAE comparadas às quantidades dos carvões, o hidróxido de cálcio e o melaço. Além disso, o tamanho e a forma esférica das partículas de PAE também influenciam na morfologia.

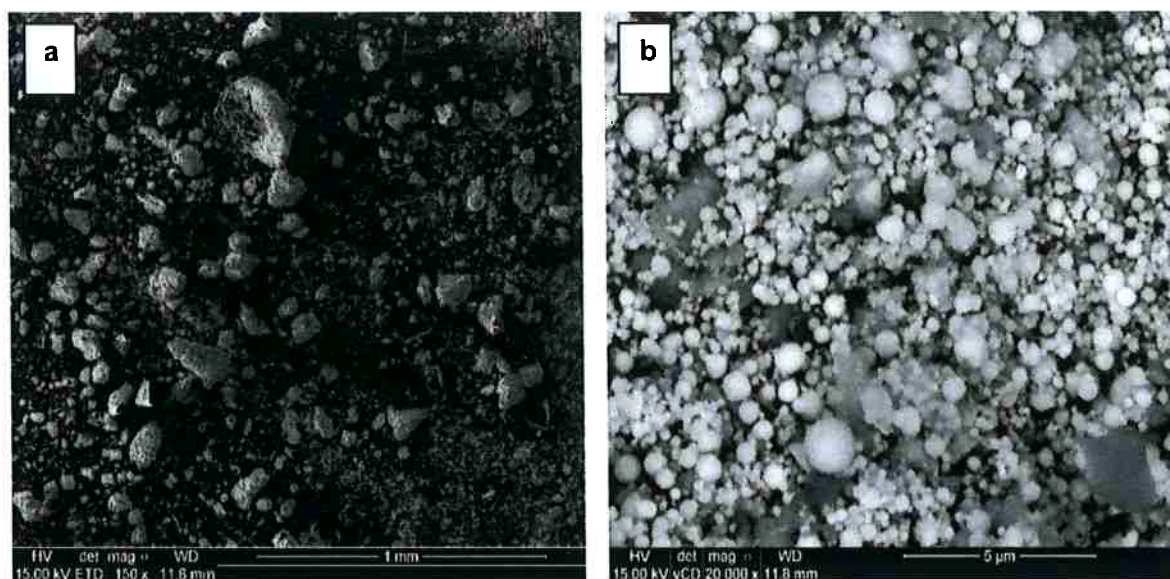


Figura 25. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. a) elétrons secundários. b) elétrons retro espalhados.

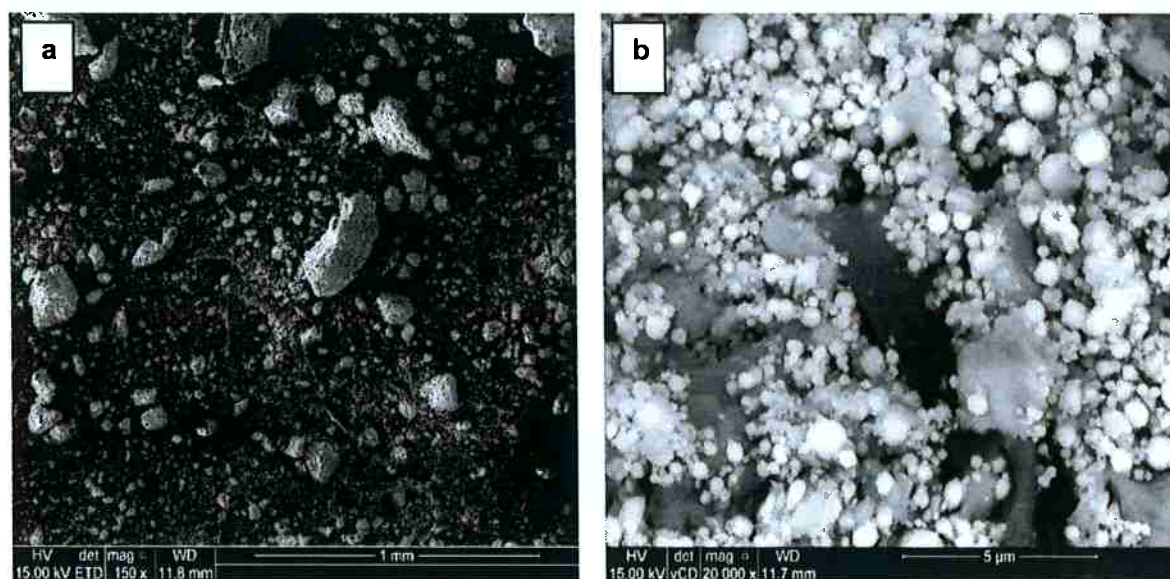


Figura 26. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor. a) elétrons secundários. b) elétrons retro espalhados.

Na figura 27 e na figura 28, para carvão vegetal e coque de petróleo respectivamente, nos EDS da zona de aglomeração de PAE, nota-se que os elementos presentes são elementos próprios da poeira de aciaria elétrica como ferro, zinco, chumbo, etc., além disso são os mesmos elementos presentes na figura 12 da análise por dispersão de energia da poeira de aciaria elétrica.

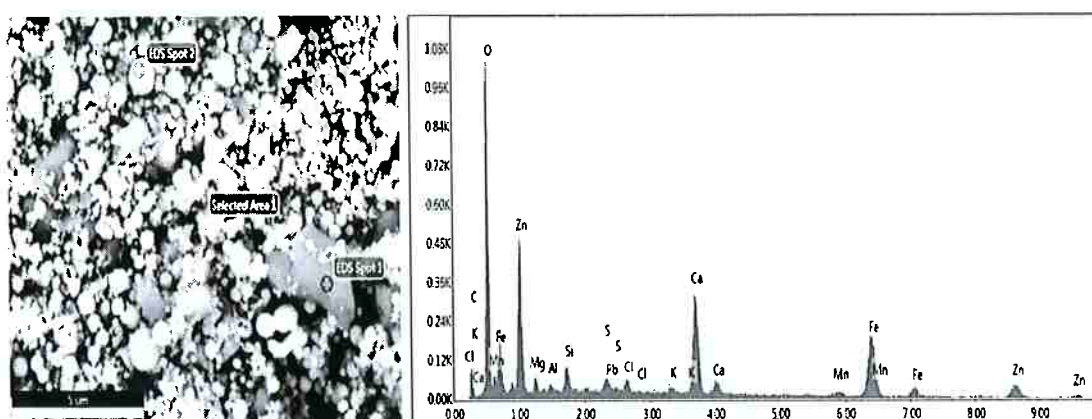


Figura 27. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. Anexo 4.

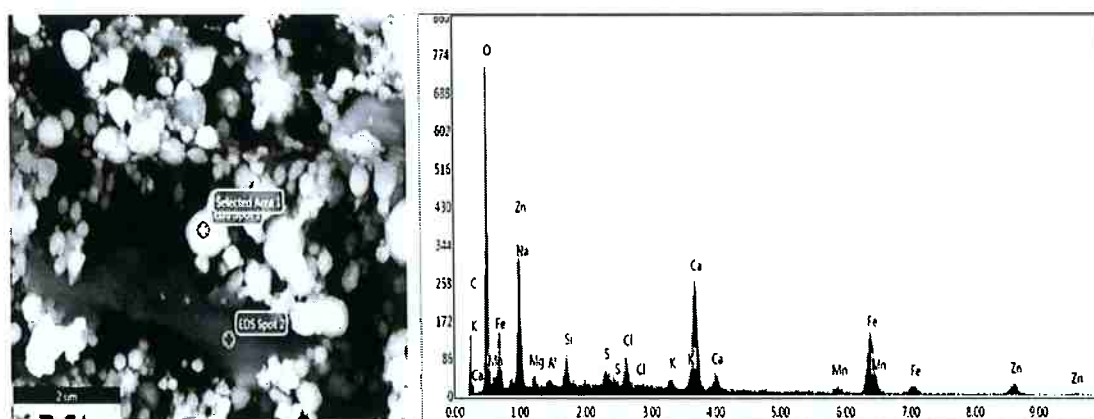


Figura 28. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor. Anexo 5.

Pode-se dizer que as pelotas auto-redutoras tanto com carvão vegetal como com coque de petróleo atuando como redutores, apresentam zonas de aglomeração de PAE, na qual os carvões e o aglomerante não estão presentes.

4.3 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO A VERDE

No processo de cura das pelotas auto-redutoras sempre se deseja ter uma resistência a verde elevada, pois assim é minimizada a formação de finos durante o manuseio e transporte das pelotas antes da redução. Na figura 29 pode-se observar a mudança da resistência das pelotas auto-redutoras ao longo dos 14 dias de cura. A linha vermelha representa a resistência da pelota com coque de petróleo e a linha azul representa a resistência da pelota com o carvão vegetal.

Como pode ser visto nos dois casos, as pelotas apresentam um aumento da resistência até o dia 14, de aproximadamente de 30% da resistência inicial. É evidente que as pelotas com carvão vegetal apresentam uma resistência à compressão maior do que as pelotas com coque de petróleo ao longo dos 14 dias com uma faixa de diferença de aproximadamente de 4 Newtons. O aumento da resistência das pelotas com carvão vegetal e coque de petróleo pode ser explicado porque o conteúdo de hidróxido de cálcio que está atuando como aglomerante precipita sobre as partículas da matéria-prima endurecendo as pelotas pela ação do CO_2 , além da aglomeração da cal e a sílica pela formação de silicatos de cálcio hidratados.

Deve ser mencionado que os resultados obtidos do ensaio de resistência à compressão das pelotas ao longo dos 14 dias de cura são muito bons, quando é necessário carregá-las até o forno rotativo do processo Waelz.

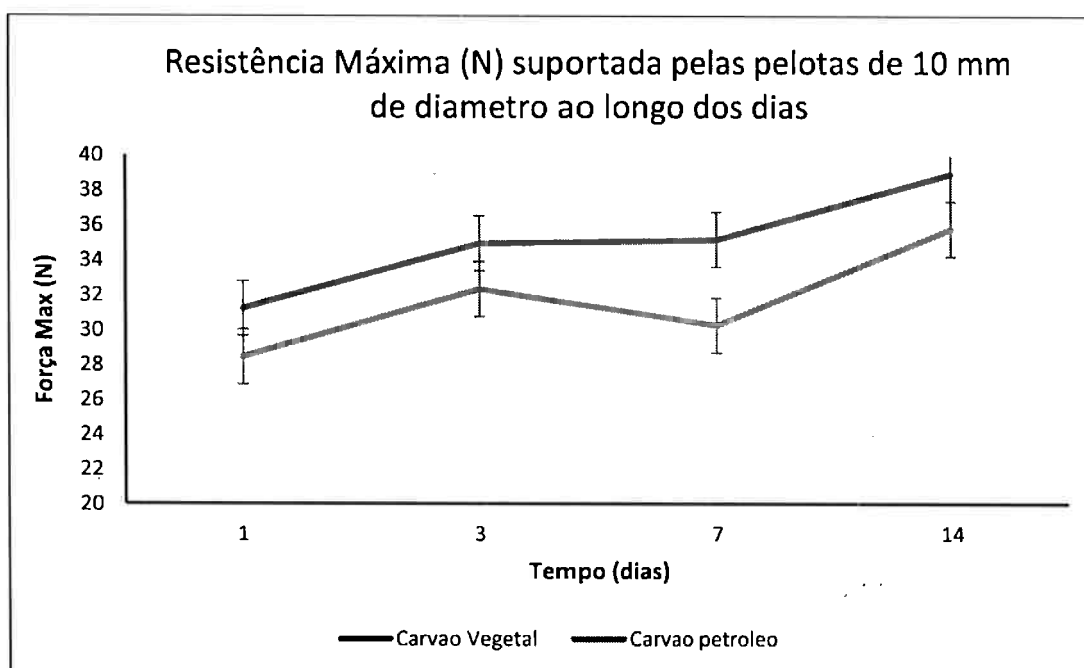


Figura 29. Aumento da Resistência máxima das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo ao longo dos dias.

4.4 ENSAIO DE QUEDA

Na figura 30 pode-se observar a variação da altura mínima de queda para a quebra das pelotas de PAE com carvão vegetal em diferentes diâmetros ao longo dos 14 dias de cura. No primeiro dia a altura mínima de queda é a mesma para os três diâmetros, porém ao longo dos dias a resistência das pelotas é aumentada, conforme explicado anteriormente nos resultados do ensaio de compressão a verde, portanto com o aumento da resistência, a altura mínima de quebra para as pelotas de 7,5 mm de diâmetro também aumenta; a altura mínima de quebra para as pelotas de 10 mm de diâmetro permanece constante até o dia 14; mas para as pelotas de 15 mm de diâmetro a altura mínima de quebra diminui com o aumento da resistência. Esta diferença deve-se à quantidade de massa que possui cada pelota, de acordo ao diâmetro e à área da superfície que está em contato com o chão no momento do impacto.

Baseado nos resultados, o diâmetro ideal para as pelotas auto-redutoras com carvão vegetal é 7,5 mm pelo aumento da resistência na altura de queda ao longo dos dias antes do processo de redução. Assim as pelotas podem ser manipuladas fora e no interior no forno antes da redução sem quebrar.

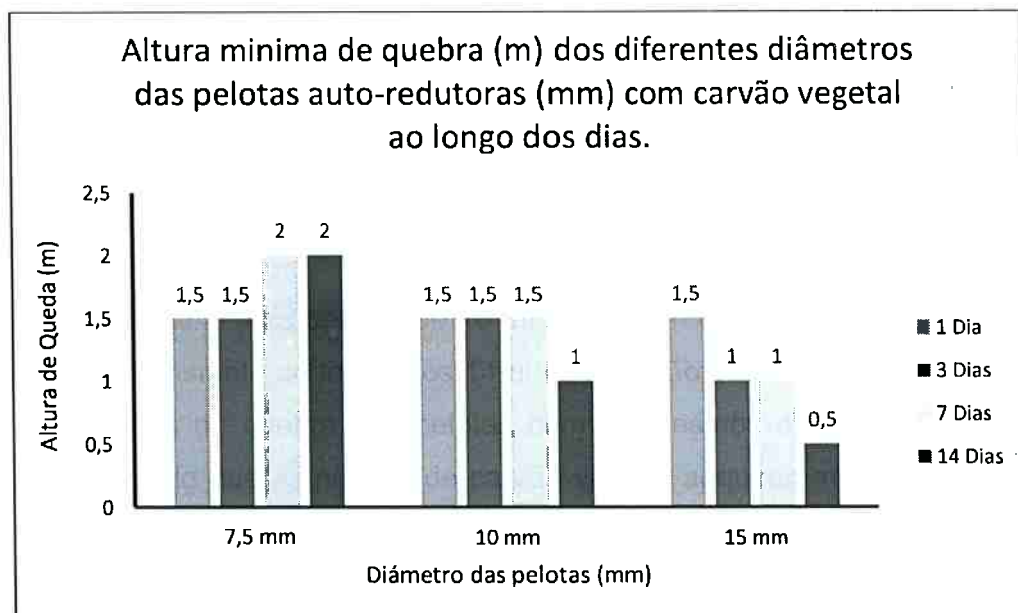


Figura 30. Variação da altura mínima de quebra das pelotas com carvão vegetal nos diferentes diâmetros ao longo dos dias.

Na figura 31 pode-se observar a variação da altura mínima de queda para a quebra das pelotas de PAE com coque de petróleo em diferentes diâmetros ao longo dos 14 dias de cura. Com o aumento da resistência nas pelotas de 7,5 mm de diâmetro também aumenta a altura mínima de quebra como ocorre nas pelotas com carvão vegetal, nas pelotas de 10 mm e 15 mm de diâmetro a altura mínima de quebra é constante ao longo dos 14 dias, mas são baixos comparados com as alturas mínimas de quebra das pelotas com os mesmos diâmetros com carvão vegetal. É sabido que as pelotas de carvão vegetal adquirem mais resistência do que as pelotas com coque de petróleo, no entanto, os resultados obtidos independentemente do tipo de redutor, apontam para as pelotas de 7,5 mm como as ideais para o processo de manipulação.

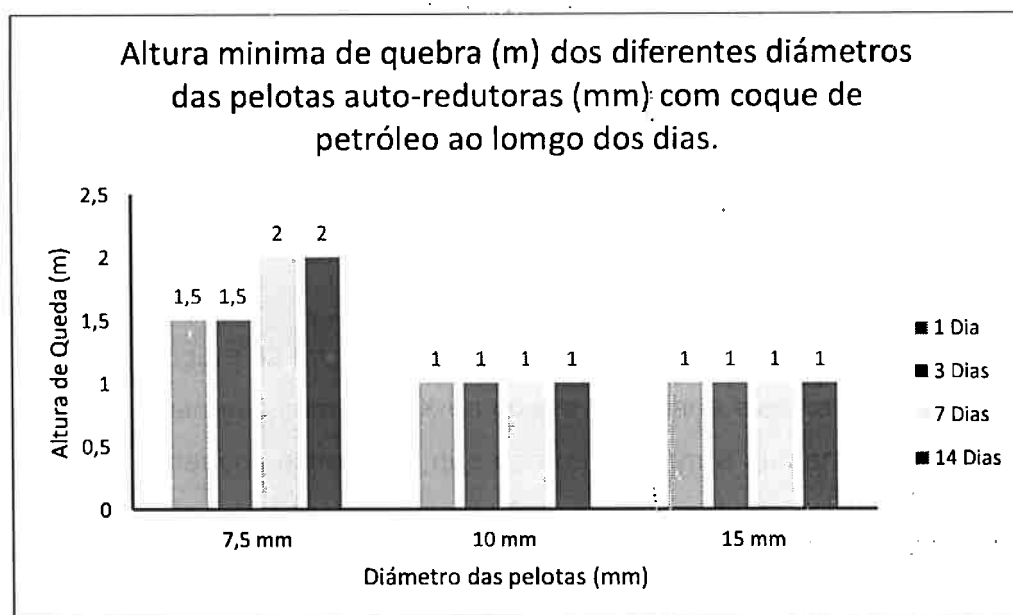


Figura 31. Variação da altura mínima de quebra das pelotas com coque de petróleo nos diferentes diâmetros ao longo dos dias.

4.5 ENSAIO DE AUTO-REDUÇÃO

4.5.1 Redução 450°C

Segundo a figura 32 no DRX da pelota reduzida numa temperatura de 450° C e fazendo a comparação com o DRX da poeira de aciaria elétrica da figura 9; pode-se notar as mudanças estruturais que ocorreram com o aumento da temperatura até 450° C e com os conteúdos dos carvões e o hidróxido de cálcio.

Como pode ser visto a magnetita inicial se manteve na sua estrutura original, mas em 450°C a hematita transformou-se em magnetita completamente, devido à redução $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_4$ ocorrer em temperaturas inferiores à 700°C (21). O zinco encontra-se na forma de zínica (ZnO), franklinita (ZnFe_2O_4) e na forma de Smithsonita (ZnCO_3), resultado da formação de carbonetos no processo de

endurecimento pela adição de hidróxido de cálcio. Além disso a presença de fases menores como periclásio (MgO), a cal (CaO) e o quartzo (SiO₂).

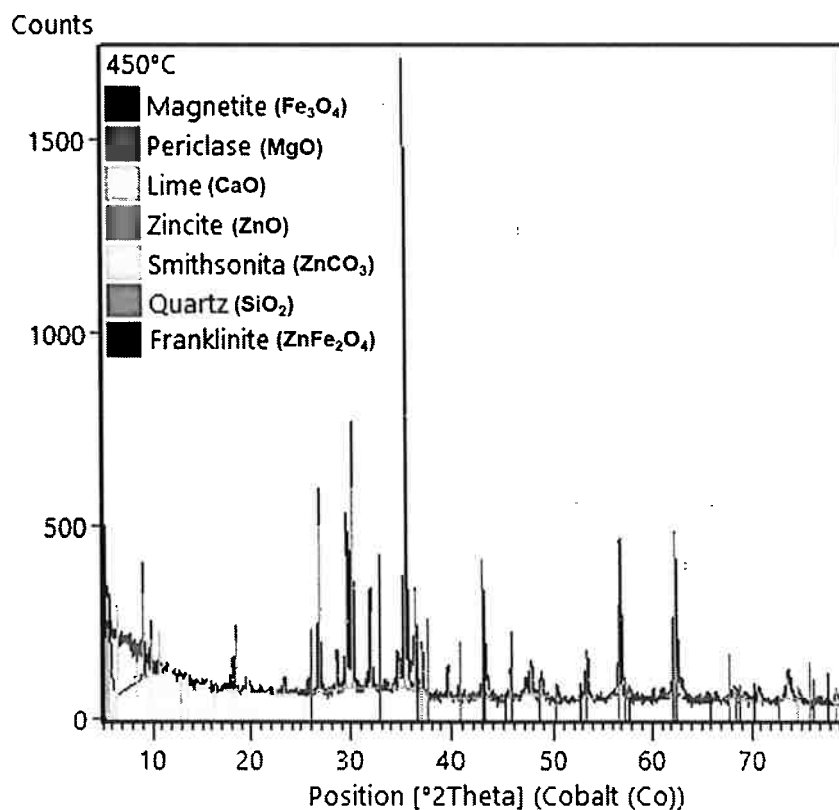


Figura 32. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 450°C.

4.5.1.1 Pelotas com carvão vegetal

Na figura 33 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com carvão vegetal após a redução na temperatura de 450°C onde as partículas esféricas de PAE ainda estão presentes formando parte da estrutura da pelota no estado de aglomeração. E de acordo com a figura 34, do EDS das regiões vermelhas, os elementos na pelota continuam sendo o ferro, zinco, oxigênio e o cálcio em maior proporção.

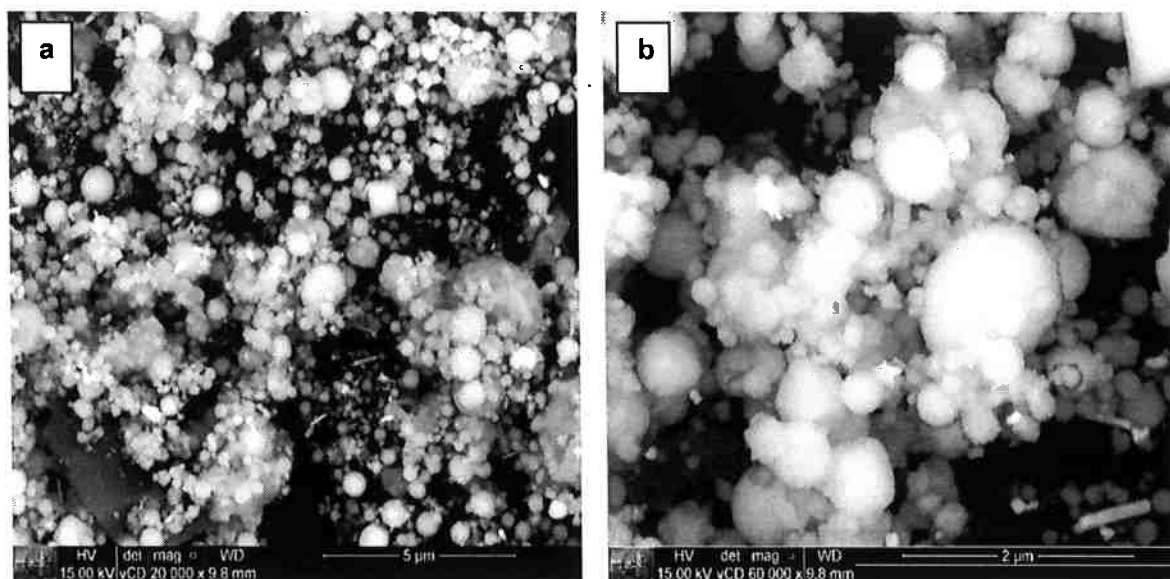


Figura 33. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

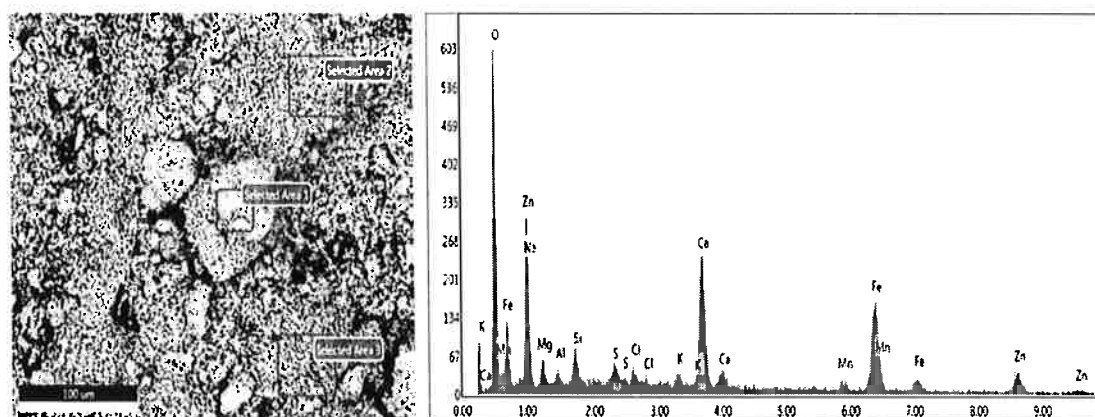


Figura 34. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. Anexo 6.

4.5.1.2 Pelotas com coque de petróleo

Como na pelota com carvão vegetal, na figura 35 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com coque de petróleo após a redução na temperatura de 450°C onde as partículas esféricas de PAE ainda estão presentes formando parte da estrutura da pelota no estado de aglomeração. E de acordo com a figura 36, do EDS

das regiões vermelhas, os elementos na pelota continuam sendo o ferro, zinco, oxigênio, chumbo e o cálcio em maior proporção. As mudanças na morfologia e a microestrutura da pelota tanto com carvão vegetal como com coque de petróleo não são relativamente altas devido às baixas temperaturas de redução.



Figura 35. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

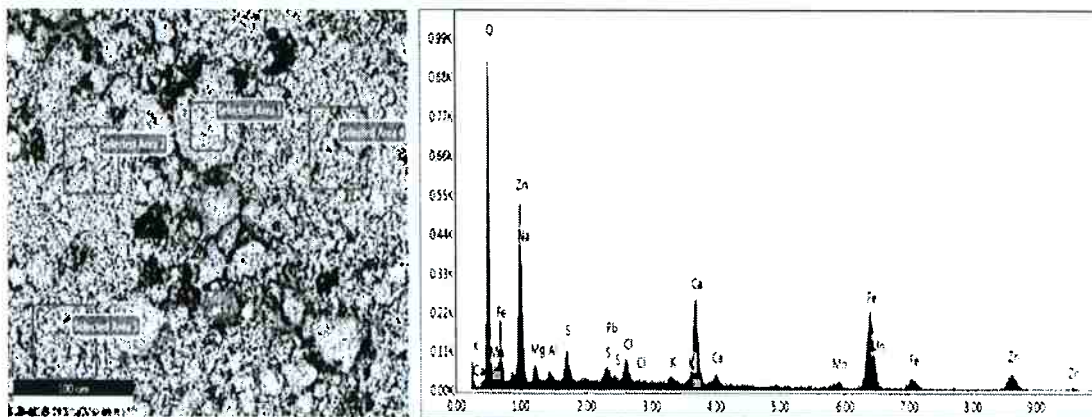


Figura 36. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. Anexo 7.

4.5.2 Redução 650°C

Segundo a figura 37 no DRX da pelota reduzida numa temperatura de 650° C; pode-se notar as mudanças estruturais a partir da temperatura de 450°C, pois os óxidos de ferro na forma de magnetita estão, em parte, se transformando em wustita, pois o início da redução $\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ pode ser notada em temperaturas inferiores à 800°C (24). O zinco está presente na forma franklinita (ZnFe_2O_4) e com maior conteúdo na forma de Smithsonita (ZnCO_3), resultado da formação de carbonetos no processo de endurecimento pelas adições de hidróxido de cálcio; nesta temperatura pode-se estimar que o chumbo se encontra na forma de litargírio (PbO), além de fases como periclásio (MgO), a cal (CaO) e o quartzo (SiO_2) em menores proporções.

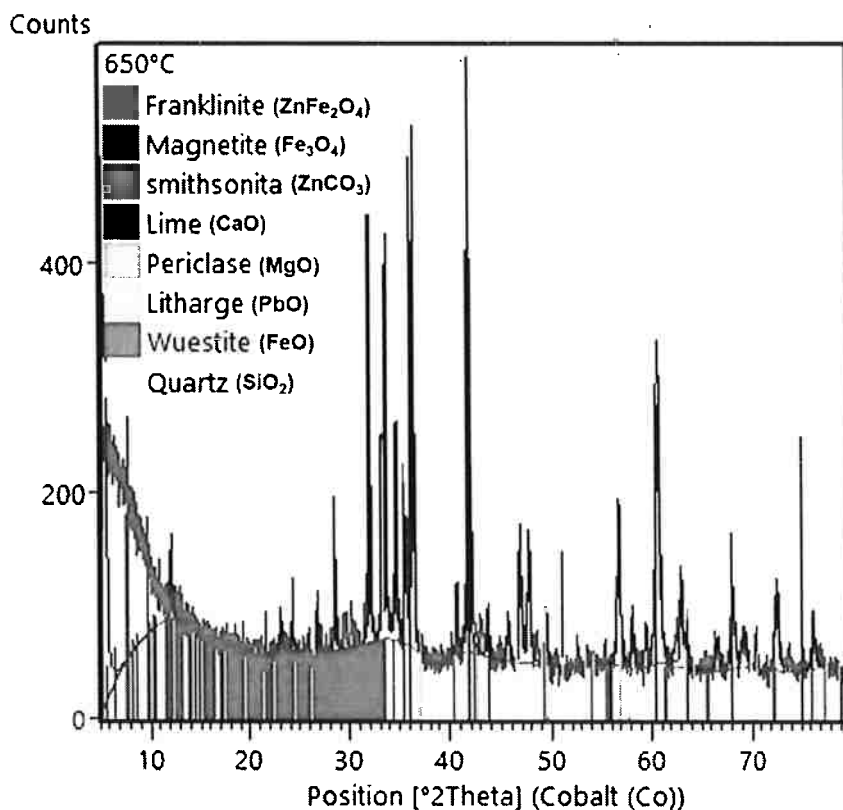


Figura 37. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 650°C.

4.5.2.1 Pelotas com carvão vegetal

Na figura 38 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com carvão vegetal após a redução na temperatura de 650°C; as partículas de PAE estão se tornando amorfas perdendo sua forma esférica original, e de acordo com a figura 39, da análise por dispersão de energia das regiões vermelhas, os elementos na pelota continuam sendo o Ferro, Zinco, oxigênio, e o cálcio em maior proporção. Além disso é de grande importância a aparição de partículas dispersas diferenciadas pelo seu brilho com o detector vCD; no EDS pontual da figura 40 pode-se identificar que as partículas brilhantes representam o chumbo como componente principal.

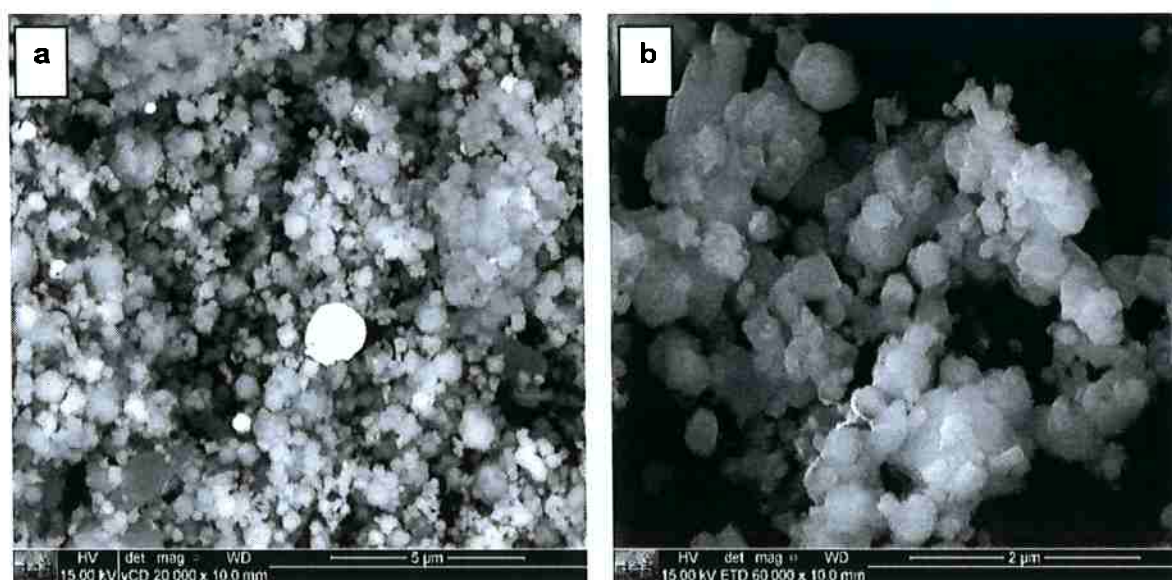


Figura 38. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons secundários.

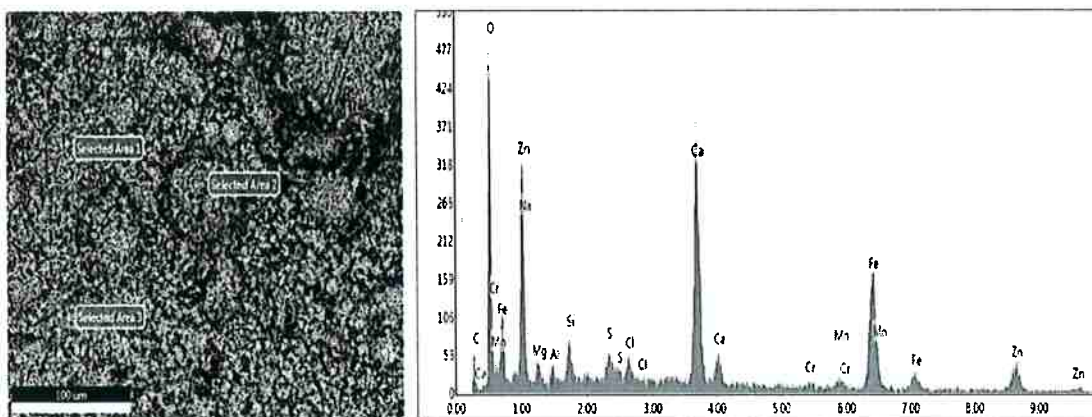


Figura 39. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. Anexo 8.

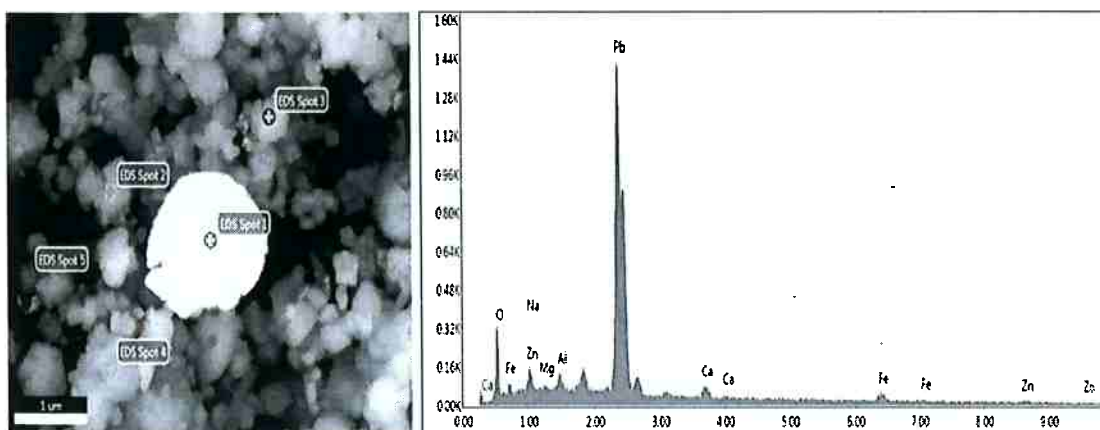


Figura 40. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C evidenciando a existência do óxido de chumbo. Anexo 9.

4.5.2.2 Pelotas com coque de petróleo

Na figura 41 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com coque de petróleo após a redução na temperatura de 650°C; as partículas de PAE estão se tornando mais amorfas e ligando-se umas às outras. De acordo com a figura 42, do EDS das regiões vermelhas, os elementos na pelota continuam sendo o Ferro, Zinco, oxigênio, e o cálcio em maior proporção. Também pode-se observar aparição de partículas dispersas brilhantes que correspondem ao chumbo.

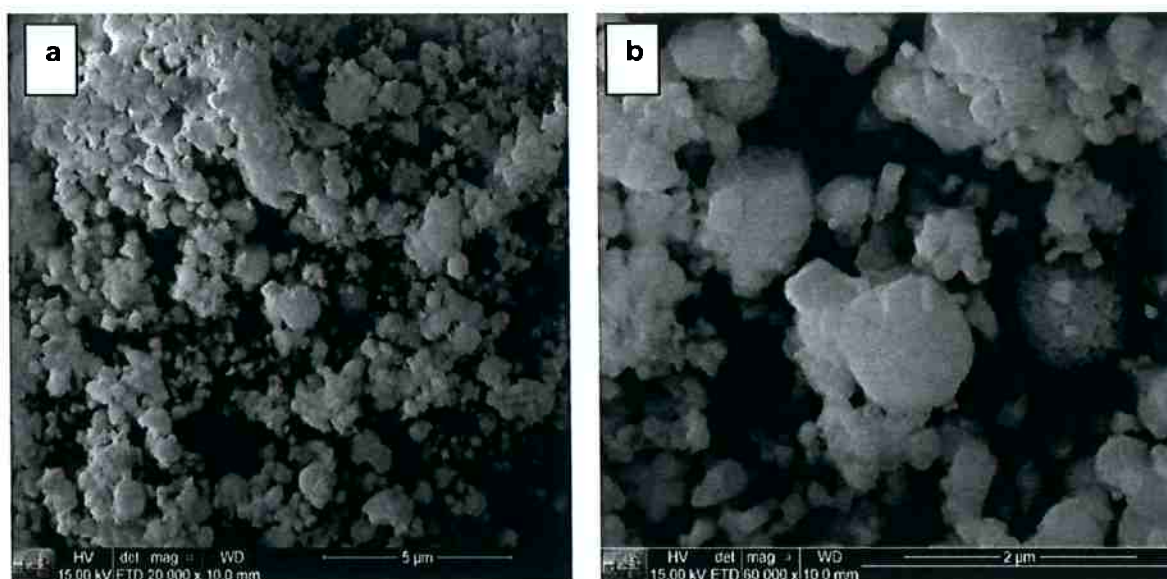


Figura 41. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. a) elétrons secundários. b) elétrons secundários.

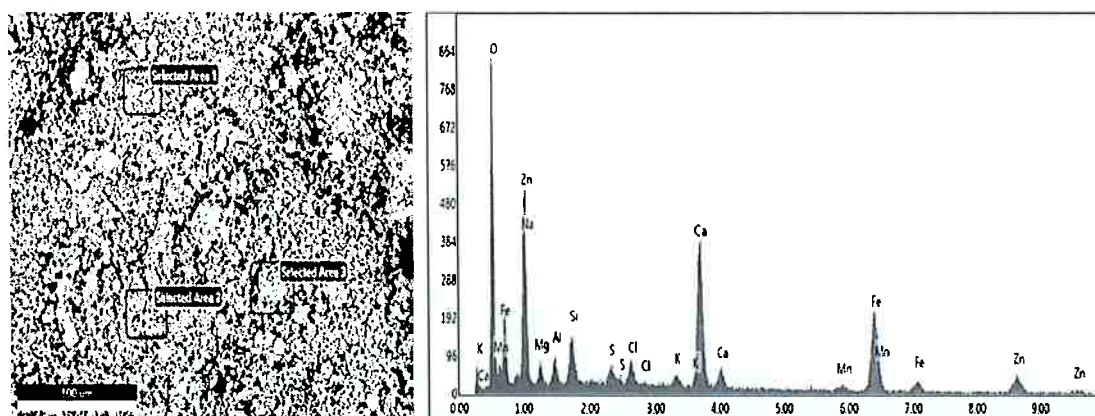


Figura 42. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. Anexo 10.

4.5.3 Redução 800°C

Na figura 43 se apresenta o DRX da pelota reduzida numa temperatura de 800° C.

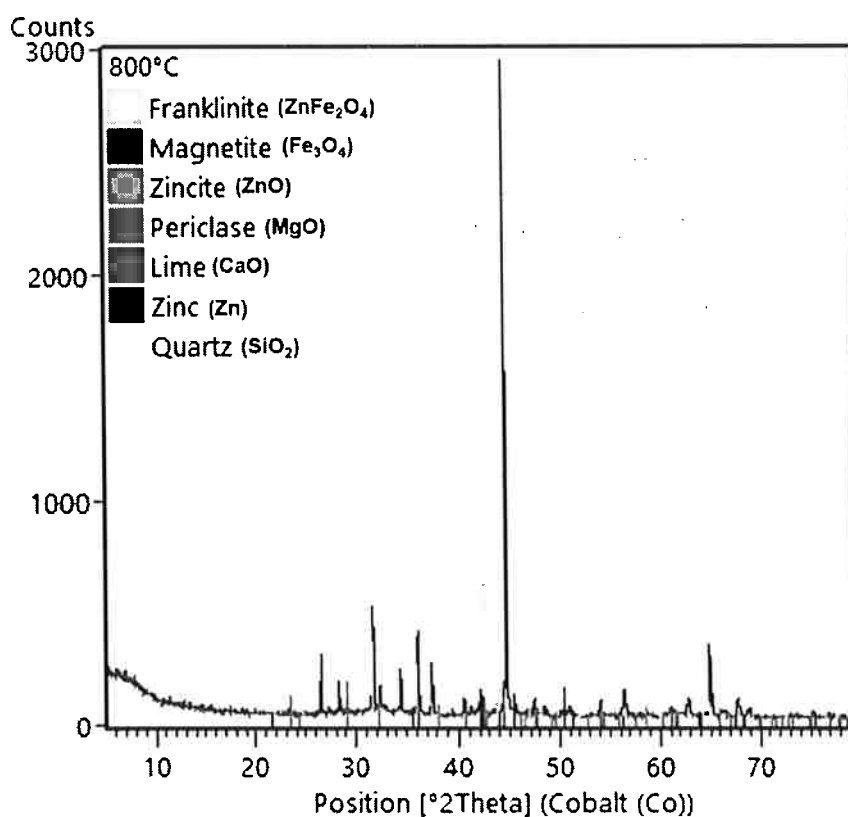


Figura 43. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 800°C.

Pode-se notar as mudanças em comparação com os resultados da temperatura de 650°C, visto que o zinco está presente na forma franklinita (ZnFe_2O_4), zincita (ZnO) e ainda de Zn metálico pela redução da Smithsonita a franklinita. Por outro lado, óxido de ferro ainda se encontra na forma de magnetita. Nesta temperatura também pôde-se encontrar a presença de periclásio (MgO), a cal (CaO) e o quartzo (SiO_2) em menores quantidades.

4.5.3.1 Pelotas com carvão vegetal

Na figura 44 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com carvão vegetal após a redução na temperatura de 800°C; as partículas de PAE encontram-se ligadas umas às outras, com o aumento da densidade de partículas de chumbo na estrutura das pelotas. As partículas de oxido de chumbo estão ativadas energeticamente devido ao ponto de fusão do litargírio estar próximo de 800°C. A figura 45, do EDS das regiões vermelhas, mostra que os elementos na pelota continuam sendo o ferro, zinco, oxigênio, e o cálcio em maior proporção.

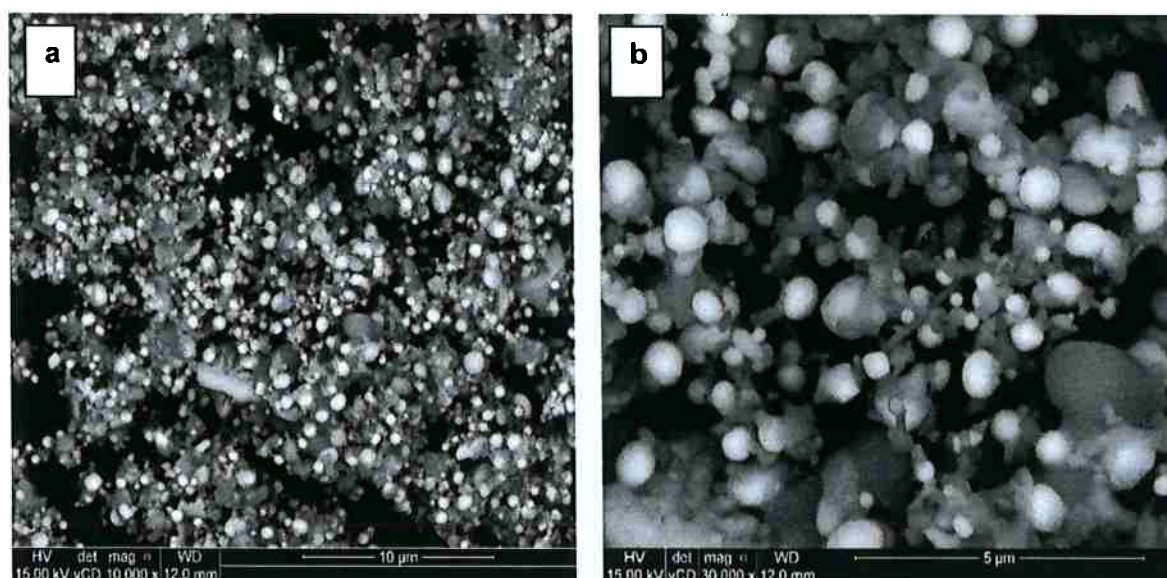


Figura 44. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

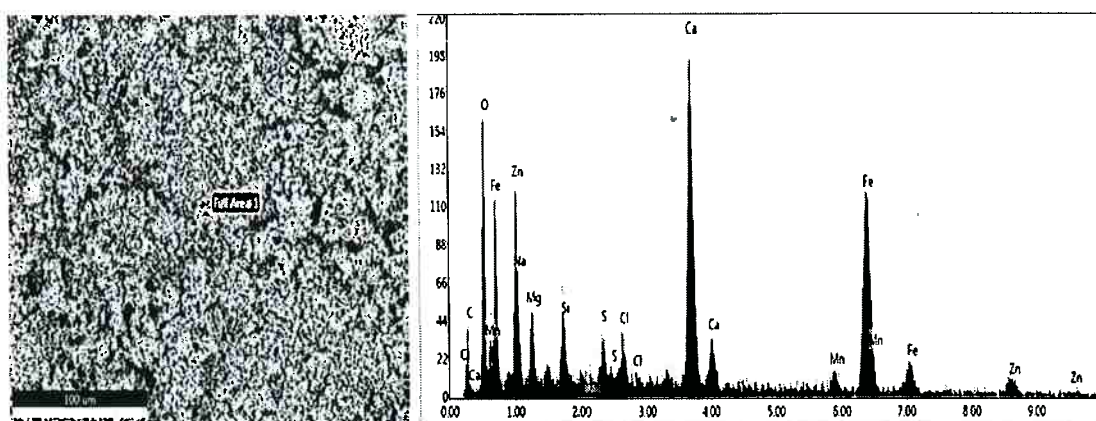


Figura 45. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. Anexo 11.

4.5.3.2 Pelotas com coque de petróleo

Na figura 46 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com coque de petróleo após a redução na temperatura de 800°C.

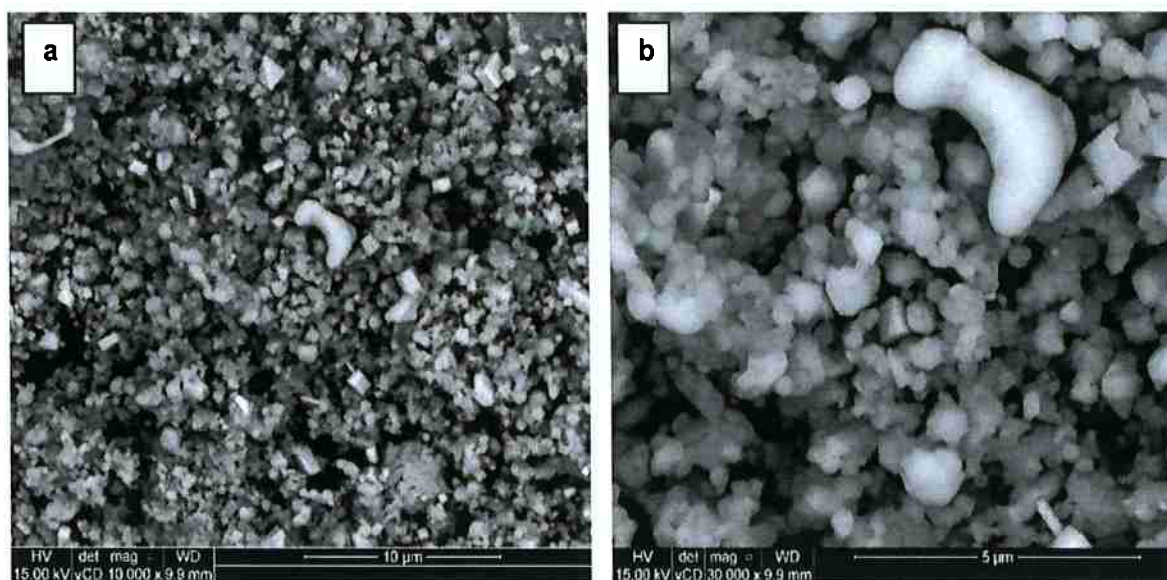


Figura 46. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

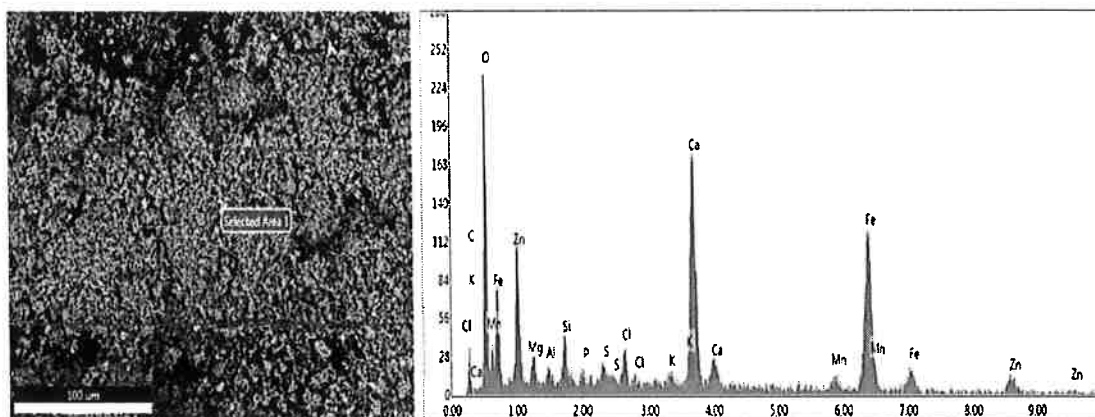


Figura 47. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. Anexo 12.

As partículas de PAE estão se deformando e se ligando na forma de camadas entre elas, além da presença de partículas de chumbo em todas as zonas das pelotas. De acordo com a figura 47, do EDS da região vermelha, os elementos na pelota continuam sendo o ferro, zinco, oxigênio, e o cálcio em maior proporção.

4.5.4 Redução 1050°C

Na figura 48 se apresenta o DRX da pelota reduzida numa temperatura de 1050° C. A mudança da estrutura pôde ser mais uma vez observada em com os resultados da redução em temperatura menor (800°C). Neste caso, não há presença de zinco, pois em temperaturas menores do que 1050°C o zinco na forma franklinita (ZnFe_2O_4) sofre redução para zincita (ZnO) (6), porém em 1050°C o óxido de zinco é volatilizado. Os óxidos de ferro encontram-se na forma de magnetita, pela reoxidação que existe na atmosfera oxidante nessa temperatura, e parte de ferro encontra-se como ferro metálico. Nesta temperatura encontra-se o periclásio (MgO), a cal (CaO) e o quartzo (SiO_2).

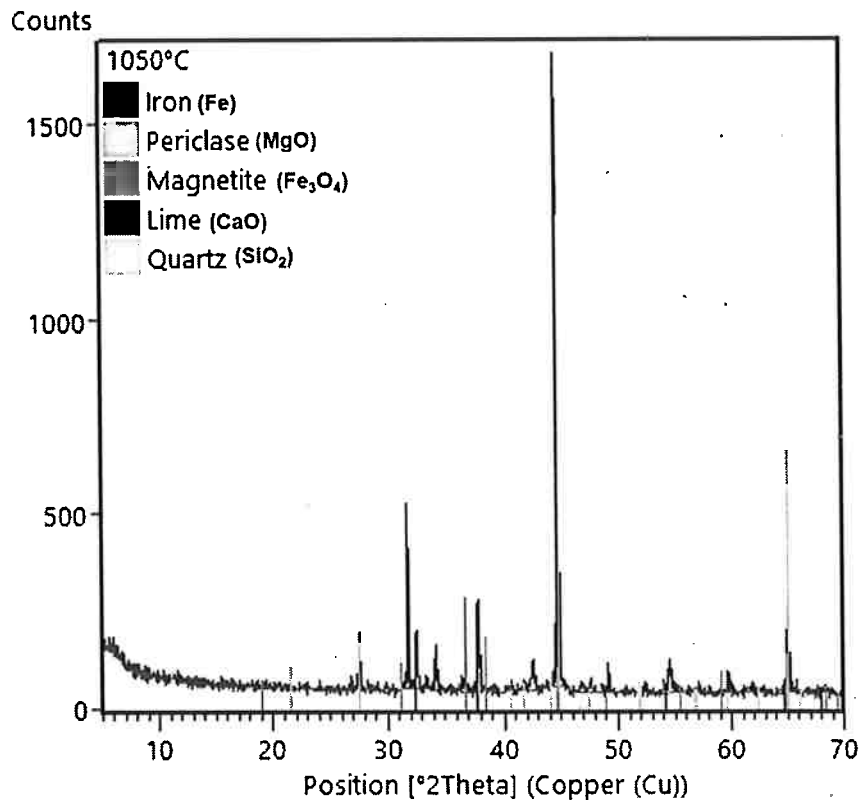


Figura 48. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 1050°C.

4.5.4.1 Pelotas com carvão vegetal

Na figura 49 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com carvão vegetal após a redução na temperatura de 1050°C; a estrutura encontra-se num estado do início da fusão do material da pelota, pelo aspecto amorfo que apresentam as partículas. Pode-se notar a ausência das partículas de chumbo na estrutura das pelotas, devido à temperatura de fusão do óxido de chumbo. A figura 50, do EDS da região vermelha, mostram que os elementos em maior proporção na pelota são o ferro, oxigênio, e o cálcio em maior proporção.

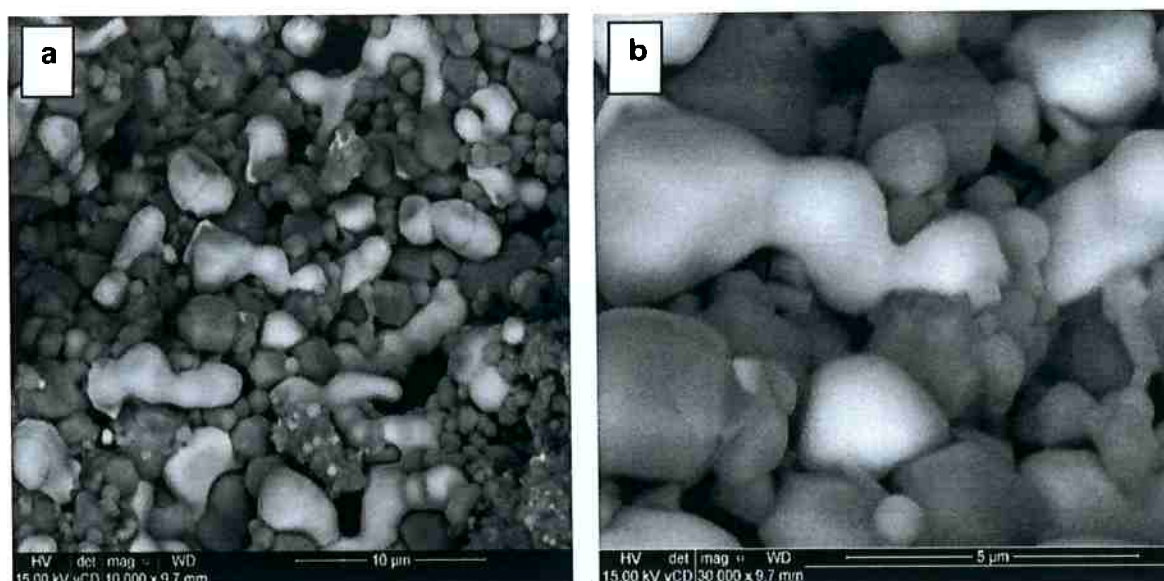


Figura 49. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Evidenciando o início da fusão. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

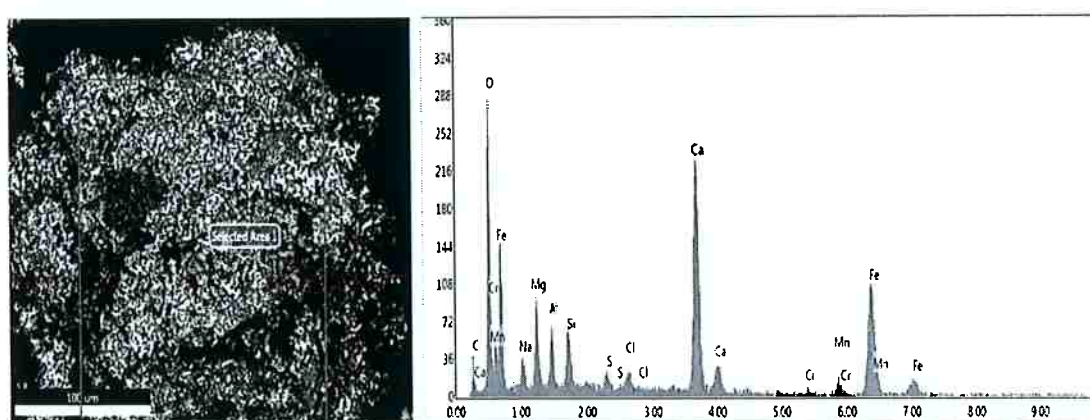


Figura 50. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Anexo 13.

4.5.4.2 Pelotas com coque de petróleo

Na figura 51 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com coque de petróleo após a redução na temperatura de 1050°C; a estrutura encontra-se num estado do início da fusão e cristalização do material da pelota, pelo aspecto amorfo que apresentam as partículas: com formatos maiores e mais alargados do que as partículas nas amostras com carvão vegetal; nota-se a ausência das partículas de chumbo na estrutura das pelotas, devido a temperatura de trabalho ser superior à de fusão do óxido de chumbo. A figura 52, do EDS da região vermelha, o ferro, oxigênio, e o cálcio estão presentes em maior proporção.

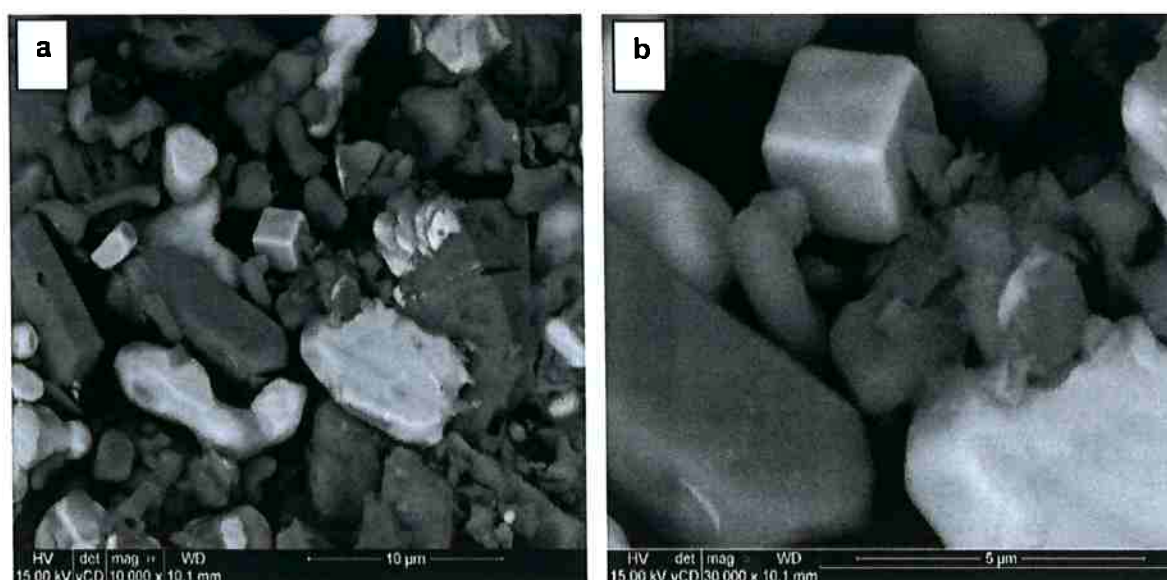


Figura 51. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C, evidenciando o início da fusão e a cristalização. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

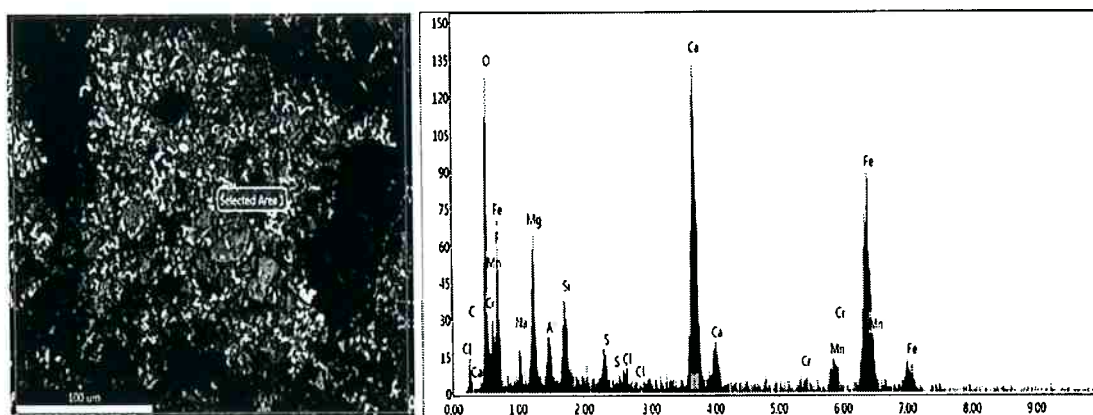


Figura 52. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Anexo 14.

4.5.5 Redução 1150°C

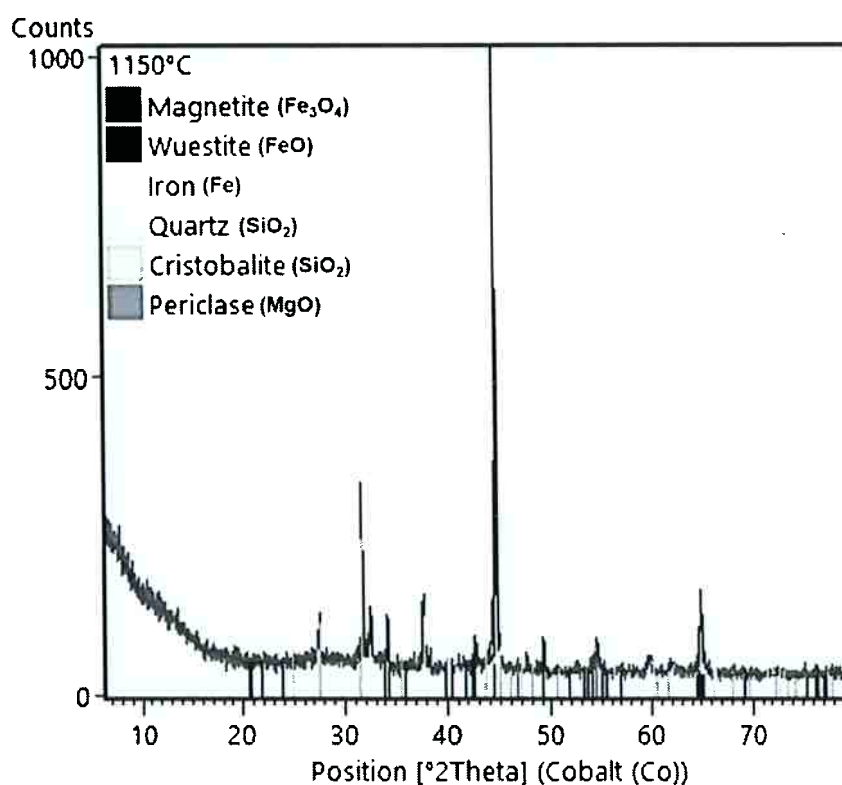


Figura 53. Difração de raios X da pelota reduzida na temperatura de 1150°C.

Na figura 53 se apresenta o DRX da pelota reduzida numa temperatura de 1150° C. Pode-se notar as mudanças de fase a partir dos resultados da temperatura de 1050°C. Os óxidos de ferro encontram-se na forma de magnetita e wustita pela reoxidação do ferro metálico, reduzido anteriormente na atmosfera oxidante nessa temperatura, e a maioria do ferro encontra-se como ferro metálico. Nesta temperatura também pode-se apreciar a presença de fases secundárias como periclásio (MgO), a cristobalite (SiO₂) e o quartzo (SiO₂).

4.5.5.1 Pelotas com carvão vegetal

Na figura 54 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com carvão vegetal após a redução na temperatura de 1050°C; a estrutura encontra-se num alto estado do início da fusão do material, pelo aspecto amorfo que apresentam as partículas e o aumento do tamanho das partículas, neste caso, maiores do que as da redução de 1050°C, sem ter sido detectado o ferro filamentar, produto da redução FeO – Fe que ocasionam o inchamento catastrófico (15). A figura 55, apresenta os EDS pontoais nos grãos cinzas e nos grãos pretos da zona de fusão, (a) os elementos no grão cinza indicado pela seta verde são o oxigênio, a sílica e o cálcio em maior proporção; e (b) os elementos no grão preto indicado pela seta vermelha são o oxigênio e o ferro em maior proporção.

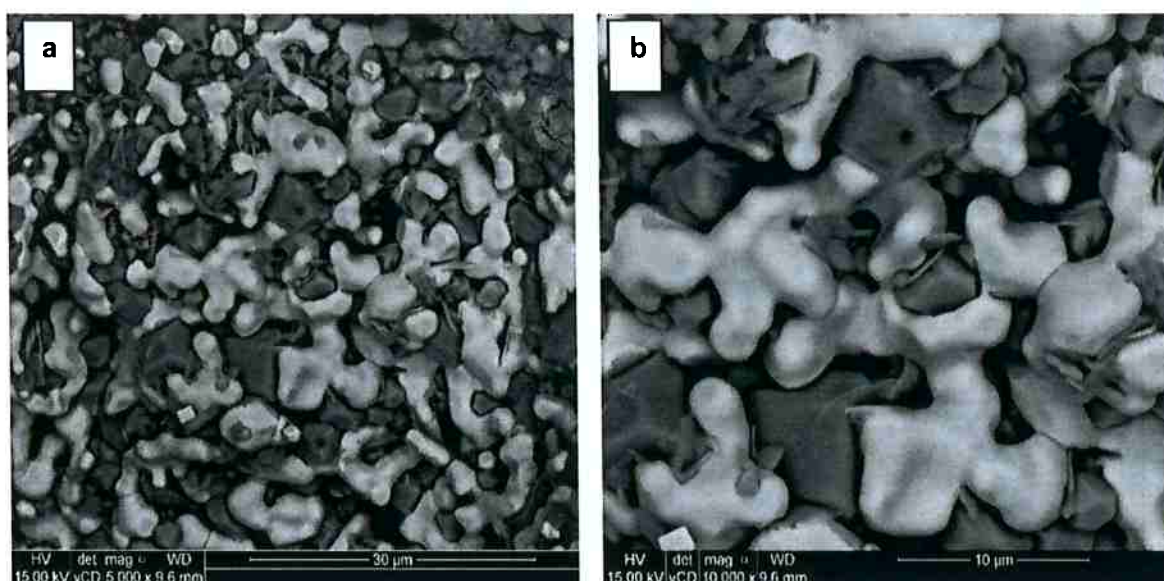


Figura 54. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C, evidenciando a fusão (inicial) do material. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

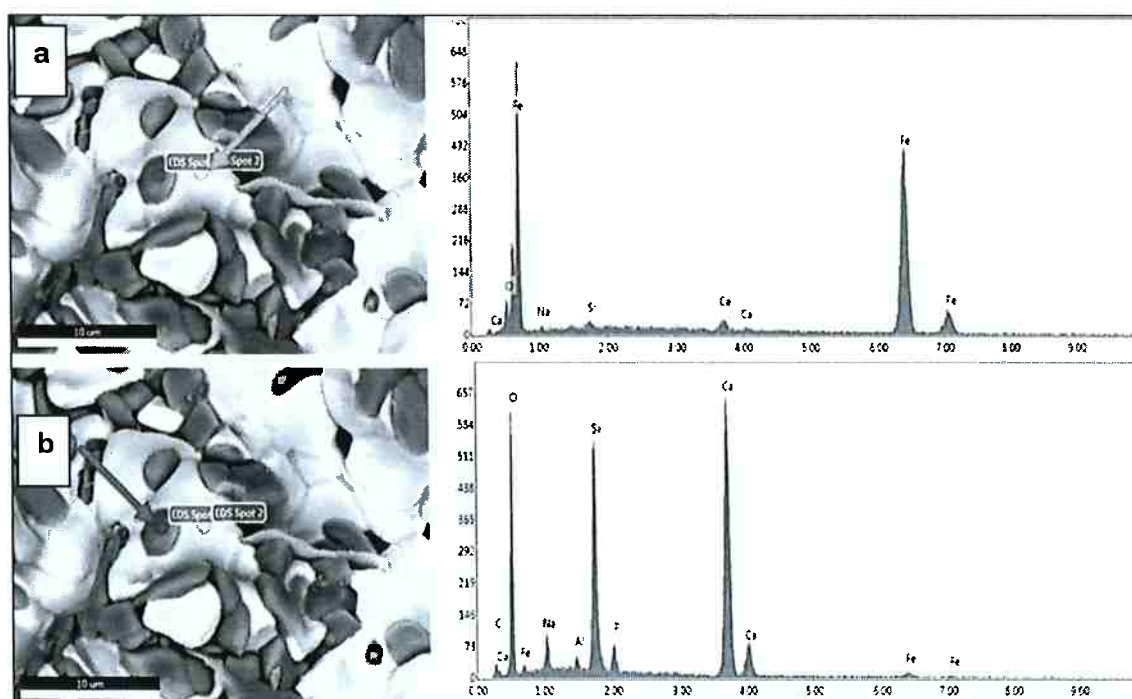


Figura 55. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C. a) EDS pontual no grão indicado pela seta verde. Anexo 15. b) EDS pontual no grão indicado pela seta vermelha. Anexo 16.

4.5.5.2 Pelotas com coque de petróleo

Na figura 56 pode-se observar o MEV da pelota de PAE com coque de petróleo após a redução na temperatura de 1150°C; a estrutura encontra-se num estado da cristalização do material da pelota, pelo aspecto amorfo que apresentam as partículas que aumentaram o seu tamanho mais do que as partículas da redução de 1050°C, mas diferem do carvão vegetal porque os grãos apresentam bordas aciculares. A figura 57, do EDS da região vermelha, mostram que os elementos na pelota agora são o ferro, oxigênio, e o cálcio.

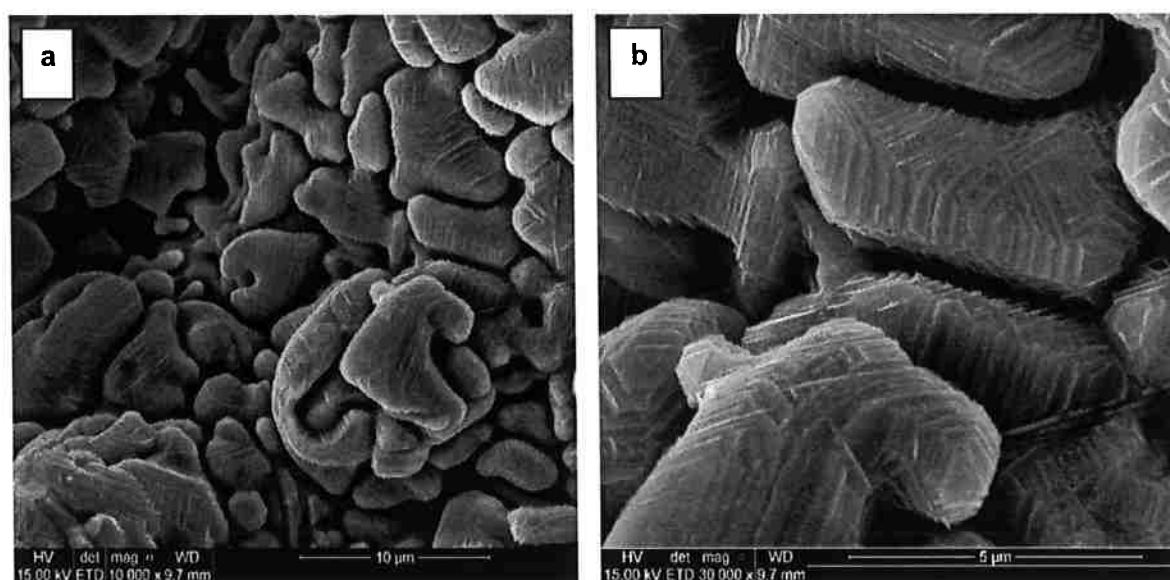


Figura 56. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C. a) elétrons retro espalhados. b) elétrons retro espalhados.

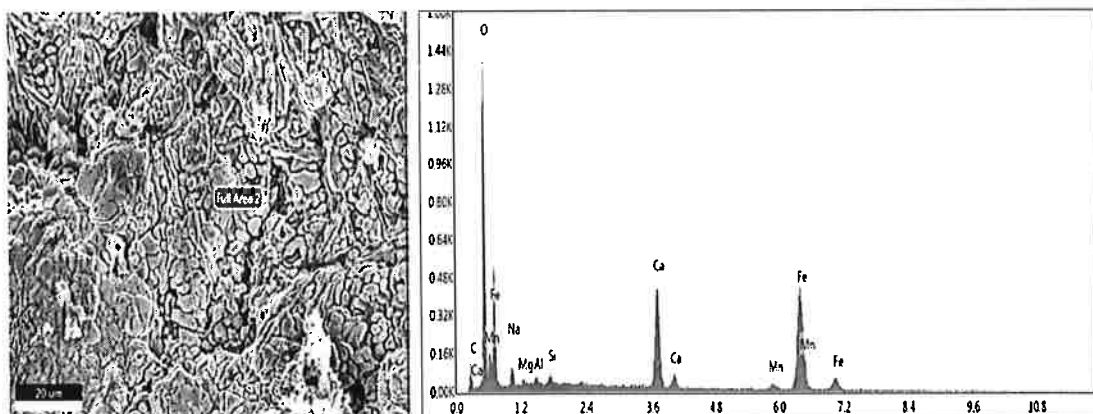


Figura 57. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C. Anexo 17.

4.5.6 Perda de Massa

As curvas de perda de massa em função do tempo, representam o processo de redução em cada uma das temperaturas de ensaio, demonstrando a diferença na variação do redutor e na variação de temperatura. Na figura 58 são apresentadas as curvas da perda de massa na redução das pelotas com carvão vegetal e coque de petróleo nas diferentes temperaturas de redução utilizadas no presente estudo.

As curvas de redução das pelotas com carvão vegetal estão representadas com linhas solidas para todas a temperaturas de redução, e as pelotas com coque de petróleo com linhas em traços para todas as temperaturas de redução. As temperaturas nos dos tipos de pelotas, estão representadas por cores. As linhas roxas são para 450°C, as amarelas para 650°C, as verdes para 800°C, as vermelhas para 1050°C e as azuis para 1150°C.

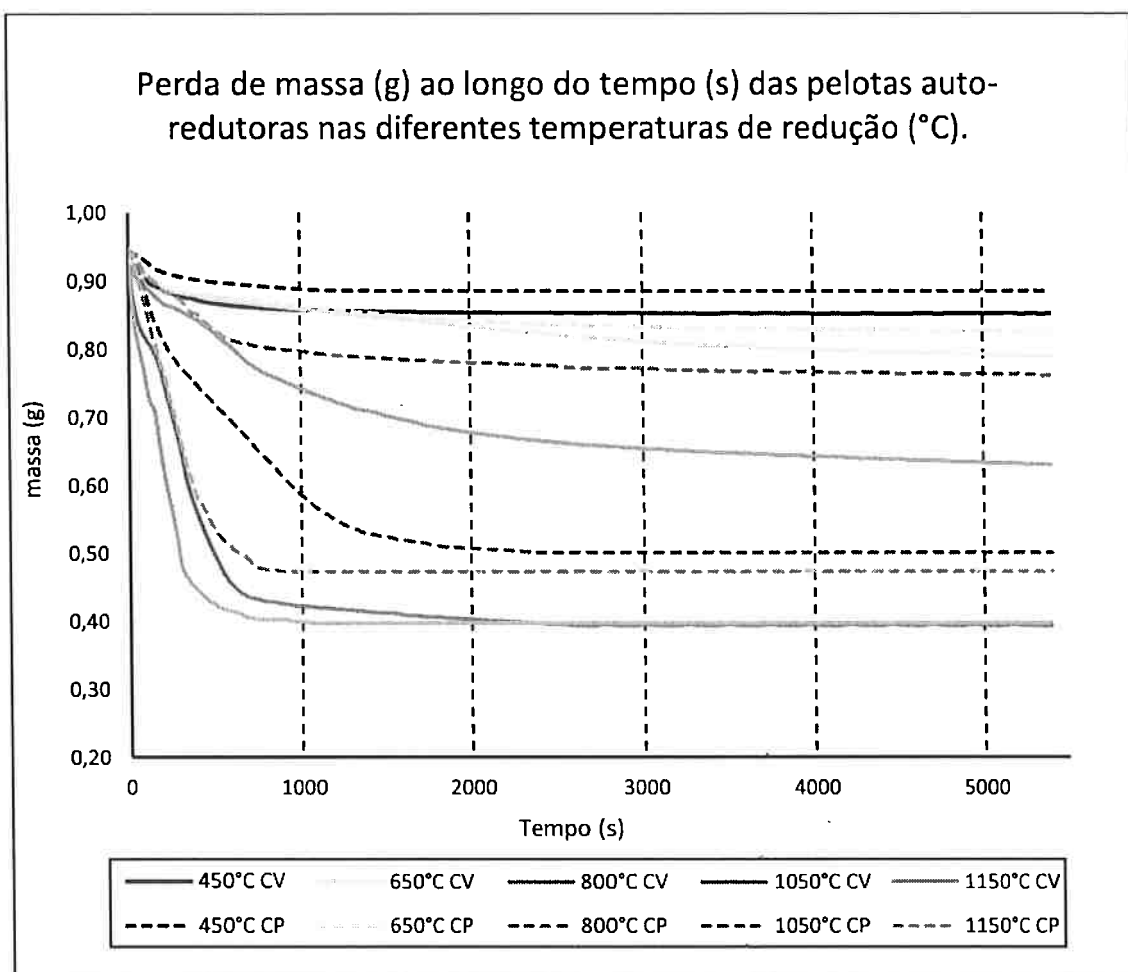


Figura 58. Perda de massa das pelotas com carvão vegetal e coque de petróleo após o processo de redução nas diferentes temperaturas de trabalho.

Como pode ser visto na figura 58, com o aumento da temperatura de redução para os dois tipos de pelotas aumenta a velocidade de redução e a perda de massa, a pendente de redução com base ao tempo está mais inclinada para as temperaturas entre 1050 e 1150°C, o seja, com o aumento da temperatura a redução ocorre em um intervalo de tempo menor e a estabilização da perda de massa é mais rápida.

O gráfico da figura 58 indica que o carvão vegetal reduz mais do que o coque de petróleo, devido à sua maior reatividade, porém apresenta um limite de perda de massa. Este efeito é verificado nas temperaturas de 1050 e 1150°C, pois

independente da velocidade de redução, as duas curvas tendem a reduzir quantidades similares.

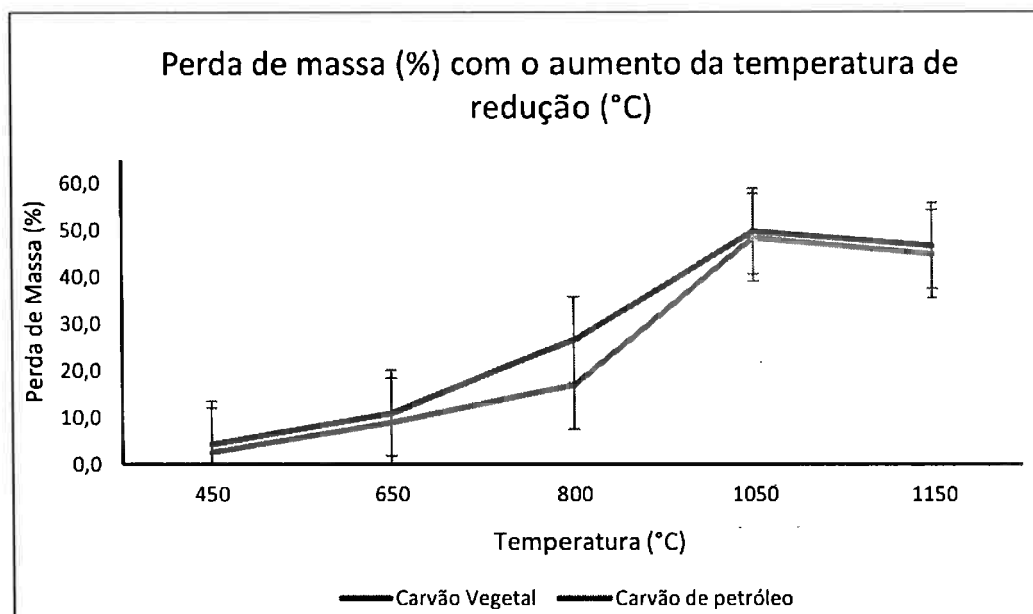


Figura 59. Porcentagens de perda de massa das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo de acordo ao aumento da temperatura de redução.

As perdas de massa para cada uma das temperaturas de redução são representadas com as porcentagens de perda baseadas nas iniciais, antes da redução das pelotas com carvão vegetal e coque de petróleo. A figura 59 apresenta as porcentagens em função da temperatura.

As perdas de massa desde 450° até 800°C, são principalmente atribuídas à volatilização de água e componentes orgânicos do melaço; as perdas mais importantes são a água de hidratação, resultado da cura das pelotas antes da redução, onde são formadas fases hidratadas que vão preencher os vazios dos capilares; estas reações podem conter uma quantidade grande de moléculas de água, numa estrutura compacta, assim parte d'água de umidade passa a ser água de composição (quimicamente ligada) e não é eliminada na secagem anterior ao processo de redução (12), e após a redução responsáveis da porosidade da

superfície das pelotas, o que representa uma característica física nessas temperaturas de redução.

Por outro lado, as perdas de massa de 800° até 1050°C são as perdas mais significativas e as de maior interesse neste trabalho. Estas perdas estão principalmente relacionadas à perda de componentes gasosos, como a volatilização do óxido de chumbo e óxido de zinco, além da decomposição dos hidróxidos gerados pela presença do aglomerante. E as perdas de massa na faixa de 1050° até 1150°C são similares, pois nessas temperaturas existem mais mudanças estruturais do que perdas significativas nos componentes da PAE, visto que as perdas foram realizadas em temperaturas baixas do que elas.

As pelotas apresentaram variações na sua morfologia: com o aumento da temperatura foram tornando-se mais escuras, apresentando maior porosidade e maior número de trincas na superfície, além da variação do seu volume. Nas figuras 60 e 61 pode-se observar a evolução e as mudanças das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo respectivamente, variando de estrutura a verde até tratamento em 1150°C.

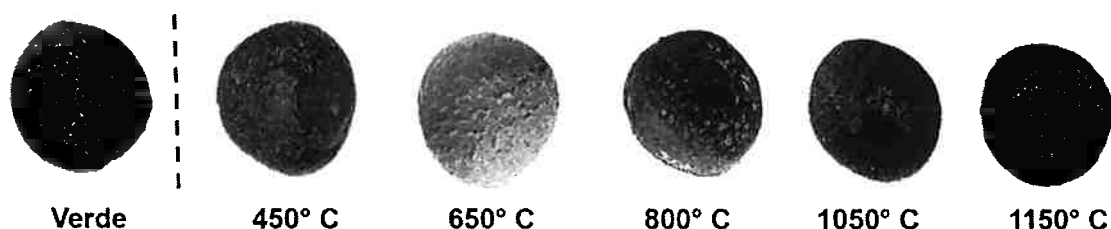


Figura 60. Variação morfológica macroscópica da pelota com carvão vegetal como redutor. Sem redução (a verde) e aumentando a temperatura de redução (450, 650, 800, 1050, 1150°C).

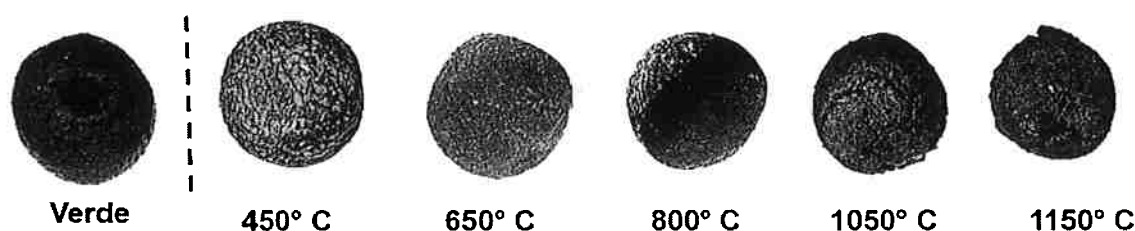


Figura 61. Variação morfológica macroscópica da pelota com coque de petróleo como redutor. Sem redução (a verde) e aumentando a temperatura de redução (450, 650, 800, 1050, 1150°C).

4.5.7 Variação de Volume

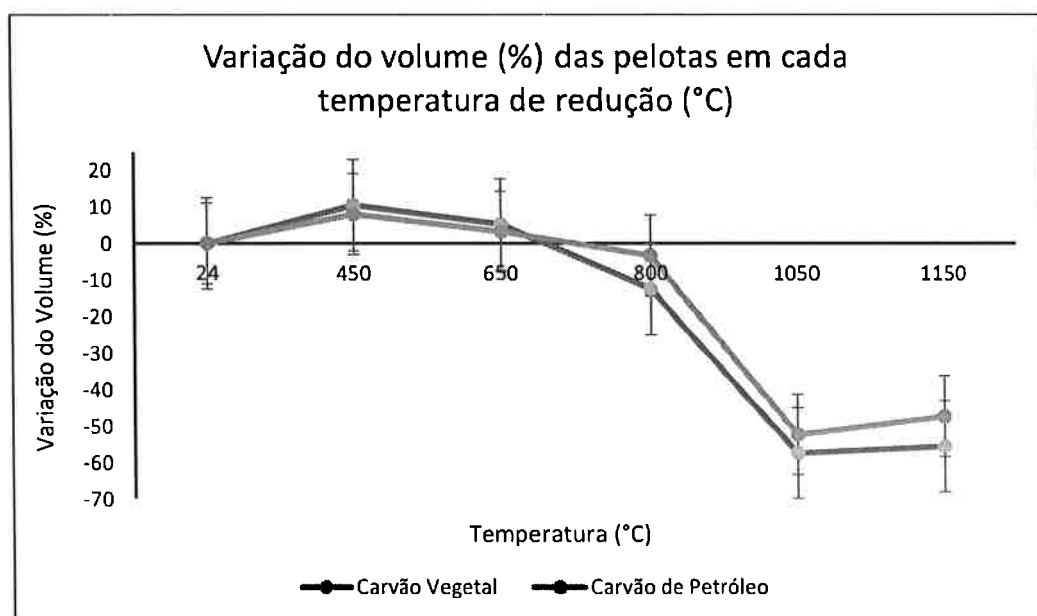


Figura 62. Variação do volume das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo de acordo ao aumento da temperatura de redução.

As mudanças volumétricas são apresentadas na figura 62, um aumento do volume ocorre principalmente na temperatura de tratamento (450° C) devido à expulsão dos compostos gasosos que se encontram no interior da pelota e as mudanças microestruturais do óxido de ferro na forma de hematita por magnetita, caracterizados por apresentar arranjos estruturais diferentes gerando um aumento do volume considerado como inchamento normal da pelota auto-redutora (22).

Na faixa de 450° até 800°C ocorre uma diminuição pequena do volume, devido às mudanças microestruturais, ou seja, de uma parte da magnetita transformada em wustita, da decomposição dos hidróxidos do aglomerante e o início da perda de óxido de chumbo. Na faixa desde 800 até 1150°C ocorre diminuição significativa do volume, pela redução da magnetita e wustita para ferro metálico, com arranjos estruturais diferentes e pela sinterização do ferro reduzido presente na forma de camadas. As pelotas com coque de petróleo apresentam menor diminuição do volume nesta faixa do que as que tem carvão vegetal, porque as pelotas com coque de petróleo apresentam pequenas formações de ferro filamentar produto da redução $\text{FeO} - \text{Fe}$ que ocasionam o início do inchamento catastrófico (15) e as pelotas com carvão vegetal a redução foi $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$.

Os materiais voláteis dos redutores se desprendem intensamente na faixa de 800 até 900°C (16). E finalmente um dos fatores mais importantes nesta faixa é a volatilização da zincita, deixando a pelota livre do conteúdo de zinco.

4.5.8 Resistência após a redução

De acordo com o gráfico da figura 63, da variação da resistência máxima das pelotas após a redução, pode-se observar a diminuição da resistência na faixa de 400 até 800°C devido à aparição de trincas na superfície da pelota atuando como concentradores de tensões ocasionando a fragilidade das pelotas, e pela decomposição dos hidróxidos e dos carbonatos em temperaturas da ordem de 600 até 900° respectivamente (19). Na faixa de 800 até 1150°C a força máxima suportada pelas aumentam até os seus valores iniciais devido à formação das camadas de ferro no seu estado de sinterização, embora a densidade de trincas na superfície seja maior, a estrutura da pelota está mais compacta; além pela presença do conteúdo de óxido de cálcio.

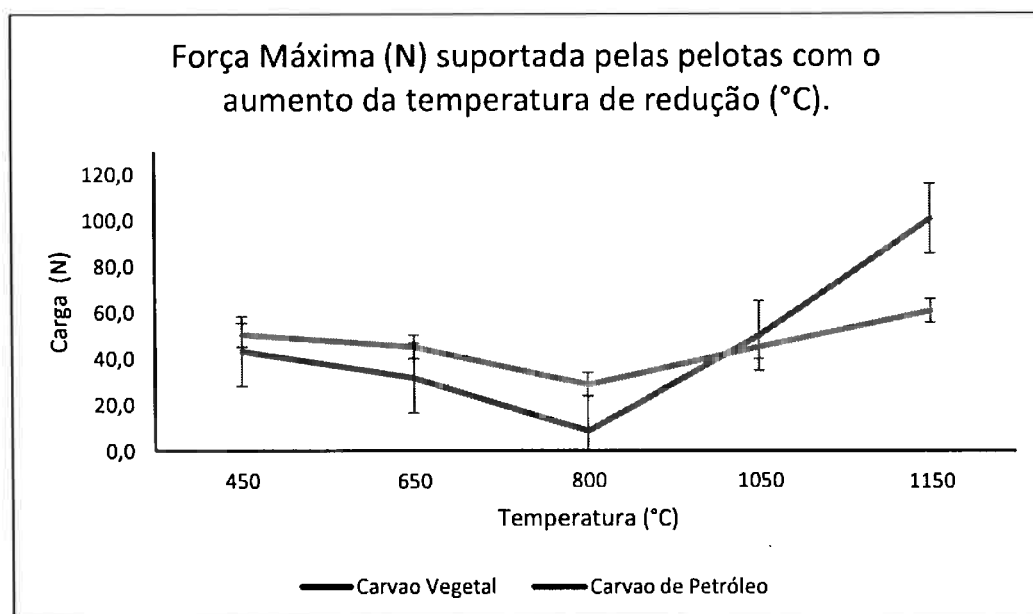


Figura 63. Variação da Resistência máxima das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo após a redução segundo cada uma das temperaturas de ensaio.

4.5.9 Material volátil

Após o processo de redução nas temperaturas de 1050 e 1150°C o arame utilizado para pendurar o cadinho e o cadinho apresentavam partículas de materiais voláteis em forma de lama e na forma de filamentos respectivamente. Na figura 64 pode-se observar os voláteis (a) no arame e (b) no cadinho. Segundo o MEV da figura 65 e o EDS da figura 66 do material volátil se apresenta uma partícula hexagonal correspondente ao zinco que cristaliza hexagonal compacto. Além do conteúdo do oxigênio pode-se afirmar a saída dos conteúdos de zinco da pelota e o fato que os voláteis contêm o zinco na forma de zincita.

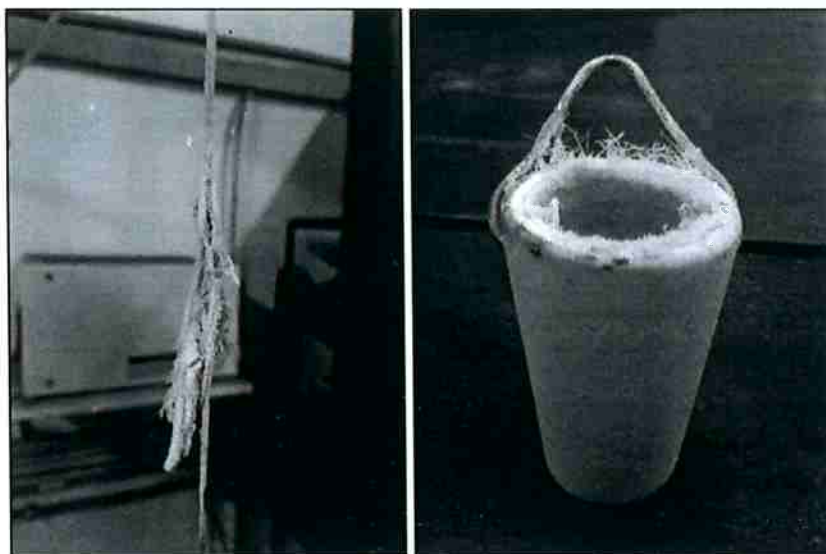


Figura 64. Material condensado (cristalizado) após a redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo em: a) arame do ensaio. b) cadinho refratário.

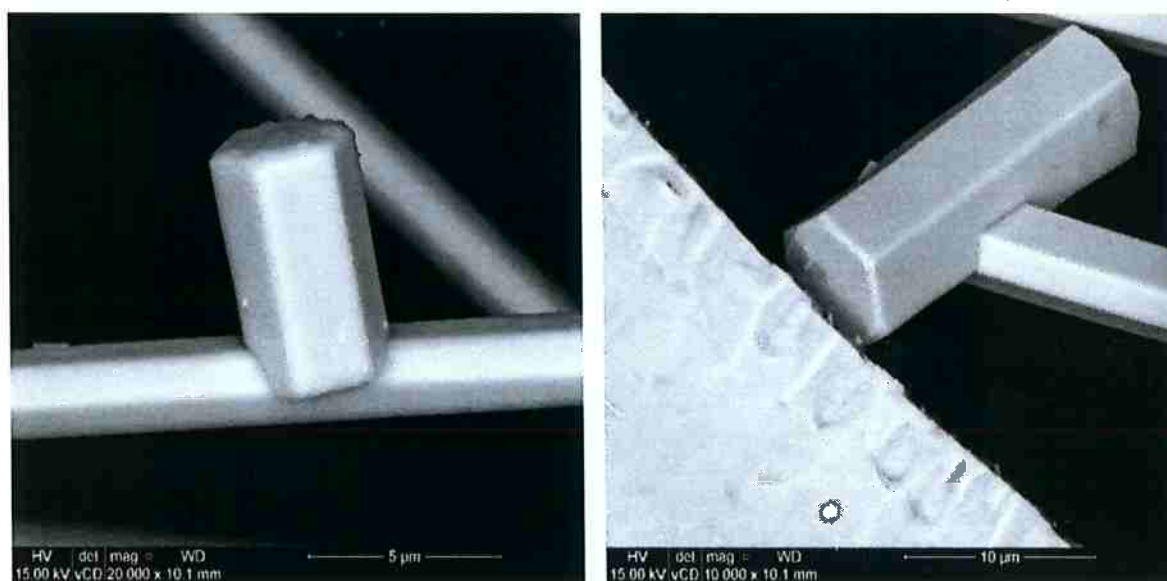


Figura 65. Microscopia eletrônica de varredura do material volátil após o processo de redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo.

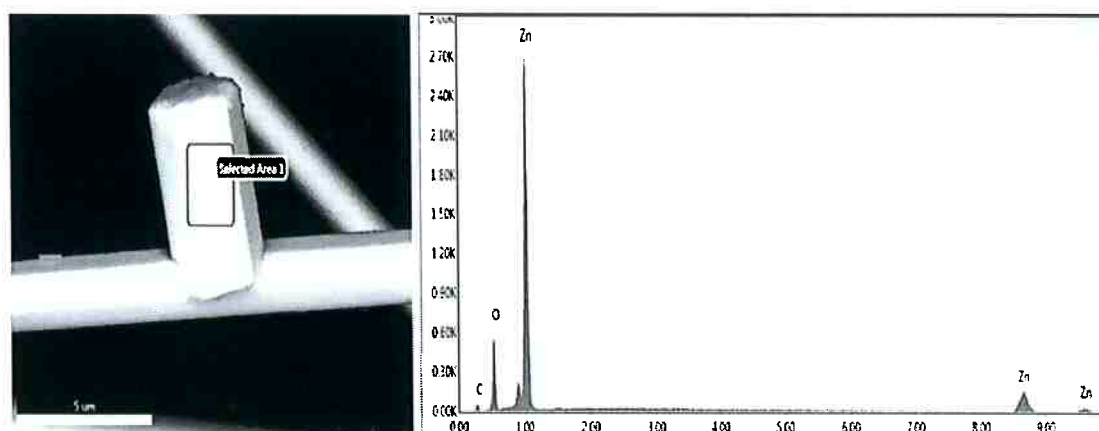


Figura 66. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do material volátil após o processo de redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo. Anexo 18.

5 CONCLUSÕES

- ✓ Após a etapa de caracterização da poeira de aciaria elétrica, podem-se ressaltar aspectos de grande importância: As partículas de maior predominância da PAE estão na forma esférica e com alto grau de aglomeração, além da sua composição química complexa com ferro, zinco, chumbo como os principais elementos de constituição.
- ✓ Os melhores resultados nas propriedades mecânicas da compressão a verde das pelotas auto-redutoras ao longo dos dias de cura, podem-se obter com carvão vegetal, obtendo valores acima de 38 Newtons até o dia 14, demonstrando a importância da variação do tipo de agente redutor. Por outra parte os melhores resultados da resistência à compressão após redução foram notados em temperaturas elevadas de redução como 1050 e 1150°C.
- ✓ Um possível diâmetro ideal das pelotas auto-redutoras nas etapas próprias da sua manipulação, como o manuseio e transporte durante os dias de cura antes da redução, é 7,5 mm, pelo o seu comportamento ao impacto nos ensaios de queda ao longo dos dias de cura.
- ✓ O melhor agente redutor foi o carvão vegetal e a temperatura de redução ótima 1050°C, pois as pelotas apresentam uma elevada velocidade de redução nestas condições, e as porcentagens de perda de massa foram similares às perdas na temperatura de 1150°C sem a necessidade de aumentar a temperatura. Por outra parte, nesta temperatura, os voláteis resultantes do processo de redução contêm o zinco deixando a pelota livre do seu conteúdo, objetivo do processo Waelz para o aproveitamento dele.

6 ANEXOS

Anexo 1. Resultados dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da PAE. Figura 15.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
OK	21.91	46.45	90.74	10.17	0.0869	1.1997	0.9024	0.3307	1.0000
NaK	3.22	4.76	13.38	20.48	0.0104	1.0888	0.9327	0.2965	1.0015
MgK	1.16	1.61	7.26	28.32	0.0046	1.1073	0.9417	0.3621	1.0025
SiK	1.00	1.21	9.75	25.74	0.0068	1.0894	0.9583	0.6178	1.0070
MoL	1.42	0.50	7.01	44.33	0.0110	0.8154	1.1404	0.9269	1.0269
SK	0.00	0.00	0.03	99.99	0.0000	1.0666	0.9732	0.8039	1.0178
ClK	3.16	3.02	28.14	14.48	0.0282	1.0145	0.9801	0.8598	1.0236
KK	1.87	1.62	14.18	19.75	0.0184	1.0093	0.9929	0.9255	1.0497
CaK	9.62	8.14	60.78	7.70	0.0977	1.0276	0.9988	0.9454	1.0457
VK	0.72	0.48	3.06	59.81	0.0072	0.9077	1.0140	0.9717	1.1388
MnK	2.60	1.60	7.57	35.31	0.0254	0.9006	1.0214	0.9872	1.0999
FeK	33.12	20.12	77.77	6.77	0.3184	0.9138	1.0240	0.9920	1.0603
ZnK	20.21	10.49	16.64	21.75	0.1837	0.8668	1.0241	0.9856	1.0640

Anexo 2. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do carvão vegetal. Figura 19.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	85.40	89.83	103.65	5.22	0.7609	1.0112	0.9947	0.8812	1.0000
OK	11.68	9.22	4.72	21.04	0.0178	0.9608	1.0124	0.1583	1.0000
KK	2.92	0.94	4.85	24.48	0.0246	0.7936	1.0686	1.0279	1.0341

Anexo 3. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do carvão vegetal. Figura 21.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	92.79	94.86	677.36	3.38	0.7921	1.0046	0.9980	0.8497	1.0000
OK	6.10	4.69	14.80	15.79	0.0089	0.9543	1.0154	0.1522	1.0000
AlK	0.44	0.20	8.10	23.91	0.0033	0.8391	1.0469	0.8937	1.0062
SK	0.66	0.25	10.06	21.25	0.0057	0.8357	1.0603	1.0132	1.0179

Anexo 4. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. Figura 27.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	3.79	8.90	5.22	20.28	0.0116	1.2113	0.8941	0.2535	1.0000
O K	31.70	55.87	106.74	9.00	0.1219	1.1580	0.9184	0.3321	1.0000
MgK	0.90	1.05	4.98	21.30	0.0038	1.0680	0.9566	0.3918	1.0022
AlK	0.27	0.29	1.90	63.74	0.0015	1.0282	0.9648	0.5258	1.0038
SiK	1.16	1.17	9.66	15.61	0.0080	1.0504	0.9725	0.6498	1.0058
S K	0.36	0.32	2.89	43.50	0.0031	1.0281	0.9668	0.8259	1.0145
PbM	0.99	0.14	4.77	39.42	0.0112	0.6493	1.3370	1.1263	1.5389
ClK	0.73	0.58	5.35	24.41	0.0064	0.9777	0.9934	0.8763	1.0175
K K	0.67	0.48	4.15	28.57	0.0064	0.9724	1.0054	0.9436	1.0391
CaK	12.54	8.82	64.29	4.25	0.1232	0.9898	1.0109	0.9624	1.0315
MnK	1.77	0.91	4.10	28.52	0.0164	0.8662	1.0308	0.9902	1.0793
FeK	27.49	13.88	52.00	5.33	0.2537	0.8786	1.0327	0.9945	1.0565
ZnK	17.61	7.60	11.71	14.82	0.1541	0.8313	1.0292	0.9897	1.0632

Anexo 5. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor. Figura 28.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	19.78	36.11	21.18	11.28	0.0722	1.1519	0.9209	0.3170	1.0000
O K	30.05	41.19	46.31	10.38	0.0809	1.1000	0.9441	0.2447	1.0000
NaK	0.31	0.29	0.77	81.89	0.0011	0.9965	0.9720	0.3568	1.0013
MgK	0.23	0.21	0.95	67.44	0.0011	1.0128	0.9801	0.4808	1.0023
AlK	0.34	0.28	1.73	63.07	0.0021	0.9747	0.9877	0.6203	1.0039
SiK	0.74	0.58	4.31	24.23	0.0055	0.9954	0.9949	0.7353	1.0060
PbM	1.85	0.20	5.57	29.04	0.0200	0.6149	1.3651	1.1957	1.4654
ClK	2.46	1.52	11.60	15.64	0.0212	0.9257	1.0139	0.9189	1.0138
K K	1.24	0.70	4.80	22.70	0.0113	0.9201	1.0246	0.9622	1.0307
CaK	15.46	8.46	49.12	4.37	0.1440	0.9383	1.0293	0.9748	1.0203
MnK	1.29	0.52	1.81	59.55	0.0110	0.8176	1.0449	0.9912	1.0526
FeK	20.05	7.87	23.07	7.70	0.1722	0.8287	1.0457	0.9953	1.0415
ZnK	6.20	2.08	2.56	32.65	0.0516	0.7813	1.0367	0.9939	1.0716

Anexo 6. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. Figura 34.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	26.23	53.27	313.05	8.38	0.1247	1.1895	0.9063	0.3997	1.0000
NaK	0.81	1.14	7.58	40.20	0.0025	1.0795	0.9363	0.2807	1.0015
MgK	0.96	1.28	14.54	22.75	0.0039	1.0977	0.9453	0.3654	1.0025
AlK	0.27	0.32	5.12	64.99	0.0014	1.0569	0.9537	0.4964	1.0044
SiK	1.80	2.08	42.20	12.45	0.0122	1.0799	0.9617	0.6219	1.0068
S K	0.74	0.75	16.98	24.55	0.0064	1.0572	0.9765	0.8038	1.0169
ClK	0.91	0.83	19.31	22.15	0.0080	1.0055	0.9834	0.8617	1.0257
K K	0.60	0.50	10.96	37.36	0.0059	1.0003	0.9960	0.9355	1.0572
CaK	7.94	6.43	122.30	6.54	0.0818	1.0183	1.0018	0.9567	1.0571
MnK	2.30	1.36	16.23	27.09	0.0226	0.8921	1.0237	0.9928	1.1118
FeK	41.05	23.88	228.67	4.61	0.3894	0.9052	1.0262	0.9964	1.0515
ZnK	16.40	8.15	32.08	17.22	0.1472	0.8580	1.0254	0.9839	1.0634

Anexo 7. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 450°C. Figura 36.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	27.48	54.29	344.10	8.67	0.1189	1.1843	0.9083	0.3652	1.0000
NaK	2.42	3.33	27.67	17.17	0.0078	1.0747	0.9382	0.2987	1.0013
MgK	1.13	1.47	19.67	18.95	0.0045	1.0928	0.9472	0.3658	1.0022
AlK	0.32	0.37	7.00	63.73	0.0017	1.0522	0.9556	0.4960	1.0038
SiK	1.33	1.50	35.73	14.15	0.0089	1.0750	0.9635	0.6209	1.0057
S K	0.28	0.28	7.39	61.39	0.0024	1.0524	0.9782	0.8049	1.0143
PbM	0.84	0.13	13.38	41.90	0.0095	0.6647	1.3256	1.1007	1.5537
ClK	1.39	1.24	33.80	14.94	0.0122	1.0010	0.9850	0.8608	1.0175
K K	0.63	0.51	12.99	33.19	0.0061	0.9957	0.9976	0.9325	1.0390
CaK	10.07	7.94	174.12	4.89	0.1010	1.0137	1.0033	0.9540	1.0360
MnK	2.14	1.23	16.90	27.25	0.0204	0.8879	1.0249	0.9900	1.0867
FeK	31.37	17.75	201.36	4.94	0.2974	0.9008	1.0273	0.9943	1.0582
ZnK	20.59	9.96	46.28	14.25	0.1842	0.8536	1.0260	0.9875	1.0611

Anexo 8. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. Figura 39.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	3.56	9.44	11.69	16.16	0.0104	1.2365	0.8828	0.2359	1.0000
O K	21.62	43.02	161.70	10.20	0.0736	1.1826	0.9074	0.2879	1.0000
NaK	1.08	1.49	9.44	30.61	0.0035	1.0731	0.9374	0.3014	1.0015
MgK	0.71	0.93	9.57	32.67	0.0029	1.0912	0.9463	0.3740	1.0027
AlK	0.18	0.21	3.07	67.65	0.0010	1.0506	0.9547	0.5070	1.0047
SiK	0.96	1.09	19.88	17.83	0.0066	1.0735	0.9627	0.8321	1.0074
S K	0.92	0.92	18.73	27.73	0.0080	1.0509	0.9774	0.8142	1.0188
ClK	0.77	0.69	14.53	26.57	0.0069	0.9995	0.9843	0.8690	1.0289
CaK	17.11	13.59	227.02	4.51	0.1734	1.0122	1.0026	0.9617	1.0409
CrK	0.63	0.39	4.98	60.82	0.0066	0.9066	1.0212	0.9783	1.1682
MnK	1.77	1.03	10.64	36.00	0.0170	0.8867	1.0244	0.9858	1.0970
FeK	30.44	17.35	148.05	5.70	0.2880	0.8996	1.0268	0.9904	1.0619
ZnK	20.23	9.85	34.53	15.03	0.1811	0.8526	1.0257	0.9867	1.0638

Anexo 9. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C evidenciando a existência do óxido de chumbo. Figura 40.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	14.50	57.85	125.90	10.85	0.0516	1.5082	0.7580	0.2362	1.0000
ZnL	5.36	5.23	42.60	15.41	0.0323	1.1247	0.9069	0.5375	0.9971
NaK	0.00	0.01	0.03	99.99	0.0000	1.3712	0.7880	0.3382	1.0005
MgK	0.73	1.92	16.27	28.31	0.0045	1.3959	0.7978	0.4366	1.0008
AlK	1.44	3.41	37.77	16.81	0.0106	1.3456	0.8073	0.5469	1.0014
PbM	70.30	21.66	764.66	3.92	0.6443	0.8550	1.1331	1.0467	1.0240
CaK	2.58	4.10	36.69	21.58	0.0253	1.3144	0.8700	0.7441	1.0026
FeK	5.09	5.82	32.97	23.15	0.0578	1.2006	0.9250	0.9328	1.0129

Anexo 10. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 650°C. Figura 42.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
OK	27.92	53.78	304.99	9.26	0.1024	1.1718	0.9135	0.3129	1.0000
NaK	1.05	1.41	12.71	27.86	0.0035	1.0630	0.9433	0.3093	1.0017
MgK	1.17	1.49	22.02	17.41	0.0049	1.0809	0.9521	0.3879	1.0029
AlK	1.19	1.36	28.08	15.24	0.0085	1.0405	0.9604	0.5199	1.0049
SiK	2.14	2.35	60.32	10.88	0.0147	1.0631	0.9682	0.6397	1.0074
SK	1.00	0.96	27.19	22.16	0.0086	1.0406	0.9627	0.8145	1.0184
ClK	1.36	1.18	34.29	16.84	0.0120	0.9896	0.9894	0.8692	1.0275
KK	1.04	0.82	22.46	18.21	0.0102	0.9842	1.0017	0.9387	1.0606
CaK	15.04	11.56	266.50	4.35	0.1501	1.0019	1.0073	0.9579	1.0400
MnK	1.64	0.92	13.28	30.70	0.0156	0.8770	1.0280	0.9869	1.0980
FeK	28.36	15.65	185.26	5.20	0.2658	0.8897	1.0301	0.9919	1.0621
ZnK	18.08	8.52	41.49	16.31	0.1605	0.8423	1.0277	0.9883	1.0665

Anexo 11. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. Figura 45.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	4.50	12.79	4.74	17.76	0.0136	1.2503	0.8772	0.2410	1.0000
OK	14.55	31.04	32.63	11.34	0.0478	1.1959	0.9019	0.2750	1.0000
NaK	0.01	0.01	0.02	99.99	0.0000	1.0854	0.9321	0.2854	1.0017
MgK	1.99	2.79	8.71	18.56	0.0085	1.1038	0.9412	0.3869	1.0029
SiK	1.47	1.79	9.71	17.46	0.0103	1.0860	0.9578	0.6396	1.0081
SK	0.82	0.87	5.24	31.30	0.0072	1.0632	0.9727	0.8171	1.0207
ClK	1.14	1.10	6.79	25.16	0.0104	1.0113	0.9797	0.8716	1.0316
CaK	16.46	15.74	77.48	5.24	0.1906	1.0243	0.9984	0.9620	1.0468
MnK	3.05	1.89	5.71	27.99	0.0293	0.8977	1.0211	0.9846	1.0882
FeK	42.60	26.03	63.95	5.86	0.4007	0.9110	1.0237	0.9899	1.0432
ZnK	11.39	5.95	6.09	27.14	0.1028	0.8641	1.0239	0.9806	1.0657

Anexo 12. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 800°C. Figura 47.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	2.86	7.88	3.21	29.37	0.0087	1.2439	0.8803	0.2435	1.0000
O K	19.74	40.85	49.82	10.69	0.0689	1.1897	0.9049	0.2932	1.0000
MgK	1.06	1.44	4.84	27.07	0.0045	1.0979	0.9440	0.3841	1.0028
AlK	0.30	0.37	1.72	67.62	0.0016	1.0571	0.9525	0.5158	1.0050
SiK	1.19	1.41	8.31	21.14	0.0083	1.0801	0.9605	0.6401	1.0079
P K	0.15	0.16	0.93	68.44	0.0012	1.0372	0.9681	0.7377	1.0131
S K	0.52	0.53	3.49	55.74	0.0046	1.0574	0.9753	0.8181	1.0203
ClK	1.18	1.10	7.39	22.46	0.0107	1.0057	0.9822	0.8738	1.0308
K K	0.67	0.57	3.64	51.55	0.0068	1.0005	0.9949	0.9417	1.0696
CaK	16.76	13.84	74.06	5.13	0.1718	1.0186	1.0007	0.9611	1.0466
MnK	2.84	1.71	5.63	27.69	0.0272	0.8924	1.0229	0.9859	1.0911
FeK	39.93	23.67	63.47	5.82	0.3749	0.9055	1.0254	0.9910	1.0462
ZnK	12.80	6.48	7.22	23.92	0.1150	0.8585	1.0249	0.9823	1.0657

Anexo 13. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Figura 50.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	3.08	7.45	3.84	18.78	0.0098	1.2073	0.8991	0.2630	1.0000
O K	23.53	42.71	58.19	10.86	0.0760	1.1539	0.9233	0.2801	1.0000
NaK	2.61	3.30	8.12	17.97	0.0086	1.0462	0.9525	0.3145	1.0023
MgK	3.91	4.67	21.41	11.95	0.0187	1.0636	0.9611	0.4478	1.0036
AlK	2.13	2.30	13.85	14.26	0.0124	1.0237	0.9692	0.5651	1.0059
SiK	2.23	2.31	16.83	12.50	0.0159	1.0458	0.9768	0.6766	1.0089
S K	0.63	0.57	4.52	34.01	0.0056	1.0233	0.9909	0.8398	1.0231
ClK	0.82	0.67	5.37	28.73	0.0073	0.9730	0.9973	0.8907	1.0357
CaK	20.59	14.92	93.67	4.55	0.2054	0.9846	1.0145	0.9721	1.0422
CrK	0.95	0.53	2.53	61.61	0.0096	0.8808	1.0310	0.9783	1.1735
MnK	2.66	1.40	5.29	29.88	0.0242	0.8610	1.0336	0.9858	1.0733
FeK	36.86	19.17	58.94	5.82	0.3291	0.8732	1.0353	0.9901	1.0329

Anexo 14. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Figura 52.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	2.67	7.21	1.92	21.87	0.0084	1.2363	0.8874	0.2530	1.0000
OK	15.07	30.53	23.86	11.87	0.0533	1.1821	0.9119	0.2991	1.0000
FK	2.41	4.11	4.60	21.11	0.0077	1.0982	0.9225	0.2924	1.0000
NaK	1.92	2.71	3.31	27.28	0.0060	1.0723	0.9417	0.2913	1.0021
MgK	4.53	6.05	14.07	13.51	0.0210	1.0903	0.9505	0.4229	1.0033
AlK	1.31	1.58	4.87	22.84	0.0075	1.0496	0.9588	0.5374	1.0056
SiK	2.20	2.54	9.63	16.06	0.0156	1.0724	0.9667	0.6555	1.0085
SK	0.76	0.77	3.21	35.36	0.0068	1.0496	0.9813	0.8256	1.0217
ClK	0.53	0.49	2.07	62.19	0.0048	0.9982	0.9880	0.8789	1.0339
CaK	17.87	14.46	48.98	5.57	0.1835	1.0106	1.0060	0.9671	1.0504
CrK	1.35	0.84	2.23	62.18	0.0144	0.9047	1.0240	0.9794	1.2018
MnK	5.03	2.97	6.03	24.48	0.0471	0.8847	1.0270	0.9865	1.0730
FeK	44.34	25.74	42.54	6.16	0.4059	0.8974	1.0292	0.9899	1.0305

Anexo 15. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C no grão indicado pela seta verde. Figura 55(a).

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
OK	2.66	8.50	18.61	10.42	0.0174	1.2832	0.8687	0.5117	1.0000
NaK	1.01	2.24	3.27	36.23	0.0025	1.1658	0.8999	0.2122	1.0015
SiK	0.39	0.71	3.92	62.90	0.0027	1.1675	0.9271	0.5795	1.0077
CaK	1.68	2.15	12.45	23.83	0.0196	1.1038	0.9717	0.9512	1.1064
FeK	94.26	86.40	237.68	3.62	0.9518	0.9861	1.0040	0.9993	1.0246

Anexo 16. Resultado dos elementos da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando carvão vegetal como agente redutor, após tratamento térmico a 1150°C no grão indicado pela seta vermelha. Figura 55(b).

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	2.58	4.86	5.84	16.38	0.0082	1.1313	0.9344	0.2800	1.0000
OK	42.48	60.05	128.32	10.60	0.0919	1.0792	0.9569	0.2005	1.0000
FeL	2.99	1.21	4.01	24.15	0.0081	0.8294	1.1064	0.3279	0.9974
NaK	3.54	3.48	25.27	11.52	0.0147	0.9765	0.9838	0.4245	1.0036
AlK	0.69	0.58	9.54	19.81	0.0047	0.9545	0.9988	0.7010	1.0121
SiK	10.87	8.75	165.78	4.87	0.0861	0.9745	1.0056	0.8022	1.0126
P K	1.64	1.20	19.73	13.37	0.0127	0.9351	1.0120	0.8104	1.0198
CaK	35.21	19.87	267.29	2.94	0.3214	0.9148	1.0379	0.9859	1.0118

Anexo 17. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada da pelota de PAE empregando coque de petróleo como agente redutor, após tratamento térmico a 1050°C. Figura 57.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	7.31	14.32	12.08	11.31	0.0255	1.1526	0.9181	0.3025	1.0000
OK	39.80	58.52	146.36	8.69	0.1401	1.1042	0.9414	0.3187	1.0000
NaK	3.76	3.84	13.12	13.19	0.0093	1.0039	0.9697	0.2450	1.0018
MgK	0.85	0.63	4.27	23.92	0.0024	1.0213	0.9780	0.3615	1.0030
AlK	0.43	0.38	3.74	30.51	0.0021	0.9837	0.9858	0.4974	1.0053
SiK	0.46	0.39	4.95	25.97	0.0029	1.0055	0.9932	0.6280	1.0085
CaK	11.29	6.63	90.64	3.77	0.1112	0.9499	1.0296	0.9783	1.0597
MnK	1.57	0.67	6.39	22.87	0.0143	0.8337	1.0496	0.9960	1.0989
FeK	34.72	14.62	115.49	3.29	0.3040	0.8464	1.0519	0.9999	1.0344

Anexo 18. Resultado da análise química semi-quantitativa obtida por espectrometria de energia dispersada do material volátil após o processo de redução das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	6.04	18.12	9.40	15.43	0.0126	1.2894	0.8561	0.1620	1.0000
OK	17.67	39.81	117.39	9.06	0.0807	1.2342	0.8811	0.3700	1.0000
ZnK	76.29	42.07	91.26	6.30	0.7227	0.9022	1.0168	1.0026	1.0472

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1.] FÁBIO GONÇALVES RIZZI, FELIPE FARDIN GRILLO, DENISE CROCCE ROMANO ESPINOSA, JORGE ALBERTO SOARES TENÓRIO. Seminário. caracterização da poeira gerada no processo de reciclagem da poeira de aciaria elétrica. 3, São Paulo : Tecnol. Metal. Mater. Miner., 2013, Vol. 10.
- [2.] PAULINO, MATEUS ALVES SEGUNDO. Tese Mestrado. Caracterização da poeira de aciaria elétrica e estudo termodinâmico visando a recuperação da ferrita de zinco $ZnFe_2O_4$. Fortaleza : Universidade Federal do Ceará, 2013.
- [3.] SOBRINHO, VICENTE DE PAULO FERREIRA MARQUES. Tese Doutorado. Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro gusa líquido. São Paulo : Escola Politecnica, Universidade de São Paulo, 2012.
- [4.] GRILLO, FELIPE FARDIN. Tese Doutorado. Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono. Vitoria : Instituto Federal do espiritu Santo, 2011.
- [5.] TELLES, VICTOR BRIDI. Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco. Tese Doutorado. São Paulo : Escola Politecnica, Universidade de São Paulo , 2010.
- [6.] MANTOVANI, MARIO CESAR. Tese Doutorado. Caracterização de Poeiras Geradas em Fornos Elétricos A Arco e seu Estudo Quando aglomeradas na forma de Pelotas Auto-Redutoras. São Paulo : Escola Politecnica, Universidade de São Paulo , 1998.
- [7.] JUNCA, EDUARDO. Tese Doutorado. Reciclagem de poeira de aciaria: estudo da redução da poeira da aciaria LD, eletrica e Ferrita de zinco. São Paulo : Escola Politecnica, Universidade de São Paulo , 2014.
- [8.] F. F. GRILLO+, J. L. COLETI, D. C. R. ESPINOSA, J. R. OLIVEIRA AND J. A. S. TENÓRIO. Seminário. Zn and Fe Recovery from Electric Arc Furnace Dusts. 2, São Paulo : Materials Transactions, 2014, Vol. 55.

- [9.] DR. JUERGEN RUETTEN, RON CRITTENDON. Enviromental Friendly Recycling of EAF steel mill dust. Bali : SEAISI, 2012.
- [10.] R. BUSÈ, D. MOMBELL, C. MAPELLI. Recupero dei metalli dalle polveri di aspirazione dei forni: processo Waelz . 5, Ponte Nossa : La Metallurgia Italiana, 2014.
- [11.] G. STROHMEIER, J.E BONESTELL. Steelworks residues and the walez kiln treatment of electric arc furnace dust. 4, s.l. : Iron and Steel Engineer, 1996, Vol. 73.
- [12.] MANTOVANI, MARIO CESAR. Tese Mestrado. Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto-Redutoras de Resíduos de Aciaria Eletrica. São Paulo : Escola Politecnica USP, 1996.
- [13.] TAKANO, CYRO. Congreso. Binder for cold agglomeration. São Paulo : University of São Paulo, 2015.
- [14.] SRB, J. ; RUZICHOVA, Z. Conference sobre a Pelletization of fines. Amsterdam : Elsevier, 1988. 1.
- [15.] MOURÃO, M.B. Tese Doutorado. Analise do Processo de Redução de minerio de Ferro por Carbono na forma de Pelotas Auto-Redutoras. São Paulo : Escola Politecnica, Universidade de São Paulo, 1988.
- [16.] KAWATRA, T.C. EISELE AND S.K. A review of binder in iron ore pelletization. p. 1-90, s.l. : Mineral Processing & Extractive Metall, 2003, Vol. 24.
- [17.] SASTRY, K.V.S; FUERSTENEAU, D.W. Kinetic and process analysis of the agglomeration of particulate materials by green pelletization. New York : American Instite of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1977.
- [18.] PAULO, J.E.A. Cales Aereas in: Aglomerantes Rígidos. Minas Gerais : Edições Engenharia , 1972. 20/71.
- [19.] MARCHEZE, E.S. Tese Mestrado. Resistencia mecânica a frio e crepitação em pelotas auto-redutoras. São Paulo : EP-USP, 1994.
- [20.] J BESSIÈRES; A BESSIÈRES; A HEIZMANN. in Conference: Iron Oxide Reduction Kinectics by Hydrogen. s.l. : Int. J. Hydrogen Energy , 1980.

- [21.] SHIMOKAWABE, M ; FURUICHI, R ; PASQUEVICH D.M. Influence of the Preparation history of alfa-hematita on its reactivity for hidrogen reduction. s.l. : thermochimica acta, 1979. 28.
- [22.] RAU, M ; FRIECK, D ; EVANS, J.W. Investigation of iron oxide reduction by TEM. 257, s.l. : Metallurgical Transactions B, 1987, Vol. 18.
- [23]. SWANN, P.R ; TIGHE, N ; HAYES, P.C. The Conditions for the formation of lath and porous magnetite on reduction of hematite in H₂/H₂O gas mixtures. 2577, s.l. : Metallurgical Transaction B, 1983, Vol. 18.
- [24.] BAHGAT, M.; KHEDR, M.H. Reduction Kinetic behavoir and morpholical changes during reduction of magnetite single crystal. 215-258, s.l. : Materials Science and Engineering B, 2007, Vol. 138.
- [25.] FRUEHAN, R.J. The Rate of Reduction of Iron oxides by Carbon. 7, s.l. : Metallurgical Transaction B, 1977, Vol. 8.