

Escola Politecnica – Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalurgica e de
Materiais

TRABALHO DE FORMATURA

PMT 594

TRATAMENTO A ALTAS

TEMPERATURAS DE MINÉRIO DE

FERRO E CARBONO

Carlos Henrique Mattar

NºUSP: 157861

Orientador: Prof.Dr. Marcelo Breda Mourão

INDICE

RESUMO	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVO	4
3. RESUMO TEÓRICO	5
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
3.2 CINÉTICA	8
4. MATERIAIS & MÉTODOS.....	13
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	13
4.2 MÉTODOS	14
4.2.1 <i>Preparação das Amostras :</i>	14
Fase Isotérmica	14
Fase Não-Isotérmica	15
4.2.2 <i>Equipamento Utilizado</i>	16
Fase Isotérmica	16
Fase Não-Isotérmica	18
Fase Isotérmica	18
4.2.3 <i>Desenho da aparelhagem Utilizada para os ensaios com pelotas</i>	18
4.2.4 <i>Desenho da aparelhagem Utilizada para os ensaios da Segunda fase</i>	19
Fase Não-Isotérmica	20
4.2.6 <i>Desenho da aparelhagem Utilizada para ensaio com o material particulado :</i>	20
5. REALIZAÇÃO & RESULTADOS	21
5.1 REALIZAÇÃO	21
Fase Isotérmica.....	21
5.1.1 <i>Ensaio com o primeiro modelo de equipamento</i>	21
5.1.2 <i>Ensaio realizado com o segundo modelo de equipamento (segunda fase)</i>	22
Fase Não-Isotérmica	23
5.1.3 <i>Ensaio com material particulado</i>	24
5.1.4 <i>Ensaio com pelotas</i>	25
5.2 ENSAIOS & RESULTADOS.....	27
Fase Isotérmica	27
5.2.1. <i>Primeira fase</i>	27
5.2.2 <i>Segunda fase</i>	28
Fase Não-Isotérmica	33
5.2.4 <i>Ensaio realizado na segunda fase de experiências</i>	42
5.3 VISUALIZAÇÃO GERAL DAS AMOSTRAS, MICROGRAFIAS E SUA ANÁLISE.....	43
Fase Isotérmica	43
Fase Não-Isotérmica	46
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
Fase Isotérmica	48
Fase Não-Isotérmica	51
7. CONCLUSÃO	60
Fase Isotérmica.....	60
Fase Não-Isotérmica	60
8. BIBLIOGRAFIA UTILIZADA.....	63
9. ANEXO I	65

RESUMO

Neste trabalho foram abordadas duas formas diferentes de análise de misturas de minério de ferro e carbono: uma abordagem isotérmica e outra não-isotérmica; as duas abordagens foram desenvolvidas em temperaturas elevadas, com ensaios em temperaturas acima de 1200°C.

Dentro de cada abordagem foram feitos ensaios de duas formas diferentes: utilizando-se pelotas auto-redutoras e utilizando-se o minério misturado ao carbono na forma de pó (solto).

Durante o decorrer deste trabalho, foram obtidos vários resultados relevantes, os quais foram norteando a seqüência de ensaios a serem realizados e o foco de cada fase, por exemplo a passagem de uma abordagem isotérmica para uma abordagem não isotérmica, ou a mudança do método de ensaio de pelota para material "solto".

O objetivo deste trabalho foi a investigação das mudanças cinéticas e microestruturais das misturas de minério de ferro, no caso minério cauê, e carbono, no caso grafita, quando reduzidas a temperaturas elevadas (acima de 1200°C).

Na realização deste estudo foram utilizados equipamentos como: fornos elétricos, horizontal e vertical, DTA/TG, analisadores de gás, microscópios óticos e de varredura. De forma que o ensaios ficassem o mais próximo possível de condições reais de redução industrial e de forma a que a análise dos dados pudesse ser a mais completa possível.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho começou com o estudo de pelotas auto-redutoras a altas temperaturas; graças as conclusões obtidas neste estudo, vimos que a melhor maneira de continuar o estudo a altas temperaturas, para podermos chegar o mais próximo possível dos processos industriais, era o estudo da mistura constitutiva da pelota (minério de ferro e carbono), na forma de pó e com o emprego de técnicas não-isotérmicas.

De forma que o trabalho pode ser dividido em duas partes a primeira, isotérmica, empregando pelotas auto-redutoras e a segunda, não-isotérmica, empregando material particulado (na forma de pó) e equipamentos e ensaios completamente diferentes da primeira.

Misturas constituídas de minério de ferro e material carbonáceo, quando estão na forma de pó, constituem um eficiente sistema para efetuar a redução carbotérmica dos óxidos de ferro contidos no minério, devido à fina granulometria dos reagentes e ao seu íntimo contato. Estes fatores fazem com que a velocidade global da reação seja alta em comparação com a redução gasosa de pelotas convencionais. Industrialmente, estas vantagens já estão sendo aproveitadas por processos que empregam pelotas auto-redutoras, como o processo Inmetco/Fastmet, já em operação comercial, e o processo Tecnored, em fase de unidade piloto. O processo Inmetco/Fastmet se inclui nos processos de redução direta, que baseiam-se na redução do minério de ferro por redutor sólido ou gasoso, sem a fusão do produto, obtendo-se em alguns casos o chamado ferro-esponja. Já o processo Tecnored obtém o ferro na forma líquida. Estes processos são uma alternativa ao uso dos Alto-Fornos, pois apresentam menor investimento de capital, podem acompanhar as variações de mercado (em relação a produção), utilizam-se de finos de minério e não necessitam de coque.

Existem diversos estudos cinéticos sobre a redução de óxidos de ferro por carbono, e uma grande quantidade de informações já acumulada. A grande maioria destes estudos foi realizada em condições isotérmicas, e as maiores temperaturas estudadas estiveram em torno de 1420 K. No entanto, nos processos industriais que utilizam pelotas auto-redutoras estas são submetidas a ciclo térmico no qual são continuamente aquecidas até temperaturas bastante altas. No processo Tecnored, o aquecimento prossegue até a fusão do material, enquanto que no processo Inmetco, cujo produto final é sólido, atinge-se temperaturas próximas a 1550 K.

Além disto ainda não são conhecidas todas as reações a que as pelotas podem ser submetidas, seus produtos, sua cinética e sobre a reação controladora do processo acima de 1200°C, pois sabe-se que abaixo desta temperatura é a reação de Boudouard o mecanismo controlador do processo.

2.OBJETIVO

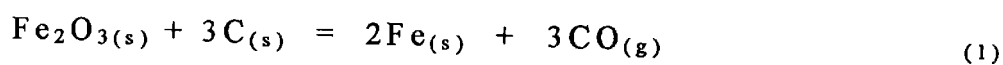
O objetivo do presente trabalho é efetuar o estudo cinético do sistema minério de ferro-redutor carbonoso, em condições isotérmicas e não-isotérmicas (com maior ênfase nesta parte), de forma a determinar o mecanismo controlador da reação, bem como sua velocidade (métodos isotérmicos); com temperaturas finais e velocidades de aquecimento próximas daquelas empregadas industrialmente (método não-isotérmico).

3. RESUMO TEÓRICO

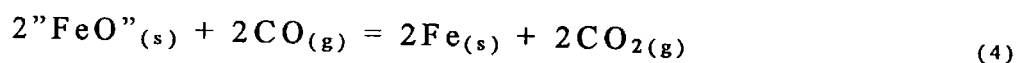
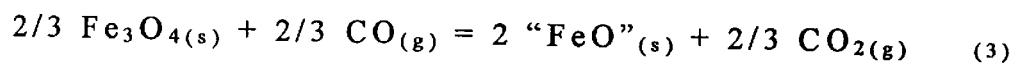
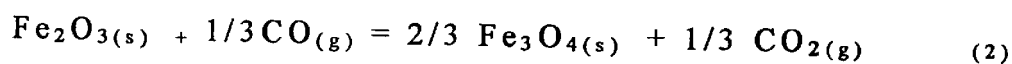
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Quando um óxido de ferro é misturado com carbono sólido, e aquecido acima da temperatura mínima de redução do ponto de vista termodinâmico, a reação pode ocorrer através de dois mecanismos: 1) reação sólido-sólido; 2) duas reações gás- sólido simultâneas, com intermediários gasosos atuando entre os reagentes sólidos. Estes mecanismos podem ser representados por :

1.

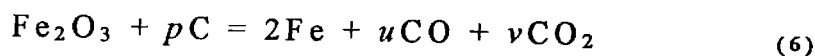


2.



Nota-se que a reação (1) é a soma das reações de (2) a (5).

A equação (1) genericamente, pode ser escrita da forma representada abaixo :



Os valores dos coeficientes estequiométricos p, u e v dependem das velocidades relativas parciais da reação (redução por CO e gaseificação do carbono por CO₂). Se uma destas reações for muito mais lenta do que as outras, a mais rápida se encontra perto do equilíbrio e os valores dos coeficientes u e v serão determinados pelo equilíbrio CO/CO₂, que corresponde a velocidade da reação mais rápida naquela temperatura de reação.

Baldwin{01} mostrou, experimentalmente, a importância relativa de cada um destes mecanismos. Efetuou redução de minério de ferro por coque, de tal modo que nitrogênio atravessasse a carga durante a redução, e observou grande diminuição da velocidade de reação conforme a vazão de nitrogênio era aumentada, até um valor limite acima do qual não havia mais diminuição da velocidade, sendo a velocidade da reação nestas condições pequena, mas não nula. Concluiu então que os dois mecanismos operam, mas a reação sólido-sólido, que não é afetada pelo fluxo de nitrogênio, tem velocidade muito baixa em relação às reações gás-sólido.

Desde então, todo o estudo sobre sistema óxido de ferro-carbono, concentrou-se no mecanismo (2), onde se tem a reação de redução do óxido por monóxido de carbono, simultaneamente à reação de gaseificação do carbono por dióxido de carbono (reação de Boudouard).

Tem-se assim um sistema de duas reações gás-sólido simultâneas e acopladas, isto é, o produto de cada uma é reagente da outra. Além disso, no caso particular dos óxidos de ferro, pode-se ter a presença,

simultânea ou não, de três óxidos diferentes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e " FeO "), sendo que as transformações de um em outro são acompanhadas de mudanças estruturais importantes.

Uma mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$, submetida a temperatura na qual a reação seja termodinâmica e cineticamente possível, gera um excedente gasoso que é transportado para fora da mistura, causando uma diminuição do peso da amostra. Pode também ocorrer interação entre a atmosfera ambiente externa à amostra com a atmosfera interna, alterando as pressões parciais de CO e CO_2 , com reflexos na cinética do processo global.

A maior parte dos estudos experimentais de sistemas óxidos de ferro-carbono, empregou a técnica de termogravimetria para acompanhar o desenvolvimento do processo. Como a perda de peso deve-se à liberação de CO e CO_2 , e como a estequiometria do sistema não é definida, a certeza experimental sobre o estado do sistema em um determinado instante, só é possível com a simultânea análise da composição do gás de saída.

É sabido que as transformações entre os diversos óxidos de ferro ocorrem com transformações estruturais importantes, particularmente na transformação " FeO "- Fe , que podem causar o fenômeno do inchamento, comum em pelotas queimadas de Fe_2O_3 quando reduzidas. Além disso, nos estágios finais do processo, pode começar a ocorrer sinterização das partículas de ferro metálico. Lembrando ainda que as partículas de carbono são consumidas durante a reação, a mistura inicial $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ certamente sofrerá importantes modificações em seus parâmetros estruturais (porosidade, tortuosidade, diâmetro médio de partícula, diâmetro total).

Pelotas contendo apenas óxidos de ferro e carbono (carvão) não apresentam suficiente resistência mecânica que permita seu manuseio e uso em fornos comerciais, e não podem ser queimadas, como as pelotas convencionais, pois isto causaria a queima do carbono. Assim, se for necessário que tenham resistência mais alta, devem ser aglomeradas a frio, com emprego de aglomerantes passíveis de cura a frio, como por exemplo cimento Portland, que segundo Mourão e Capocchi{02} quando usado promove o aumento da velocidade de reação pela saída de vapor d'água durante a queima da pelota, ou algum outro tipo de aglomerante hidráulico.

Seaton et al {03} empregaram processo de aglomeração hidrotérmico, em autoclave, usando CaO (2 a 7%) como aglomerante. Verificaram que o aumento do teor de CaO aumenta a velocidade de reação, e que existe um gradiente térmico entre o centro e a superfície da pelota, com temperaturas menores no centro, ou seja, o processo não é isotérmico. Por causa disso levantaram a hipótese do processo ser controlado por transporte de calor.

3.2 CINÉTICA

A cinética de redução de óxidos metálicos por redutores gasosos, de maneira geral, e a redução de óxidos de ferro por misturas CO-CO₂, em particular, tem sido extensivamente estudadas nas ultimas décadas.

Os modelos de reação evoluíram desde os que consideravam a reação química como a principal controladora do processo global, até modelos complexos levando em conta transformações estruturais

durante a redução, passando por varias abordagens do problema de transporte de massa e do modo de redução .

Hayes{04} fez uma revisão dos trabalhos prévios sobre o assunto e mostrou que o controle por reação química só pode ocorrer a baixas pressões parciais do gás ou para misturas gasosas próximas do equilíbrio com o óxido, ou seja, quando a velocidade da interface de reação é pequena comparada com transporte de massa. Segundo Mourão{05}, a reação é controlada pela reação entre oxigênio adsorvido e monóxido de carbono gasoso, produzindo dióxido de carbono.

Rao chamou a atenção para o efeito das etapas de nucleação e crescimento do produto metálico sobre as características cinéticas da reação; outros autores abordam este aspecto, e fica claro que estas etapas tem importantes implicações sobre a cinética e as transformações estruturais que ocorrem durante a redução.

A energia de ativação aparente, medida experimentalmente através da determinação da variação da velocidade de reação com a temperatura, pode variar bastante em função das condições experimentais. Para determinar-se a energia de ativação da reação química propriamente dita, é preciso certificar-se que o transporte de massa e de calor não constituam etapas limitantes da velocidade de reação. Isto pode ser mostrado mais claramente quando comparamos as energias de ativação que alguns autores encontraram para os mesmos tipos de reação, o que é demonstrado na tabela abaixo retirada da referencia {02} :

Tabela 1 – Energia de ativação - literatura

Autor	Energia de Ativação(KJ/mol)	Observação	Mecanismo de controle
Ghosh e Tiwari	78,2		Redução de FeO
Rao	301,3		Reação de Boudouard
Fruchan	293-335	De Fe_2O_3 para FeO e FeO para Fe	Reação de Boudouard
Seaton	125,6	Acima de 1273K	Reação de Boudouard e/ou
	238,6	Abaixo de 1273K	transferencia de calor
Srinivasan e Lahiri	414,4		Reação de Boudouard no começo e redução de FeO no final
Abraham e Ghost	140	De FeO para Fe	Reação de Boudouard
	296	De Fe_2O_3 para de FeO	
Ajersch	182	De Fe_2O_3 para FeO	Reação Química, difusão
	647,1	De FeO para Fe	

Para a reação química, a literatura{06} indica o valor de 359,5 KJ/mol para a energia de ativação da reação entre carbono e dióxido de carbono. Quando a gaseificação é feita em misturas CO_2 -CO, ha retardamento da reação pelo CO, e a energia de ativação é diferente de atmosferas de CO_2 puro. Turkdogan {07} analisou este aspecto, e mostrou que a transição de um mecanismo a outro dá-se para 10% de CO na mistura, aproximadamente. Segundo este autor, neste caso a energia de ativação aparente é de 251 KJ/mol.

Como foi demonstrado inicialmente por Baldwin {01}, a redução de óxidos de ferro por carbono ocorre principalmente através de intermediários gasosos, de acordo com as reações de (2) a (5), do item a).

Mourão{05} fez experiências nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, observando que a velocidade da reação é muito baixa a 800°C e 900°C, e a 1000°C cresce muito, sendo da ordem de 10 vezes mais rápida que a 900°C. Como esta é aproximadamente a mesma relação para a reação de Boudouard nesta faixa de temperaturas, e como para a redução de Fe_2O_3 por CO a relação de velocidades a 900°C e 1000°C

é de 3:4, o autor concluiu que a reação de Boudouard é a etapa controladora da cinética global do processo.

Bicknese e Clark, visando simular a redução de wustita em condições semelhantes às de um alto-forno, realizaram experiências de redução de "FeO" sintético e natural (obtido por redução de magnetita) por carvão vegetal ativado, sob um fluxo de CO, bem como redução de "FeO" por misturas CO/CO₂. Verificaram que, abaixo de determinada relação CO/CO₂ (aproximadamente 6), a redução de "FeO" por CO/CO₂ é muito sensível à variação da vazão da mistura gasosa, ao passo que para altas relações CO/CO₂ (acima de 8), a velocidade de reação é quase insensível a variações de vazão.

No caso de misturas wustita-carvão, a velocidade de redução não é afetada por variações no fluxo de CO. Concluíram que, sem a presença de carvão, a etapa controladora é a redução no potencial redutor da fase gasosa, e com presença de carvão, que garante uma alta relação CO/CO₂, a etapa controladora é a reação química na interface metal/óxido. Concluíram ainda que quando a relação carvão/wustita é alta, a velocidade de redução é independente do tipo de carvão usado.

Segundo Zhong, Geotzman e Bleifuss {08}, em seu estudo sobre microondas aplicadas a pelotas auto-redutoras, a temperatura é o parâmetro mais importante na redução de óxidos de ferro por carbono. A velocidade de reação aumenta de maneira estrondosa de 900°C para 1000°C, e, acima de 1000°C e com aproximadamente um excesso de 20% em massa de carbono, 90% de redução pode ser facilmente conseguida em 10 minutos.

Baseados nas evidências experimentais de que o processo não é isotérmico, que a velocidade tem grande aumento com o aumento da temperatura e levando em conta que o processo é fortemente

endotérmico; Seaton et al{03} levantam a hipótese de o processo ser controlado por transporte de calor. As conclusões finais destes pesquisadores podem ser resumidas como:

1) A redução de pelotas de hematita e magnetita com carbono sólido é um processo não-isotérmico.

2) O estágio inicial do processo tem alta velocidade, a qualquer temperatura, durante o qual grande parte da reação ocorre. No segundo estágio, a velocidade de reação diminui com o tempo, e a conversão da wustita a ferro é lenta.

3) O processo ocorre através de intermediários gasosos ; a reação de redução dos óxidos de ferro é controlada pela velocidade de geração de monóxido de carbono pela reação de gaseificação do carvão, mas isto não quer necessariamente dizer que o processo global seja quimicamente controlado, sendo que a etapa mais lenta poder ser o suprimento de energia necessário para o sistema manter uma velocidade significativa da reação de Boudouard.

Bryk e Lu {09,10} também estudaram o sistema óxido de ferro-carbono efetuando reduções em cadinhos de 0,030 a 0,045m de diâmetro, caso no qual verificaram a importância das taxas de transferência de calor para o sistema e posteriormente desenvolveram um processo contínuo no qual a mistura carvão minério é conduzida por sistema helicoidal através de um tubo aquecido por forno elétrico, e o produto (ferro esponja) é descarregado na extremidade dentro de uma câmara para evitar reoxidação.

4.MATERIAIS & MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

MINÉRIO DE FERRO

O minério utilizado foi o minério de cauê, o qual apresenta uma pureza de aproximadamente 93% de Fe_2O_3 e uma superfície específica de $0,27 \text{ m}^2/\text{g}$. Foi feita a análise granulométrica do minério de cauê, que é mostrada a seguir :

Tabela 2 – Analise granulometrica do minério

Peneira	100	140	200	250	325	400	Pass.	Total
cauê(g)	67	83	373	172	434	211	180	1520
cauê(%)	4.41	5.46	24.54	11.31	28.56	13.88	11.84	100

REDUTOR

O redutor utilizado nas experiências foi a grafita em pó isostática, a qual foi obtida por usinagem de blocos, de grau de pureza MPF-7, que tem pureza elevada e granulometria inferior a 325 mesh.

AGLOMERANTE

Foi utilizado como aglomerante, somente em experiências que envolviam pelotas, o CMC (carboxi-metil-celulose), o qual é um aglomerante orgânico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das Amostras :

Fase Isotérmica

Foram feitos três blocos de ensaios

1) Pelotas auto-redutoras, as quais foram preparadas com Fe_2O_3 puro, grafita e CMC. Primeiramente o minério de ferro foi misturado com a grafita na razão de 1:3 (molar), depois foi adicionado o aglomerante (CMC) na proporção de 0,5% da massa total da mistura, ao final foi adicionada água até a formação de uma espécie de “massa de modelar”. As massas utilizadas nesta amostra foram as seguintes:

substancia	Fe_2O_3	grafita	CMC	água
massa(g)	40,61	9,14	0,39	32 (ml)

A massa total utilizada foi de 50g (fora a massa de água), esta massa rendeu, através de pelotização manual, 10 pelotas de 7 a 8g cada. As pelotas ficaram curando por 4 dias, passando 3 horas na estufa antes do ensaio.

2) Minério de cauê e grafita, neste bloco não foi utilizada água, nem aglomerante, portanto não sendo pelotizado. Foram utilizadas três proporções molares de minério de ferro e grafita: 1:3, 1:4 e 1:5. As amostras eram misturadas em beckers, ou vidro de relógio, no dia do ensaio e secadas em estufa por aproximadamente 2 horas antes de cada experiência. A massa utilizada por experiência foi de 10g, no total, sendo dividida da seguinte forma:

a) na relação 1:3: 8,20g de minério de cauê

1,8g de grafita

b) na relação 1:4: 7,56g de minério de cauê

2,44g de grafita

- c) na relação 1:5: 7,13g de minério de cauê
2,87g de grafita

3) Foram realizadas ainda duas outras experiências, nas quais foram utilizadas pelotas auto-redutoras de minério de cauê, grafita e aglomerante (CMC). Primeiramente o minério cauê foi misturado com grafita na razão de 1:5 (molar), depois foi adicionado o aglomerante na proporção de 0,5% da massa total da mistura, ao final foi adicionado água até a formação de um "amalgama". A massa de cada pelota foi de aproximadamente 3g.

Fase Não-Isotérmica

A amostra base, que foi utilizada em todos os ensaios, foi preparada através da mistura de minério de ferro e grafita na proporção molar de 1:4. Primeiramente foram pesadas, em balança analítica, as quantidades de cada substância e posteriormente elas foram misturadas e acondicionadas em um saco plástico, para sua utilização posterior nos diferentes ensaios. As massas utilizadas na confecção da amostra base encontram-se no quadro abaixo :

Substância	Fe ₂ O ₃	Grafita
Massa (g)	227	73

A massa total da amostra base foi de aproximadamente 300g, uma parte desta amostra foi transferida para um cadinho de sílica (aproximadamente 50g), o qual foi deixado por cerca de 1h num forno tipo mufla, que se encontrava a 400°C, para que a amostra perdesse toda sua umidade, depois ele foi deixado num dissecador até a hora de cada ensaio, quando então era retirada a amostra necessária para cada ensaio, a qual não superava 1g.

Com uma outra parte da amostra base, cerca de 100g, foram feitas pelotas de aproximadamente 15mm de diâmetro e massa que variava de 4,3 a 4,7g (pelotas “úmidas”), estas pelotas foram colocadas na estufa a uma temperatura de 200°C por 1 hora, para que perdessem o excesso de umidade, sendo pesadas novamente na balança analítica, obtendo-se agora massas entre 3,2 a 3,8g (pelotas “secas”).

4.2.2 Equipamento Utilizado

Fase Isotérmica

Os equipamentos podem ser divididos em três partes:

a) Utilizados somente para pelotas :

- Forno de resistencia eletrica tipo poço com controlador digital;
- Tubos de sílica com 2cm em média de diametro e de 60 a 80 cm de comprimento, os quais suportam altas temperaturas, eles tiveram uma de suas extremidades fechadas com o auxilio de um maçarico e a outra foi mantida aberta para a colocação da tampa de borracha.
- Medidor analogico de vazão/pressão conectado ao tubo de sílica e ao computador através de interface de aquisição de dados.
- Computador para guardar os dados de vazão enviados pelo medidor, contrapondo-os com o tempo de medição.
- Tampa de borracha com dois furos passantes, onde foram colocados dois tubos metalicos (aço inox) um maior e outro menor, para a passagem de gases resultantes da experiência e outro para a entrada de argônio (gás inerte) respectivamente.

b) Utilizados somente na segunda fase:

- Forno de resistência elétrica horizontal, com uma retorta cilíndrica embutida e controle digital de temperatura
- Tijolo refratário, cortado em forma de uma “barca” com um furo ao centro, onde o tubo de sílica se encaixa para a colocação da amostra;
- Pedacos de tubo de sílica, com 2 centímetros em média de diametro, que eram colocados no centro do tijolo;
- Medidor analógico de vazão/pressão conectado a tampa do forno a aos analisadores de gás.
- Analisadores de gás CO e CO₂ da marca Beckman Industrial, modelo 864, os quais necessitam de no minimo 2 horas de aquecimento antes de cada experiência.

c) Equipamentos comuns a todos os ensaios:

- Mangueiras de diversos tamanhos e espessuras para levar o gás inerte (argônio ou nitrogenio), e os produtos da reação.
- Estufa para secagem do material antes das experiências.
- Material laboratorial como: bequer, funil, bagueta de vidro, vidro de relógio, bacias.
- Microscopio ótico e eletrónico de varredura (MEV), para analise dos produtos das experiências.

Fase Não-Isotérmica

Os equipamentos utilizados nesta fase de experiências foram:

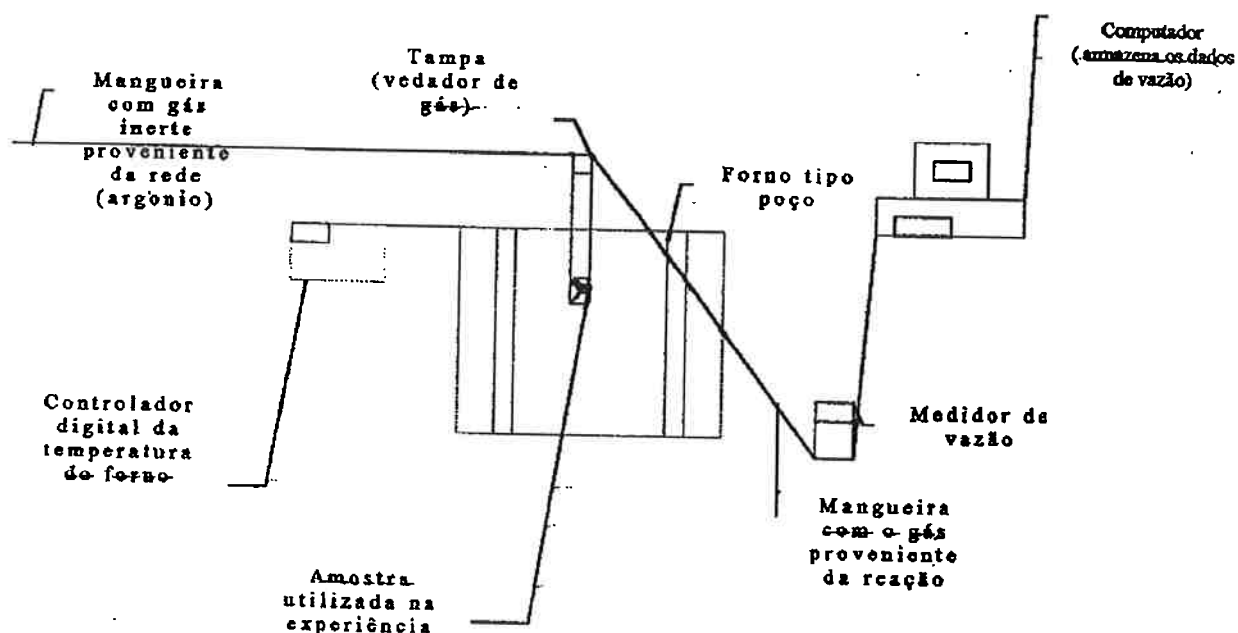
- Forno tipo Mufla para secagem da amostra;
- Forno de resistência elétrica horizontal, com uma retorta cilíndrica embutida e controle digital de temperatura;

- Termopar tipo S, conectado a mostrador digital de temperatura;
- Cadinho de grafita, na forma de semi-esfera, para que se adequa-se a retorta (cilíndrica);
- Dissecador para guardar o cadinho de sílica com a amostra;
- Analisador Netzsch Thermische Analyse* DTA/TG acoplado a um computador tipo PC para armazenamento dos dados;
- Microscópio ótico;

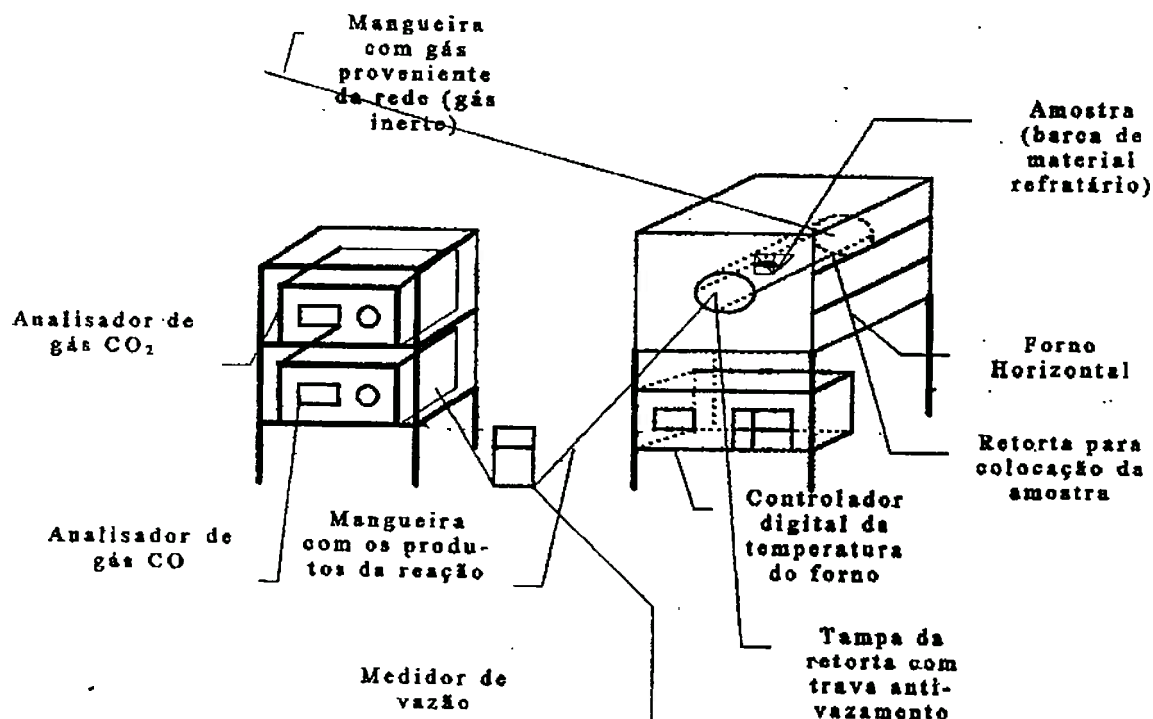
(*) *Observação* : Equipamento multi-usuário que se encontra na divisão de metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)

Fase Isotérmica

4.2.3 Desenho da aparelhagem Utilizada para os ensaios com pelotas

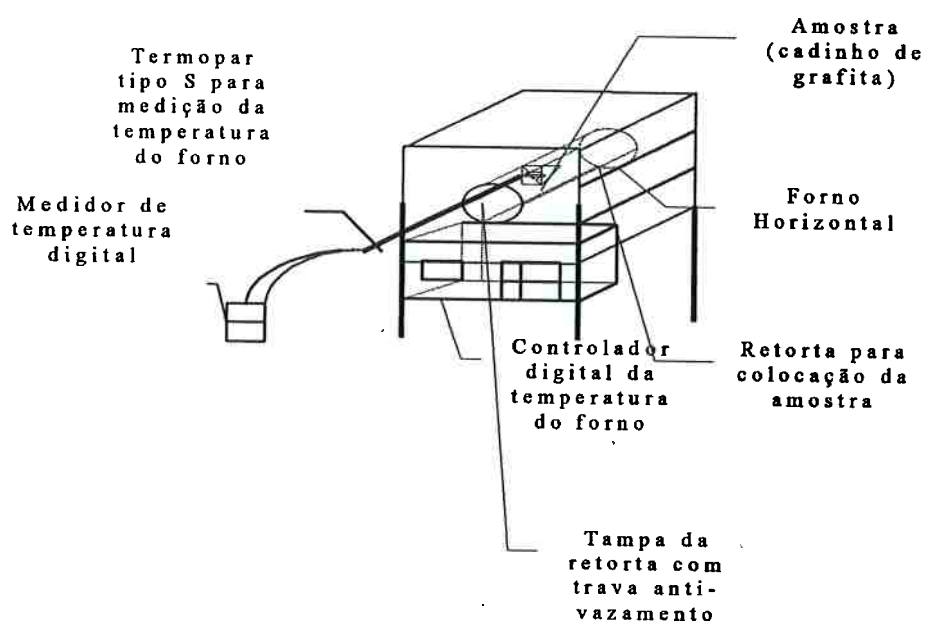


4.2.4 Desenho da aparelhagem Utilizada para os ensaios da Segunda fase

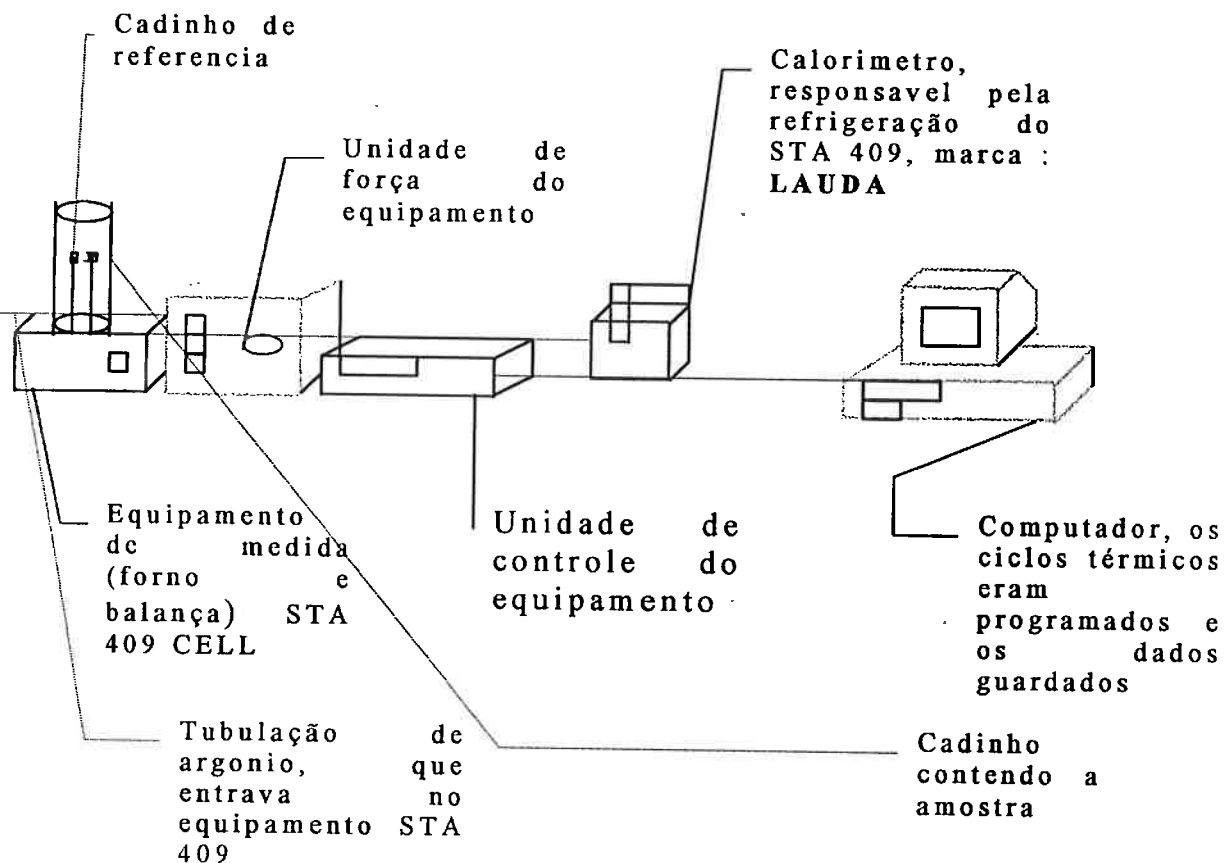


Fase Não-Isotérmica

4.2.5 Desenho da aparelhagem Utilizada para os ensaios com pelotas :



4.2.6 Desenho da aparelhagem Utilizada para ensaio com o material particulado :



5. REALIZAÇÃO & RESULTADOS

5.1 REALIZAÇÃO

Fase Isotérmica

5.1.1 Ensaios com o primeiro modelo de equipamento

Os ensaios seguiam a seguinte rotina: ligava-se o forno; colocava-se a amostra na estufa, para secagem; montava-se o equipamento para coleta da vazão verificando sua estanquidade (através da passagem de argônio por ele).

No momento que a temperatura do forno se estabilizava, a amostra era retirada da estufa e colocada no tubo, o qual era fechado com a tampa que era ligada nos tubos que vão para o analisador e vem da rede de gás, o próximo passo era abertura da passagem de gás e estabilização desta em aproximadamente 0,80 l/min, o que podia ser visualizado no medidor de vazão.

Neste ponto o tubo era colocado no forno de forma a amostra ficar na parte mais quente do forno, ou seja, seu meio. A experiência prosseguia até que a vazão incrementada durante o experimento voltasse a vazão inicial, ou seja, de maneira que só havia a passagem de argônio por ele, depois disto o tubo era retirado do forno, mantendo o argônio aberto, e colocado para resfriar ao ar, geralmente neste instante ele começava a emitir sons e a trincar, quando isto não acontecia dentro do forno e a vazão caía muito.

Depois do tubo frio, era retirada a amostra, geralmente conformada na forma do tubo e com aspecto mais "firme", a qual era embutida em resina e analisada por micrografia.

5.1.2 Ensaios realizados com o segundo modelo de equipamento (segunda fase)

No começo de cada ensaio eram ligados todos os equipamentos: forno horizontal, analisadores de CO e CO₂, medidor de vazão; enquanto eles esquentavam, as mangueiras eram conectadas, e a amostra a ser ensaiada era preparada através da pesagem e mistura de seus componentes (minério de ferro e grafita). Os componentes da mistura eram levados para secagem na estufa por cerca de 2 horas a uma temperatura de 150°C.

Quando a temperatura do forno alcançava a temperatura do ensaio e os analisadores estabilizavam-se no zero (porcentagem de CO e

CO₂), o gás inerte (argônio ou nitrogênio) era aberto e sua vazão estabilizada entre 0,60 e 0,80 l/h, o que era visualizado no medidor de vazão.

Desta forma, com o equipamento pronto, era retirada a amostra da estufa, e colocada (com o auxílio de um funil de vidro) dentro do tubo, o qual adentra a barca, que seria levada ao forno, sendo colocada aproximadamente ao centro do forno. Neste ponto a retorta era devidamente fechada e podia-se perceber o início da reação pela elevação tanto da vazão, quanto do teor de gás CO, que o analisador, mesmo estando descalibrado, nos mostrava, o analisador de CO₂ manteve-se inalterado, ou seja no zero, durante o decorrer de todos os ensaios realizados.

O ensaio prosseguia por um tempo médio de quinze minutos, ou até que a vazão caísse para valores abaixo dos iniciais, demonstrando o fim da geração de gases pela reação, ou ainda pela queda na porcentagem de gás CO.

Para evitar que o tubo trincasse com o choque térmico, como ocorria na primeira fase de experiências, a barca era deixada esfriando dentro do forno (fechado) até o dia seguinte, quando era retirada do forno, para que a amostra fosse retirada de dentro da tubo. A amostra apresentava uma certa conformação (ficou com a forma do tubo) e resistência.

Posteriormente a amostra era cortada ao meio e embutida em resina para análise metalografica.

Fase Não-Isotérmica

Foram realizados dois tipos de ensaios : ensaios com material particulado, *os quais obtiveram êxito*, e ensaios com pelotas, para que

pudesse ser reproduzido da maneira mais verossímil possível o que acontece nos processos industriais. *Estes últimos ensaios não obtiveram êxito*, pois não foi conseguido que a aparelhagem experimental fosse perfeitamente adaptada para nosso propósito. Abaixo os dois ensaios serão melhor detalhados :

5.1.3 Ensaios com material particulado

Os ensaios com material particulado (minério de ferro e grafita sem pelletização) foram realizados da seguinte forma: em primeiro lugar o cadinho, porta amostra, do equipamento de análise térmica era pesado, anotando-se o seu peso vazio, depois era colocada a amostra dentro dele, sem que ela fosse comprimida, até ele estar cheio e então era medida a massa da amostra, o conjunto (cadinho+amostra) era então fixado na haste do equipamento de análise térmica. Esta haste está ligada a uma balança que mede a perda de massa durante a realização do ensaio. O cadinho de referência também teve sua massa devidamente aferida e posteriormente foi colocado em uma outra haste, ao lado da haste onde se encontrava o cadinho com a amostra. O próximo passo era fechar o equipamento e regular a vazão de gás inerte, no caso argônio; a vazão foi sempre mantida em 4l/min dentro do equipamento.

Com o equipamento devidamente regulado e ligado tinha início o ciclo térmico, o qual era pré-determinado anteriormente no computador; a diferença entre os ensaios se encontra na programação deste ciclo térmico. Os passos descritos acima foram iguais para todos os ensaios realizados.

Em conjunto com o ciclo térmico foram realizados a medida de perda de massa da amostra, bem como sua análise térmica diferencial (DTA e TG simultâneos).

Ao final de cada ciclo térmico esperava-se até que o equipamento atingisse uma temperatura em torno de 200°C, com taxa de resfriamento do equipamento de aproximadamente 30K/min, para que fosse possível abri-lo e o cadinho contendo a amostra fosse retirado. O argônio só tinha sua vazão neutralizada instantes antes da abertura do equipamento. A amostra apresentava na maior parte dos casos grande sinterização, graças a reação ocorrida durante o ciclo térmico, além disto cada ciclo térmico foi analisado em termos de fração de reação (f)* por tempo e temperatura. No final de cada ciclo térmico a amostra era retirada do cadinho, cortada e embutida em resina para polimento e exame metalográfico.

* *fração de reação f* = a perda de massa em cada instante dividido pela perda de massa total atingida ao final da reação.

Observação : *Cada ciclo térmico foi gravado pelo computador e uma copia de cada ciclo se encontra no final deste relatório devidamente discriminada no appendix I*

5.1.4 Ensaios com pelotas

Os ensaios realizados com pelotas seguiam a seguinte rotina : em primeiro lugar foi levantado o perfil de temperatura do forno elétrico horizontal, para que fosse possível obter determinadas taxas de aquecimento; este perfil foi levantado com o auxilio de um termopar, devidamente graduado, a cada 5cm de distancia, e um marcador digital de temperatura acoplado ao termopar, então com o forno aquecido a uma temperatura de 1240°C, começou-se a medição, a marca zero foi considerada como sendo a “boca” do forno, esta marca zero correspondia a marcação de 15cm no termopar, que foi tida como zero para nossa calibração, a partir desta marca o termopar foi sendo introduzido no forno em intervalos de 4 minutos (para que houvesse estabilização da temperatura do forno durante este intervalo) e 5

centímetros até que fosse alcançada a temperatura máxima do forno (ao centro deste) e que esta começasse a declinar, este perfil de temperatura encontra-se abaixo :

Tabela 3 – gradiente térmico do forno horizontal

Distancia (cm)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Temperatura(° C)	660	802	962	1104	1167	1206	1232	1256	1259	1254

Depois de levantado o perfil de temperatura do forno, foi confeccionado o cadinho de grafita, o qual tinha um furo passante ao centro, onde era colocado outro cadinho, de alumina (inerte a reação da pelota), onde seria acondicionada a pelota a ser ensaiada, além deste furo passante, o cadinho tinha um pequeno furo em sua extremidade para que fosse possível encaixar o termopar, que além de medir a temperatura próxima a amostra servia de puxador para o cadinho e por ultimo a base do cadinho de grafita foi esmerilhada para formar uma semicircunferência, a qual se equilibraria melhor na retorta do forno.

Com todo o equipamento pronto tiveram inicio os ensaios. Primeiro a pelota era seca por aproximadamente de 2 horas na estufa a uma temperatura de 150°C, depois era colocada no cadinho de alumina, o qual já se encontrava dentro do cadinho de grafita, era aberta então a válvula de argônio com uma vazão baixa, em torno de , para que a atmosfera dentro do forno se mantivesse inerte durante a redução da pelota, depois deste procedimento a pelota era levada ao forno onde seu aquecimento começava por volta dos 700°C e ia até 1240°C, a taxa de aquecimento era imprimida manualmente com a ajuda de um cronometro e de um marcador de temperatura, que estava acoplado ao termopar (também utilizado como puxador do cadinho de grafita).

Depois da realização do ciclo térmico de aquecimento a amostra retornava ao “começo” do forno, sem que este fosse aberto, onde permanecia até que resfriasse por completo.

5.2 ENSAIOS & RESULTADOS

Fase Isotérmica

5.2.1. Primeira fase

As experiências realizadas nesta fase nos mostraram algumas falhas, que necessitavam de aprimoramento, as quais serão descritas abaixo:

O tubo de sílica não agüentou o gradiente térmico (forno - temperatura ambiente), a vedação gerada pela tampa de borracha não era suficiente, a relação entre o redutor e o minério poderia ser melhorada.

Mas apesar destas falhas a primeira fase de experiências serviu para melhor nortear a segunda fase, a qual contou com um arranjo bem mais satisfatório.

Abaixo temos os parâmetros e resultados da primeira fase de experiências:

Tabela 4 – Ensaios realizados na primeira fase de experiências (fase isotérmica)

Ensaio	Temperatura (°C)	Relação entre o óxido e o redutor	Tempo de reação (s)	Carburização do ferro
Pelota com minério puro	1240	1:3	325	aparente
Minério caué e grafita (pó solto)	1240	1:3	410	aparente
Minério caué e grafita (pó solto)	1150	1:3	750	-
Minério caué e grafita (pó solto)	1200	1:3	510	-
Minério caué e grafita (pó solto)	1150	1:4	520	-
Minério caué e grafita (pó solto)	1200	1:4	320	-

Podemos também ressaltar que todas estas experiências apresentavam “picos” de vazão ao redor do tempo médio destes ensaios, e que os tempos de ensaio guardam certa relação com a temperatura do mesmo.

5.2.2 Segunda fase

Um resumo dos ensaios realizados nesta segunda fase de experiências é mostrado no quadro abaixo, para cada ensaio realizado foi levantada uma curva vazão por tempo de reação, que será mostrada posteriormente.

Apesar dos dados de porcentagem de CO e CO₂ terem sido coletados eles não são apresentados, pois o analisador, estando descalibrado, não pode ser usado quantitativamente, os dados só poderão nos revelar a presença ou ausência de cada gás de maneira segura.

Tabela 5 - Quadro demonstrativo das experiências com minério caué e grafita sem pelotização (fase isotérmica)

Quadro demonstrativo das experiências com minério caué e grafita sem pelotização				
Ensaio	Temperatura (°C)	Relação molar entre minério e grafita	Presença de CO	Presença de CO ₂
Primeiro	1240	1:3	normal	-
Segundo	1200	1:3	normal	-
Terceiro	1240	1:5	maior	-
Quarto	1200	1:5	normal	-
Quinto	1150	1:3	menor	-
Sexto	1150	1:5	pouco menor	-

(*) a expressão "normal" se refere a quantidade de CO do primeiro ensaio, que será usada como padrão para os outros ensaios.

Observação: Nos gráficos abaixo a unidade de medida de vazão está errada, onde se lê L/H deve-se ler L/min.

1) Primeiro ensaio

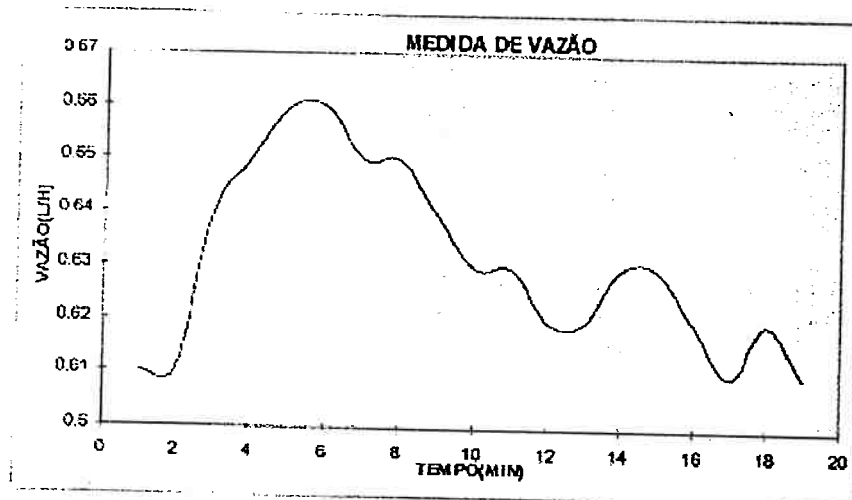


Figura 1 - Gráfico de vazão por tempo do primeiro ensaio (fase isotérmica)

Podemos ver através da análise deste gráfico, que a reação alcançou um pico de vazão de gás entre 4 e 5 minutos, depois de 12 minutos de reação a vazão de argônio foi bastante elevada, para que ocorresse uma purificação do equipamento de medida de gases, pois a reação já demonstrava nítidos sinais de seu fim, isto explica a nova elevação na vazão e sua subsequente queda.

II) Segundo ensaio

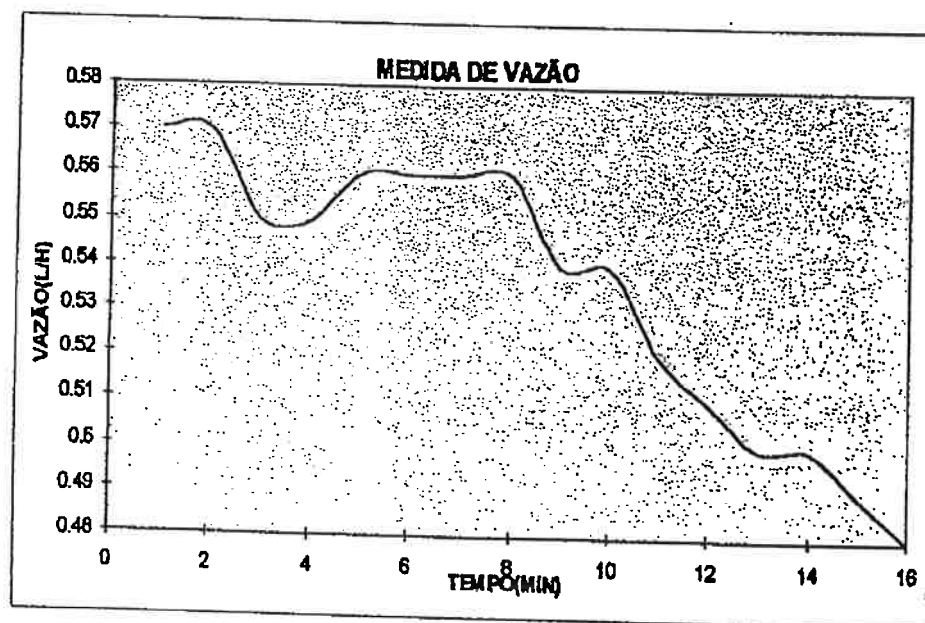


Figura 2 - Gráfico de vazão por tempo do segundo ensaio (fase isotérmica)

A queda abrupta de vazão, ocorrida neste gráfico, pode ser explicada pela proximidade da mangueira de borracha à tampa do forno, e desta forma a mangueira sofreu dilatação até começar a romper. Apesar dos defeitos verificados, pode-se perceber que a reação teve seu pico de vazão ao redor dos 8 minutos de ensaio.

III) Terceiro ensaio

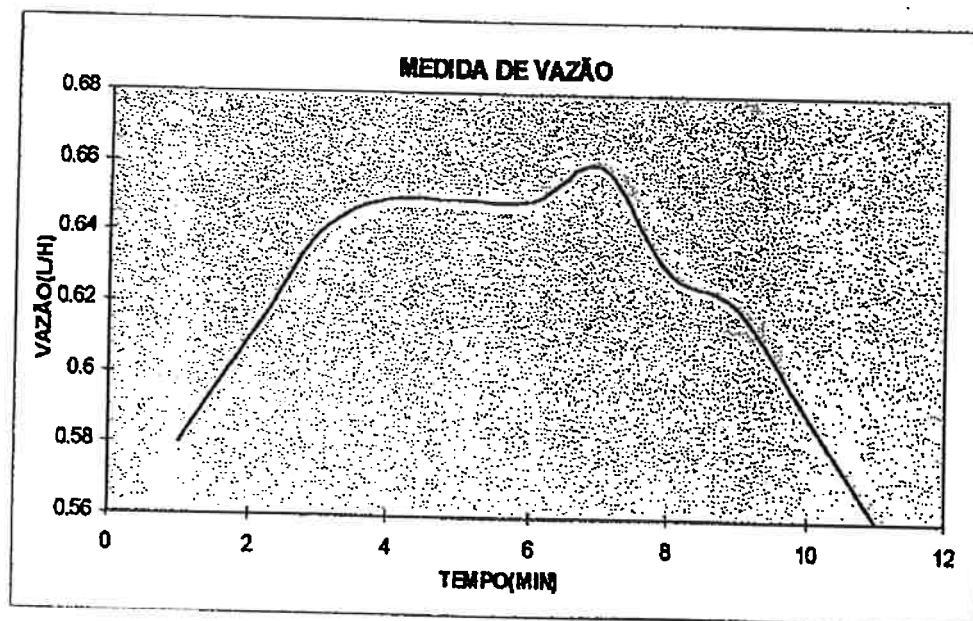


Figura 3 - Gráfico de vazão por tempo do terceiro ensaio (fase isotérmica)

Neste gráfico podemos perceber claramente um pico de vazão entre 7 e 8 minutos de reação, com subsequente queda causada não somente pela diminuição da reação, mas também pela dilatação da mangueira, o que provoca perda de gás.

IV) Quarto ensaio

Este ensaio apresentou as seguintes alterações de equipamento, visando sanar os problemas descritos anteriormente:

- Tampa do forno com apenas uma saída de gás, 30 centímetros mais comprida, para que desta forma o calor do forno não chegue até a mangueira de recepção dos gases;
- O minério e a grafita passaram a ser peneirados (325 mesh) antes de serem misturados;
- O tubo de vidro foi trocado por outro de mesmas dimensões;

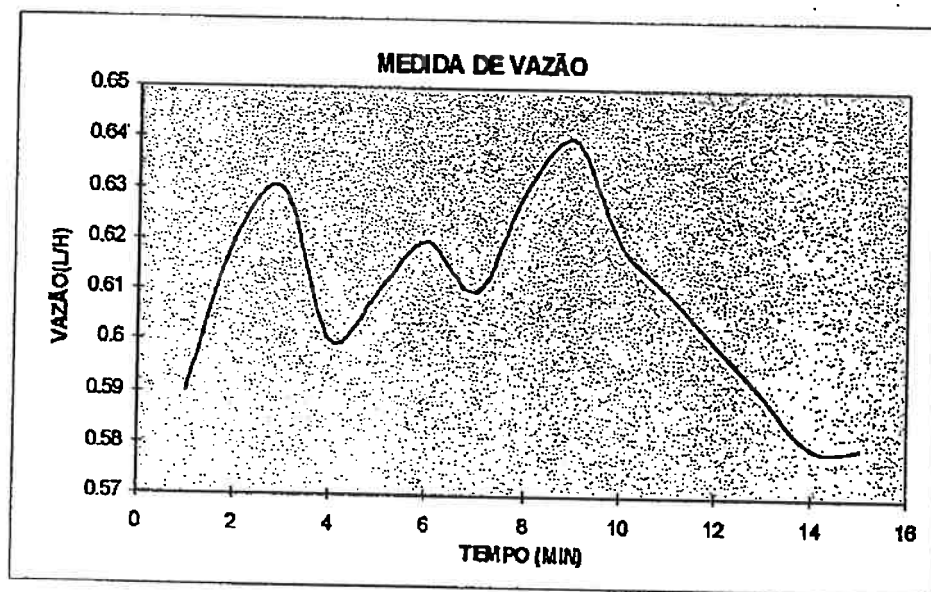


Figura 4 - Gráfico de vazão por tempo do quarto ensaio (fase isotérmica)

Este gráfico apresenta alguns picos de vazão, mas o mais pronunciado ocorreu aos 9 minutos, o equipamento parece não apresentar mais nenhuma falha com relação ao escape de gases.

V) Quinto ensaio

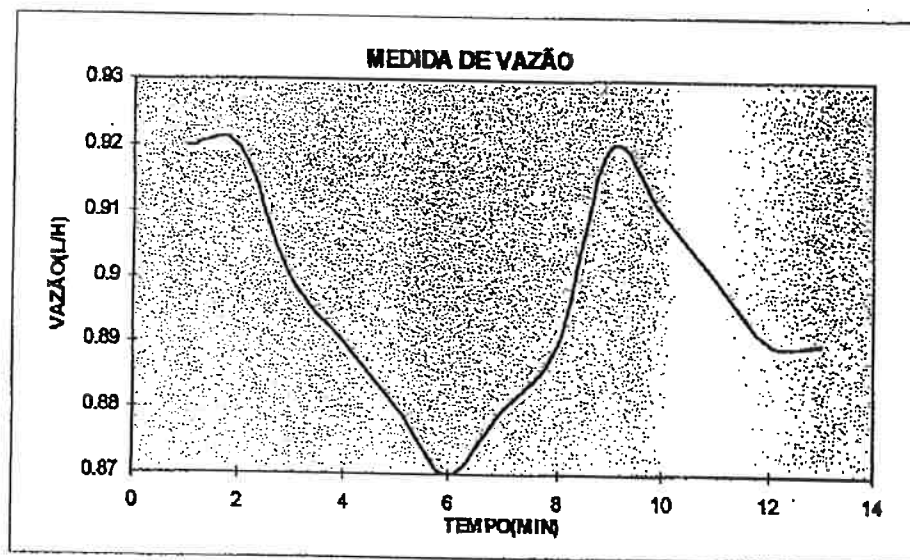


Figura 5 - Gráfico de vazão por tempo do quinto ensaio (fase isotérmica)

Ocorreram problemas em relação a estabilidade de vazão nos três primeiros minutos deste ensaio, o que foi sentido no ensaio por inteiro como pode ser visualizado neste gráfico, analisando o gráfico podemos ver que temos um pico de vazão, ou seja, elevação da cinética da reação aos 9 minutos.

VI) Sexto ensaio

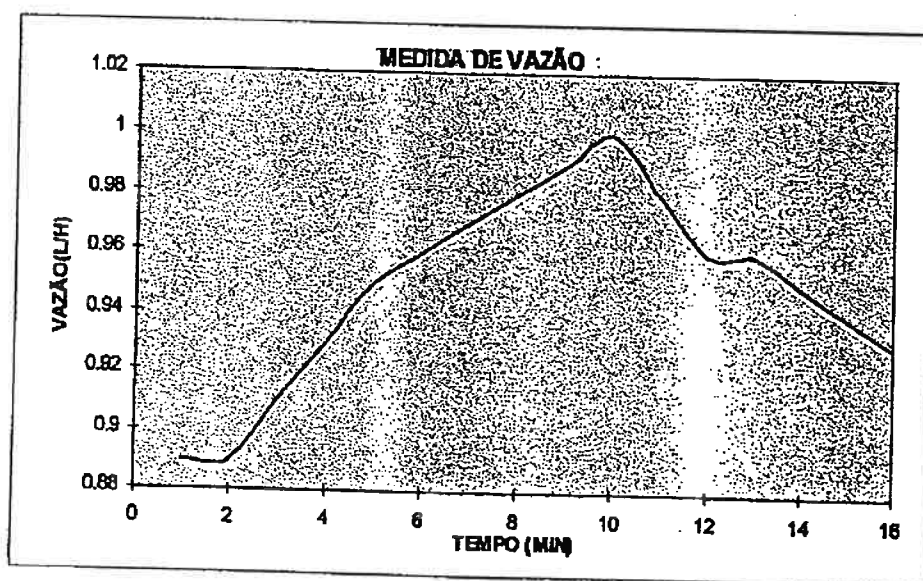


Figura 6 - Gráfico de vazão por tempo do sexto ensaio (fase isotérmica)

Da análise deste gráfico, vemos que esta reação seguiu um padrão mais homogêneo tendo sua vazão máxima a aproximados 10 minutos de reação.

Fase Não-Isotérmica

Na primeira fase de experiências, foram realizados seis ensaios distintos envolvendo uma amostra base de minério de ferro e grafita, seguindo o mesmo procedimento inicial e final tendo como diferença, diferentes ciclos térmicos, mas mesmo dentro dos ciclos térmicos existem semelhanças : a primeira fase de aquecimento ocorria até 150°C , onde havia uma estabilização para que a amostra perdesse toda sua umidade, depois de estabilizada a temperatura, por cerca de 10 minutos, o ciclo continuava até 700°C , onde ocorria nova estabilização da temperatura, por cerca de 15 minutos, esta estabilização servia para que a amostra tivesse sua temperatura homogênea em relação ao forno, antes de começarmos a ultima e mais importante etapa do ciclo térmico, nesta ultima etapa, acima dos 800°C , é onde ocorrem as mudanças de ordem estrutural e cinética nos óxidos de ferro por reação com carbono. Desta forma esta etapa foi objeto de mudanças ao longo dos seis ensaios, para que fosse possível a análise da cinética de reação com diferentes taxas de aquecimento, pois as etapas térmicas anteriores apresentavam a mesma taxa de aquecimento : 40K/min , e diferentes temperaturas de estabilização final. As diferenças entre a ultima etapa do ciclo térmico dos diferentes ensaios é mostrada na tabela abaixo :

5.2.3 Ensaios realizados na primeira fase de experiências:

Tabela 6 – Ensaios realizados na primeira fase de experiências (fase não-isotérmica)

Ensaio	Taxa de aquecimento(K/min)	Temperatura final(°C)
Primeiro	40	1250
Segundo	10	1250
Terceiro	5	1250
Quarto	40	1250*
Quinto	40	1150*
Sexto	40	1100*

* Esta é a temperatura em que a amostra foi estabilizada ficando a esta temperatura por aproximadamente 30 minutos antes de começar seu resfriamento.

1)Primeiro Ensaio

Neste primeiro ensaio realizado, o ciclo térmico teve a mesma taxa de aquecimento em suas três etapas, a saber 40K/min, e quando a temperatura do forno atingiu 1250°C, este se desligou automaticamente, começando ai o resfriamento da amostra. Quando a amostra foi retirada do cadinho, ela apresentava uma “esfera” metálica e um pouco de pó levemente sinterizado, isto demonstra que ocorreu reação durante o ensaio com formação de ferro metálico, uma análise mais detalhada será feita através da análise micrografica. A perda de massa desta amostra durante o ensaio foi de : 35,33%. Foi feita uma análise de fração de reação por tempo e temperatura, a qual é demonstrada abaixo :

Observação : *Em todos os gráficos de fração de reação aqui apresentados o instante inicial da reação (tempo igual a zero) foi convencionado como sendo aquele a partir do qual a temperatura começou a ser elevada após o patamar de temperatura constante*

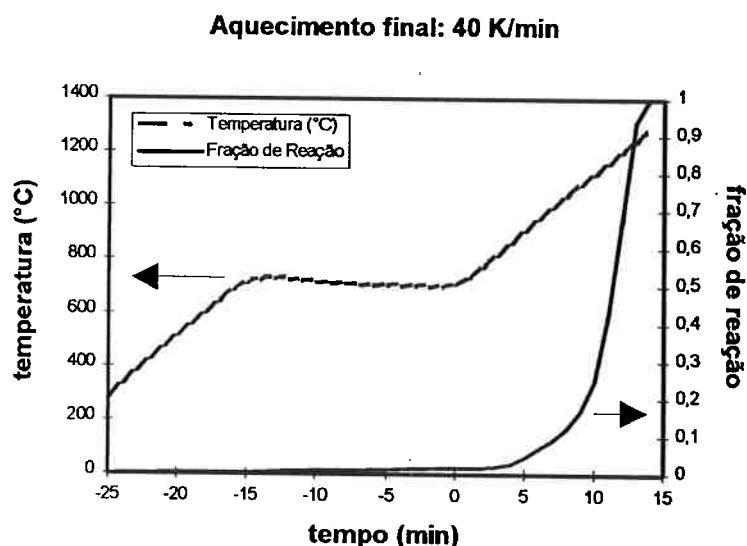


Figura 7 – Gráfico de fração de reação por tempo e temperatura do primeiro ensaio (fase não-isotérmica)

Podemos perceber através deste gráfico que a velocidade de reação tem um aumento a partir de uma temperatura de 800°C, e a inclinação deste gráfico se torna bastante elevada acima de 1000°C se mantendo elevada até o final do ciclo térmico. Percebe-se também da análise deste gráfico que a reação durou aproximados 11 minutos.

II) Segundo Ensaio

O segundo ensaio teve como diferença em relação ao primeiro uma menor taxa de aquecimento na ultima etapa do ciclo térmico (de 700 a 1250°C), a taxa de aquecimento nesta etapa foi de 10K/min, esta diferença na taxa de aquecimento, fez com que houvesse um tempo

maior para a homogeneização da reação. Devido a menor taxa de aquecimento a perda de massa desta amostra foi de apenas 25,11%. Quando a amostra foi retirada do cadinho, após seu ciclo térmico ela apresentou menor metalização do que a amostra anterior, com pequenas esferas metálicas espalhadas pelo “pó” resultante. Abaixo temos o gráfico de fração de reação por tempo e temperatura deste ensaio :

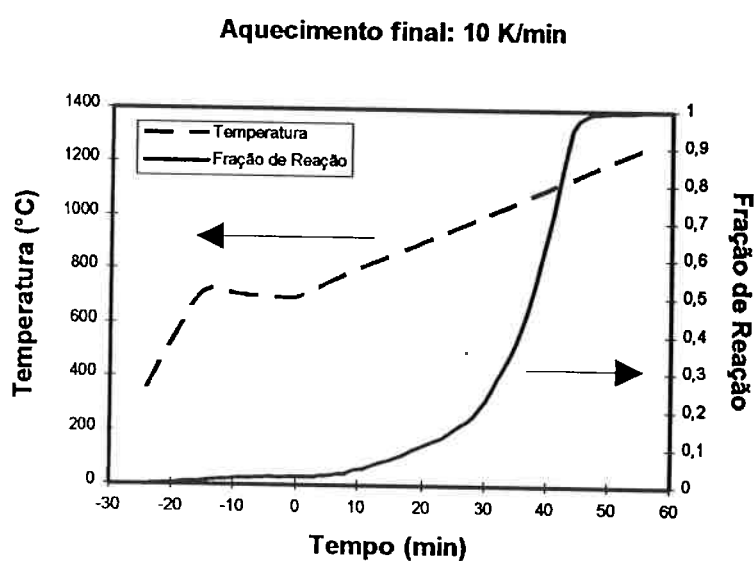


Figura 8 – Gráfico de fração de reação por tempo e temperatura do segundo ensaio (fase não-isotérmica)

Da análise deste gráfico podemos ver que a reação começa por volta de 800°C, mantendo uma inclinação quase constante até aproximados 1000°C quando ganha maior inclinação e portanto maior velocidade, a velocidade da reação aumenta até 1200°C, quando começa a cair até o final da reação a 1250°C. O tempo de reação neste ensaio foi bem maior do que o da reação anterior, sendo necessários 35 minutos para a reação.

III) Terceiro Ensaio

Este ensaio foi realizado com uma taxa de aquecimento menor do que a do segundo ensaio, a taxa de aquecimento foi metade da do segundo ensaio : 5K/min, os gráficos deste ensaio se assemelham muito ao do segundo ensaio, diferentemente do primeiro, o qual se distingue bastante dos dois. A perda de massa neste ensaio foi de 35,11%, a amostra apresentou uma metalização semelhante ao da amostra anterior. O seu gráfico de fração de reação pôr tempo e temperatura se encontra abaixo :

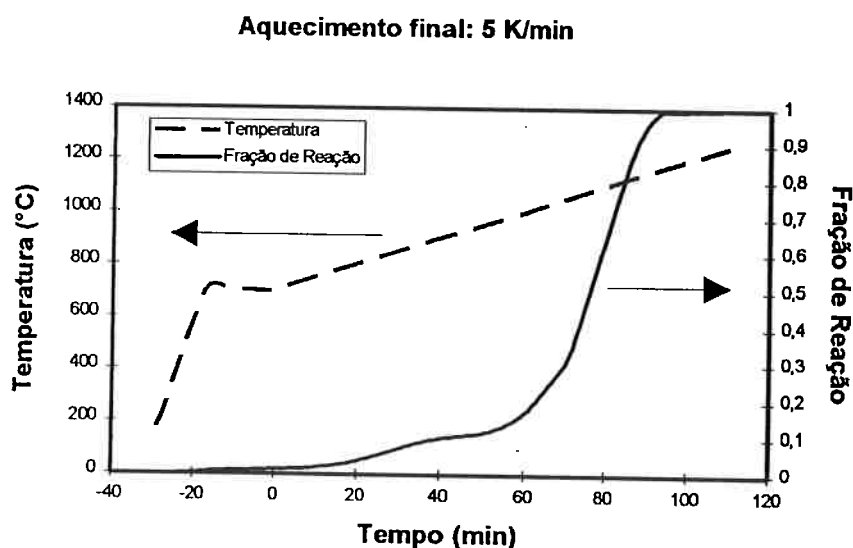


Figura 9 – Gráfico de fração de reação por tempo e temperatura do terceiro ensaio (fase não-isotérmica)

Deste gráfico podemos observar que a reação tem início por volta de 800°C mas caminha bem devagar até próxima de 1050°C quando ganha uma velocidade de reação bem maior. O tempo de reação neste ensaio foi de aproximadamente 50 minutos, ou seja, maior do que da reação anterior em virtude da diminuição da taxa de aquecimento.

IV) Quarto Ensaio

A partir deste ensaio a diferença entre os ensaios passa a ser não mais sua taxa de aquecimento na ultima etapa do ciclo térmico e sim a temperatura que o forno é estabilizado, por cerca de 30 minutos, para que se torne possível analisar o estágio de reação a que a amostra se encontra, com o aumento da temperatura de estabilização, ou melhor, de fim de reação. Neste ensaio a temperatura foi estabilizada em 1250°C depois de sofrer o ciclo térmico base com uma taxa de aquecimento de 40K/min , a qual é utilizada em todos os ciclos térmicos deste ensaio em diante.

Depois de chegar a temperatura de 1250°C a amostra passou 30 minutos a esta temperatura e depois deste período ela foi resfriada. A amostra apresentou uma grande metalização formando uma “pelotinha” metálica, que utilizou quase todo o conteúdo da amostra restando apenas um pouco de “pó” no cadinho. A perda de massa deste ensaio foi de 38,22%. Abaixo temos o gráfico de fração de reação por tempo e temperatura :

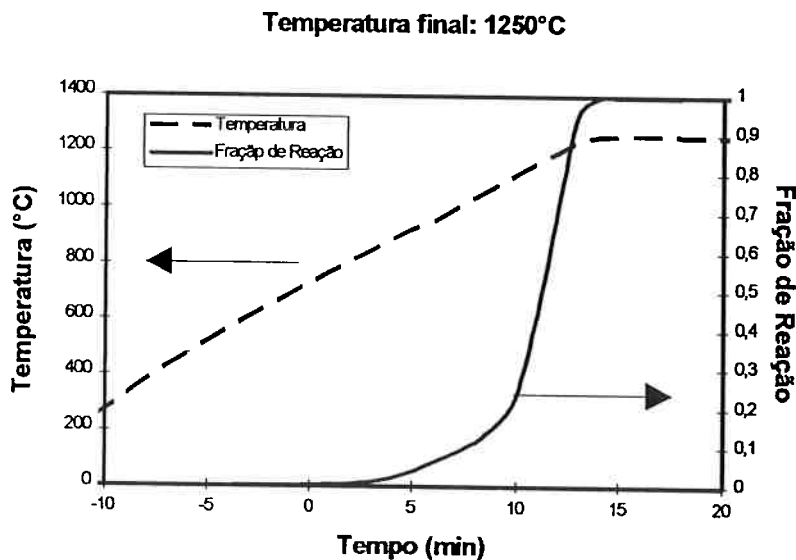


Figura 10 – Gráfico de fração de reação por tempo e temperatura do quarto ensaio (fase não-isotérmica)

Da análise deste gráfico podemos concluir que a reação teve início por volta de 800°C , mas só a partir de 1050°C é que ela tem uma velocidade consideravelmente elevada até a temperatura de estabilização quando a velocidade começa a decair. O tempo de reação pode ser estimado em 11 minutos até a estabilização. A reação parece terminar antes da temperatura de estabilização.

V) Quinto Ensaio

Este ensaio teve como diferença, em relação ao ensaio anterior sua menor temperatura de estabilização, que ficou em 1150°C , em relação a perda de massa não ocorreu mudança significativa, pois a perda de massa ficou em 38,16%, muito próxima, para não dizer quase igual, a perda de massa do ensaio anterior, a maior diferença está no estado visual da amostra, quando retirada do cadinho, esta amostra formou um “bastonete” de amostra sinterizado, sem metalização aparente, mas com resistência ao manuseio. O gráfico de fração de reação por tempo e temperatura se encontra abaixo :

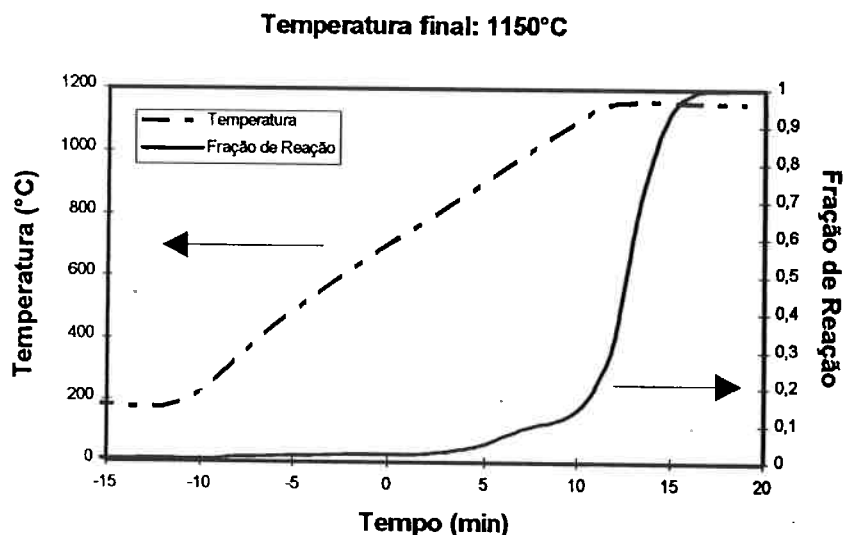


Figura 11 – Gráfico de fração de reação por tempo e temperatura do quinto ensaio (fase não-isotérmica)

Neste ensaio percebemos que a reação teve seu início por volta de 800°C e indo lentamente até uma temperatura de aproximadamente 1100°C, quando sua inclinação torna-se praticamente vertical, de modo que a velocidade de reação cresce de maneira exponencial até a temperatura de estabilização, na qual a reação aparentemente ainda não teve término. O tempo total de reação até a temperatura de estabilização pode ser estimado em 14 minutos.

VI) Sexto Ensaio

Neste ensaio a temperatura de estabilização foi de 1100°C e diferentemente dos dois ensaios anteriores a perda de massa neste ensaio foi menor, por volta de 35%, esta amostra quando foi retirada do cadinho apresentava também a forma de um “bastonete”, só que de menores proporções do que o anterior e menor resistência ao manuseio. Abaixo temos o gráfico de fração de reação por tempo e temperatura :

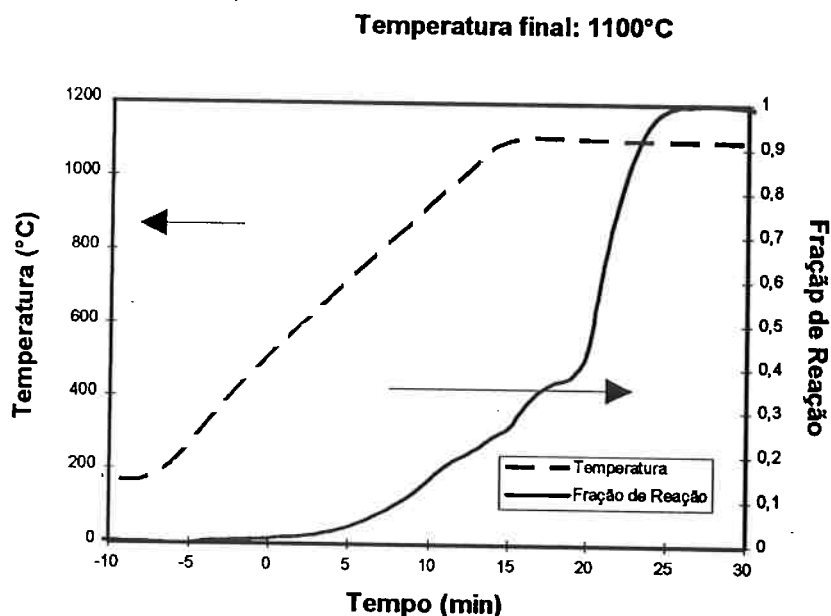


Figura 12 – Gráfico de fração de reação por tempo e temperatura do sexto ensaio (fase não-isotérmica)

A análise deste gráfico nos mostra que a reação teve início por volta de 700°C indo lentamente até a temperatura de 1100°C, que é a temperatura de estabilização, quando ganha uma velocidade de reação bastante elevada, não há indicações de que a reação tenha terminado na temperatura de estabilização. O tempo de reação neste caso cresceu consideravelmente em relação ao ensaio anterior, ficando em torno de 21 minutos.

5.2.4 Ensaios realizados na segunda fase de experiências

Tabela 7 - Ensaios realizados na segunda fase de experiências (fase não-isotérmica)

Ensaio	Taxa de aquecimento	Temperatura Final
Pelotas	40	1240
Primeiro (refeito)	40	1240
Segundo (refeito)	10	1240
Terceiro (refeito)	5	1240

Uma nova fase de experiências foi realizada neste segundo semestre, de forma a complementar os resultados obtidos na primeira fase de experiências. Sendo feitos ensaios envolvendo pelotas, para que pudéssemos chegar o mais próximo possível das aplicações industriais, mas estes ensaios não obtiveram sucesso, pois :

a) O cadinho de grafita tinha grande tendência a “virar” , fazendo com que a pelota fosse expelida do cadinho de alumina, o que não podia ser visualizado pelo operador pois o forno estava sempre fechado;

b) Não foi conseguido criar “guias” para o cadinho de forma a que ele se mantivesse no seu trajeto sem virar;

c) As pelotas que conseguiam realizar o ciclo térmico de aquecimento não apresentaram sinterização, nem metalização suficientes para pudessem ser aproveitadas no nosso estudo;

De forma que o arranjo experimental tentado com pelotas fracassou e então nossas pesquisas se voltaram novamente para a análise térmica diferenciada. Sendo refeitos os três primeiros ensaios, pois foram as diferentes taxas de aquecimento que nos causaram algumas duvidas ao final da primeira fase de experiências. Assim as descrições dos ensaios continuaram as mesmas, só a análise de dados sofreu alterações que serão mostradas adiante dentro da sessão 6.

5.3 Visualização Geral Das Amostras, Micrografias e sua Análise

Fase Isotérmica

Foram selecionadas algumas fotos que representam de maneira geral o que aconteceu nesta fase de ensaios:

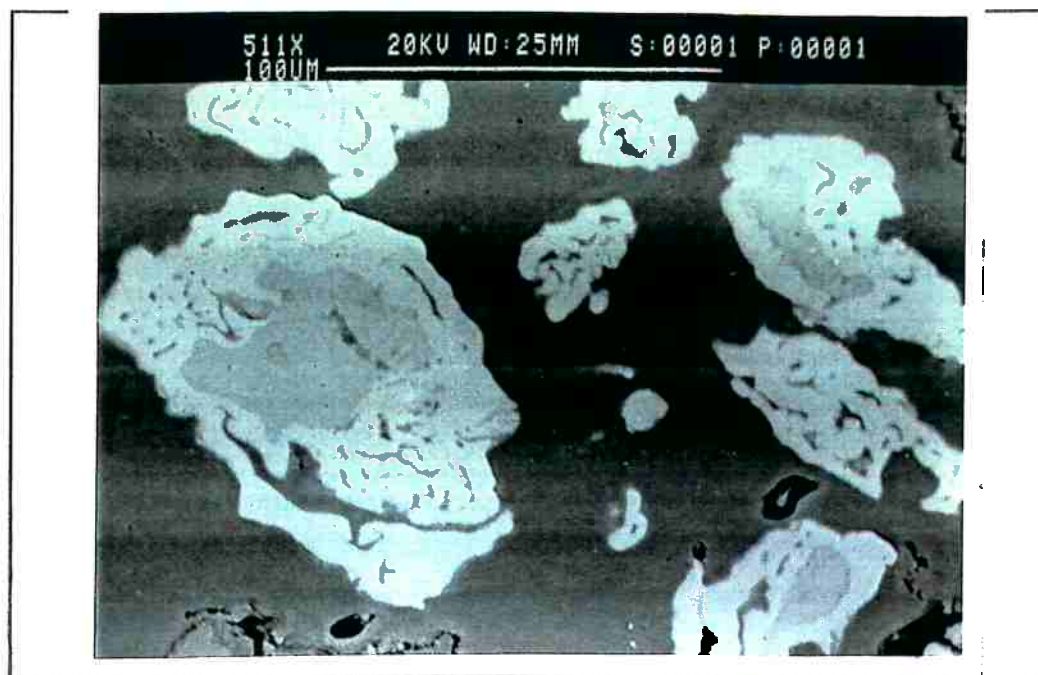


Foto 1

A foto 1 foi tirada no MEV (microscópio eletrônico de varredura), ela apresenta um aumento de 511 vezes e foi tirada com elétrons retroespalhados. Esta foto apresenta uma visão geral das amostras ensaiadas no forno horizontal (Segunda fase), podemos perceber na foto que as partículas apresentam uma parte clara externa que é ferro e outra mais escura, interior, onde ainda temos óxido não reduzido



Foto 2

A foto 2 foi tirada com um aumento de 160 vezes no microscópio ótico, esta foto representa de maneira geral a primeira fase de experiências (pelotas), pode ser visualizada uma matriz perlítica com ferro saturado em carbono (gotas pretas); o que vai de encontro com a hipótese de carburação por nós levantada.



Foto 3

A foto 3 foi tirada com um aumento de 250 vezes no microscópio ótico, ela representa a amostras da segunda fase de experiências, nesta foto pode ser vista uma fase perlítica, onde os pontos escuros são carbono ou veios de grafita e “ilhas” metálicas, no canto superior esquerdo da foto.



Foto 4

A foto 4 complementa a análise da fase não isotérmica, nos mostrando também no microscópio ótico o que já podia ser visualizado no MEV, ou seja, a fase metálica (externa) e a fase oxida das partículas após os ensaios. Esta fotografia foi retirada com um aumento de 160 vezes e luz polarizada.

Fase Não-Isotérmica

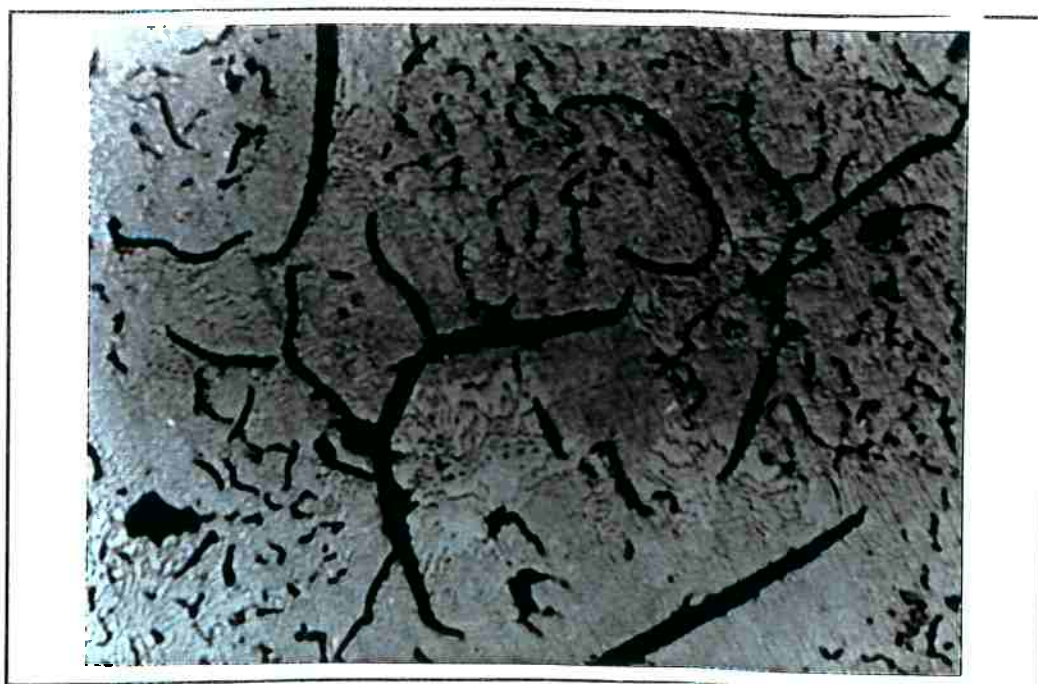
As três fotos abaixo são as mais representativas no que diz respeito ao aspecto geral das amostras tanto da primeira quanto da segunda fase de ensaios :



Foto 5

A foto 5 foi retirada com um aumento de 200X, pode-se observar nela a diferença entre o óxido, na parte de cima da foto, com a matriz metálica (perlítica), são vistos também veios de grafita atravessando a amostra. Esta micrografia representa bem o que aconteceu em algumas partes das amostras com taxa de aquecimento de 40 K/min.

Foto 6



A foto 6 foi retirada com um aumento de 160X e maior ataque (ataque por nital), podemos observar que se trata de um ferro fundido cinzento, com lamelas de perlita e grafitas do tipo A. Esta foto representa o aspecto geral das matrizes de todas as amostras ensaiadas até 1240°C, ela é complementada pela foto 1 de forma a termos uma idéia mais detalhada da estrutura "branca" (metálica) da foto 1.

A foto 7, abaixo, foi feita com um aumento de 160X, podemos observar nesta micrografia a presença de metal (estrutura clara) circundada por óxido (parte mais escura), o que demonstra o estágio de transformação das amostras que foram ensaiadas a temperaturas inferiores a 1240°C e que não alcançaram metalização e sim sinterizaram.

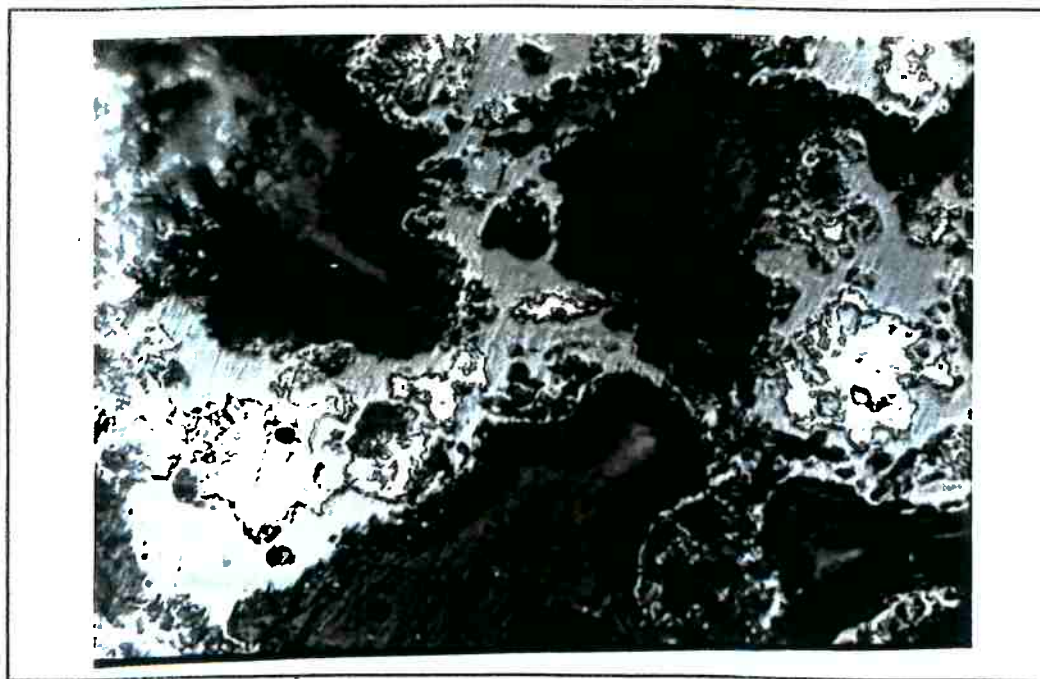


Foto 7

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Fase Isotérmica

De maneira geral (primeira e segunda fase), nosso estudo verificou algumas alterações na reação de óxido de ferro e carbono em temperaturas acima de 1200°C:

a) A reação se torna muito mais rápida, isso ficou evidenciado pela redução dos tempos no gráfico de vazão por tempo de reação (primeira fase);

b) Os ensaios feitos em temperaturas elevadas apresentaram carburação do ferro metálico e grande taxa de transformação de óxido em ferro metálico, apesar da reação não ter ocorrido totalmente.

Agora, conforme a temperatura abaixa a carburação não é mais evidente, menores proporções de óxido se transformam em metal e os tempos de reação aumentam, para comprovar estas deduções nos utilizamos de micrografia, de um gráfico de energia de ativação aparente, o qual foi calculada através das temperaturas e tempos relativos a cada amostra (neste gráfico só foram incluídas as amostras de minério de cauê e grafita na proporção 1:3 e da primeira fase de experiências), incluso abaixo e de um diagrama Fe-C-O mostrado dentro do trecho não-isotérmico desta discussão.

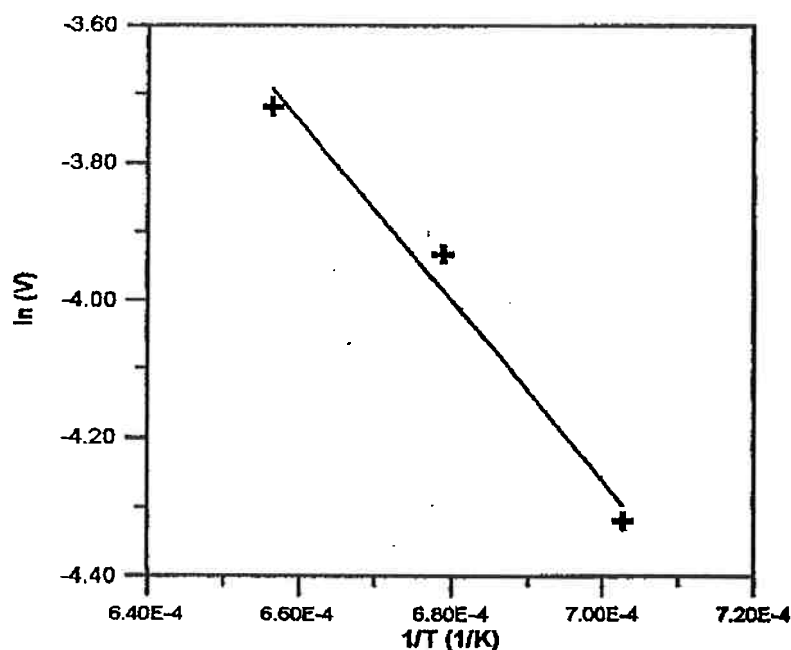


Figura 13 – Gráfico de energia de ativação aparente (fase isotérmica)

Este gráfico representa a variação da velocidade de reação com a temperatura do experimento, e através dele podemos obter a energia de ativação aparente, o que é representado abaixo:

$$y = -13099,5x + 4,91007 \text{ (equação do gráfico)}$$

$$V = V_0 \exp.(-Q/RT)$$

sendo:

- V= velocidade de reação
- Q= energia de ativação
- R= constante dos gases
(8,31 J/molK)
- T= temperatura

$$\rightarrow \ln V = \ln V_0 - Q/RT$$

$$\rightarrow -Q/R = -13099,5$$

$$\rightarrow Q = 108,857 \text{ KJ/mol}$$

Fase Não-Isotérmica

Na primeira fase de experiências tentou-se analisar através de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) a variação que a redução carbotérmica de óxido de ferro sofre durante diferentes ciclos térmicos, com diferentes taxas de aquecimento e diferentes temperaturas de estabilização de reação. Para a análise dos resultados obtidos por estes ensaios foram construídas curvas de fração de reação, por tempo e temperatura e feita análise ótica micrografica de cada amostra. Faremos agora uma análise comparativa dos resultados apresentados para os ensaios com diferentes taxas de aquecimento na etapa final de redução :

Os resultados apresentados na seção 5 indicam que, como era esperado, a velocidade de reação aumenta com o aumento da taxa de aquecimento: com taxa de 5 K/min o tempo total da reação de redução foi de 110 minutos, ao passo que a 40 K/min este tempo foi de 14 minutos. Observa-se ainda que até aproximadamente 1000 °C a velocidade é baixa para qualquer taxa de aquecimento; acima desta temperatura, a reação acelera-se significativamente, e esta aceleração acentua-se quando a fração de reação vai além de 0,3. A partir desta fração de reação pode começar a aparecer como produto da reação o ferro metálico, pois a reação global ocorre em etapas, correspondentes a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_3\text{O}_4$ até fração de reação de 0,11, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \gg \text{FeO}$ até fração de reação de 0,3 e, a partir desta, a etapa $\text{FeO} \gg \text{Fe}$ é a que ocorre. Com o surgimento do ferro metálico, este pode catalisar a reação, pois é um catalisador da reação de Boudouard.

A figura abaixo apresenta a fração de reação em função da temperatura; observa-se que para taxas de aquecimento de 5 ou 10 K/min a reação distribui-se de forma semelhante nas várias faixas de temperatura, ao passo que para 40 K/min a reação ocorre a temperaturas maiores; por exemplo, quando as amostras atingem 1100

°C, as de menor taxa de aquecimento atingiram entre 60 e 65 % de reação, ao passo que aquela de maior taxa de aquecimento atingiu apenas 24% de reação.

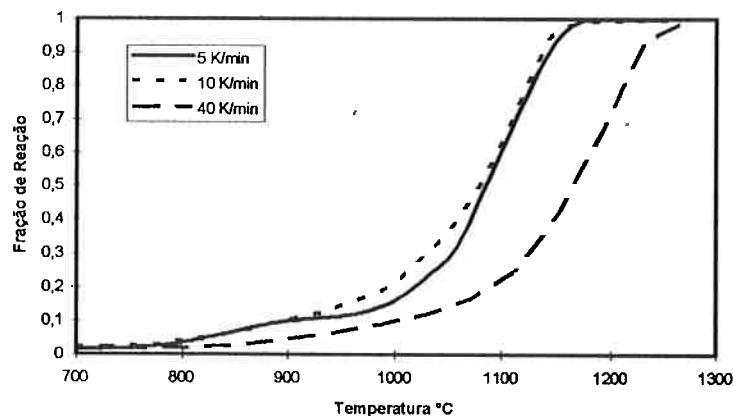


Figura 14 – Gráfico comparativo de fração de reação e temperatura com diferentes taxas de aquecimento (fase não-isotérmica)

Os resultados obtidos na primeira fase de experiências foram adicionados aos resultados obtidos na segunda fase para que fossem submetidos a análise matemática. Através de dois métodos cinéticos propostos para sistemas não-isotermicos :

- (A) Método de Coats e Redfern;
- (B) Método Ozawa;

A. Método de Coats e Redfern

Este método foi aplicado somente para a primeira fase de experiências, o método B foi aplicado para as duas fases de experiência, para efeito de comparação.

1. Equação cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.f(\alpha)$$

onde α é a fração de reação atingida no instante t , k é a constante de velocidade, que é uma função da temperatura, e $f(\alpha)$ é uma função da fração de reação cuja forma depende do mecanismo da reação.

2. Expressão para a variação da constante de velocidade com a temperatura.

A expressão mais usada para exprimir esta variação é a de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

onde A é uma constante, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e E é a energia de ativação.

3. Expressão que descreva a variação da temperatura com o tempo. Como no caso presente empregou-se durante a reação taxas de aquecimento constantes, a expressão fica:

$$T = T_0 + Bt$$

onde T é a temperatura no instante t , T_0 é a temperatura no instante zero e B é a taxa de aquecimento.

Combinando-se as equações (1), (2) e (3) obtêm-se a expressão

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \int_0^{\alpha} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT$$

Esta equação não tem solução exata; uma solução aproximada foi sugerida por Coats e Redfern:

para reações de 1ª ordem, $f(\alpha) = 1 - \alpha$, e a solução aproximada é:

$$\log \left[-\log \left(\frac{1-\alpha}{T^2} \right) \right] = \log \frac{AR}{BE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3RT}$$

Assumindo que a primeira parcela do termo à direita na expressão é constante, fica claro que um gráfico de $\log\{-\log[(1-\alpha)/T^2]\} \times 1/T$ fornecerá uma reta cuja inclinação é $-E/2,3R$; deste modo, a partir de uma experiência não isotérmica é possível determinar-se a energia de ativação aparente da reação. A figura a seguir apresenta as curvas obtidas em experiências em que variou-se a taxa de aquecimento.

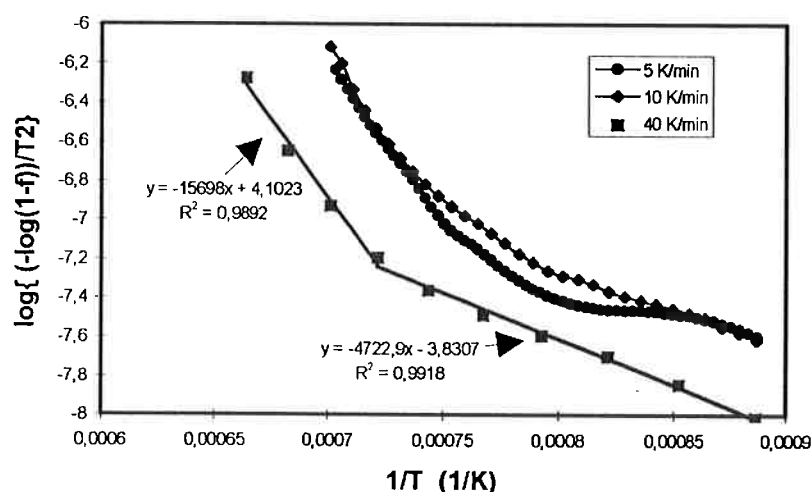


Figura 15 – Gráfico demonstrativo da aplicação do método de Coats (fase não-isotérmica)

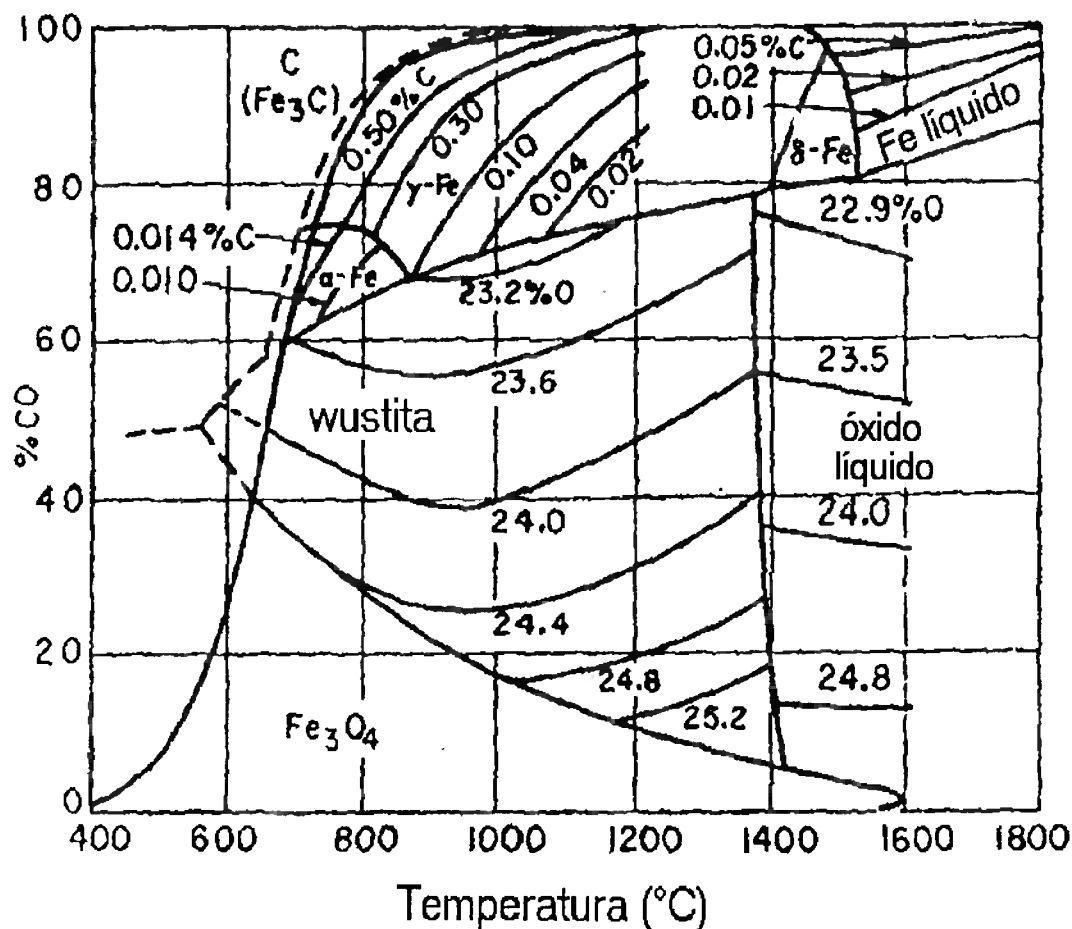
Observa-se que para a maior taxa de aquecimento, os pontos experimentais formam reta com ponto de inflexão bem definido, e com alto coeficiente de correlação nos dois trechos da reta. Para menores taxas de aquecimento, o ponto de inflexão não é tão bem definido, mas os dois trechos de cada reta são claramente paralelos àquela da experiência com maior taxa de aquecimento, ou seja, as energias de ativação aparente serão iguais. Das equações das retas obtidas por ajuste estatístico, obtêm-se para as energias de ativação aparente nos

trechos de alta e baixa temperatura os valores de, respectivamente, 300,0 kJ/mol e 90,3 kJ/mol.

A transição entre a região de alta e baixa temperatura na verdade é definida pela fração de reação; assim, para a experiência com taxa de aquecimento de 40 K/min, a inflexão ocorre quando $\alpha = 0,25$ e a temperatura 1112 °C; para 10 K/min, quando $\alpha = 0,30$ e a temperatura 1054 °C e para 5 K/min quando $\alpha = 0,31$ e a temperatura 1034 °C. A partir de $\alpha = 0,30$ a reação entra na etapa em que o óxido de ferro presente é apenas FeO, com toda a hematita e magnetita já convertidas; a energia de ativação aparente obtida para esta etapa (300,0 kJ/mol) mostra muito boa concordância com os resultados obtidos a partir de ensaios isotérmicos, o que valida o método não-isotérmico para obtenção de parâmetros cinéticos. Esta energia de ativação aparente é coerente com a conclusão de diversos estudos isotérmicos, que concluíram ser a reação de Boudouard a etapa controladora da velocidade de reação de redução de wustita por carbono sólido.

A região de baixa temperatura apresentou uma energia de ativação de 90,3 kJ/mol, bastante inferior à da reação de Boudouard; nesta região, como a fração de reação é inferior a 0,30, os óxidos de ferro presentes são a hematita e a magnetita. Além disso a temperatura é relativamente baixa, e sabe-se que a reação de Boudouard só apresenta velocidades apreciáveis acima de 900-950 °C. Deste modo, o mecanismo de reação nesta região, não envolve a reação de Boudouard, e pode estar ligado a reação sólido-sólido e a interação entre o carbono da mistura e o oxigênio preso nos poros, formando CO.

DIAGRAMA FERRO - CARBONO - OXIGÊNIO



Acima temos o diagrama ferro-carbono-oxigênio, o qual serve para comprovar as afirmações feitas acima sobre a temperatura de reação e sobre a porcentagem de CO. Com altas porcentagens de CO e elevadas temperaturas, temos a possibilidade de carburação das amostras. A análise micrografica nos mostra que as amostras se ajustam ao diagrama, pois com aquecimento até temperaturas da ordem de 1250°C ocorre formação de ferro metálico em proporções consideráveis, já há temperaturas por volta de 1150°C ocorre “apenas” a sinterização da amostra com alta porcentagem de óxido ainda não reduzido, estes fatos estão ligados a fração de reação, de acordo com a temperatura final de ensaio, como já foi extensamente discutido acima

B. Método Ozawa

Neste método a fração de massa reagida do material (W) é expressa em função de uma quantidade de fração estrutural (x);

$$W = f(x)$$

e x varia de acordo com a seguinte equação cinética :

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) g(x)$$

onde A é uma constante, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e E é a energia de ativação.

Integrando e considerando uma taxa de aquecimento constante (a) temos:

$$-\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt$$

O lado direito desta equação é tabulado por Doyle como uma função, p :

$$\frac{E}{R} P\left(\frac{E}{RT}\right) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$

Se E/RT for maior do que 20, p pode ser aproximado por :

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) = -2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT}$$

Fixando-se a perda de massa e variando-se a taxa de aquecimento, para uma dada temperatura, obtêm-se a seguinte equação linear derivada:

$$-\log a_1 - 0,4567 \frac{E}{RT_1} = -\log a_2 - 0,4567 \frac{E}{RT_2} = \dots$$

A partir desta equação é possível montar um gráfico de $\log a$ por $1/T$, para um dado valor de perda de massa (W), onde pode ser deduzida a energia de ativação do processo de redução não-isotérmica.

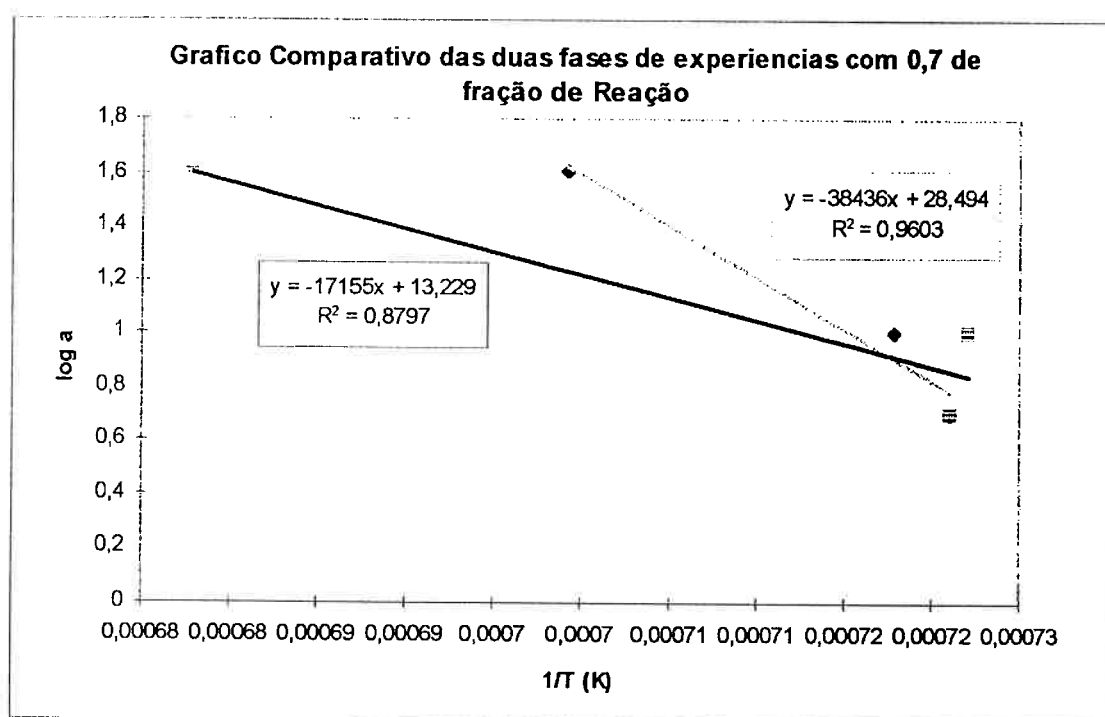


Figura 16 – Gráfico demonstrativo da aplicação do método de Ozawa (fase não-isotérmica)

Este gráfico representa a aplicação do método de Ozawa a fração de reação de 70%, a qual apresentou as melhores curvas para efeito de comparação. Na construção deste gráfico foi variada a taxa de aquecimento (40-5 K/min), obtendo-se duas curvas distintas para a

primeira e para a segunda fase de experiências, as quais são mostradas com cores diferentes.

A curva preta representa a primeira fase de experiências, enquanto que a curva azul representa a segunda fase de experiências. Calculou-se a energia de ativação aparente para as duas fases de experiências, obtendo-se valores bem diferentes para as duas fases de experiência.

Na primeira fase de experiências o valor da energia de ativação aparente esta por volta de 312 KJ/mol, já para a segunda fase o valor é de aproximadamente 700 KJ/mol. O valor obtido para a primeira fase de experiência por este método esta bem próximo do obtido pelo método A (300 KJ/mol para altas temperaturas) e enfatiza que provavelmente a etapa controladora da reação $\text{FeO} - \text{Fe}$ (0,7 de fração reagida) é a reação de Boudouard, o que reafirma a validade da utilização de equações não-isotermicas para o calculo de parâmetros cinéticos.

A energia de ativação aparente da segunda fase de reações apresentou um valor inesperado, muito alto, o qual pode ser atribuído a uma falha experimental, provavelmente do ensaio realizado com alta taxa de aquecimento (40 K/min), pois é este ponto que cria a maior discrepância na curva em relação a curva da primeira fase de experiências.

Isto poderia ser corrigido através de um maior número de ensaios, com varias taxas de aquecimento entre 40 - 10 K/min, desta maneira conseguindo-se uma curva mais precisa.

De forma que esta curva será descartada da nossa analise geral dos resultados do processo não-isotermico, assim nossa comparação se restringe apenas a primeira fase de experiências.

7. CONCLUSÃO

Fase Isotérmica

As conclusões sobre o estudo isotérmico que nos levaram a partir para uma abordagem não-isotérmica do fenômeno de redução minério de ferro, carbono a temperaturas acima de 1200°C foram:

- A diminuição nos tempos de reação, o que evidencia um bom aumento na velocidade de reação, com o aumento da temperatura;

- Carburação do ferro nas amostras que sofreram redução a 1240°C, com comprovação teórica no diagrama Fe-C-O;

- A ausência de gás CO₂ em todos os ensaios e presença acentuada de gás CO, com aumento de sua porcentagem com o aumento da temperatura, principalmente nos ensaios acima de 1200°C;

- Baixa energia de ativação (108 KJ/mol), fazendo nos levantar a hipótese de que o mecanismo controlador da reação não seja a reação de Boudouard (1), pois sua energia de ativação é muito maior, e sim a reação de redução da wustita (2), como é demonstrado na tabela abaixo:

REAÇÃO	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kJ/mol)
(1) CO ₂ + C = 2 CO	de 250 à 310
(2) FeO + CO = Fe + CO ₂	116

Fase Não-Isotérmica

As experiências realizadas no primeiro semestre, tinham por objetivo mostrar-nos a temperatura em que ocorria mudança

significativa no mecanismo, bem como na cinética de reação de redução de óxido de ferro por carbono, para esta análise foi escolhido o método de redução não isotérmica, o qual nos mostrou bons resultados e continuou a ser usado para os ensaios realizados no decorrer do segundo semestre.

O método de redução não-isotérmica apresenta vantagens bem claras em relação aos métodos isotérmicos por apresentar : uma condição de aquecimento homogênea, há não dependência de dimensões das amostras, por exemplo : em pelotas reduzidas por métodos isotérmicos a transferencia de calor e a difusão são muito afetadas por pequenas variações de tamanho, de aquecimento, de vazão de gás inerte, de forma que, o numero de variáveis é muito grande, já em métodos não-isotérmicos as pequenas variações são melhor assimiladas pelo processo, de forma que, seus resultados podem ser comparados e repetidos (principalmente industrialmente) com maior facilidade.

A maior contribuição do segundo semestre de experiências foi a confirmação dos resultados conseguidos no primeiro semestre, em termos de metalização, velocidade de reação, e a utilização de um segundo método de análise cinética de dados.

Os resultados obtidos no primeiro semestre foram :

- A reação apresenta acentuada elevação em sua cinética para altas taxas de aquecimento e altas temperaturas finais, de forma que, para altas taxas de aquecimento a reação dá-se a temperaturas mais elevadas;

- A formação de uma porção considerável de ferro metálico ocorre para temperaturas de ensaio acima de 1200°C ;

- Para temperaturas de estabilização abaixo de 1200°C ocorre maior sinterização do que metalização das amostras;

- A energia de ativação da reação para altas taxas de aquecimento, esta próxima da energia de ativação da reação de Boudouard.

Neste segundo semestre pudemos concluir através da análise de um segundo método de análise de dados que :

- A utilização de um processo não-isotermico é perfeitamente viável para o calculo de parâmetros cinéticos;

- O método de Ozawa é de mais fácil aplicação do que o método de Coats e Redfern, obtendo-se resultados semelhantes;

- Concluimos também que a reação de Boudouard é provavelmente a etapa controladora do processo de redução da Wustita a ferro metálico;

- Para altas taxas de aquecimento (40 K/min) a coleta de dados torna-se imprecisa, pela grande velocidade de transformação;

8. BIBLIOGRAFIA UTILIZADA

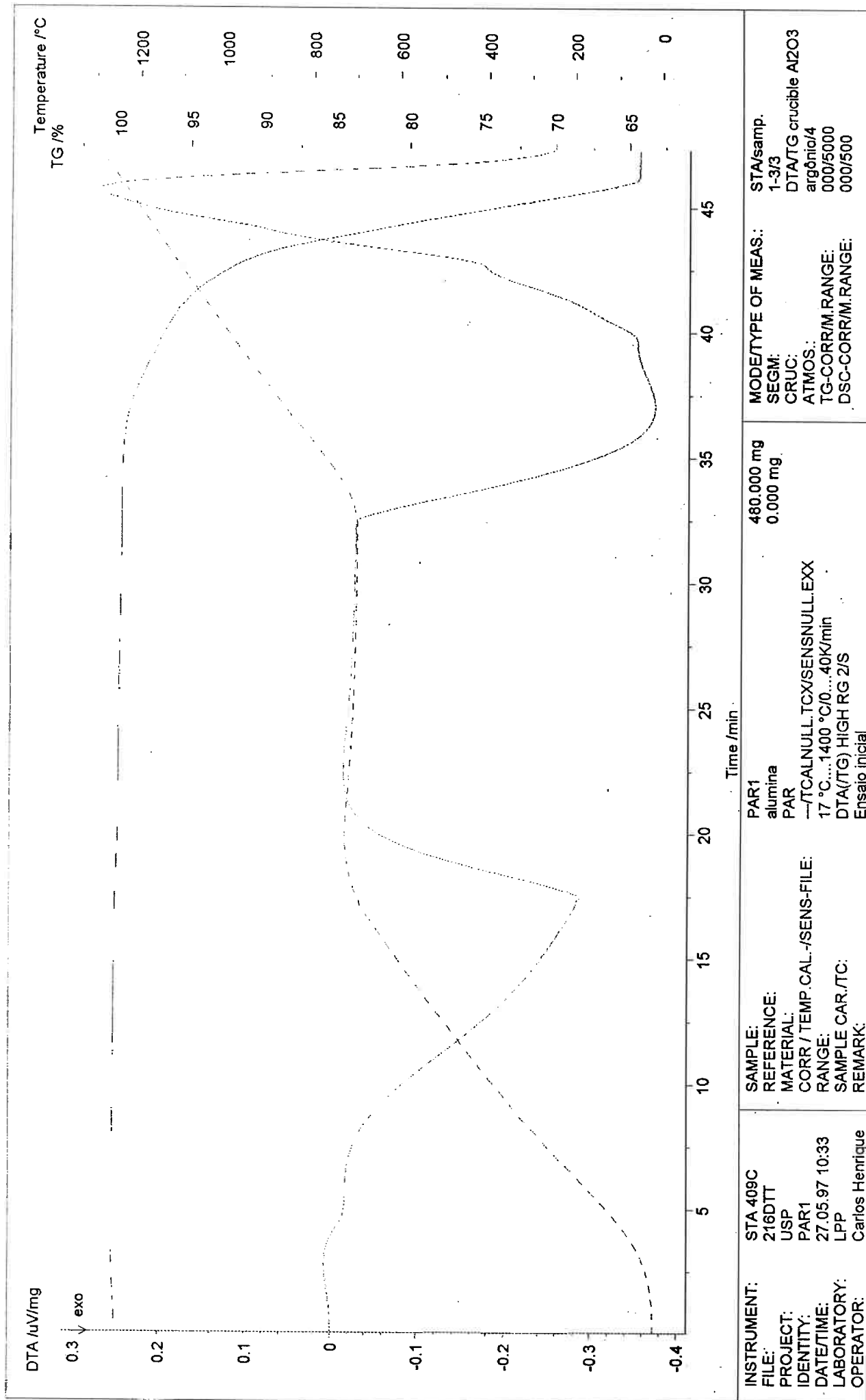
- 01 - BALDWIN, B.G. The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke. Journal of Iron and Steel Institute, London, pp.30-36, jan. 1955.
- 02 - M.B.Mourão; José D.T.Capocchi: Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets.pp 190-196, Trans.Instn Min.Metall,1996
- 03 - C.E Seaton et al : Reduction Kinetics of hematite ana magnetite pellets containing coal char, Trans ISIJ, v. 23, pp. 490-496, 1983.
- 04 - HAYNES,P.C. The kinetics of formation of H₂O and CO₂ during iron oxide reduction. Metallurgical TransactionsB, 10(2):211-217, Jun. 1979.
- 05- M.B.Mourão:Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras, Tese de Doutorado, EPUSP, 1988.
- 06/07 - TURDOGAN, E.T. Physical chemistry of high temperature technology. New York, Academic Press, 1980. pp.303-325.
- 08 - S.Zhong, H.E.Geotzman e R.L.Bleifuss: Reduction of iron ore with coal by microwave heating, Minnesota,Minerals and Metallurgical processing magazine, pp.174-178, november 1996.
- 09 - Bryk, C.; LU, W.K. Reduction phenomena in composites of iron ore cocentrates and coals. Ironmaking & Steelmaking, London, 13(2) : 70-4, 1986.

10 - Bryk, C.; LU, W.K. Continuous reduction of iron ore with coal in an electrically heated furnace. Canadian Metallurgical Quarterly, Toronto, 25(3) : 241-6, 1986.

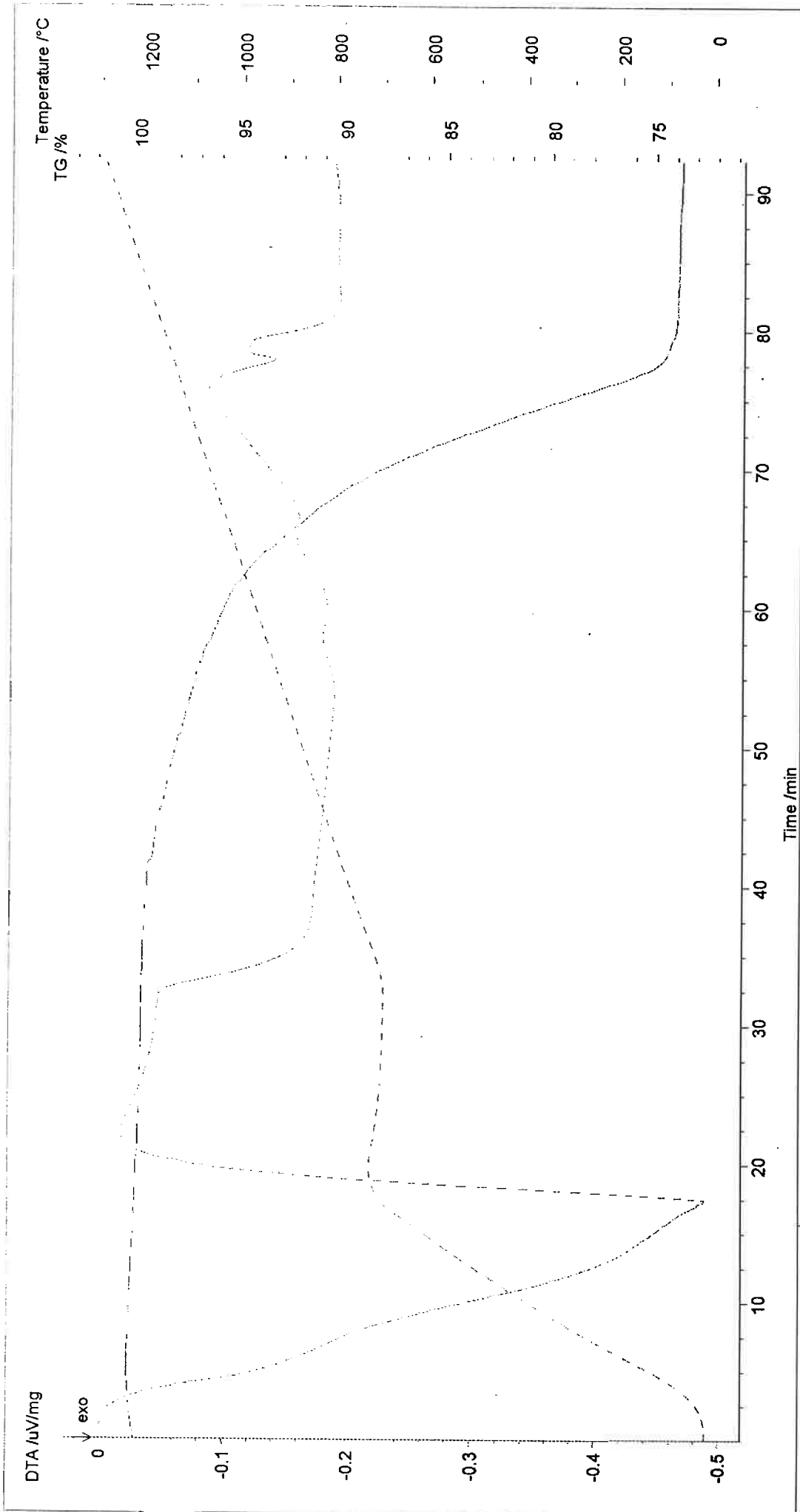
9. ANEXO I

Nesta seção estão os gráficos obtidos pela análise térmica diferenciada (DTA) e termogravimétrica (TG) em relação ao tempo e temperatura, gravadas no computador.

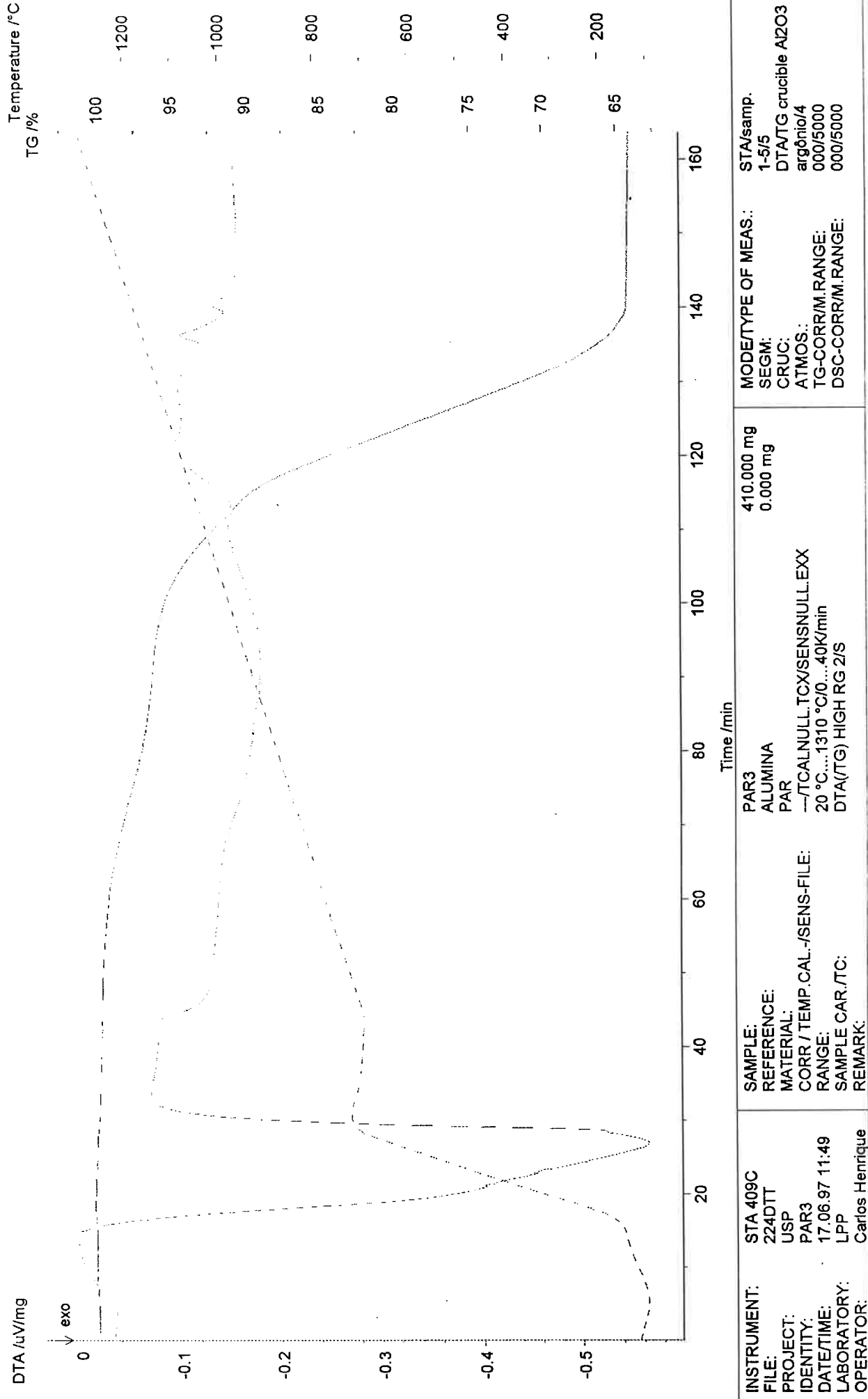
Os gráficos estão em ordem crescente de ensaios :

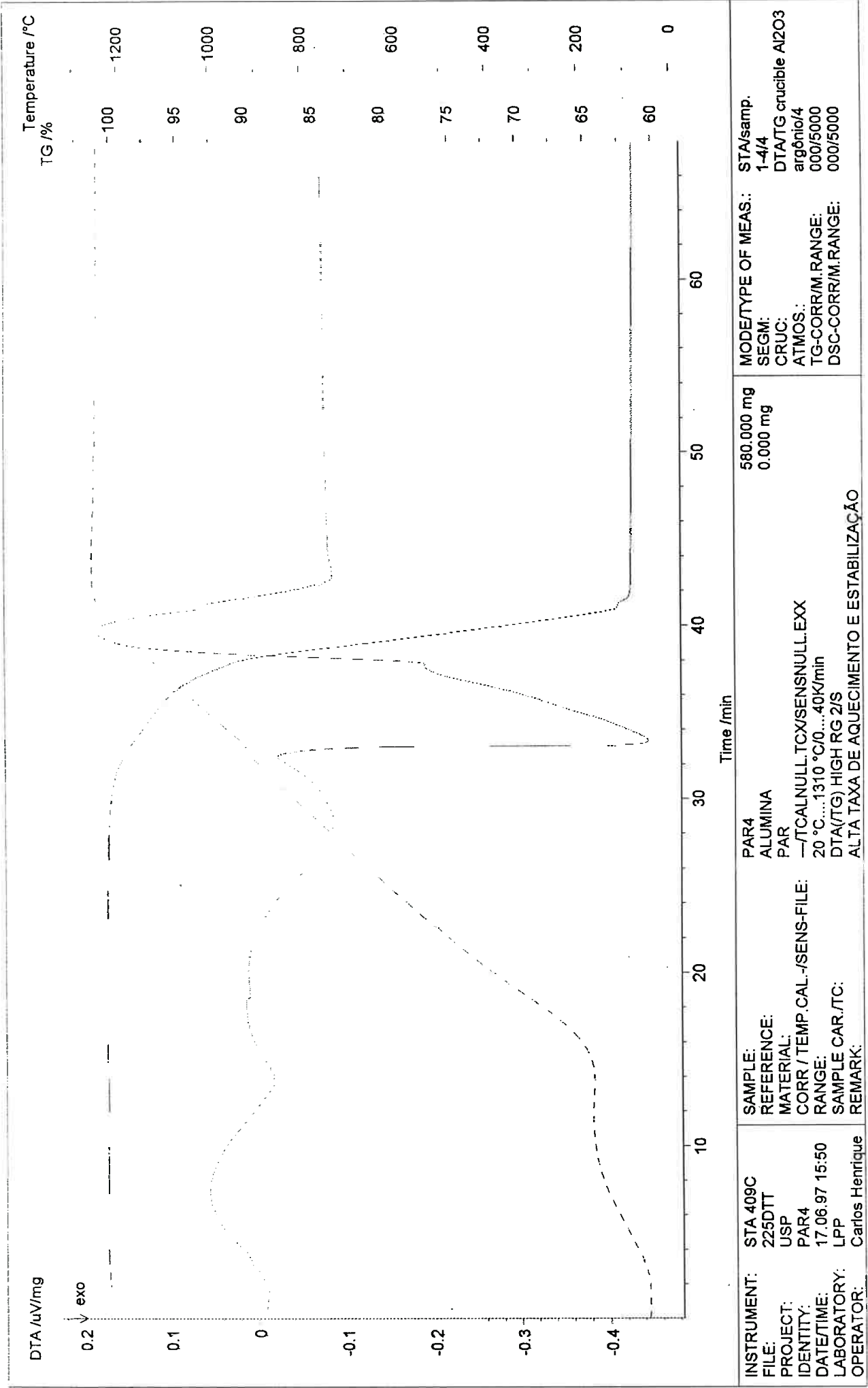


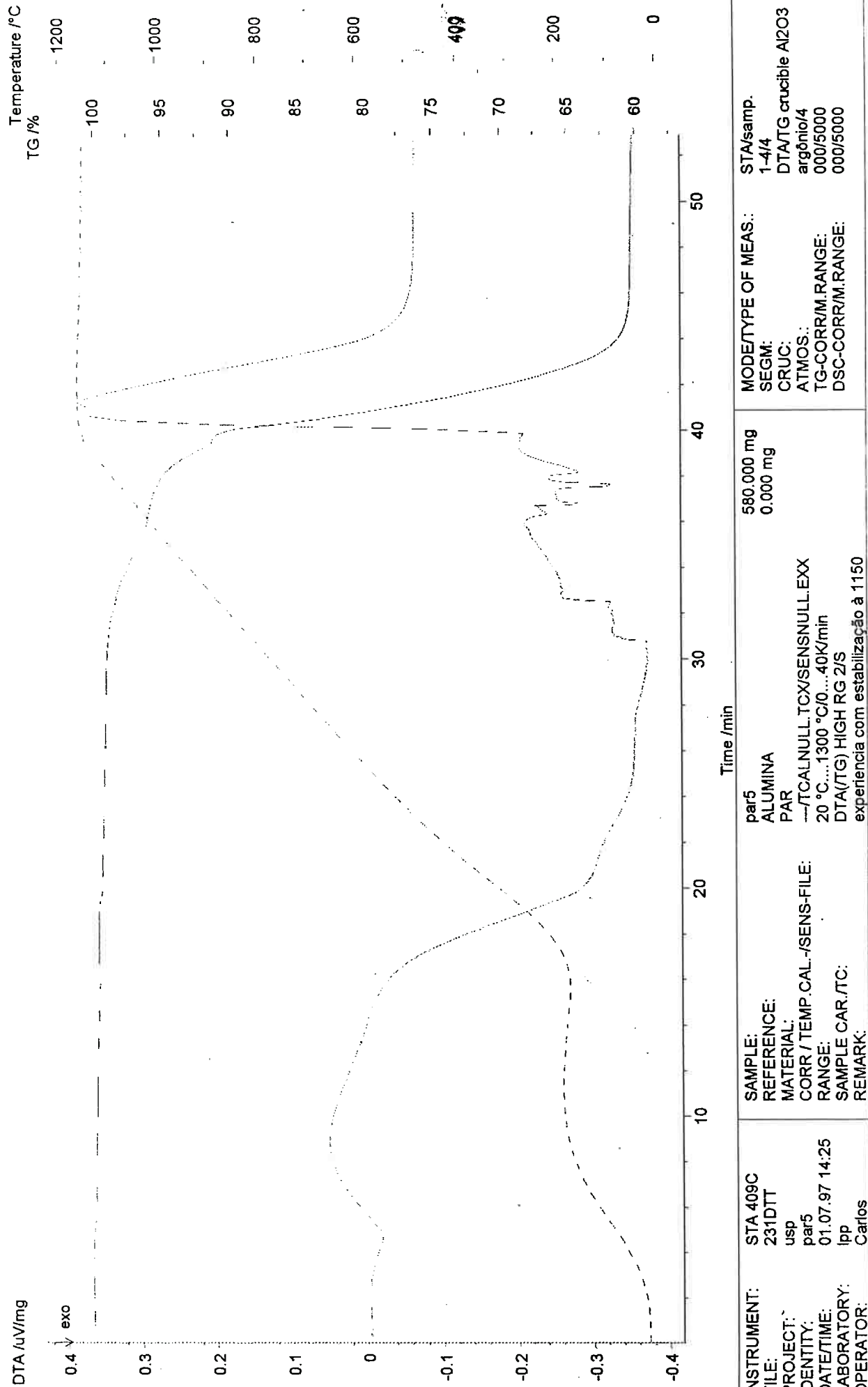
INSTRUMENT: STA 409C FILE: 216DTT PROJECT: USP IDENTITY: PAR1 DATE/TIME: 27.05.97 10:33 LABORATORY: LPP OPERATOR: Carlos Henrique	SAMPLE: REFERENCE: MATERIAL: alumina CORR / TEMP.CAL. / SENS-FILE: PAR RANGE: --TCALNULL.TCX/SENSNULL.EXX SAMPLE CAR./TC: 17 °C...1400 °C/0...40K/min REMARK: DTA(TG) HIGH RG 2/S Ensalo inicial	480.000 mg 0.000 mg	MODE/TYPE OF MEAS.: SEGM: 1-3/3 CRUC: DTA/TG crucible Al2O3 ATMOS: argônio/4 TG-CORR/M.RANGE: 000/5000 DSC-CORR/M.RANGE: 000/500	STA/samp. 1-3/3
--	--	--------------------------------------	---	---------------------------

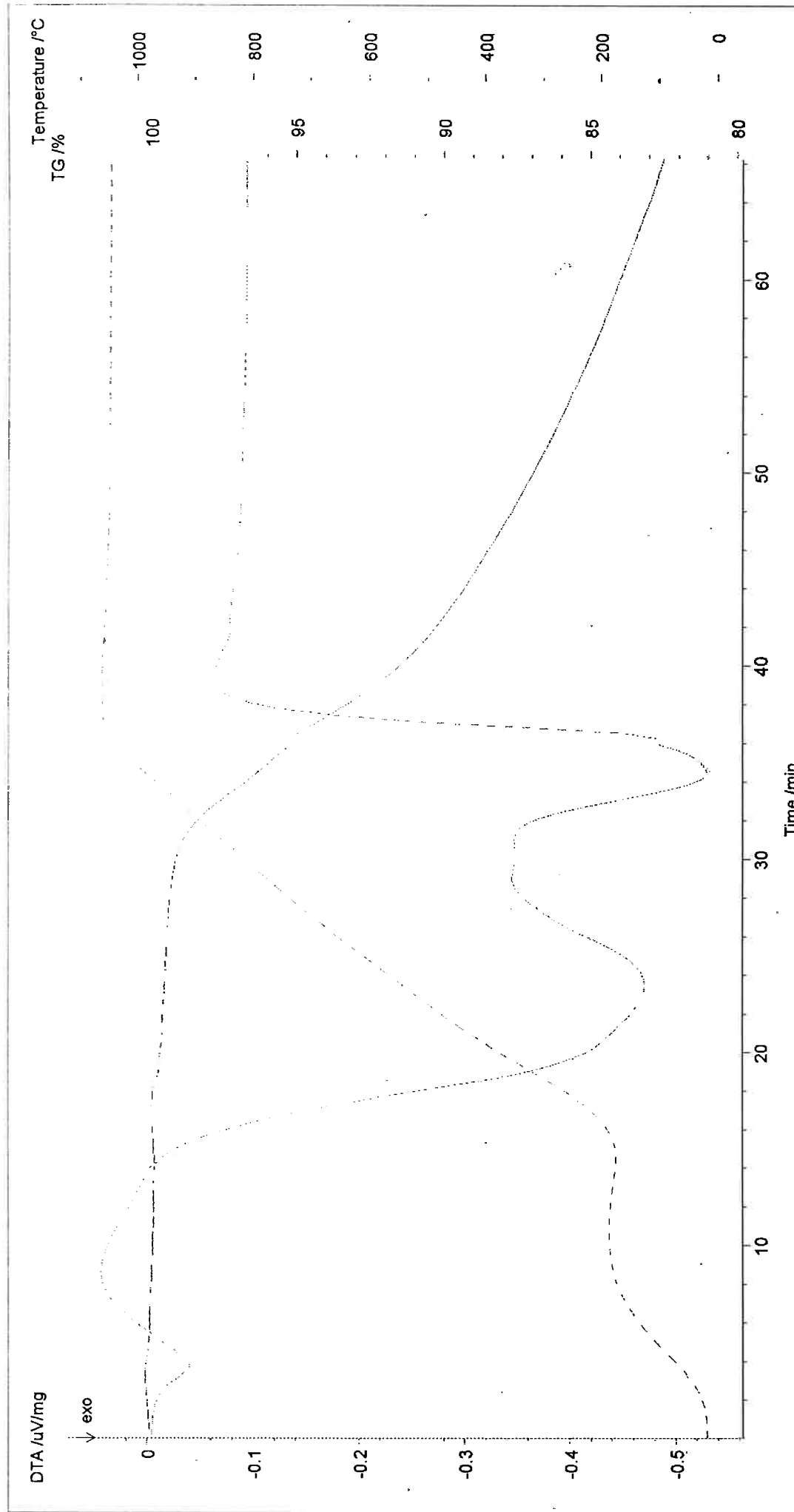


INSTRUMENT: STA 409C		MODE/TYPE OF MEAS.: STA/samp.	
FILE: 217DTT	PROJECT: USP	SEGM: 1-3/3	DTA/TG crucible Al2O3
IDENTITY: par2	DATE/TIME: 05.06.97 10:05	CRUC: argonio/4	000/5000
LABORATORY: LPP	OPERATOR: Carlos Henrique	ATMOS.: 000/5000	DSC-CORR/M.RANGE: 000/500
SAMPLE: par2		350.000 mg	
REFERENCE: alumina		0.001 mg	
MATERIAL: PAR			
CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE: -/TCALNULL.TCX/SENSNULL.EXX			
RANGE: 20 °C....1350 °C/0....10K/min			
SAMPLE CAR./TC:			
REMARK: segunda experiencia, menor taxa de aquecimento			









INSTRUMENT: STA 409C		MODE/TYPE OF MEAS.:		STA/samp.	
FILE: 234DTT	usp	SEGM:	1-4/4	DTA/TG crucible Al2O3	
PROJECT: usp	par5	CRUC:	argonio/4	000/5000	
IDENTITY: 08.07.97 10:34	lpp	ATMOS:		000/5000	
DATE/TIME: 08.07.97 10:34	lpp	TG-CORR/M.RANGE:			
LABORATORY: carlos henrique		DSC-CORR/M.RANGE:			
OPERATOR: carlos henrique					
SAMPLE: par5		580.000 mg			
REFERENCE: ALUMINA		0.000 mg			
MATERIAL: PAR					
CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE: --/TCALNULL.TCX/SENSNULL.EXX					
RANGE: 20 °C....1300 °C/0....40K/min					
SAMPLE CAR./TC:					
REMARK: estabilização à 1050					