

**PMT - 594: TRABALHO DE FORMATURA II**

**ANÁLISE DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE  
“FeO” POR CARVÃO MINERAL DESVOLATILIZADO  
NA FORMA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS**

**ALUNO: ANTONIO MARCO KIRA**

**ORIENTADOR: PROF. HENRIQUE AKIRA ISHII**

**DEDALUS - Acervo - EPMT**



**31800004066**

**SÃO PAULO - 1995**

## ERRATA:

1. na página 24 substitua-se:

“Fe-O e Fe-C-O (15)” por “Fe-O (15) e Fe-C-O (16)”;

2. na página 30 inclua-se a referência:

16. DARKEN, L. S.; GURRY., R.W. Physical chemistry of metals, McGraw-Hill, p.351, 1953.

## 1. INTRODUÇÃO:

### 1.1. OBJETIVO:

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de redução de pelota auto-redutora de "FeO" e carvão mineral. A matéria-prima foi preparada em laboratório, quanto à síntese ("FeO") e desvolatilização (carvão mineral). Utilizou-se a técnica experimental de termogravimetria, enquanto que a análise dos resultados experimentais foi feita por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e comparação com cálculos teóricos de perda de massa. Analisou-se o efeito da temperatura no processo de redução, tomando-se o mesmo tamanho (diâmetro) de pelota.

### 1.2. JUSTIFICAÇÃO:

Este trabalho insere-se numa das linhas de pesquisa (Auto-redução) desenvolvidas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. A série de outros trabalhos relativos a este assunto, levados a cabo por diversos pesquisadores demonstra a importância deste tema, tanto em nível acadêmico, como principalmente em relação ao aspecto tecnológico.

Ressalta-se o fato de que pelotas auto-redutoras representam uma alternativa viável quanto à produção de ferro e aço, em relação aos métodos tradicionais, que se baseiam na utilização de altos-fornos.

## 2. REVISÃO TEÓRICA:

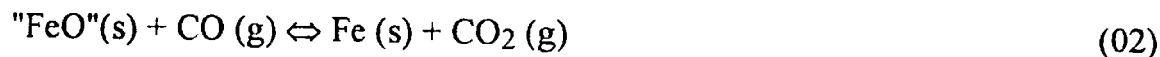
### 2.1. REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE "FeO":

De acordo com as conclusões de diversos autores (1,2,3), a redução carbotérmica de óxidos de ferro (e, portanto, de "FeO" também) processa-se não apenas na forma de reação sólido-sólido, mas com a presença de intermediários gasosos, CO e CO<sub>2</sub>, produzidos durante a redução do óxido em questão. Além desta reação, ocorre ainda o processo de gaseificação do carbono sólido (reação de Boudouard), responsável pela efetiva manutenção da atmosfera redutora (reações 01 a 03).

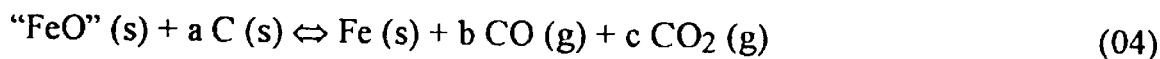
- reação sólido-sólido:



- reações sólido-gás:



Verifica-se que a reação global caracterizadora do processo de redução, dada pela soma das reações (02) e (03), corresponde à (01). Entretanto, como a velocidade da reação global de redução depende da velocidade das reações (02) e (03), ela (a reação) é representada da seguinte maneira:



O valor dos coeficientes a, b e c pode ser determinado de duas formas:

- análise conjunta da perda de massa durante o processo de redução e da atmosfera CO/CO<sub>2</sub> produzida;
- análise do diagrama Fe-C-O (Anexo 1), em função da temperatura.

No caso da alternativa b) há dois conjuntos de valores a, b e c possíveis, em função do equilíbrio químico atingido no processo de redução, ou da redução do “FeO” a Fe, ou da reação de Boudouard. A determinação de qual dos conjuntos corresponde ao que efetivamente ocorre não pode ser determinada a partir do diagrama Fe-C-O, uma vez que este não fornece dados a respeito da velocidade das reações envolvidas. Deve-se lembrar que o equilíbrio químico está diretamente relacionado à velocidade das reações, sendo ele atingido no caso da reação mais rápida. Conclui-se ainda que a reação mais lenta controlará o processo químico. Os valores dos coeficientes a, b e c foram calculados, estando colocados no Anexo 1.

## 2.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA:

A Tabela 1 apresenta os valores de  $\Delta G^\circ$  correspondentes às reações (02) e (03):

reação	$\Delta G^\circ$ (cal)	faixa de validade (K)
“FeO” (s) + CO (g) $\Leftrightarrow$ Fe (s) + CO <sub>2</sub> (g)	4 190-5,13 T	298 a 1642
C (s) + CO <sub>2</sub> (g) $\Leftrightarrow$ 2 CO (g)	40 800-41,7 T	298 a 2000

Tabela 1: valores de  $\Delta G^\circ$

Verifica-se que a reação global é endotérmica (valor de  $\Delta H > 0$ ) e que, às temperaturas analisadas, ela é termodinamicamente viável. Tal viabilidade, para as reações (02) e (03), tomadas isoladamente, ocorre a 816 e a 978 K (543 e 705 °C), respectivamente.

A partir dos valores fornecidos na Tabela 1, calculou-se o valor de  $\Delta G^\circ$ , em função da temperatura, para a reação global (01), conforme mostrado na Tabela 2.

T (K)	$\Delta G^\circ$ (cal)
1273	-14 624, 6
1323	-16 966, 1
1373	-19 307, 6
1423	-21 649, 1

Tabela 2: valores de  $\Delta G^\circ$  para as temperaturas estudadas

Os trabalhos realizados por vários autores (4,5,6,7,3,8,9) levam à mesma conclusão de que a reação (05), reação de Boudouard, é, entre as sólidos-gás, a mais lenta, sendo assim a etapa controladora da etapa química do processo. Estes mesmos trabalhos têm também em comum, o fato de se referirem a misturas de minério de ferro e carvão, ainda que de diferentes tipos e temperaturas, assim como métodos distintos de misturas (pelotas auto-redutoras, briquete, ou misturas acondicionadas em cadinho).

Os valores de energia de ativação aparente, das reações (02) e (03), são iguais a, respectivamente, 27,7 kcal/mol (2) e 86,0 kcal/mol (10).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS:

#### 3.1. MATERIAIS:

Duas matérias-primas foram utilizadas no processo de pelotamento. Foram elas:

- a) óxido de ferro (“FeO”) preparado em laboratório;
- b) carvão mineral desvolatilizado.

As etapas de preparação do “FeO” e de desvolatilização do carvão mineral foram efetuadas no próprio Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, estando descritas detalhadamente no item 3.2, colocado a seguir.

#### 3.2. MÉTODOS:

##### 3.2.1. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO (“FeO”):

O “FeO” utilizado foi obtido através da reação:



A matéria-prima consistiu de Fe (com pureza mínima de 99%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (com pureza acima de 98%), ambos na forma de pó. Pelotas feitas com misturas destes materiais foram preparadas e aquecidas em um forno tubular a 1373 K, por aproximadamente 6 horas. Fez-se uso de injeção de argônio, para evitar que o “FeO” formado se oxidasse. Efetuou-se, então, um processo de resfriamento até

953 K (680 °C) dentro do próprio forno. Em seguida as pelotas foram retiradas e resfriadas rapidamente, ainda com argônio, para evitar a reversão da reação.

A quantidade de Fe e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizada na mistura, ou seja, a relação Fe/O usada, foi baseada no diagrama Fe-O (Anexo 1). Diferentes teores de mistura foram testados para obter-se somente “FeO”, verificando-se o resultado por meio de análise por difração de raios-X. A relação adotada foi a correspondente à razão Fe/O igual a 0,26, ou seja, 26 % de oxigênio. Desta forma, o cálculo da quantidade de Fe e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  necessária para a obtenção de “FeO” puro é feito da seguinte maneira, a partir da relação Fe/O e da expressão (05):

A porcentagem estequiométrica de oxigênio (em massa) presente na mistura para um mol de Fe e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é obtida a partir da análise da composição dos três mols de “FeO” produzidos:

$$\%O = \frac{m_O}{m_O + m_{Fe}} \quad (06)$$

Assim, chega-se à seguinte expressão:

$$0,26 = \frac{3.16}{3.16 + m_{Fe}} \quad (07)$$

Portanto, deve-se ter 136,6 g de ferro na mistura, por mol de reagente. Como já há 112,0 g no  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a quantidade de ferro a ser colocada na mistura representará a diferença entre estes valores. Então, para produzir-se “FeO” com esta metodologia, são necessários 112,0 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 24,6 g de ferro metálico.



### 3.2.2. DESVOLATILIZAÇÃO DO CARVÃO MINERAL:

Este processo de beneficiamento foi realizado inicialmente passando-se o carvão por uma etapa de moagem (granulometria abaixo de 325 #: 44  $\mu\text{m}$ ). Em seguida o material foi colocado numa retorta (forno tubular), sendo aquecido, a 1373 K (1100 °C), durante três horas, sob fluxo de argônio.

### 3.2.3. FABRICAÇÃO DAS PELOTAS:

Antes do pelotamento tanto o “FeO” como o carvão mineral desvolatilizado foram moídos, tomando-se a fração passante pela malha 325 #. Estas duas matérias-primas foram misturadas e homogeneizadas num béquer com bagueta de vidro, de forma manual. As Tabelas 3 e 4 ilustram a composição química do carvão utilizado, após o processo de desvolatilização.

A composição (em massa) de matérias-primas na preparação das pelotas está colocada a seguir. Os valores utilizados correspondem à relação (molar) “FeO”:C igual a, aproximadamente, 1:1:

- a) óxido de ferro (“FeO”): 80,67%;
- b) carvão mineral desvolatilizado: 19,33%.

A etapa de pelotamento também foi realizada manualmente, utilizando-se água como elemento ligante. A quantidade de água adicionada foi correspondente, aproximadamente, a 10 % (em massa) do total da mistura “FeO”-carvão mineral desvolatilizado.

As pelotas foram secadas em estufa a 423 K (150 °C), durante 2 h e, em seguida, estocadas em dessecador.

elem. / composto	teor (%)
C <sub>fixo</sub>	70,77
M.V.	1,78
cinzas	27,45

Tabela 3: análise imediata do carvão mineral desvolatilizado

elem. /composto	teor (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,58
SO <sub>3</sub>	2,39
MgO	1,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,01
SiO <sub>2</sub>	47,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,45
CaO	2,24
TiO <sub>2</sub>	1,88
K <sub>2</sub> O	2,40
Na <sub>2</sub> O	0,33

Tabela 4: composição química das cinzas do carvão mineral

### 3.2.3. APARATO EXPERIMENTAL:

O processo de redução foi realizado em equipamento de análise termogravimétrica. Esta estrutura foi constituída de um forno tubular (Lindbergh, temperatura máxima nominal: 1473 K - 1200 °C), instalado em posição vertical com uma balança, com precisão de 10<sup>-3</sup> g, acoplada no topo (Figura 1).

Dentro do forno foi instalado um tubo de aço refratário ( $\varnothing = 1$  pol), com camisa d'água na região superior (zona de resfriamento), para o resfriamento da pelota, após a redução. Injetou-se argônio para impedir reoxidação da pelota durante e após o processo, com vazão de 1,0 NL/min. Antes de ser injetado no aparato experimental, o gás passava por um processo de purificação com sílica-gel (para remover umidade) e pirogalol (para remover oxigênio).



Figura 1: equipamento de termogravimetria

A etapa de redução consistiu em, após medir o diâmetro e a massa inicial da pelota (previamente esferoidizada para padronização do tamanho), colocá-la no aparato experimental, utilizando-se suporte resistente às altas temperaturas estudadas neste trabalho. Ajustava-se o forno de tal forma que a pelota se

encontrasse na região cuja temperatura era a efetivamente indicada pelo equipamento (zona de reação) e iniciava-se o processo de redução. Após o término deste, a pelota ficava cerca de 15 min na zona de resfriamento. Em seguida ela era removida, classificada (quanto a diâmetro e massa) e colocada em dessecador.

As temperaturas estudadas foram 1273, 1323, 1373 e 1423 K (respectivamente 1000, 1050, 1100 e 1150 °C), para pelota de 12,5 mm. Analisou-se o caso correspondente a variação de massa igual a zero, em relação ao valor indicado pela balança no topo da estrutura. Os resultados obtidos foram comparados com os valores teóricos, calculados a partir do equilíbrio no sistema Fe-C-O.

A análise microestrutural das pelotas consistiu em estudo por intermédio de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), com obtenção de fotografias do material com o uso desta segunda técnica.

Em relação à difração de raios-X, utilizou-se o equipamento instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCT), do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP (modelo Phillips MPD 1880 - PW 1710). Toda a preparação das pelotas para a análise foi realizada no Laboratório supracitado.

A observação por microscopia eletrônica de varredura foi feita no próprio Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais (microscópio Cambridge 240). A preparação das pelotas foi montagem de amostras destas em suportes (porta-amostras) de alumínio e recobrimento com ouro.

## 4. RESULTADOS:

### 4.1. ANÁLISE CINÉTICA:

Um acompanhamento ao longo de todo o processo de redução (curva cinética) traduz-se no conceito de fração reagida, que é calculada dividindo-se a variação de massa em cada tempo (valor da massa inicial menos valor da massa no tempo  $t$ ) pela variação total (valor da massa inicial menos valor da massa no tempo final). O tempo final é aquele que corresponde à variação de massa entre dois instantes consecutivos menor que um determinado valor-limite (por exemplo, menor que a última casa decimal registrada pela balança).

Ressalta-se que variação nula, caso não ocorram problemas (tais como insuficiente fornecimento de energia ou falta de material redutor), corresponde à redução total. Ou seja, todo o óxido de ferro terá sido reduzido a ferro metálico.

Tem-se, portanto,

$$F = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\text{total}}} \quad (08)$$

com:  $F$ : fração reagida;  $\Delta m(t)$ : variação de massa até o tempo  $t$ ;  $\Delta m_{\text{total}}$ : variação de massa total (no instante final).

Como hipótese, supôs-se que todo o oxigênio removido no processo de redução advém somente do “FeO”, pela ocorrência das reações (02) e (03). Poderia ocorrer a seguinte situação: o material poderia não se reduzir totalmente, por falta de material redutor, ou insuficiente fornecimento de energia, por exemplo. Neste caso, não é possível determinar o valor de  $\Delta m_{\text{total}}$  pelos dados experimentais. Isto efetivamente ocorreu no presente trabalho (conforme descrito no item 4.2), a partir da comparação dos valores de  $\Delta m_{\text{total}}$  real (experimental) e teórico (calculado a

partir da reação (04) e coeficientes a, b e c, conforme colocado no Anexo 1). Assim, para o cálculo dos valores de F utilizou-se  $\Delta m_{total}$  calculado teoricamente, enquanto que  $\Delta m(t)$  foi o efetivamente medido na balança do equipamento de análises termogravimétricas. Escolheu-se o conjunto de coeficientes relativos a controle pela reação de Boudouard, uma vez que, conforme citado no item 2.2, ela é a etapa química mais lenta (controladora).

As Figuras 2 a 5 ilustram as curvas cinéticas para as quatro temperaturas estudadas. Verifica-se que, à medida que a temperatura de forno era elevada, de maneira correspondente tinha-se aumento na velocidade de redução, caracterizado pelo menor tempo para que se atingisse o mesmo valor de F (fração reagida).

A abordagem das curvas cinéticas se deu no âmbito da possibilidade de linearização, através da equação:

$$G(F) = k \cdot t \quad (09)$$

com k: constante aparente de velocidade; t: tempo.

Diante dos dados experimentais obtidos escolheu-se a expressão cinética que melhor se ajustasse aos dados experimentais, dentre as colocadas a seguir (ambas as equações representam a situação onde o controle do processo é exercido por reações químicas):

$$1 - (1 - F)^{1/3} = k_1 \cdot t \quad (10)$$

$$-\ln(1 - F) = k_2 \cdot t \quad (11)$$

Os valores de F determinados experimentalmente foram substituídos nas equações acima. Posteriormente os respectivos gráficos  $G(F) = k \cdot t$  foram obtidos, de modo a possibilitar a escolha da expressão à qual estava associado o maior valor

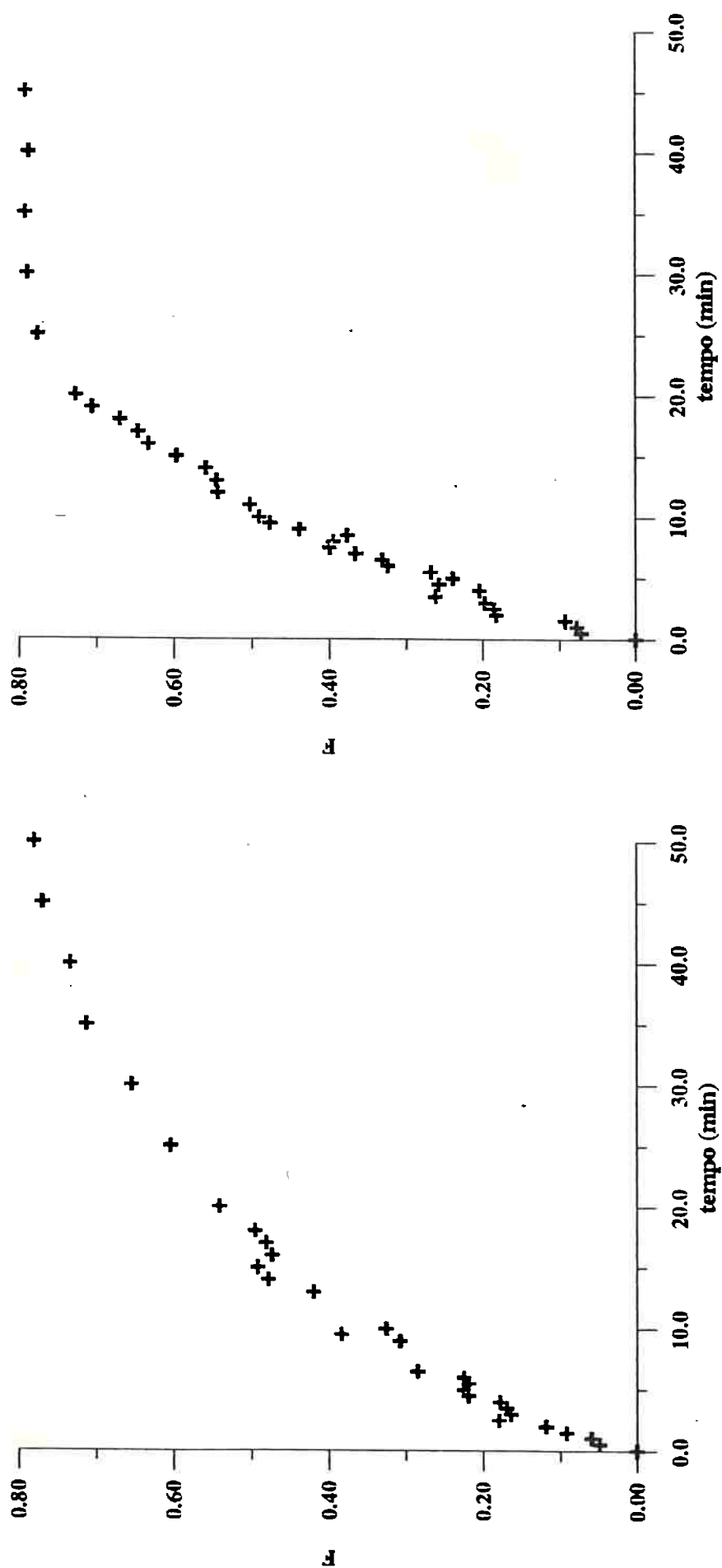


Figura 2: fração reagida de pelota reduzida a 1273 K (1000 °C)

Figura 3: fração reagida de pelota reduzida a 1323 K (1050 °C)

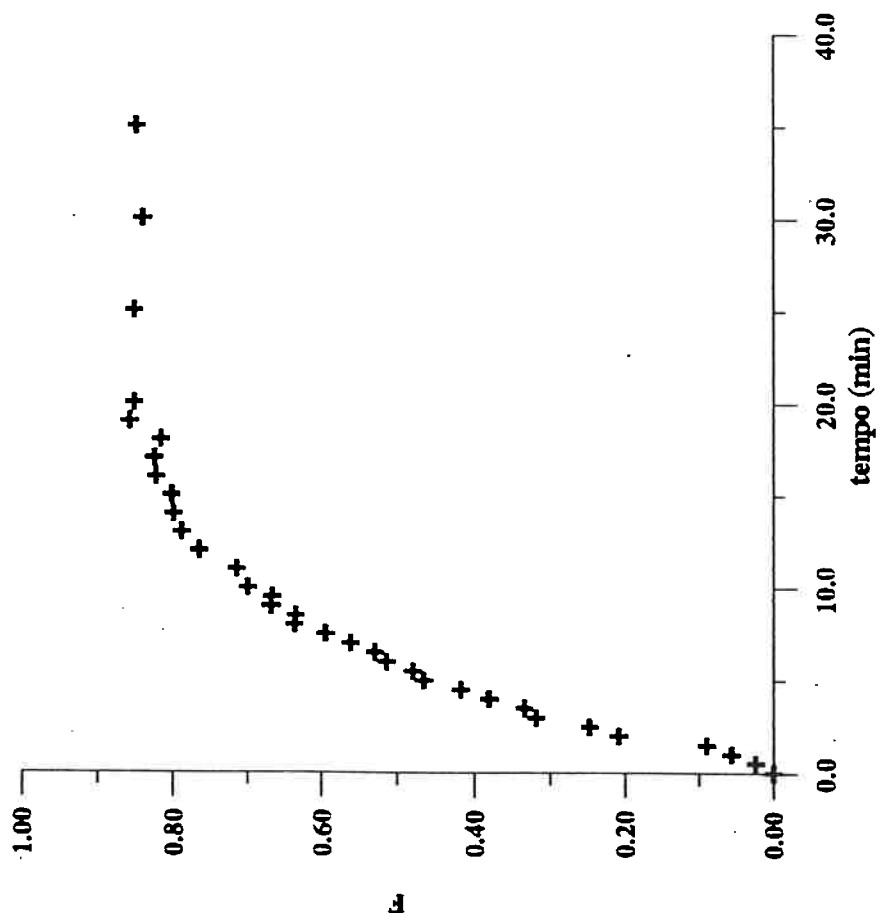


Figura 4: fração reagida de pelota reduzida a 1373 K (1100 °C)

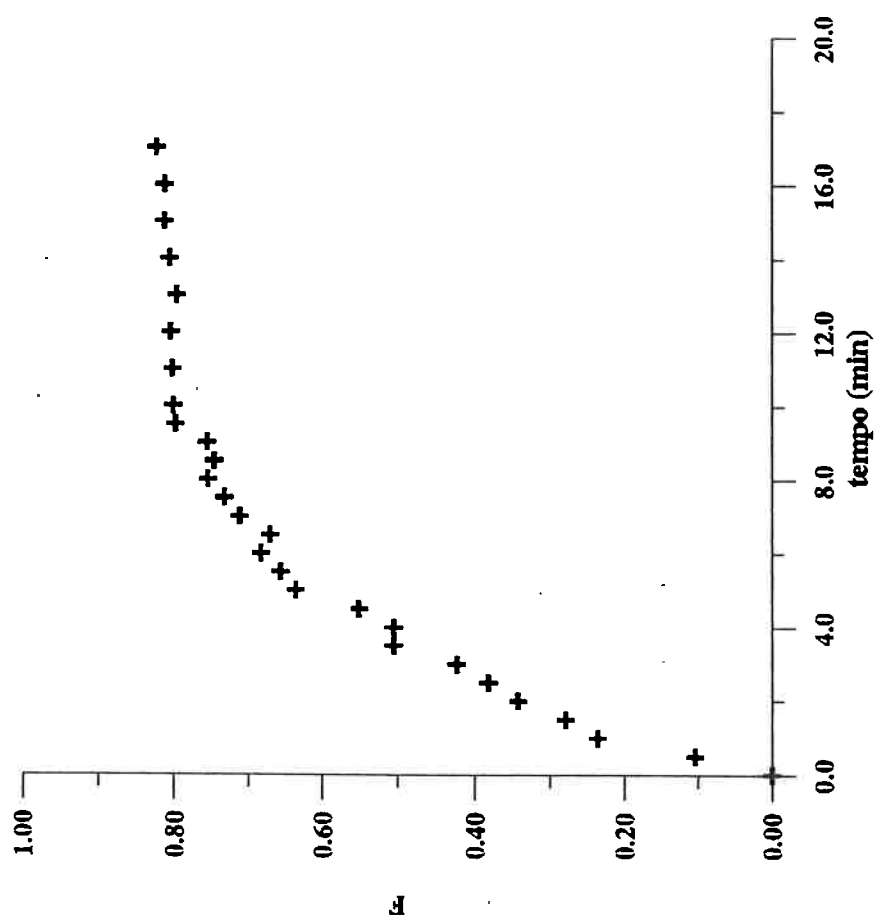


Figura 5: fração reagida de pelota reduzida a 1423 K (1150 °C)



do coeficiente de correlação  $R^2$  (Figuras 6 a 9). Em seguida determinou-se o valor da energia de ativação aparente (Figura 10:  $(\ln k) \times (1/T)$ ), conforme detalhado a seguir.

A energia de ativação aparente foi calculada usando-se a equação de Arrhenius:

$$K = A \cdot \exp(-E/RT)$$

com K: constante aparente de velocidade; A: constante; E: energia de ativação aparente; R: constante universal dos gases; T: temperatura absoluta.

Analisando-se as curvas  $G(F) \times t$ , verificou-se que a expressão que apresenta melhor ajuste é  $-\ln(1-F)$ . O valor da energia de ativação aparente, com o correspondente valor do coeficiente de correlação está colocado na Tabela 5.

energia (kcal/mol)	$R^2$
32,7	0,96

Tabela 5: energia de ativação aparente

O valor 32,7 kcal/mol está entre o relativo à redução de "FeO" por CO gasoso (27,7 kcal/mol) (2) e o à reação de Boudouard (86,0 kcal/mol) (10).

A comparação com trabalhos de outros autores (12,3,13,8,9) mostra grandes diferenças nos valores obtidos de energia de ativação aparente (Tabela 6). Deve-se notar, entretanto, que neste trabalho utilizou-se material ferroso já na forma de "FeO", ao passo que nos outros, partiu-se de  $Fe_2O_3$ , ainda que a análise cinética tenha sido similar em todos (etapa "FeO"- Fe).

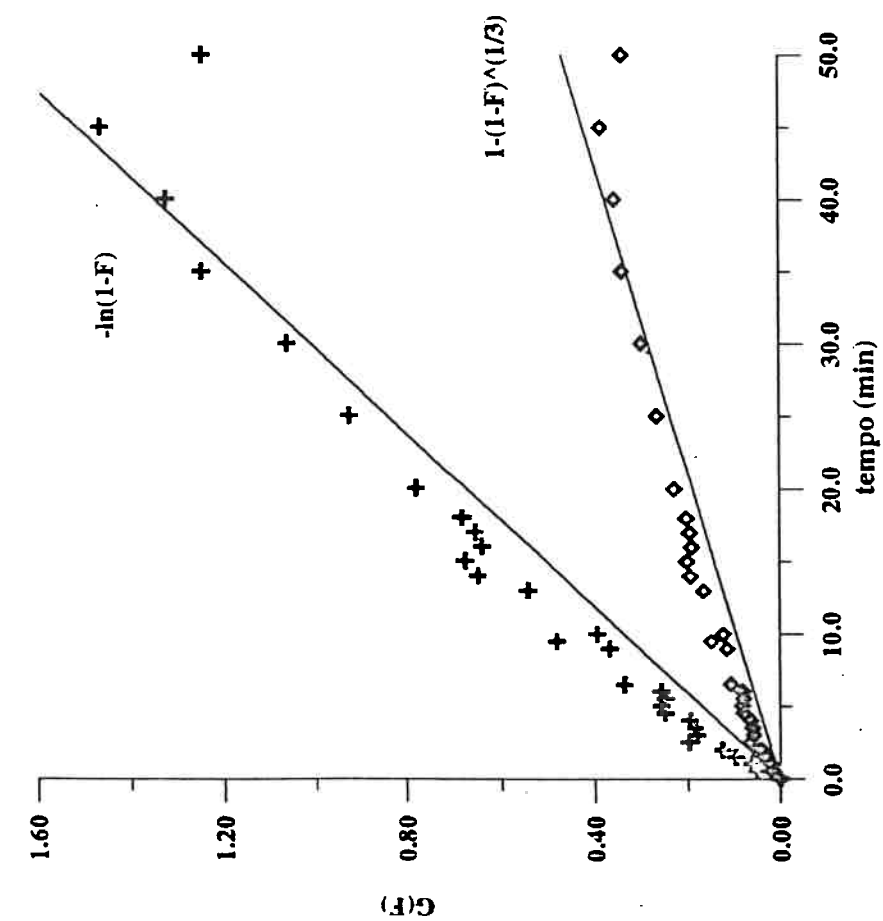


Figura 6: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1273 K (1000 °C)

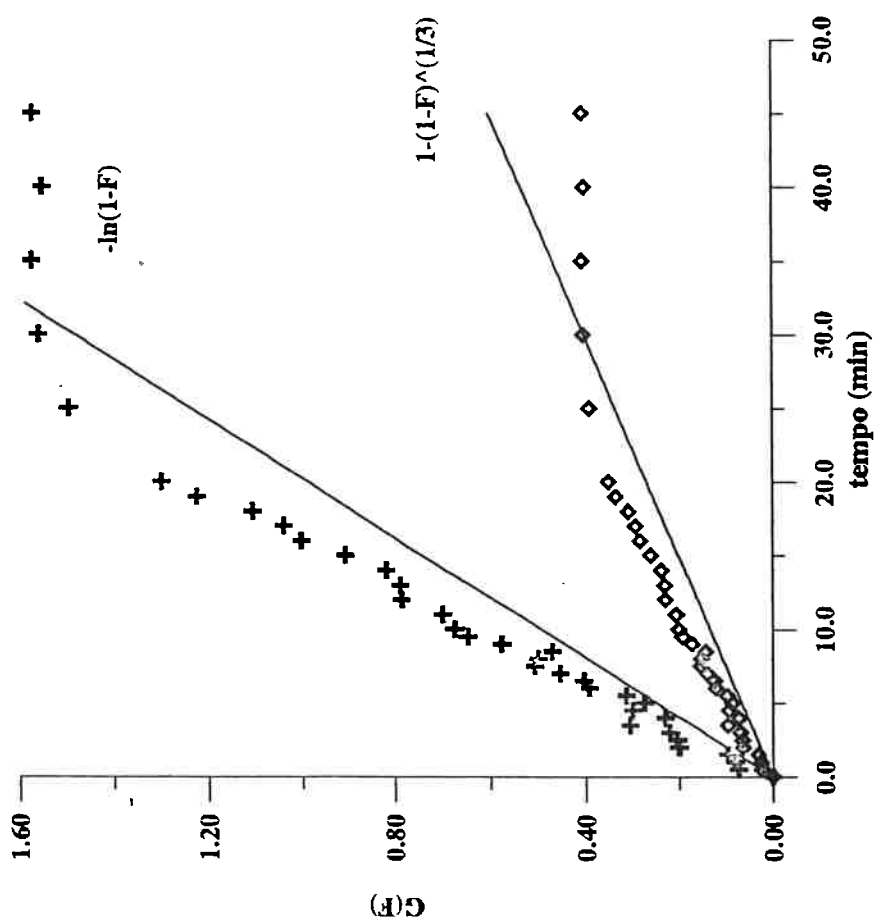


Figura 7: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1323 K (1050 °C)

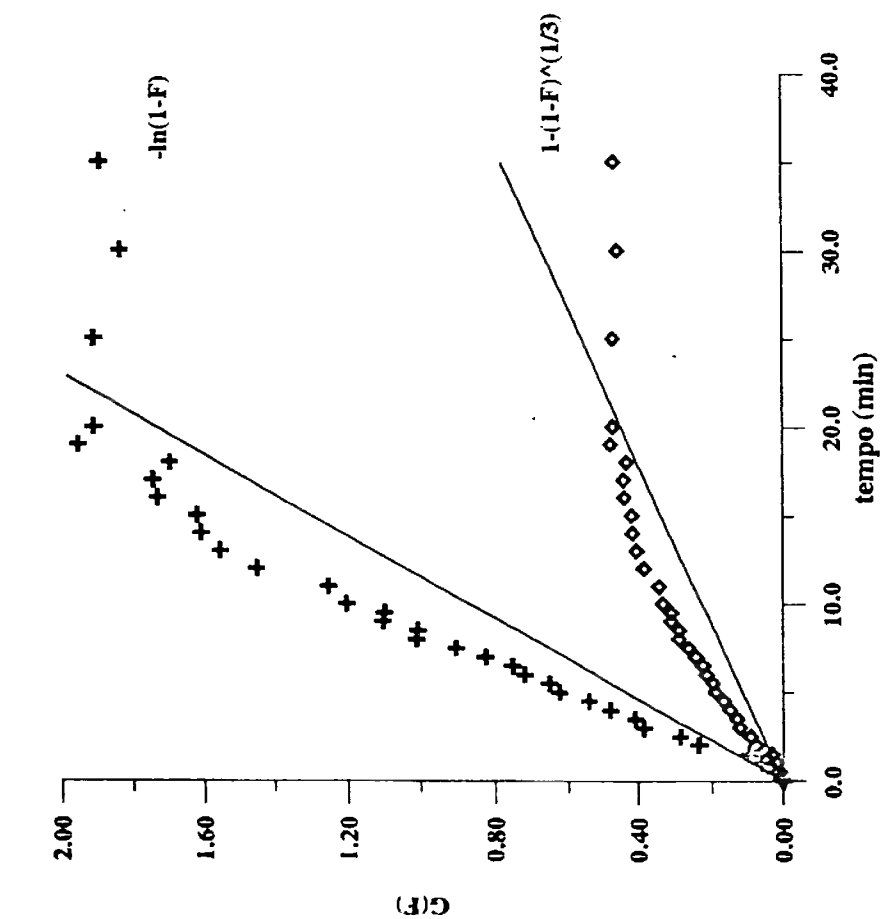


Figura 8: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1373 K (1100 °C)

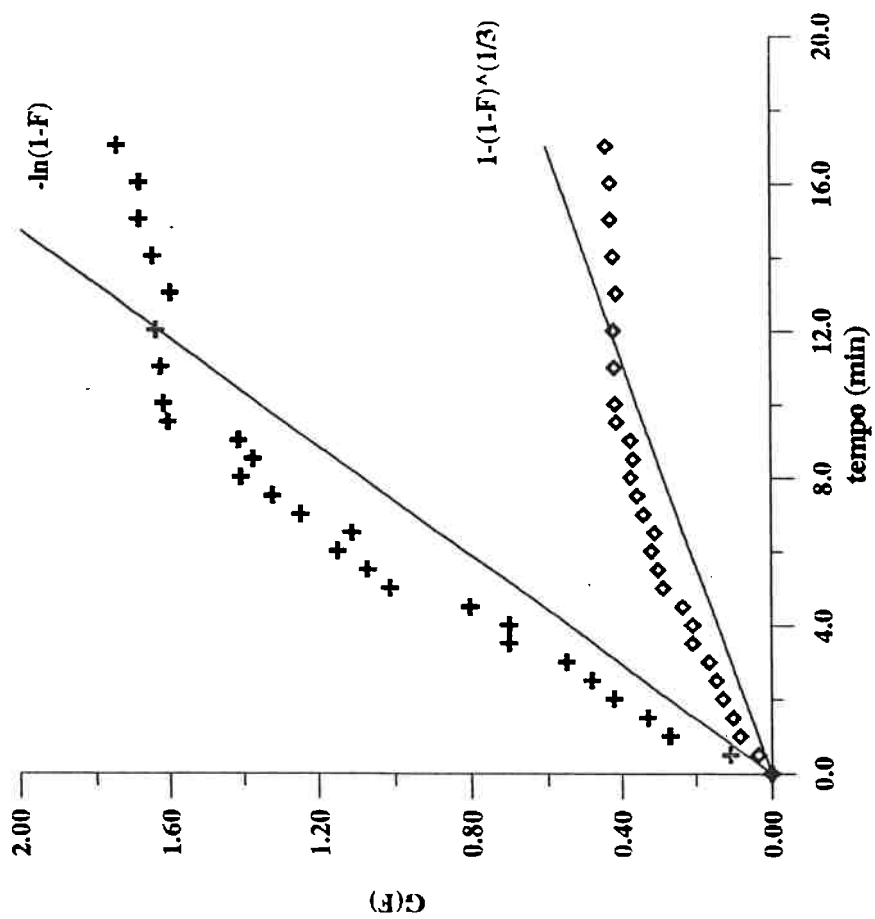


Figura 9: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1423 K (1150 °C)

Além das diferenças na matéria-prima propriamente dita, as características estruturais da pelota, tais como porosidade e tortuosidade também influenciam o processo de redução, quanto à transferência de calor e difusão dos intermediários gasosos. As propriedades físicas, específicas de cada matéria-prima, igualmente contribuem para a dispersão nos resultados. Isto se traduz, por exemplo, em diferenças na transferência de calor no interior da pelota, o que é importante pelo fato de afetar diretamente o processo de redução, que depende do fornecimento externo de energia (reação endotérmica).

autor	energia de ativação (kcal/mol)	controle
EL-GEASSY <i>et al</i> (12)	20,93 a 45,25	-----
MOURÃO (3)	43,9 a 95,3	Boudouard
MOURÃO <i>et al</i> (13)	54,1	Boudouard
NASCIMENTO Jr. (8)	21,8 a 34,9	Boudouard
ISHII (9)	53,9 ou 55,0	Boudouard

Tabela 6: energia de ativação aparente e mecanismo de controle

#### 4.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL:

As amostras obtidas nos ensaios termogravimétricos foram também utilizadas na análise microestrutural, por meio de microscopia eletrônica de varredura. Em todas as microfotografias notou-se a presença de ferro metálico sinterizado, formando camadas. Não se verificou a presença de ferro filamentar ("whiskers"), responsável pelo inchamento catastrófico (14,3,8) (acima de 30 % em volume) das pelotas durante o processo de redução. As Figuras 11 a 14 correspondem a microfotografias de pelotas após o processo de redução, para as quatro temperaturas estudadas.

A análise por difração de raios-X mostrou que não se chegou à redução total. Ou seja, restou material ferroso ("FeO") na forma de óxido, o que pode ser visualizado nos difratogramas de raios-X (Anexo 2). Isto se refletiu também na análise cinética, conforme detalhado no item 4.1.

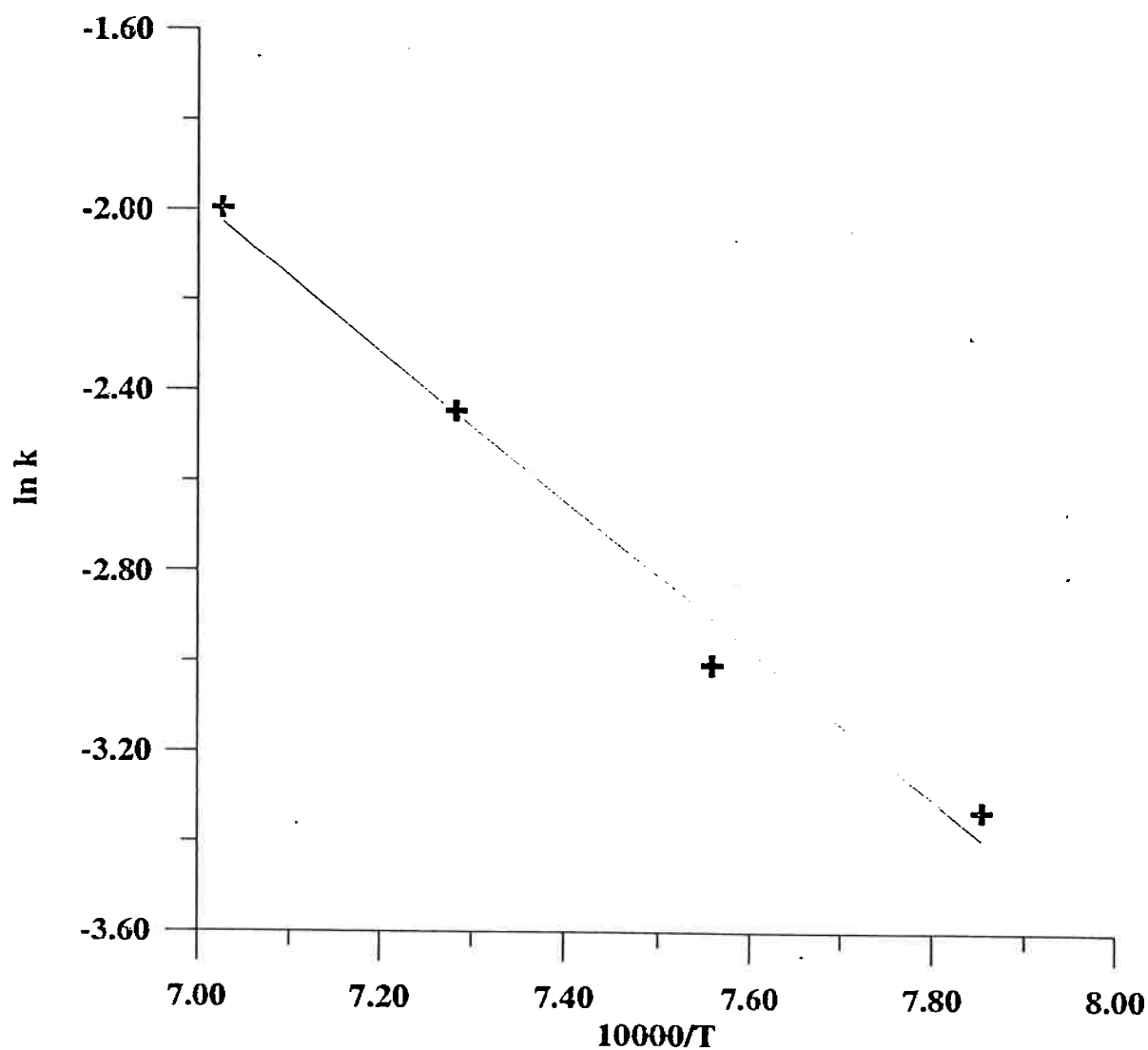


Figura 10: curva  $(\ln k) \times (1/T)$

### 4.3. VARIAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS PELOTAS:

Com a finalidade de se verificar a variação volumétrica das pelotas, fez-se a medida do diâmetro antes e após o experimento, verificando-se a variação volumétrica relativa: valor final dividido pelo inicial (Tabela 7).

temperatura (K (°C))	$V_f/V_i$	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_f$ (g/cm <sup>3</sup> )
1273 (1000)	0,66	2,13	2,51
1323 (1050)	0,69	2,02	2,28
1373 (1100)	0,71	2,17	2,54
1423 (1150)	0,45	1,94	3,18

Tabela 7: variação de volume e densidade de pelota

Durante o processo de redução nota-se que ocorreu contração da pelota (diminuição do diâmetro), o que é explicado pelo processo de sinterização do ferro metálico obtido nas pelotas. Os valores correspondentes ao caso da temperatura mais elevada (1423 K) podem ser creditados à variação na fabricação da pelota utilizada, em relação às demais. Seguiu-se, ainda assim, a tendência verificada às demais temperaturas, tendo ocorrido contração da pelota e aumento da densidade aparente do material, devido ao processo de redução (correspondendo à formação de material mais denso, Fe, em lugar de “FeO”, com a remoção de oxigênio e carbono).

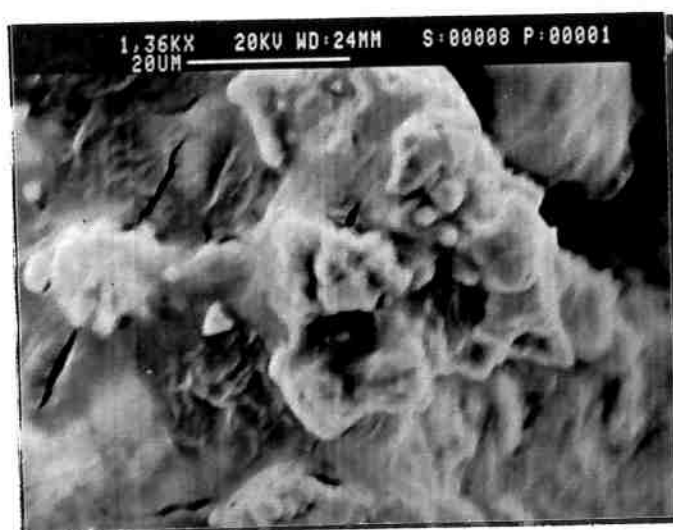


Figura 11: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1273 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1360 vezes.

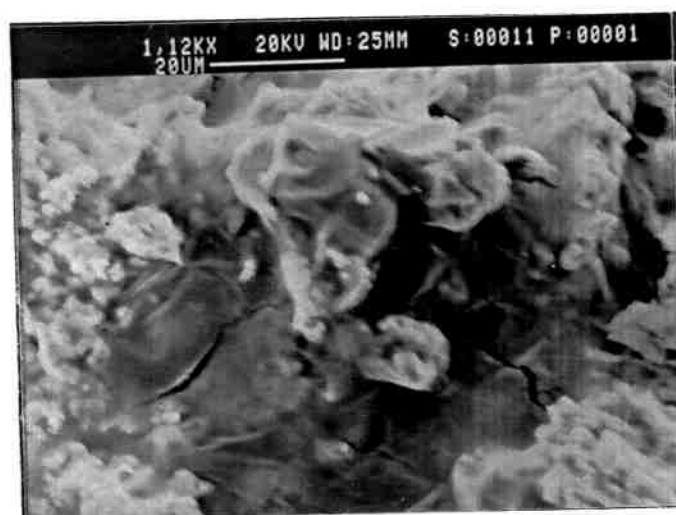


Figura 12: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1323 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1120 vezes.

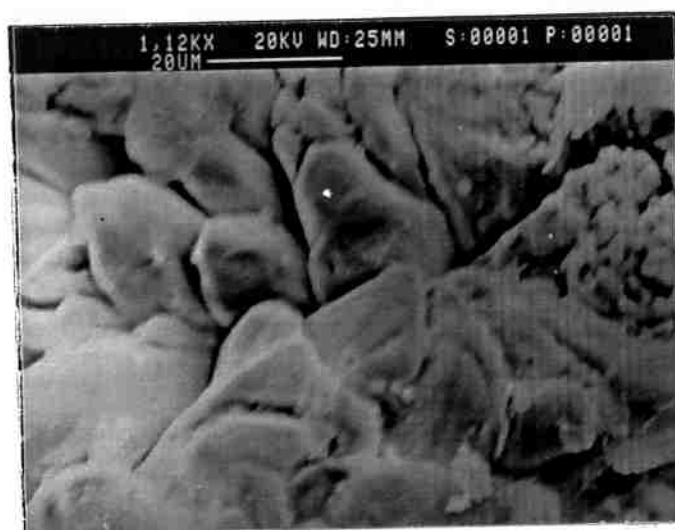


Figura 13: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1373 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1120 vezes.

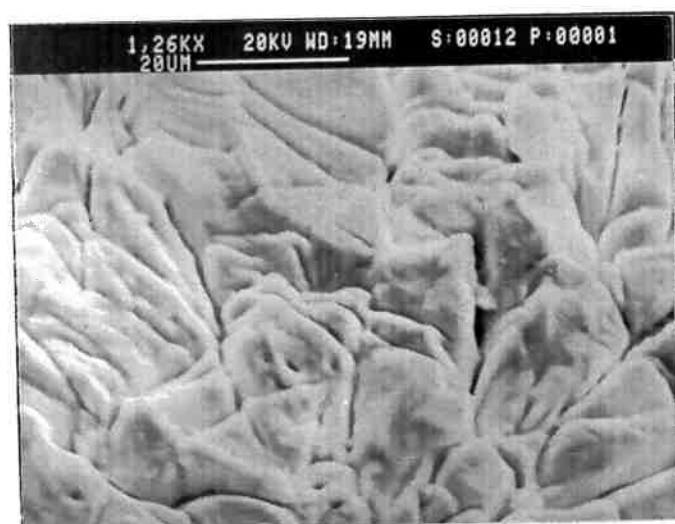


Figura 14: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1423 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1260 vezes.



## 5. CONCLUSÕES:

As seguintes conclusões foram tiradas, a partir da análise dos resultados experimentais:

1. aumentando-se a temperatura de forno na etapa de redução, mais rápido é o processo, ou seja, atinge-se o mesmo valor de  $F$ , para as mesmas variáveis experimentais, em tempos menores;
2. o ferro metálico reduzido apresentou-se na forma de camadas densas, em todas as temperaturas estudadas. Verificou-se a ocorrência de sinterização deste ferro;
3. não se atingiu fração reagida igual a 1. Ou seja, não se obteve redução total, em qualquer das temperaturas estudadas. Considera-se que isto foi devido à sinterização. O ferro metálico, ao passar pelo processo de sinterização, diminui a porosidade da pelota, dificultando a passagem do material gasoso ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ );
4. a expressão cinética -  $\ln(1 - F)$  foi a que teve melhor grau de aderência em relação aos dados experimentais (em termos de coeficiente de correlação  $R^2$ ). Deve-se ressaltar, entretanto, que a análise foi efetuada em material correspondendo a valores de fração reagida entre 0,78 e 0,85. Isto ocorreu devido ao exposto na conclusão 3;
5. a partir dos dados experimentais determinou-se que a energia de ativação aparente é igual a 33,7 kcal/mol, ressaltando-se o exposto na conclusão 3;
6. as pelotas sofreram contração devido ao processo de redução. Isto está de acordo com o fato de não ter havido surgimento de ferro na forma filamentar ("whiskers"), que é considerado como sendo responsável pela ocorrência de inchamento catastrófico (acima de 30 % em volume).

## ANEXO 1:

As Figuras 15 e 16 ilustram os sistemas  $\text{Fe-O}$  e  $\text{Fe-C-O}$  <sup>16</sup><sub>(15)</sub>, respectivamente.

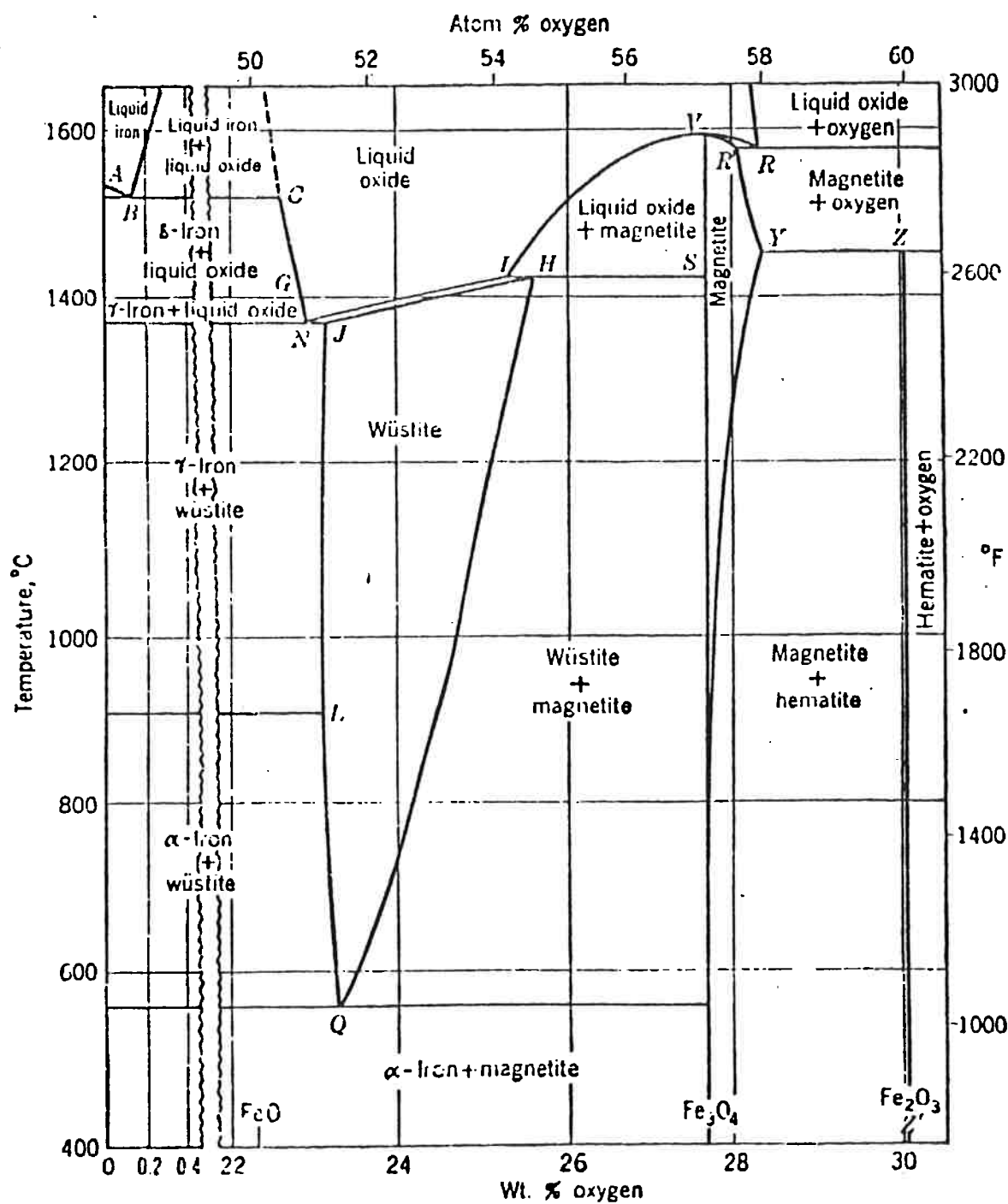


Figura 15: diagrama Fe-O

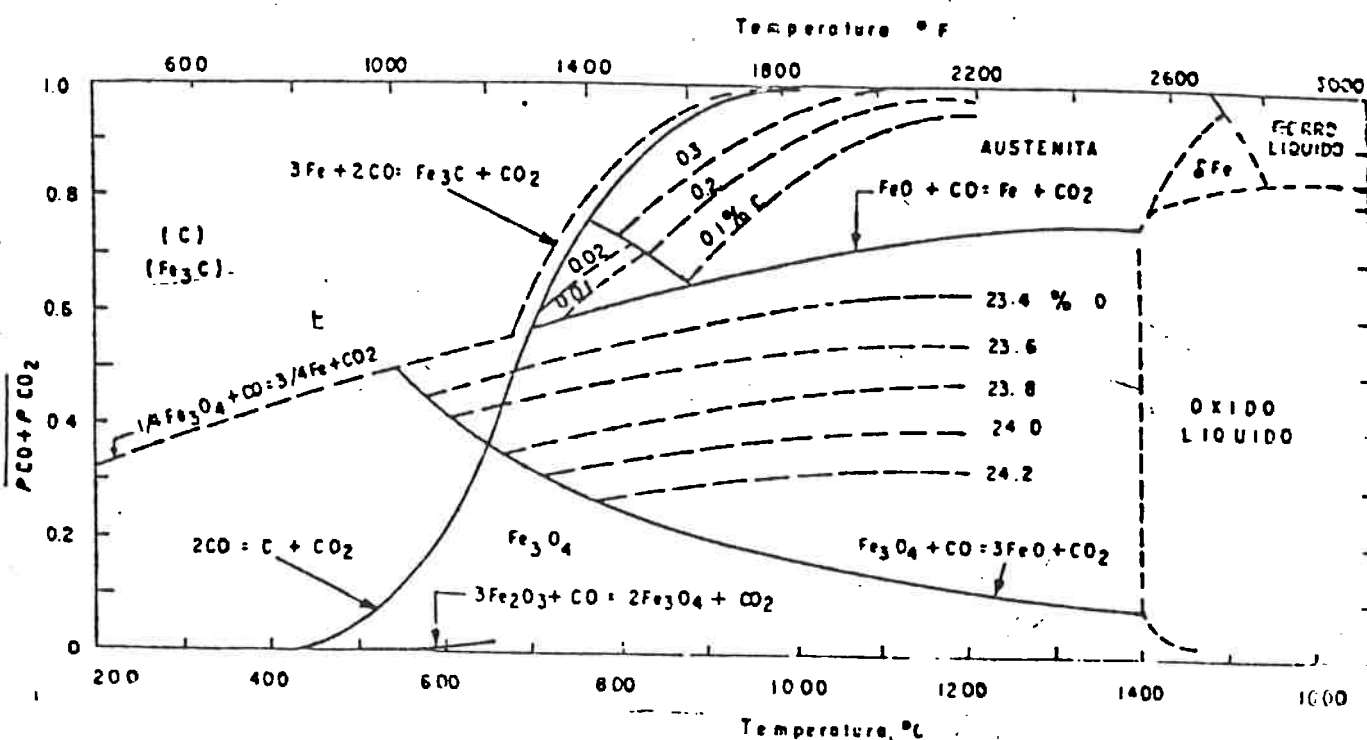
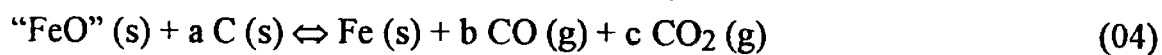


Figura 16: diagrama Fe-C-O

As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores dos coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$ , correspondentes à reação (04), para os dois tipos de controle (reação de Boudouard e de redução de "FeO" por CO gasoso), respectivamente. Estes valores foram calculados a partir da análise do sistema Fe-C-O (Figura 16).



temperatura (K (°C))	a	b	c
1273 (1000)	0,7609	0,5220	0,2389
1323 (1050)	0,7674	0,5349	0,2325
1373 (1100)	0,7770	0,5540	0,2230
1423 (1150)	0,7848	0,5698	0,2150

Tabela 8: controle pela reação de Boudouard

temperatura (K (°C))	a	b	c
1273 (1000)	1,0000	1,0000	0,0000
1323 (1050)	1,0000	1,0000	0,0000
1373 (1100)	1,0000	1,0000	0,0000
1423 (1150)	1,0000	1,0000	0,0000

Tabela 9: controle pela reação de redução de “FeO” por CO (g)

As Tabelas 10 e 11 apresentam, respectivamente, os cálculos de  $\Delta m_{\text{total}}$  teórico e real, utilizando-se a expressão (04) e os coeficientes a, b e c (Tabelas 8 e 9), para controle pela reação de Boudouard e pela redução de “FeO” por CO (g).

temperatura (K (°C))	$\Delta m_{\text{total}}$		fração reagida
	teórico	real	
1273 (1000)	0,6849	0,5347	0,78
1323 (1050)	0,6419	0,5065	0,79
1373 (1100)	0,7234	0,6150	0,85
1423 (1150)	0,6270	0,5174	0,83

Tabela 10:  $\Delta m_{\text{total}}$  para controle pela reação de Boudouard

temperatura (K (°C))	$\Delta m_{\text{total}}$		fração reagida
	teórico	real	
1273 (1000)	0,7633	0,5347	0,70
1323 (1050)	0,7096	0,5065	0,71
1373 (1100)	0,7999	0,6150	0,77
1423 (1150)	0,6909	0,5174	0,75

Tabela 11:  $\Delta m_{\text{total}}$  para controle pela reação de redução de “FeO” por CO (g)

## ANEXO 2:

As figuras 17 e 18 são difratogramas típicos de algumas condições experimentais.

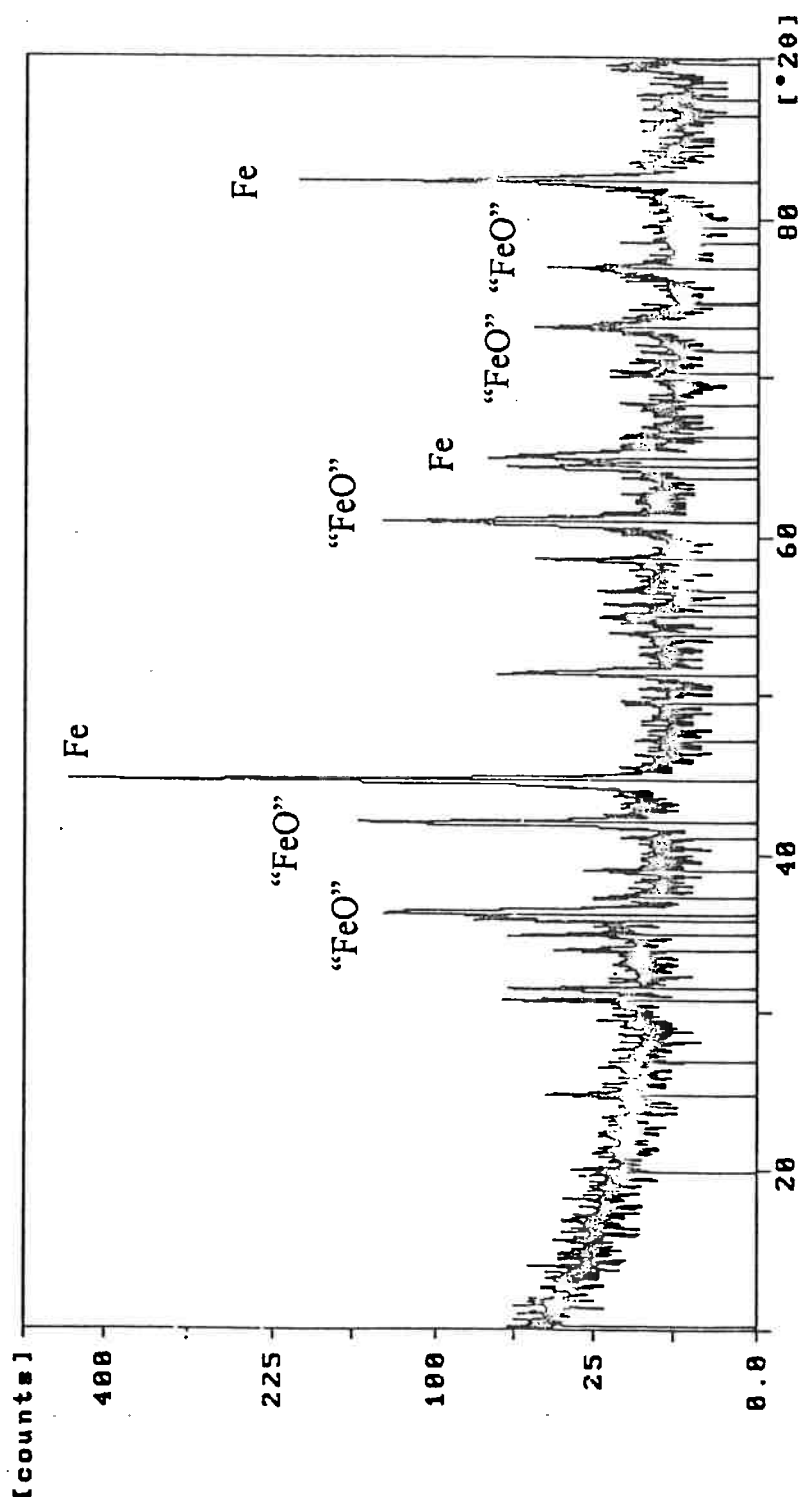


Figura 17: difratograma de raios-X de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1273 K. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

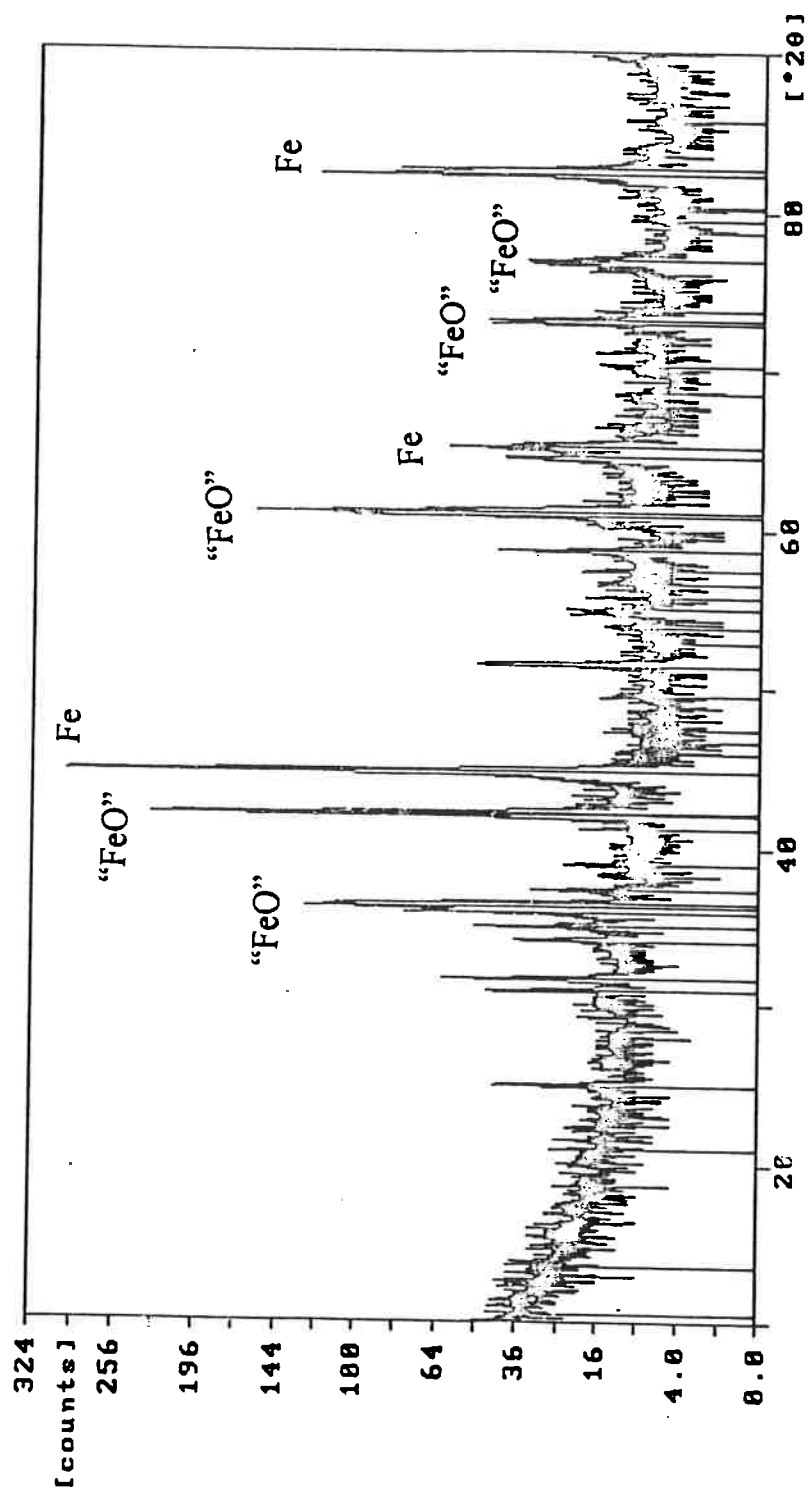


Figura 18: difratograma de raios-X de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1323 K. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. BALDWIN, B. G. The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke. Journal of Iron and Steel Institute, p.30-6, 1955;
2. TRUSHENSKI, S. P.; LI, K.; PHILBROOK, W. O. Non-topochemical reduction of iron oxides. Metallurgical Transactions, v.5, p.1149-58, May 1974;
3. MOURÃO, M. B. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. São Paulo, 1988. 191p. Tese (Doutoramento). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;
4. RAO, Y. K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions, v.2, p.1439-47, May. 1971;
5. FRUEHAN, R. J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical Transactions B, v.8B, p.279-86, June. 1977;
6. SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A. K. Studies on the reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions B, v.8B, p.175-8, Mar. 1977;
7. AJERSCH, F. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, v.26, n.2, p.137-44, 1987;
8. NASCIMENTO Jr., R. C. Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras. São Paulo, 1994. 333p. Tese (Doutoramento). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;

9. ISHII, H. A. Análise cinética do processo de redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão mineral desvolatilizado. São Paulo, 1994. 102p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;
10. WALKER, P. L.; RUSINKO, Jr., F.; AUSTIN, L. G. Gas reactions of carbon. Advances in catalysis and related subjects, v.11, p.133-221, 1959;
11. McKEWAN, W. M. Kinetics of iron oxide reduction. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.218, p.2-6, Feb. 1960;
12. EL GEASSY, A. A.; RAJAKUMAR, V. Influence of particle size on the gaseous reduction of wustite at 900~1100 °C. Transactions ISIJ, v.25, p.1202-11, 1985;
13. MOURÃO, M. B.; ISHII, H. A. CAPOCCHI, J. D. T. Reduction of iron ore in carbon-bearing pellets. In: TMS CONGRESS, San Francisco. 1994. Proceedings. TMS, 1994, p.1073-82;
14. NICOLE, R.; RIST, A. The mechanism of whisker growth in reduction of wustite. Metallurgical Transactions B, v.10, n.3, p.429-58, Sept .1979;
15. RAO, N. M.; LÓPEZ, J. R. Precipitación del carbono y formación de carburos en el hierro esponja durante el processo de reducciódirecta. Revista Latinoamericana Met. Mat., v.5, n.1, p.53, 1985.