

Carolina Person Maschio

**COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
PELOTAS AUTORREDUTORAS SUBESTEQUIOMÉTRICAS DE
MINÉRIO DE FERRO**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2018

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

TF-2018 M 375 c

2895807 H 2018 G

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009338

Agrade

Pri

por todo i
e meus m
me ajuda
etername

Ao
ensiname
seguir un
incentivar

Aos
aprendiza
iniciação c

Ao
dos ensai

Às
Pessetti,
Monize Ar
tempo. Ob
estarem a

Aos
Heitor Lira
desespero
certeza fiz
Foi um pra

Aos
Nelson Ew
Obrigada p
grupo de tr
leves.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais Gilmar Maschio e Nidia Maschio, por todo incentivo em todas as minhas escolhas. Obrigada por serem minha base e meus maiores exemplos de vida. Por dedicarem todo o amor de vocês, além de me ajudar e aconselhar para que eu siga sempre o melhor caminho possível. Sou eternamente grata a vocês!

Ao meu irmão Caio Maschio. Obrigada por todos os conselhos, ensinamentos e até mesmo todas as broncas que fizeram eu abrir meus olhos e seguir um caminho melhor. Obrigada por ser um exemplo para mim e me incentivar em tudo que faço.

Aos meus orientadores Marcelo Mourão e Cyro Takano, por todos os aprendizados e todo suporte necessário para realização desse projeto, desde a iniciação científica até a conclusão do trabalho de formatura.

Ao José Rubens e César. Obrigada pela paciência e ajuda para realização dos ensaios no laboratório.

Às minhas amigas do colégio, Carolina Fuin, Fernanda Umetsu, Vitória Pessetti, Juliana Alves, Bárbara Gomes, Thais Nascimento, Karoline Koga, Monize Arabadgi, Mila Pessoto e Bianca Lopes, que me acompanham há um bom tempo. Obrigada por todos os conselhos nos momentos de dificuldade e por estarem ao meu lado quando eu mais preciso.

Aos meus amigos do curso, Victória Rontal, Jady Auada, Isabelle Pereira, Heitor Lira e Laura Borges. Os que compartilharam todos os momentos de desespero, ajudando, ensinando e me dando todo o apoio necessário. Com certeza fizeram tudo isso ser mais fácil e esses anos serem muito mais felizes. Foi um prazer viver cada momento com vocês.

Aos meus amigos da universidade, Beatriz Sato, Laís Rios, Gabriel Alencar, Nelson Ewert, Lucas Arruda, Gabriel Piazzalunga, Lucas Landi e Bruno Koseki. Obrigada por toda união desde os primeiros dias de POLI. Vocês são o melhor grupo de transferência possível e com certeza deixaram esses anos muito mais leves.

A todos os outros amigos e colegas do CMR que não foram aqui mencionados, mas estiveram presentes no meu dia a dia em todos esses anos. Obrigada por todas as conversas e por alegrarem minhas manhãs, até nos dias mais caóticos.

Resumo

Pelotas compostas de minério de ferro, aglomerante e coque foram analisadas quanto à resistência à compressão, resistência à queda e porosidade. Para isso, três lotes de pelotas foram confeccionados, com diferentes teores de redutor, até a quantidade necessária para reação completa com os óxidos de ferro. Após seu preparo, as pelotas passaram por diferentes tempos de cura ao ar. Ensaio de resistência à compressão à frio e porosidade foram realizados em pelotas verdes e com 3, 7, 14, 21 e 28 dias de cura. Ensaio de resistência à queda foi feito apenas para pelotas verdes. Após 28 dias, uma série de pelotas foram secas e submetidas a testes de resistência à compressão após serem aquecidas, variando as temperaturas de 200°C a 900°, em atmosfera de nitrogênio. Analisou-se, também, a perda de massa em cada patamar de temperatura. Um lote adicional de pelotas sem redutor em sua composição foi feito, visando comparar os resultados destas com os das pelotas autorredutoras. Para este lote, apenas os ensaios de compressão pré e pós aquecimento foram realizados. Pelotas dos lotes P_100 e P_0 foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura após ser aquecidas até a temperatura de 900°C, a fim de comparar o grau de redução atingido em cada uma. Adicionalmente, foi realizada uma análise qualitativa e quantitativa através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) nestas mesmas amostras. Entre os principais resultados, verificou-se que o comportamento mecânico de pelotas autorredutoras é melhorado com o aumento do tempo de cura e prejudicado pelo aumento do teor de coque e aumento da temperatura. Após 600°C, a resistência das pelotas cai potencialmente. Além disso, lotes com maiores teores de coque apresentaram maiores valores de porosidade, sendo que este aumento foi mais significativo nos primeiros dias de cura. Por fim, as pelotas sem redutor em sua composição se mostraram muito mais resistentes e menos porosas que as autorredutoras. Entretanto, o grau de redução atingido por estas é menor.

Abstract

Iron ore, binder and coke pellets were analyzed for their cold and hot behaviors, such as compressive strength, drop strength and porosity. For this, three batches of pellets were prepared, with different reducer contents, until the amount needed for complete reaction with the iron oxides. The amount of binder was set at 8%. After preparation, the pellets were separated into samples that would undergo different curing times in the air. Tests of cold compressive strength and porosity were performed in green pellets and with 3, 7, 14, 21 and 28 days of cure. Drop resistance test was done only for green pellets. After 28 days, batches of pellets were dried and subjected to tests of hot compressive strength, varying temperatures from 200°C to 900°, in nitrogen atmosphere. The mass loss at each temperature plateau was also analyzed. An additional batch of pellets without reducer in its composition was prepared, in order to compare the results with those that had reducer in its composition. For this batch, only the heat compression tests were performed. The batches P₁₀₀ and P₀ were analyzed in the Scanning Electron Microscope after being heated up to 900°C, to compare the degree of reduction achieved in each one. In addition, a qualitative and quantitative analysis was carried out through Energy Dispersive Spectrometer (EDS) in these same samples. From results, it was verified that the mechanical behavior of self-reducing pellets is improved with the increase of curing time and impaired by the increase of the coke content and increase in temperature. After 600°C, the resistance of the pellets falls potentially. In addition, batches with higher coke content had higher values of porosity, and this increase was more significant in the first days of cure. Finally, the pellets without reducer in their composition were shown to be much more resistant and less porous than the self-reducing. However, the degree of reduction achieved by them was lower.

Lista de Figuras

Figura 1. Exemplo de disco de pelotização utilizado para confecção de pelotas.....	4
Figura 2. Diagrama de equilíbrio Fe-O ^[adaptado,21]	6
Figura 3. Esquematização do processo de redução baseado no modelo topoquímico ^[18]	9
Figura 4. Esquematização de uma reação de redução que segue o modelo de reação contínua [18]......	10
Figura 5. Prensa mecânica EMIC utilizada nos ensaios de resistência à compressão.....	19
Figura 6. Porosímetro Automático utilizado nas medições de porosidade.....	20
Figura 7. Equipamento utilizado para realização do ensaio de queda.....	20
Figura 8. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 92% minério de ferro e 8% de aglomerante, após aquecimento à 900°C por 50 minutos com redutor no cadinho. Aumento de 2400 vezes.....	26
Figura 9. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 92% minério de ferro e 8% de aglomerante, após aquecimento à 900°C por 50 minutos sem redutor no cadinho. Aumento de 2400 vezes.....	27
Figura 10. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 76,7% minério de ferro e 8% de aglomerante e 15,3% de coque de petróleo, após aquecimento à 900°C por 50 minutos sem redutor no cadinho. Aumento de 2400 vezes.....	27
Figura 11. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 76,7% minério de ferro e 8% de aglomerante e 15,3% de coque de petróleo, após aquecimento à 900°C por 50 minutos sem redutor no cadinho. Aumento de 80 vezes.....	28
Figura 12. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_0 com utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.....	29
Figura 13. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_0 com utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.....	29

Figura 14. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_0 sem utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.....	30
Figura 15. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_0 sem utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.....	30
Figura 16. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_100. À direita, os resultados do EDS.....	31
Figura 17. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_100. À direita, os resultados do EDS.....	31
Figura 18. Difratoograma da amostra P_100, após aquecida à 900°C por 30min.....	32
Figura 19. Difratoograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld, lote P_100.....	32
Figura 20. Difratoograma da amostra P_50, após aquecida à 900°C por 50min.....	33
Figura 21. Difratoograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld, lote P_50.....	34
Figura 22. Difratoograma da amostra P_0, após aquecida à 900°C por 50min.....	35
Figura 23. Difratoograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld, lote P_0.....	35
Figura 24. Comparação da resistência à compressão dos quatro lotes de pelotas.....	36
Figura 25. Comparação entre a porosidade das pelotas dos três lotes em diferentes tempos de cura.....	38
Figura 26. Perda de massa de cada lote em função das temperaturas submetidas.....	40
Figura 27. Carga máxima suportada por pelotas submetidas a diferentes temperaturas. Intervalo de confiança de 95%.....	42
Figura 28. Carga máxima em diferentes tempos de permanência em cada patamar de temperatura. Intervalo de confiança de 95%.....	45
Figura 29. Lote P_0 (com redutor) com aumento de 150x.....	51
Figura 30. Lote P_0 (com redutor) com aumento de 300x.....	51

Figura 31. Lote P_0 (com redutor) com aumento de 1200x.	51
Figura 32. Lote P_0 (com redutor) com aumento de 2400x.	51
Figura 33. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 150x.	52
Figura 34. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 600x.	52
Figura 35. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 2400x.	52
Figura 36. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 5000x.	52
Figura 37. Lote P_100 com aumento de 300x.	53
Figura 38. Lote P_100 com aumento de 300x.	53
Figura 39. Lote P_100 com aumento de 1200x.	53
Figura 40. Lote P_100 com aumento de 1300x.	53
Figura 41. Lote P_100 com aumento de 2400x.	54
Figura 42. Lote P_100 com aumento de 10000x.	54

Lista de Tabelas

Tabela 1. Análise química (base seca) e caracterização física do pellet feed de altoforno da Vale utilizado.	13
Tabela 2. Análise granulométrica do pellet feed de alto-forno da Vale utilizado.	14
Tabela 3. Análise Química (base seca) do cimento CPV-ARI utilizado.	14
Tabela 4. Análise granulométrica do cimento CPV-ARI utilizado.	15
Tabela 5. Composição química do coque de petróleo (UNICARBO 10) da Unimetal utilizado.	15
Tabela 6. Análise Granulométrica do coque de petróleo (UNICARBO 10) da Unimetal utilizado.	16
Tabela 7. Porcentagem em massa de cada lote de pelota a ser confeccionado.	17
Tabela 8. Quantidades em massa (gramas) de cada material adicionado aos lotes P_25, P_50 e P_100.	17
Tabela 9. Média das cargas máximas suportadas por cada amostra. Intervalo de confiança de 95%.	23
Tabela 10. Porosidade de cada lote de pelotas em diferentes tempos de cura.....	24
Tabela 11. Número de quedas das três amostras verdes referentes aos lotes P_25, P_50 e P_100. Intervalo de confiança de 95%.	24
Tabela 12. Carga máxima suportada pelas amostras, com intervalo de confiança de 95%.	25
Tabela 13. <i>Perdas de Massa de cada lote após ensaio em diferentes temperaturas.</i>	25
Tabela 14. Resumo das fases presentes na amostra do lote P_100.....	33
Tabela 15. Resumo das fases presentes na amostra do lote P_50.....	34
Tabela 16. Resumo das fases presentes na amostra do lote P_0.....	36
Tabela 17. Perda de massa máxima associada à redução de cada lote.	40
Tabela 18. Perda de massa e grau de redução de cada lote de pelota submetido ao aquecimento de 900°C por 30 minutos.	41

Tabela 19. Perda de massa e grau de redução de cada lote de pelota submetido ao aquecimento de 900°C por 50 minutos.	41
--	----

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	2
3. Revisão Bibliográfica	3
3.1 Pelotização	3
3.2 Influência de Parâmetros no Comportamento Mecânico de Pelotas	4
3.3 O Processo de Redução dos Óxidos de Ferro	6
3.3.1 Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio	6
3.3.2 Redução dos Óxidos de Ferro.....	7
3.3.3 Cinética das Reações de Redução dos Óxidos de Ferro	8
3.3.4 Graus de Oxidação e de Redução	10
3.3.5 Análise Microestrutural da Redução dos Óxidos de Ferro	11
3.4 Técnicas Qualitativas e Quantitativas para Análise Estrutural.....	12
4. Metodologia	13
4.1 Materiais	13
4.1.1 Minério de ferro	13
4.2 Aglomerante	14
4.2.1 Redutor.....	15
4.3 Confecção das Pelotas	16
4.3.1 Cálculo da relação minério-redutor.....	16
4.3.2 Pelotização	17
4.4 Métodos	18
4.4.1 Processo de Cura.....	18
4.4.2 Ensaio de Resistência à Compressão a Frio.....	18
4.4.3 Ensaio de Porosidade	19
4.4.4 Ensaio de Resistência à Queda	20
4.4.5 Ensaio de Resistência à Compressão após Aquecimento	21
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
4.4.7 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	22
4.4.8 Difratometria de Raios X	22
5. Resultados.....	23
5.1 Ensaio de Resistência à Compressão	23
5.2 Ensaio de Porosidade.....	23
5.3 Ensaio de Resistência à Queda.....	24

5.4	Ensaio de Resistência à Compressão após Aquecimento	24
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
5.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	28
5.7	Difratometria de Raios X.....	31
6.	Análises	36
6.1	Ensaio de Resistência à Compressão	36
6.2	Ensaio de Porosidade.....	37
6.3	Ensaio de Resistência à Queda de Pelotas Verdes	38
6.4	Ensaio de Resistência à Compressão Após Aquecimento	39
6.4.1	Perda de Massa	39
6.4.2	Resistência à Compressão.....	42
6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
6.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	46
6.7	Difratometria de Raios X.....	47
7.	Conclusões	47
8.	Referenciais Bibliográficas.....	48
9.	Anexo I.....	51
9.1	Observações Realizadas no lote P_0 com Presença de Redutor no Aquecimento	51
9.2	Observações Realizadas no lote P_0 com Presença de Redutor no Aquecimento	52
9.3	Observações Realizadas no lote P_100	53

1. Introdução

O Brasil é um fornecedor mundial de minério de ferro. Entre os consumidores de minério estão os produtores de ferro-esponja que se utilizam dos chamados processos de redução direta. Estes processos realizam a redução dos óxidos de ferro por reação com gases redutores (CO e H_2) aquecidos que fluem em contracorrente a um leito descendente de pelotas de minério de ferro.

Os processos de redução direta vêm ganhando bastante importância nos últimos anos. Em 2016, a produção mundial de ferro-esponja através desses processos foi de 72,8 milhões de toneladas. Em 2017 esse valor aumentou em mais de 14 milhões de toneladas, atingindo uma produção total de 87,1 milhões de toneladas de ferro-esponja. Esse significativo aumento pode ser atribuído a construção de novas plantas de produção no Irã, Rússia e Estados Unidos.

O setor Siderúrgico vem sendo reestruturado nos últimos anos, buscando processos mais eficientes e que agredam menos o meio ambiente. Assim, os processos de redução direta, que utilizam gás natural como gás redutor, têm surgido como uma alternativa aos processos mais comuns vigentes até então, onde se utilizava fontes de carbono mais agressivas, gerando mais CO_2 .

Uma das limitações para aumento da eficiência dos processos de redução é a cinética da reação entre o minério e os redutores sejam estes sólidos ou gasosos. Uma das ideias apresentadas na literatura [2-4] para melhorar esta cinética é o uso de pelotas autorredutoras. As pelotas convencionais de minérios de ferro são usualmente compostas de minério, aglomerante como a bentonita e fluxantes tais como calcário.

Na autorredução o redutor é adicionado no aglomerado, o que permite o aproveitamento de minério de ferro de granulometria muito fina e fonte de carbono diversificada, seja carvão, coque ou carvão vegetal [5]. Desta forma, as partículas do minério e do redutor estarão em contato próximo e os gases do processo de redução são gerados no interior da própria pelota. Isto reduz o tempo de redução de horas como no alto forno ou nos processos de autorredução para tempos menores que 10 minutos [3].

O comportamento mecânico destas pelotas é um fator crítico para o uso industrial. Propriedades mecânicas devem ser atingidas para que não haja degradação excessiva durante o transporte, manuseio e na sua utilização propriamente dita. A geração

excessiva de finos afeta a permeabilidade da carga e compromete a operação estável do equipamento. No caso dos processos de redução direta, o leito de pelotas chega a medir 7,0 metros diâmetro por 10 metros de altura da carga o que gera um esforço de compressão nas partículas. Nestes fornos de redução direta, o ideal é que o produto reduzido, isto é, o ferro-esponja mantém aproximadamente a mesma forma da pelota. Caso haja quebra excessiva de pelotas, haverá geração de finos que impedirão a boa permeabilidade da carga e comprometerão a operação estável do equipamento [5].

Muitos dos estudos realizados sobre o uso de pelotas autorredutoras foca no alto-forno [6] ou em processos desenvolvidos especificamente para o uso deste material [7]. Nestes casos, utiliza-se a quantidade exata ou um pouco de excesso para redução completa dos óxidos de ferro. Isto traz uma complexidade na formação da pelota, pois os materiais carbonáceos possuem baixa densidade e passam a corresponder por um volume de aproximadamente 40% da pelota. Como consequência, é necessário um uso maior de aglomerante a fim de garantir a estabilidade estrutural da pelota. Além disso, o redutor contido nas pelotas é consumido durante a redução e aumenta significativamente a porosidade da pelota reduzida.

A verificação do ganho pela utilização de pelotas autorredutoras em processos de redução direta é um objetivo importante e pouco explorado até então. Nestes processos é possível pensar numa redução combinada sendo parte realizada por reação com o gás redutor e parte pelo carbono da pelota. Isto permite a utilização de menores teores de redutor sólido na composição da pelota. Este será o foco do presente trabalho.

2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a determinação do comportamento mecânico de pelotas autorredutoras de minério de ferro contendo diferentes quantidades de redutor e uma posterior comparação com o comportamento mecânico de pelotas sem redutor em sua composição.

Além disso, este projeto visa analisar a influência do tempo de cura na porosidade de pelotas com diferentes proporções minério-redutor e na redução da resistência mecânica das mesmas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Pelotização

O processo de pelotização surgiu pela necessidade de viabilizar a utilização de partículas finas geradas pela concentração do minério de ferro de baixo teor, principalmente dos minérios magnetíticos (taconitas), nos Estados Unidos. A utilização de finos como carga ferrífera no processo de redução a contra-corrente de gases redutores, como no alto forno e fornos de redução direta, é praticamente inviável pela impermeabilização do leito ou pela geração de finos. Assim, fez-se necessária a utilização de técnicas de aglomeração de finos de minério, aumentando a qualidade desta matéria-prima utilizada no processo de obtenção do ferro metálico [8].

A pelotização de finos, partículas com tamanho inferior à 0,15 milímetros, é um processo baseado no molhamento, rotação e aglomeração dos mesmos [9]. Este processo é realizado em discos ou tambores rotativos (Figura 1) e se dá até que as pelotas formadas atinjam tamanhos na faixa de 8 a 16 milímetros. Entre os fatores que permitem a aglomeração de partículas estão o fenômeno da capilaridade e a compactação sofrida pelo material durante sua rotação.

A formação das pelotas ocorre em duas fases: formação de núcleos e o crescimento destes [10]. Os núcleos começam a ser formados pela adição de água à mistura, em quantidade específica calculada para cada tamanho de lote. A adição demasiada de água faz com que os aglomerantes percam efetividade durante o processo de pelotização devido à capilaridade. Existe um ponto ótimo para a adição do líquido, onde o efeito das pontes líquidas mais o efeito da capilaridade é máximo [11]. O crescimento dos núcleos se dá pelo contínuo acréscimo da mistura e água, até atingir o tamanho desejado. Portanto, visto que a água é um fator imprescindível na aglomeração, conclui-se que materiais hidrofílicos são facilmente pelotizados, enquanto que os hidrofóbicos não.



Figura 1. Exemplo de disco de pelletização utilizado para confecção de pelotas.

As pelotas assim obtidas são designadas de pelotas verdes ou cruas e necessitam apresentar resistência mínima para que não haja degradação das pelotas nas etapas de transporte, manuseio e em sua utilização propriamente dita. A resistência mecânica necessária é por volta de 3000 N e pode ser alcançada submetendo estas pelotas a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas (da ordem de 1300°C), suficiente para que ocorra o processo de sinterização [5].

Por fim, a introdução dos aditivos, como por exemplo aglomerantes e fundentes, tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas destas e alcançar os propósitos metalúrgicos necessários aos processos citados.

3.2 Influência de Parâmetros no Comportamento Mecânico de Pelotas

Diversos fatores possuem fundamental influência nas propriedades finais de pelotas de minério de ferro, entre eles destacam-se a composição da pelota, a composições granulométrica e química das matérias primas, aglomerantes, o processo de pelletização, o tamanho das pelotas, o tempo de cura (para pelotas aglomeradas com cimento) e o tratamento térmico a qual a pelota pode ser submetida [12].

Quanto à composição química da pelota, os diferentes teores de redutor e o tipo e teor de aglomerante conferem diferentes efeitos na mesma. Componentes hidrofóbicos, como o carvão, prejudicam a coesão entre as partículas, comprometendo

a reação do aglomerante com a água e, conseqüentemente, diminuem a resistência das pelotas a frio (verdes). Sendo assim, como o redutor (carvão ou coque) é um composto hidrofóbico, quanto maior seu teor na composição da pelota, menor será sua resistência mecânica a frio.

O emprego de cimento Portland ARI (*Alta Resistência Inicial*) como aglomerante apresenta algumas vantagens quando comparado ao cimento Portland convencional, como a redução do tempo de cura, incrementando a resistência à compressão à frio [13]. A quantidade de cimento utilizado é um fator decisivo para obtenção da melhor propriedade mecânica possível, e está relacionada à formação de uma camada sobre a superfície entre as partículas. Medidas acima dessa quantidade, ou seja, que formam mais de uma camada sob as partículas prejudicam a resistência final do aglomerado [2]. A faixa entre 6 e 8% de aglomerante tem taxas de aumento de resistência mecânica mais significativas [10]. Medidas acima de 8% de aglomerante, ou seja, que formam mais de uma camada sob as partículas prejudicam a resistência final do aglomerado [2].

A cura de pelotas autorredutoras usando cimento em sua composição envolve mudanças físico-químicas nos constituintes do aglomerante, que ocorrem em temperaturas ambiente ou um pouco acima e na presença de umidade suficiente para o desenvolvimento das reações de hidratação, que com tempo substituem as forças de capilaridade presentes inicialmente [14]. Baseado na teoria coloidal, essas reações ocorrem com a formação de um complexo de cálcio e silício hidratado tipo gel, assim como ocorre em concretos. O gel coloidal formado endurece devido à reação com água e possui uma estrutura porosa e tende a alcançar uma fase termodinamicamente mais estável. Conforme os novos cristais de silicatos hidratados são formados, primeiramente os tri-cálcio silicato (C3S), as propriedades mecânicas dos aglomerados são melhoradas [12]. O segundo estágio pode ser atribuído a maior hidratação do di-cálcio silicato (C2S). A melhor resistência é alcançada normalmente dentro de 3 ou 4 semanas, como ocorre normalmente com o cimento comum [2]. Em cimentos de pega rápida, por conter maior quantidade de C3S, a cura ocorre até em menos de uma semana.

Por fim, o processo de pelletização deve ser realizado cuidadosamente, de forma a se ter uma mistura homogênea para confeccionar as pelotas, visando assim uma distribuição homogênea dos componentes na pelota, garantindo as mesmas propriedades dentro de um mesmo lote.

3.3 O Processo de Redução dos Óxidos de Ferro

A redução dos óxidos de ferro ocorre, em sua maioria, com a utilização de monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio como agentes redutores, ou ainda uma mistura destes dois gases. Para determinação da ocorrência da reação de redução, aspectos termodinâmicos e cinéticos devem ser analisados. Quanto aos aspectos termodinâmicos, tratam-se basicamente do equilíbrio existente entre as fases do óxido de ferro e os agentes redutores. Os aspectos cinéticos estão relacionados com a velocidade com que a reação ocorre e é definido pelas leis que governam a cinética do processo [15].

Alguns aspectos importantes para o estudo da redução dos óxidos de ferro serão apresentados a seguir.

3.3.1 Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio

O sistema Ferro-Oxigênio pode ser descrito pelo diagrama de fases representado pela Figura 2. Este sistema mostra as seis fases Fe_xO_y , são elas: hematita, magnetita, wustita, ferro metálico, ferro líquido e óxido de ferro líquido.

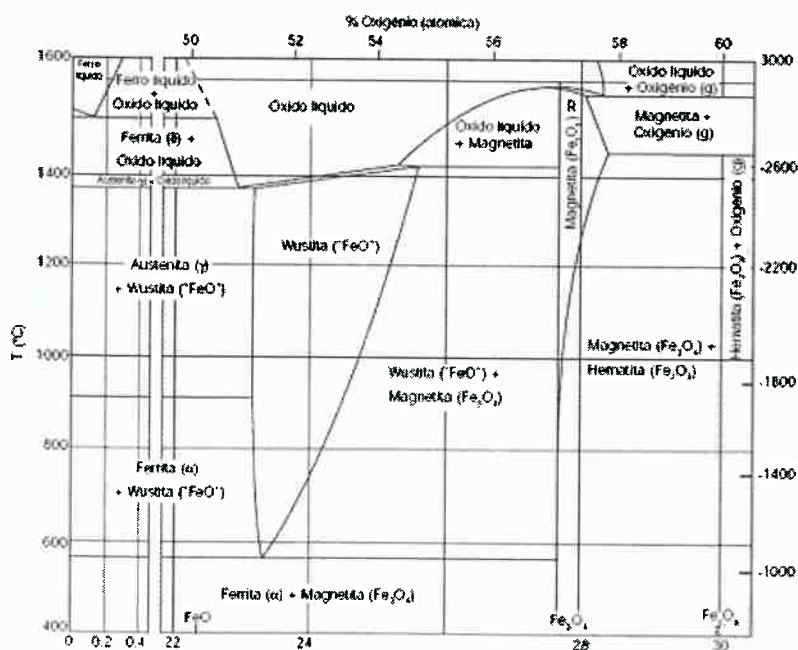


Figura 2. Diagrama de equilíbrio Fe-O^[adaptado, 21]

A hematita (Fe_2O_3) é o estado de maior oxidação do ferro, seguido pelas fases magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO). Quando puras, a hematita corresponde à 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, a magnetita à 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio e, por fim, a wustita (fase não estequiométrica, com teor de oxigênio variando de 22,2% a aproximadamente 25,5% em sua composição).

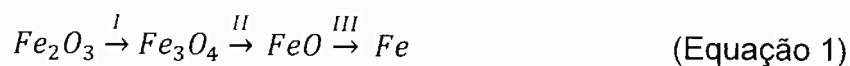
Quanto às suas estruturas, a hematita se apresenta na forma trigonal-hexagonal-escalenoédrico, a magnetita apresenta estrutura isométrica (espinélio invertido) e a wustita possui uma estrutura cristalina CCC com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. Assim, na redução da hematita à magnetita, ocorre crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido CFC. Essa expansão geralmente implica na geração de trincas e microtrincas. Além disso, como a superfície resultante dessa reação é maior, a magnetita resultante dessa reação é mais reativa que a magnetita natural e apresenta menor resistência mecânica do que a em sua ocorrência mineral (magnetita natural) [15].

Abaixo de 560°C a wustita é instável e se decompõe em ferrita (Fe_α) e magnetita, podendo também ocorrer em um estado metaestável. Na autoredução, a wustita é obtida através da redução da magnetita ou pela reoxidação do ferro metálico.

O ferro puro apresenta-se em diferentes formas alotrópicas de acordo com a temperatura: até 912°C o ferro possui reticulado cristalino CCC (Ferro- α), a partir de 912°C até 1394°C reticulado CFC (Ferro- γ) e a partir de 1394°C até 1538°C passa a ser novamente CCC (Ferro- δ).

3.3.2 Redução dos Óxidos de Ferro

A redução do ferro pelo monóxido de carbono ocorre em temperaturas acima de 570°C , desde a fase de maior estado de oxidação do ferro (Fe_2O_3) até chegar em sua fase pura (Fe):



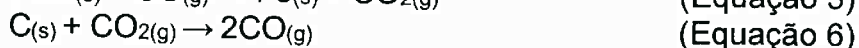
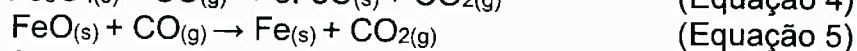
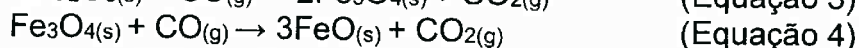
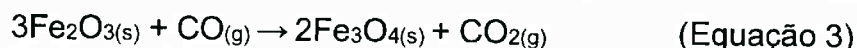
Esse processo de redução dos óxidos de ferro pelo carbono acontece em sua quase totalidade por reações do tipo sólido-gás (Equações 2 a 5), sendo o óxido reduzido principalmente pelo gás CO. Apenas uma pequena fração da reação acontece segundo

uma reação sólido-sólido (Equação 2) e, por este motivo, costuma-se desprezar sua contribuição [16].

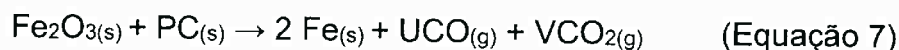
Reação sólido-sólido:



Reação sólido-gás:



É sabido que o processo de redução do óxido de ferro não possui estequiometria definida, os valores dos coeficientes dependem das velocidades das reações parciais. A reação global pode ser representada pela Equação 7, onde os valores dos coeficientes P, U e V dependem das constantes de equilíbrio e das velocidades das reações parciais [2]:



Em geral, na medida em que a temperatura sobe, fica garantida a predominância volumétrica do CO sobre o CO₂, obtendo-se um caso particular da equação 8:



Com essa última equação, pode-se determinar as quantidades em massa de cada componente da pelota para uma condição 100% estequiométrica, através da composição destes.

3.3.3 Cinética das Reações de Redução dos Óxidos de Ferro

Os principais modelos cinéticos desenvolvidos para o estudo cinético das reações de redução dos óxidos de ferro são o modelo topoquímico (ou do núcleo não reagido) e o modelo homogêneo (ou de reação contínua). O modelo topoquímico se caracteriza por uma frente de reação que avança da superfície externa da partícula para o interior do sólido, formando camadas concêntricas de magnetita, wustita e ferro metálico ao redor do núcleo de magnetita e de hematita (quando parte-se de hematita pode não formar wustita ao redor do núcleo de hematita) (Figura 3).

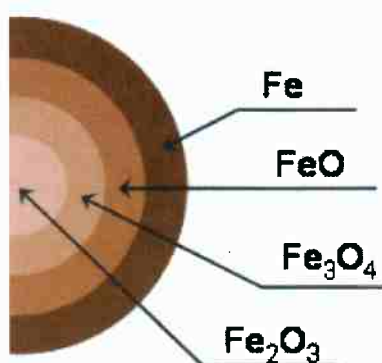


Figura 3. Esquemática do processo de redução baseado no modelo topoquímico^[18].

A redução se dá nas seguintes etapas: penetração do gás redutor através da camada-limite, difusão nos microporos da camada de produto, adsorção do redutor pelo óxido, reação química com o óxido, desorção do produto gasoso do óxido, difusão do produto gasoso na camada produto e, por fim, difusão do produto gasoso na camada-limite [15].

Entre os principais fatores que influenciam a cinética da redução dos óxidos de ferro por agentes redutores gasosos estão: a temperatura, a vazão/composição da atmosfera redutora, a porosidade do material, a granulometria e morfologia das partículas de óxido de ferro, presença de impurezas, área de contato entre parte reduzida e não reduzida e a difusão iônica e gasosa entre as camadas porosas.

Na auto-redução, os intermediários gasosos são gerados no interior dos aglomerados, e o pequeno tamanho de partícula e proximidade dos reagentes minimizam os fatores relacionados com a difusão entre as partículas, favorecendo o controle por reação química nos grãos, conforme Pargeter e Lehmkuhler [17]. Assim, a contribuição da redução via sólido-sólido pode ser minimizada frente a redução via intermediários gasosos, sendo desconsiderada na formulação dos modelos. No modelo homogêneo ou de reação contínua (Figura 4), a conversão dos óxidos de ferro em ferro metálico ocorre continuamente em toda partícula, pois o reagente gasoso penetra e reage nas diferentes partes da mesma. Deste modo, não há formação de uma camada de produto e o mesmo é convertido progressivamente por todo interior da partícula [15].

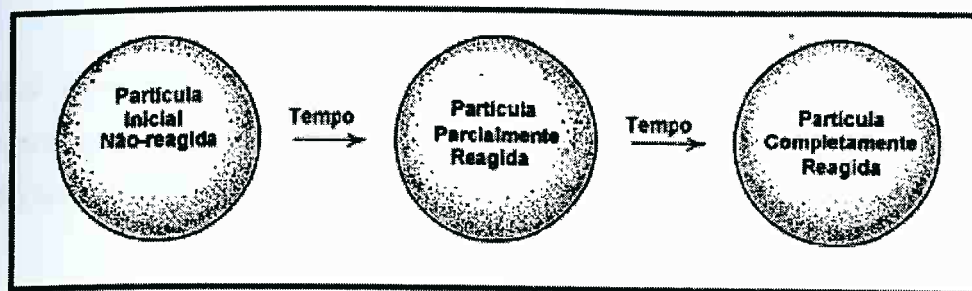


Figura 4. Esquematização de uma reação de redução que segue o modelo de reação contínua [18].

Para o caso de auto-redução, as etapas de redução são: difusão de gás redutor nos microporos da camada de produto, adsorção do redutor pelo óxido e reação química com o óxido, desorção do produto gasoso do óxido, difusão do produto gasoso na camada produto e, por fim, uma redução sólido-sólido.

Na auto-redução, a temperatura de redução é um dos fatores que mais influenciam a cinética dessas reações e seu aumento favorece a cinética global. Em temperaturas inferiores a 950°C, o processo de redução é extremamente lento [19]. A composição dos aglomerados também tem grande importância, tanto a estequiometria (relação redutor/óxido) quanto a presença de catalisadores ou inibidores. Outros fatores, como a pressão parcial do sistema, a quantidade e o tipo de redutor também exercem influência sobre o tempo de redução.

3.3.4 Graus de Oxidação e de Redução

Como a hematita possui o maior grau de oxidação entre todas as fases do ferro, por definição, esta fase é dita como tendo grau de oxidação máximo (100%). O grau de oxidação é expresso pela relação entre a quantidade real de oxigênio combinado com ferro dividido pela quantidade teórica de oxigênio combinado caso este estivesse 100% na forma de hematita. Assim:

$$GO = \frac{O_{combinado}}{O_{Fe_2O_3}} \quad (\text{Equação 9})$$

O grau de redução é dado pela diferença entre o todo e o grau de oxidação, ou seja:

$$GR = 100 - GO \quad (\text{Equação 10})$$

Outra forma de calcular o grau de redução é pela quantidade de oxigênio removida durante o processo de redução [20]. Nesse caso, a equação 9 só é válida para casos em que o grau de oxidação inicial é 100%. Assim, o grau de redução é definido por:

$$GR = \frac{O_{\text{removido}}}{O_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

3.3.5 Análise Microestrutural da Redução dos Óxidos de Ferro

Um estudo microestrutural em pelotas autorredutoras foi realizado por BRADSHAW e MATYAS (apud NACIMENTO) para analisar a redução de hematita à magnetita (etapa $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$) por misturas CO-CO_2 . Entre os principais resultados observados, destacam-se: entre 500-800°C, a morfologia obtida foi sempre uma camada magnetítica extremamente porosa sobre um núcleo hematítico não reagido; acima de 800°C inicia-se a formação de morfologia lamelar na magnetita. Contudo, é razoável admitir que se houver interação de voláteis durante a redução de pelotas autorredutoras, a morfologia mais provável do Fe_3O_4 é a mista (lamelar e porosa) ou somente porosa [19].

Em adição, BRILL-EDWARDS (apud NACIMENTO) constataram que a porosidade tende a diminuir com o aumento da temperatura, principalmente em temperaturas superiores a 900°C. Porém, em condições de redução drástica, numa alta velocidade de redução, pode haver aparecimento de morfologia porosa mesmo acima de 1000°C. Os mesmos concluíram, ainda, através de observações microestruturas, que a morfologia da etapa magnetita-wustita foi extremamente semelhante àquela relativa à etapa hematita-magnetita.

A etapa " FeO "-Fe é a mais lenta das etapas de redução. A wustita formará, após o período de incubação, uma supersaturação de cátions de ferro. Tal período é bastante sensível às condições do substrato, pelo potencial redutor da mistura gasosa e pela temperatura de redução [19].

3.4 Técnicas Qualitativas e Quantitativas para Análise Estrutural

Entre as técnicas utilizadas para realização de observações estruturais com alto nível de detalhamento encontra-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo possível se obter aumentos de até 300.000 vezes [21]. Nessa técnica, a imagem forma-se através da incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo, promovendo a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos. [Reed, 1996]. Os elétrons secundários são de baixa energia e formam imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados são de alta energia, sofrem espalhamento elástico e provêm de camadas mais superficiais da amostra [22].

A imagem formada mapeia, em tons de cinza, a quantidade de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. O volume da região ionizada, assim como sua coloração, depende do número atômico (Z) médio da zona de interação da amostra com o feixe de elétrons. Assim, regiões com mais elementos de maior número atômico serão maiores e de coloração mais clara.

Em materiais metálicos e semicondutores, as imagens obtidas através do MEV fornecem uma série de informações relevantes sobre sua composição e sua constituição estrutural, que permite correlacionar as etapas de fabricação, desde a matéria-prima até o produto final (VANDER VOORT, 1984).

Nas análises microscópicas, as fases hematita, magnetita e wustita podem ser identificadas e diferenciadas pela forma como estas refletem a luz incidente, através de ajustes na luz polarizada direcionada à amostra. A fase com menor grau de oxidação, ou seja, maior percentual de ferro será a mais brilhante, pois os locais com maiores concentrações de elementos pesados irão refletir mais os elétrons emitidos na amostra.

Por fim, pode-se acoplar o sistema de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) ao MEV, possibilitando a determinação da composição qualitativa e quantitativa das amostras a partir da emissão de raios X característicos.

4. Metodologia

4.1 Materiais

As pelotas foram confeccionadas a partir de minério de ferro (*pellet feed*), aglomerante e redutor, descritos separadamente nos itens abaixo.

4.1.1 Minério de ferro

O minério de ferro utilizado foi fornecido pela Vale, e sua caracterização química e física encontra-se nas Tabelas 1 e 2. Este material passou por um processo de quarteamento e amostragem, visando separá-lo homogeneamente em pacotes de cinco quilogramas.

Realizou-se uma análise do teor de carbono no *pellet feed* via LECO, a fim de se obter mais precisão nos cálculos da quantidade minério-redutor presente nas pelotas. Este teste revelou uma porcentagem em massa de carbono de 1,15%, com 95% de confiança.

Tabela 1. Análise química (base seca) e caracterização física do *pellet feed* de altoforno da Vale utilizado.

Análise Química											
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO	TiO ₂	C	PPC	Umidade
% massa	65,94	2,33	0,32	0,02	0,053	0,65	0,03	0,052	1,15	2,21	4,04
Caracterização Física											
Superfície específica (cm ² /g)						1830					
Granulometria - % massa < 0,045mm						93%					
Densidade real (g/m ³)						4,87					

Tabela 2. Análise granulométrica do pellet feed de alto-forno da Vale utilizado.

Análise Granulométrica	
+ 100#	0,7%
- 100# + 150#	0,6%
- 150# + 200#	2,9%
- 200# + 270#	6,9%
- 270# + 325#	12,5%
- 325# + 400#	14,8%
-400#	61,7%

4.2 Aglomerante

O aglomerante utilizado foi o cimento CPV-ARI, especificado nas Tabelas 3 e 4. Escolheu-se este cimento pela sua alta resistência inicial, a fim de conferir resistência mecânica às pelotas durante o processo de cura.

Tabela 3. Análise Química (base seca) do cimento CPV-ARI utilizado.

Análise Química (%)	
Componentes Maiores	
Perda ao Fogo (PF)	3,77
Anidrido silícico (SiO ₂)	21,43
Óxido de cálcio (CaO)	59,72
Óxido de magnésio (MgO)	2,65
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	2,62
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	4,79
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	3,12
Componentes Menores	
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,2
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,83
Equivalente alcalino (em Na ₂ O)	0,74
Sulfeto (S ²⁻)	0,05

Determinações em Separado	
Óxido de cálcio livre (CaO)	1,94
Resíduo insolúvel (RI)	1,35
Anidrido carbônico (CO ₂)	2,64
Umidade	1,64

Tabela 4. Análise granulométrica do cimento CPV-ARI utilizado.

Análise Granulométrica	
+ 100#	7,4%
- 100# + 150#	1,1%
- 150# + 200#	2,8%
- 200# + 270#	7,8%
- 270# + 325#	13,0%
- 325# + 400#	11,7%
-400#	56,2%

4.2.1 Redutor

O redutor utilizado foi o coque de petróleo (UNICARBO 10) da Unimetal, cuja composição está indicada na Tabela 5. Este tem a função de reduzir o óxido de ferro tanto por reações sólido-sólido como por reações sólido-gás [8].

Tabela 5. Composição química do coque de petróleo (UNICARBO 10) da Unimetal utilizado.

Composição (% massa)		
Base Seca	Cfixo	99,5
	Voláteis	0,4
	Cinzas	0,1
Base Úmida	Umidade	0,3
	Enxofre	0,7

Devido sua alta granulometria inicial, o coque de petróleo foi moído em um Moinho de Bolas e peneirado, a fim de atingir finos de -200 mesh. A análise granulométrica completa encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6. *Análise Granulométrica do coque de petróleo (UNICARBO 10) da Unimetal utilizado.*

Análise Granulométrica	
+ 100#	0%
- 100# + 150#	0%
- 150# + 200#	0,8%
- 200# + 270#	12,9%
- 270# + 325#	14,2%
- 325# + 400#	14,5%
-400#	57,6%

4.3 Confeção das Pelotas

As pelotas confeccionadas foram subdivididas em três lotes contendo diferentes quantidades de redutor: 25% (P_25), 50% (P_50) e 100% (P_100), onde os teores de carbono são 25%, 50% e 100% do teor de carbono estequiométrico, respectivamente. Foi estabelecido previamente que 8% de cada lote seria cimento.

Afim de uma posterior comparação, foram também preparadas pelotas sem redutor em sua composição (P_0). Assim, essas pelotas eram compostas por 8% de cimento CPV-ARI e o restante de minério de ferro.

A quantidade de minério e coque de cada lote foi realizado por meio de balanço de massa.

4.3.1 Cálculo da relação minério-redutor

Para realização dos cálculos, utilizou-se a equação 7 mostrada no item 3.3 acima. Através da quantidade de Fe_2O_3 presente no minério e no cimento e a quantidade de

carbono presente no coque e no minério, indicados nas Tabelas 1 a 3, chegou-se às porcentagens em massa do lote P_100, 100% estequiométrico. A composição dos demais lotes é função deste lote e estão descritas na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7. Porcentagem em massa de cada lote de pelota a ser confeccionado.

Lote	Minério de Ferro	Cimento	Coque
P_0	92%	8%	-
P_25	88,4%	8%	3,6%
P_50	84,1%	8%	7,9%
P_100	76,7%	8%	15,3%

4.3.2 Pelotização

Os lotes confeccionados pesavam em torno de 7 quilogramas, sendo ajustados pela quantidade de minério de ferro de cada alíquota quarteada (em média 5 quilogramas) e pela correção das umidades apresentadas pelo minério, coque e cimento (mostradas nas Tabelas 1,3 e 5). As quantidades, em gramas, de cada material adicionado em cada lote estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Quantidades em massa (gramas) de cada material adicionado aos lotes P_25, P_50 e P_100.

Material	P_0	P_25	P_50	P_100
minério	5142,39	5792,26	5388,13	5801,22
coque	-	202,97	490,25	1116,56
cimento	447,16	453,75	458,2	590,27
água	173	322,7	287,2	385,67
% água	3,10%	4,77%	4,34%	4,89%

Para o preparo de cada lote, o coque, o minério de ferro e o cimento foram misturados no misturador intensivo EIRICH por cerca de cinco minutos. A mistura foi então levado ao disco de pelotização de 1,2 metros de diâmetro, com rotação de 25 rpm

e inclinação de 45°, simulando o processo industrial de pelletização. Esta mistura foi adicionada aos poucos ao disco e, através do borrifamento da água, começaram a se formar os núcleos. Através da contínua adição de mistura e água, os núcleos cresceram, até atingir valores necessários para o projeto. As pelotas assim confeccionadas foram classificadas entre 9 mm e 16 mm com auxílio de peneiras de diferentes malhas.

4.4 Métodos

Após a pelletização, as pelotas foram separadas em diferentes amostras, de acordo com o tempo de cura ao ar que cada uma seria submetida, para serem realizados ensaios de compressão, queda e porosidade – a fim de verificar o comportamento mecânico das pelotas autorredutoras. Foram realizados testes com pelotas sem passar por processo de cura também, denominadas verde.

Para os ensaios de resistência à compressão a frio e queda cada amostra era composta de 10 pelotas. Amostras que passariam por testes de porosidade possuíam 5 pelotas. Já as que passariam por testes de compressão a quente possuíam 3 pelotas.

Ensaio adicionais de compressão, tanto pré quanto pós aquecimento, foram realizados com as pelotas do lote P_0, a fim de comparar as propriedades mecânicas destas pelotas sem redutor com as que possuíam redutor em sua composição.

4.4.1 Processo de Cura

Após a confecção dos quatro lotes de pelotas, as amostras foram submetidas a tempos de cura de 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Alguns ensaios mencionados foram realizados também com amostras verde e verde seca - que passaram pelo processo de secagem em estufa a 105°C logo após sua formação - e secas após 28 dias.

4.4.2 Ensaio de Resistência à Compressão a Frio

Para o ensaio de resistência a compressão, as 10 pelotas de cada um dos lotes (P_0, P_25, P_50 e P_100) foram comprimidas em prensa mecânica EMIC (Figura 6). A

carga máxima suportada por cada corpo de prova (CP) até sua ruptura foi registrada. O diâmetro de cada pelota foi medido com auxílio de um paquímetro.



Figura 5. Prensa mecânica EMIC utilizada nos ensaios de resistência à compressão.

Como as pelotas não possuíam todas o mesmo diâmetro, depois de realizado o teste para as 10 pelotas, os valores de carga máxima foram normalizados para um diâmetro padrão de 12,5 milímetros, considerando-se que a resistência à compressão de uma esfera é proporcional ao quadrado do seu diâmetro. Somente assim o valor da força para ruptura de cada pelota poderia ser comparado.

4.4.3 Ensaio de Porosidade

A medição da porosidade das pelotas dos lotes P_25, P_50 e P_100 foi feita por meio de um Porosímetro Automático. O sistema, mostrado na Figura 7, é composto por um computador padrão IBM-PC, uma balança de precisão OHAUS Adventurer, uma câmera de vídeo CCD Hitachi e uma mesa de luz giratória para suporte da pelota ensaiada.

Este equipamento determina o volume, a densidade aparente e a porosidade de pelotas de minério de ferro através do processamento digital de imagens da pelota e da medição de seu peso pela balança de precisão, integrada ao sistema. Para o presente estudo, apenas a medida de porosidade será analisada.



Figura 6. Porosímetro Automático utilizado nas medições de porosidade.

4.4.4 Ensaio de Resistência à Queda

O teste de queda consistiu em soltar cada pelota de uma altura de 45 centímetros sobre uma placa de aço, até que aparecesse qualquer fissura na pelota. O resultado é dado em número de quedas por pelota. O número de quedas até a primeira fissura remete à maior ou menor resistência da pelota.

Este ensaio foi realizado apenas para as amostras verdes dos lotes P_25, P_50 e P_100. A Figura 8 mostra o aparato utilizado na realização desse teste:



Figura 7. Equipamento utilizado para realização do ensaio de queda.

4.4.5 Ensaio de Resistência à Compressão após Aquecimento

Ensaio de resistência à compressão foram realizados com pelotas dos lotes P_25, P_50 e P_100 secas e curadas submetidas a diferentes patamares de temperatura: 200°, 300°, 500°, 700° e 900°C. Cada amostra foi aquecida a uma taxa de 10°/min, em atmosfera inerte com vazão de nitrogênio de 0,06 m³/h.

Após certo tempo no patamar, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente. Foram realizados ensaios em que a amostra permaneceu 30 minutos nos patamares citados. Além disso, para as temperaturas de 700° e 900°C realizaram-se também testes para amostras permanecendo 10 e 50 minutos em cada patamar.

Para o lote P_0 realizou-se dois tipos de ensaios: com redutor no cadinho (P_0 com) e sem redutor no cadinho (P_0 sem). Para o ensaio com redutor, colocou-se 1 grama de coque de petróleo no fundo do cadinho antes de submeter a amostra ao aquecimento. Para evitar contato direto com o redutor, foi colocada uma redinha de arame entre a pelota e o redutor. Além disso, utilizou-se tampinhas para vedar o cadinho, afim de manter os gases de redução de forma mais concentrada possível em seu interior. Quanto ao ensaio sem adição de redutor, colocou-se apenas a pelota no cadinho e o conjunto foi submetido ao aquecimento. Para estes ensaios, analisou-se apenas a temperatura de 900°C, por 30 e 50 minutos.

Adicionalmente, todas as pelotas foram pesadas pré e pós aquecimento, a fim de se obter a perda de massa das mesmas ao passarem pelos diferentes ensaios.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Afim de comparar a morfologia das pelotas com e sem redutor em sua composição após terem sido submetidas ao processo de redução, realizou-se uma observação das mesmas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os aumentos utilizados para as observações foram: 150x, 300x, 600x, 1200x e 2400x. As imagens foram obtidas através de sinais emitidos da interação de feixes de elétrons secundários e o material da amostra (ETD).

Assim, para os lotes de pelotas P_0, as pelotas que passaram pelo processo incompleto de redução sendo submetidas à 900°C por 50 minutos foram observadas. Já para o lote P_100, observou-se pelotas que foram submetidas ao aquecimento até 900°C e que permaneceram nesse patamar por 30 minutos. As pelotas assim observadas já haviam passado pelo ensaio de compressão e estavam, portanto, fissuradas. Com isso, foi possível analisar o interior de cada uma das pelotas.

4.4.7 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Adicionalmente às observações feitas no MEV, foi realizada uma análise qualitativa e quantitativa através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), para determinação da composição de cada uma das pelotas. Através dessa análise detectou-se os elementos e as quantidades dos mesmos presentes nas pelotas reduzidas.

4.4.8 Difratometria de Raios X

O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X com detector sensível a posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data e ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. A quantificação das mesmas foi efetuada pelo método de Rietveld utilizando as estruturas cristalinas do ICSD e padrão interno de fluorita (CaF₂) para auxiliar o cálculo da fase amorfa.

Assim, realizou-se o estudo com pelotas dos lotes P_0 (com redutor no cadinho) após ser aquecida a 900°C por 50 minutos, P_50 também após ser aquecida a 900°C por 50 minutos e P_100 após ser aquecida a 900°C por 30 minutos.

5. Resultados

5.1 Ensaio de Resistência à Compressão

Os valores médios de carga máxima suportada por cada amostra, até ocorrer ruptura dos corpos de prova, com seus diferentes tempos de cura ao ar estão representados na Tabela 9. Para uma melhor comparação, foi acrescentado um intervalo de confiança a cada um dos valores, com confiança de 95%.

É importante ressaltar que alguns valores obtidos foram desconsiderados, devido ao desvio destes em comparação com a média de valores de carga máxima suportada pelas pelotas da amostra. Para ser feita essa consideração, utilizou-se um critério de 30% para essa diferença. Ocasionalmente, podem ter sido feitos testes com pelotas que já possuíam algum tipo de fissura e, portanto, eram menos resistentes, resultando em valores pequenos de carga máxima. Valores muito altos também podem indicar algum tipo de erro, relacionados à diferença de composição de alguma pelota da amostra.

Tabela 9. Média das cargas máximas suportadas por cada amostra. Intervalo de confiança de 95%.

Lote	Carga Máxima (kgf)							
	VERDE	VERDE SECA	3 DIAS	7 DIAS	14 DIAS	21 DIAS	28 DIAS	28 DIAS SECA
P_0	1,1 ± 0,1	-	50,7 ± 2,9	48,7 ± 5,9	55,2 ± 2,1	59,3 ± 5,7	50,2 ± 8,7	-
P_25	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	6,8 ± 0,9	6,9 ± 0,8	7,7 ± 1,0	10,5 ± 0,9	8,6 ± 0,9	9,3 ± 0,9
P_50	0,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	9,1 ± 0,8	10,1 ± 0,9	11,2 ± 0,6	10,2 ± 0,7	11,1 ± 1,3	11,7 ± 1,0
P_100		0,9 ± 0,1		6,8 ± 1,0	6,9 ± 0,8	7,8 ± 1,2	7,9 ± 0,9	6,5 ± 0,7

5.2 Ensaio de Porosidade

Abaixo se encontram os valores de porosidade obtidos para cada lote, nos diferentes tempos de cura (Tabela 10). Esses valores já são uma média dos verificados em cada pelota da amostra.

Tabela 10. Porosidade de cada lote de pelotas em diferentes tempos de cura.

Lote	Porosidade (%)							
	VERDE	VERDE SECA	3 DIAS	7 DIAS	14 DIAS	21 DIAS	28 DIAS	28 DIAS SECA
P_25	39,9	42,6	45,4	42,4	43,3	42,7	41,4	42,0
P_50	42,1	47,5	46,5	46,7	46,1	45,7	46,3	45,3
P_100	48,5	54,1	54,3	52,9	54,5	58,1	52,1	51,9

5.3 Ensaio de Resistência à Queda

Os resultados obtidos para o ensaio de resistência à queda para os três lotes de pelotas estão na Tabela 11. Foi inserido um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 11. Número de quedas das três amostras verdes referentes aos lotes P_25, P_50 e P_100. Intervalo de confiança de 95%.

Lote	Média
P_25	3,5 ± 0,6
P_50	3,0 ± 0,3
P_100	2,2 ± 0,3

5.4 Ensaio de Resistência à Compressão após Aquecimento

Os valores médios de carga máxima suportada por cada amostra, até a ocorrência de ruptura nos corpos de prova, com seus diferentes patamares de temperatura estão representados na Tabela 12, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 12. Carga máxima suportada pelas amostras, com intervalo de confiança de 95%.

Lote	Carga Máxima (kgf)								
	200°C (30min)	300°C (30min)	500°C (30min)	700°C (10min)	700°C (30min)	700°C (50min)	900°C (10min)	900°C (30min)	900°C (50min)
P-0 (com)	-	-	-	-	-	-	-	29,4 ± 14,1	40,0 ± 15,7
P-0 (sem)	-	-	-	-	-	-	-	22,5 ± 5,4	20,3 ± 6,7
P_25	28,3 ± 3,1	21,8 ± 4,1	24,5 ± 4,4	17,9 ± 5,3	10,3 ± 5,3	11,1 ± 2,7	8,9 ± 0,8	8,7 ± 0,8	7,4 ± 0,6
P_50	35,9 ± 9,2	36,1 ± 2,1	30,7 ± 1,6	26,1 ± 5,4	22,7 ± 3,0	18,1 ± 2,6	9,7 ± 2,5	7,0 ± 0,1	4,0 ± 1,2
P_100	12,8 ± 0,8	12,3 ± 2,9	12,2 ± 5,1	11,0 ± 6,7	8,6 ± 4,9	4,5 ± 1,5	3,9 ± 1,5	2,0 ± 0,7	1,6 ± 0,6

Os valores de perda de massa de cada pelota submetida aos ensaios em diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13. Perdas de Massa de cada lote após ensaio em diferentes temperaturas.

Lote	Perda de Massa (%)								
	200°C (30min)	300°C (30min)	500°C (30min)	700°C (10min)	700°C (30min)	700°C (50min)	900°C (10min)	900°C (30min)	900°C (50min)
P-0 (com)								6,9% ± 1,4%	8,9% ± 0,9%
P-0 (sem)								7,5% ± 0,5%	8,0% ± 0,5%
P_25	0,4% ± 0,1%	0,4% ± 0,1%	1,3% ± 0,3%	1,7% ± 0,1%	2,7% ± 0,4%	3,1% ± 0,4%	6,8% ± 0,1%	10,5% ± 1,0%	10,6% ± 1,1%
P_50	0,4% ± 0,1%	0,9% ± 0,2%	2,2% ± 0,4%	2,4% ± 0,1%	2,7% ± 0,2%		8,1% ± 0,3%	9,5% ± 1,6%	
P_100	0,2% ± 0,1%	0,8% ± 0,1%	1,3% ± 0,1%	2,2% ± 0,1%	3,6% ± 0,1%	4,5% ± 1,2%	9,0% ± 0,8%	12,7% ± 0,6%	13,7% ± 0,4%

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após observação no Microscópio Eletrônico de Varredura, imagens com diferentes aumentos (150x, 300x, 600x, 1200x e 2400x) foram registradas. A fim de uma comparação entre as morfologias das pelotas submetidas ao aquecimento até 900°C dos lotes P_100 e P_0, tanto com o uso de redutor no cadinho (P_0 com) como sem (P_0 sem), imagens das três pelotas apenas com um aumento de 2400 vezes será analisado (Figuras 9 a 11). Uma foto adicional com aumento de 80 vezes da pelota do lote P_100 será também analisada por ter apresentado características interessantes (Figura 12). As demais imagens registradas encontram-se no Anexo I.

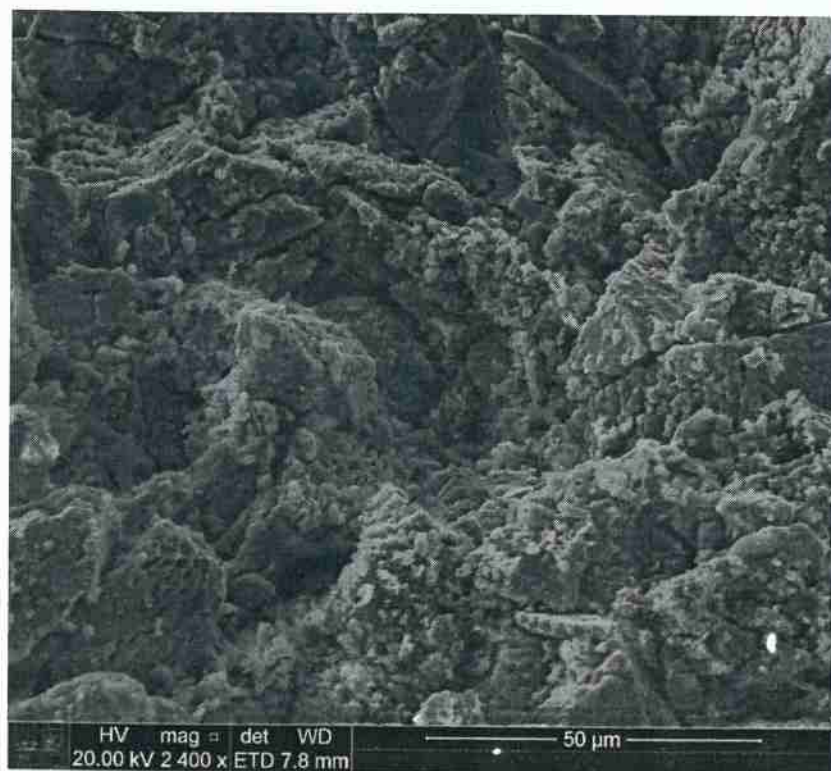


Figura 8. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 92% minério de ferro e 8% de aglomerante, após aquecimento à 900°C por 50 minutos com redutor no cadinho. Aumento de 2400 vezes.



Figura 9. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 92% minério de ferro e 8% de aglomerante, após aquecimento à 900°C por 50 minutos sem redutor no cadinho. Aumento de 2400 vezes.

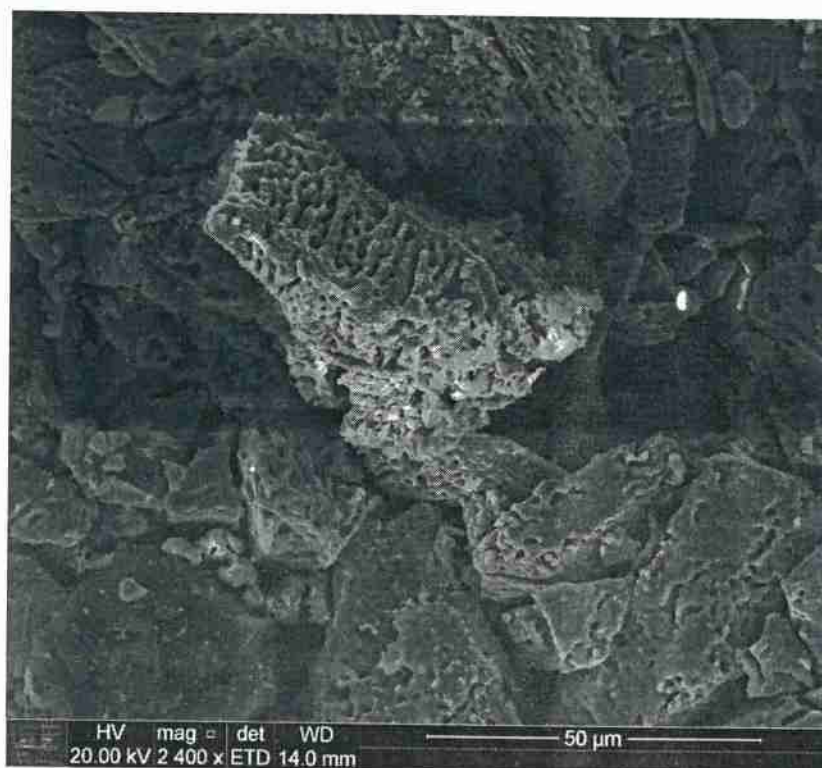


Figura 10. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 76,7% minério de ferro e 8% de aglomerante e 15,3% de coque de petróleo, após aquecimento à 900°C por 50 minutos sem redutor no cadinho. Aumento de 2400 vezes.

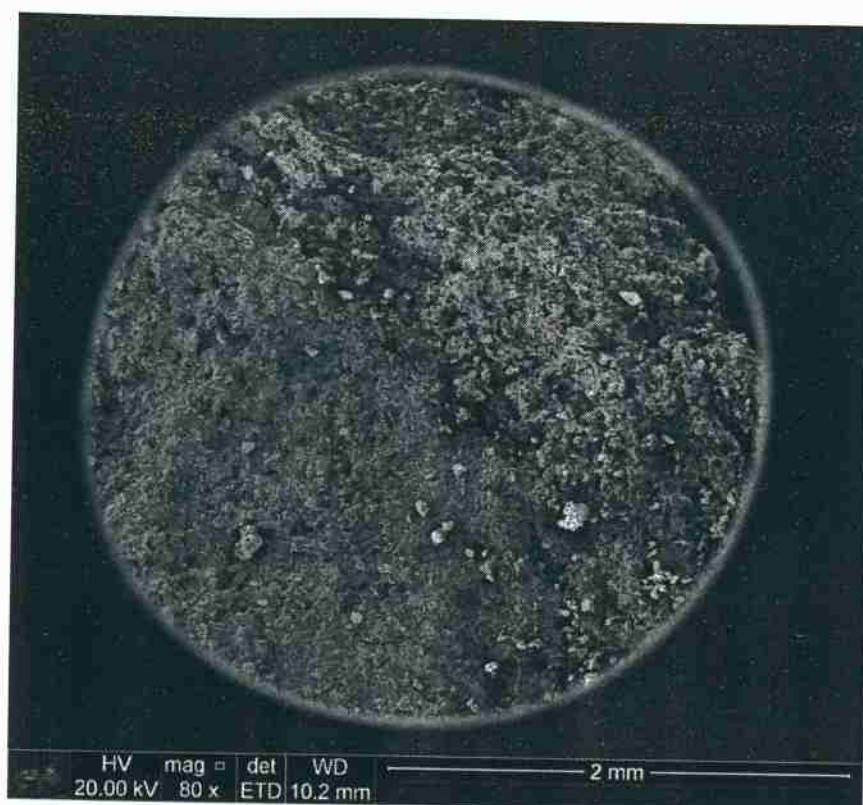


Figura 11. Imagem obtida pelo MEV de uma pelota de composição 76,7% minério de ferro e 8% de aglomerante e 15,3% de coque de petróleo, após aquecimento à 900°C por 50 minutos sem redutor no cadinho. Aumento de 80 vezes.

5.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os resultados da análise qualitativa e quantitativa da composição de cada pelota que passou pela análise no MEV juntamente com o resultado de um *spot*, com respectivas figuras mostrando onde foi realizado (cruz maior) encontram-se nas Figuras 13 a 18 a seguir.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	31.56	59.59	0.1235	1.0933	0.3572	1.0018
AlK	0.87	0.97	0.0034	1.0172	0.3862	1.0014
SiK	2.77	2.98	0.0148	1.0466	0.5095	1.0016
CaK	6.68	5.03	0.0665	1.0211	0.9461	1.0311
FeK	58.12	31.43	0.5406	0.9311	0.9989	1.0000
Total	100.00	100.00				

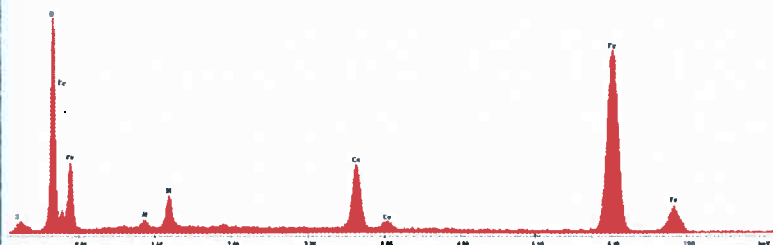


Figura 12. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_0 com utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	8.72	24.69	0.0396	1.1451	0.3950	1.0043
SiK	0.97	1.57	0.0047	1.0951	0.4403	1.0014
CaK	1.57	1.77	0.0162	1.0720	0.9230	1.0445
FeK	88.74	71.97	0.8694	0.9797	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				

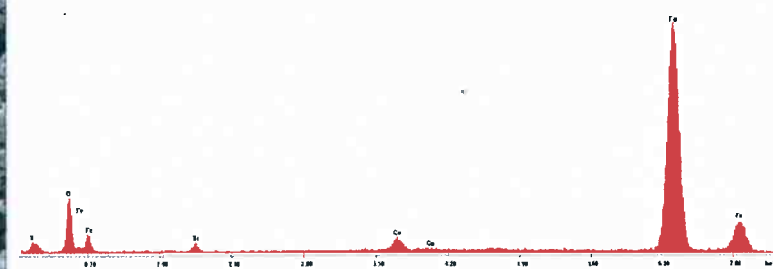
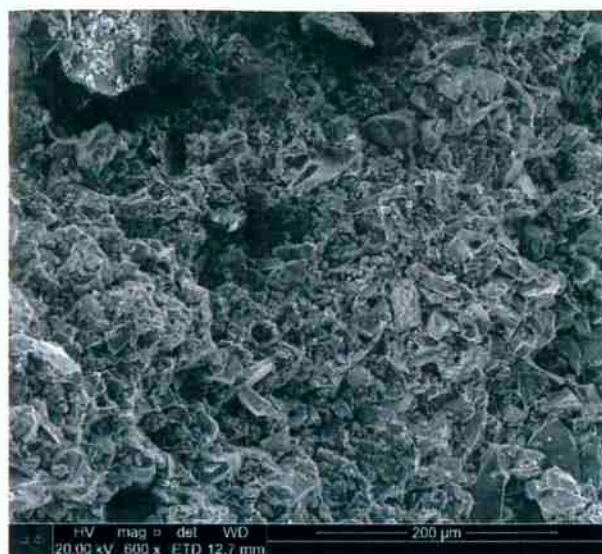


Figura 13. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_0 com utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	24.63	50.75	0.0882	1.1032	0.3240	1.0021
MnL	0.00	0.00	0.0000	0.9264	0.3948	1.0028
MgK	0.82	1.12	0.0023	1.0575	0.2655	1.0007
AlK	0.92	1.13	0.0036	1.0262	0.3751	1.0015
SiK	2.47	2.90	0.0130	1.0558	0.4967	1.0019
S K	0.56	0.58	0.0042	1.0532	0.7108	1.0060
CaK	8.06	6.63	0.0806	1.0309	0.9399	1.0316
FeK	62.52	36.90	0.5854	0.9404	0.9956	1.0000
Total	100.00	100.00				

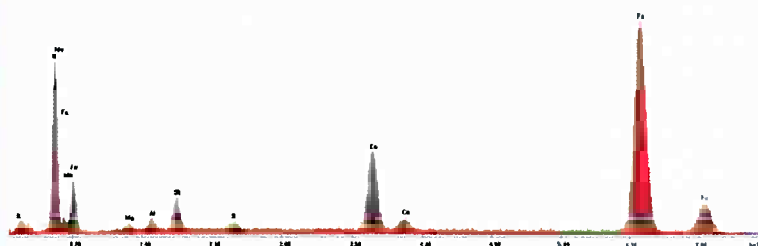
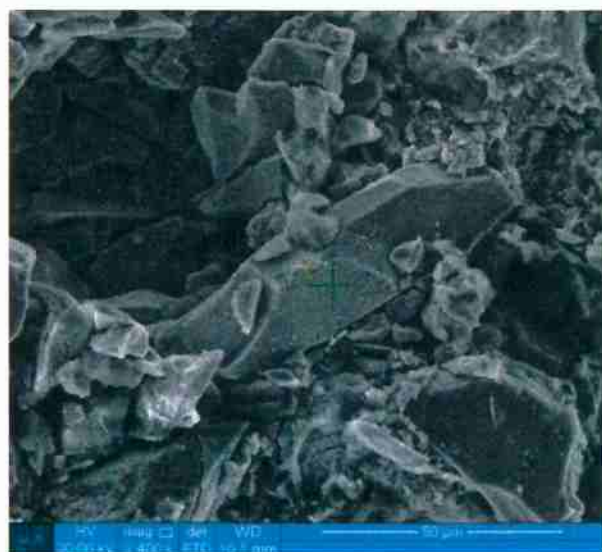


Figura 14. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_0 sem utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.75	17.16	0.0251	1.1498	0.3769	1.0045
AlK	0.82	1.44	0.0028	1.0689	0.3215	1.0009
SiK	0.98	1.66	0.0047	1.0995	0.4357	1.0015
CaK	2.17	2.59	0.0225	1.0766	0.9205	1.0443
FeK	90.28	77.14	0.8871	0.9841	0.9986	1.0000
Total	100.00	100.00				

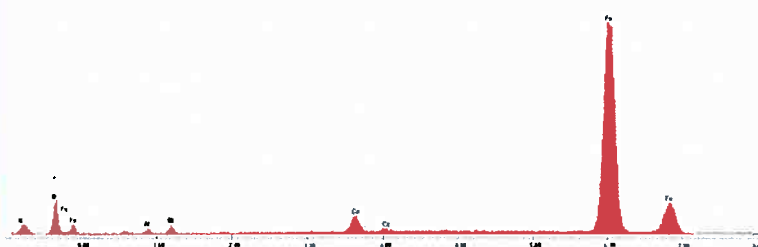
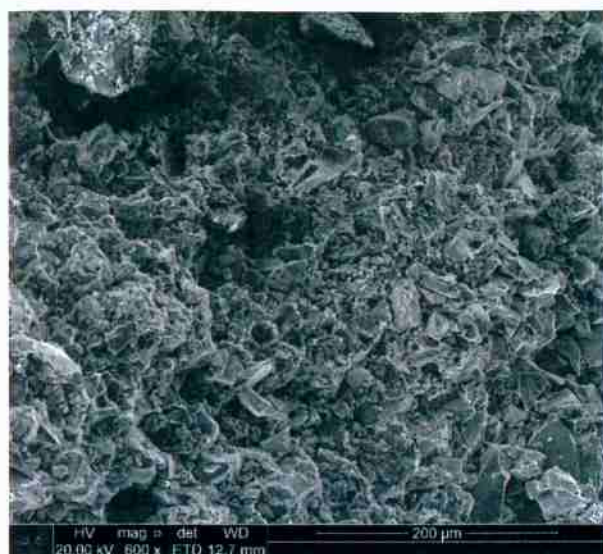


Figura 15. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_0 sem utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	24.63	50.75	0.0882	1.1032	0.3240	1.0021
MnL	0.00	0.00	0.0000	0.9264	0.3948	1.0028
MgK	0.82	1.12	0.0023	1.0575	0.2655	1.0007
AlK	0.92	1.13	0.0036	1.0262	0.3751	1.0015
SiK	2.47	2.90	0.0130	1.0558	0.4967	1.0019
S K	0.56	0.58	0.0042	1.0532	0.7108	1.0060
CaK	8.06	6.63	0.0806	1.0309	0.9399	1.0316
FeK	62.52	36.90	0.5854	0.9404	0.9956	1.0000
Total	100.00	100.00				

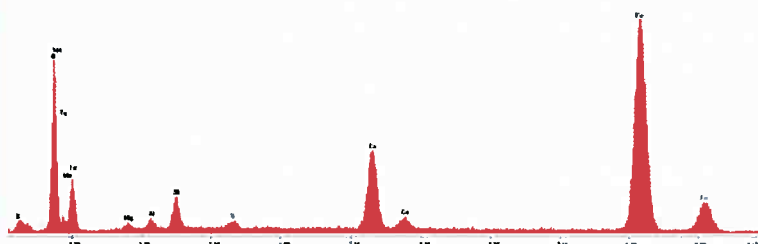
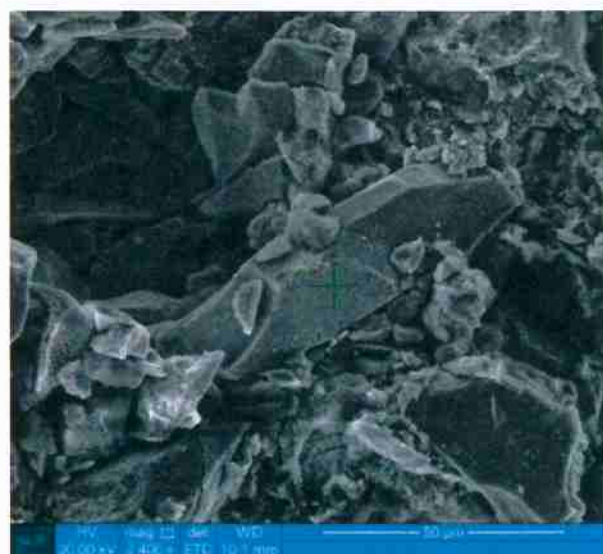


Figura 14. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_0 sem utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.75	17.16	0.0251	1.1498	0.3769	1.0045
AlK	0.82	1.44	0.0028	1.0689	0.3215	1.0009
SiK	0.98	1.66	0.0047	1.0995	0.4357	1.0015
CaK	2.17	2.59	0.0225	1.0766	0.9205	1.0443
FeK	90.28	77.14	0.8871	0.9841	0.9986	1.0000
Total	100.00	100.00				

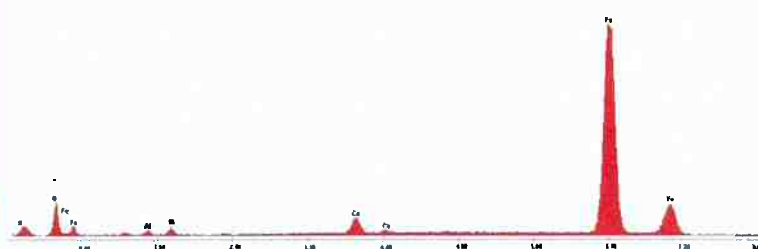


Figura 15. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_0 sem utilização de redutor durante o tratamento a quente. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	12.05	29.86	0.0286	1.1224	0.2114	1.0005
O K	17.06	31.73	0.0666	1.1032	0.3528	1.0027
SiK	0.98	1.04	0.0052	1.0559	0.4997	1.0012
CaK	0.56	0.42	0.0057	1.0308	0.9461	1.0410
FeK	69.35	36.95	0.6563	0.9404	1.0064	1.0000
Total	100.00	100.00				

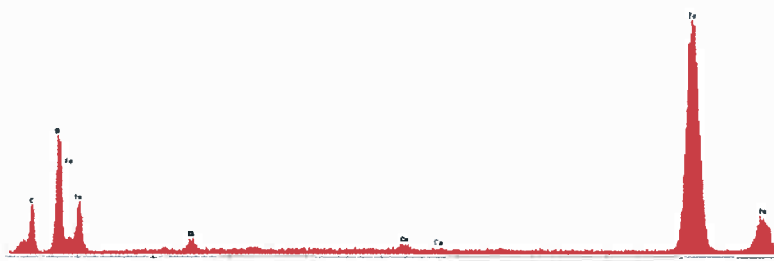


Figura 16. À esquerda está a figura em que foi realizado o EDS na amostra P_100. À direita, os resultados do EDS.



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	13.74	35.49	0.0670	1.1362	0.4276	1.0039
SiK	0.63	0.93	0.0031	1.0868	0.4506	1.0013
CaK	0.70	0.72	0.0072	1.0632	0.9280	1.0445
FeK	84.93	62.85	0.8267	0.9713	1.0022	1.0000
Total	100.00	100.00				

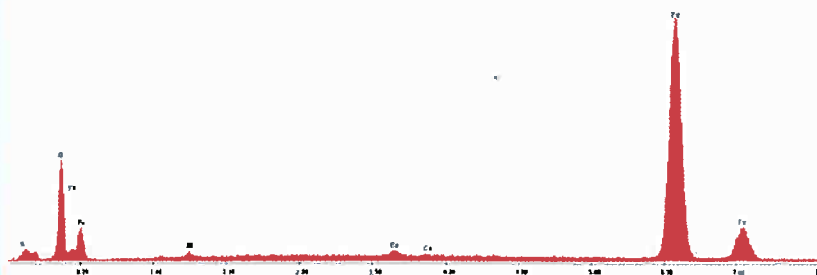


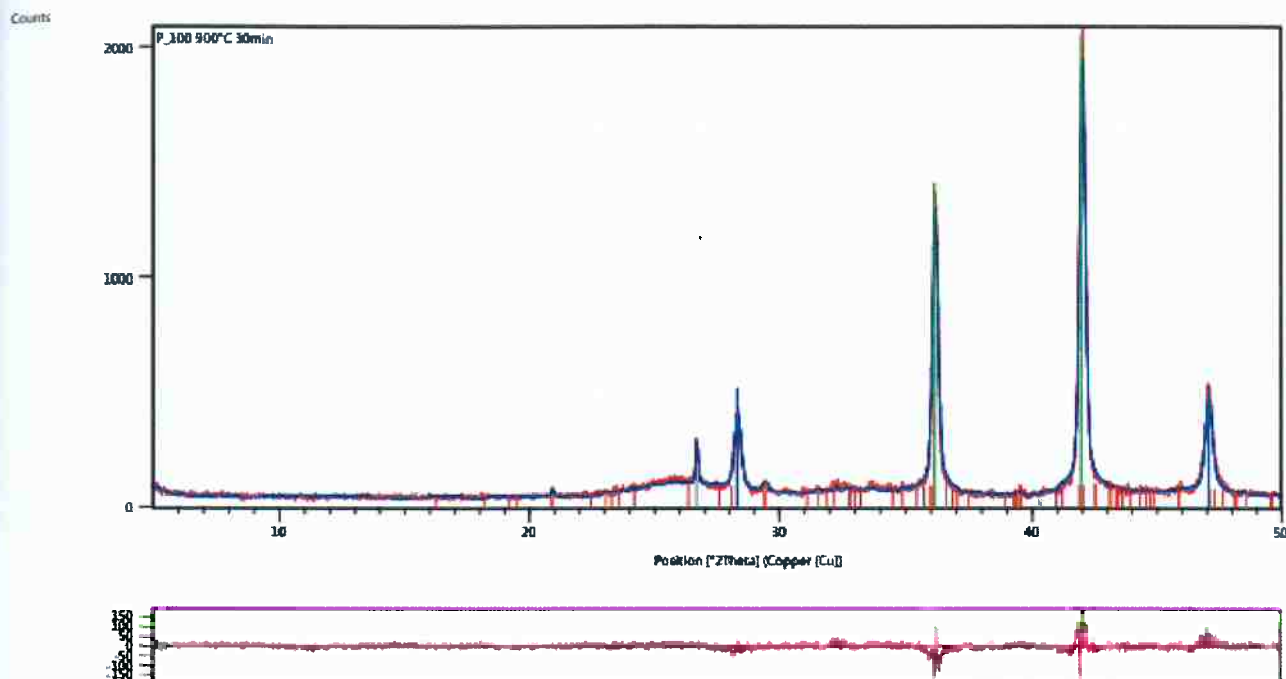
Figura 17. À esquerda está a figura com o ponto de realização do EDS na amostra P_100. À direita, os resultados do EDS.

5.7 Difratometria de Raios X

- Lote P_0

Na Figura 18 encontra-se apresentado o difratograma obtido, em vermelho, onde são assinaladas as linhas de difração correspondentes às fases

identificadas, cada uma em cor distinta. Na Figura 19 está representado o difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld. Por fim, a tabela 14 resume os resultados obtidos.



Nota: Adição de 10% de fluorita (ICDD 01-075-0363) para o cálculo do material amorfo.

Figura 18. Difratograma da amostra P_100, após aquecida à 900°C por 30min.

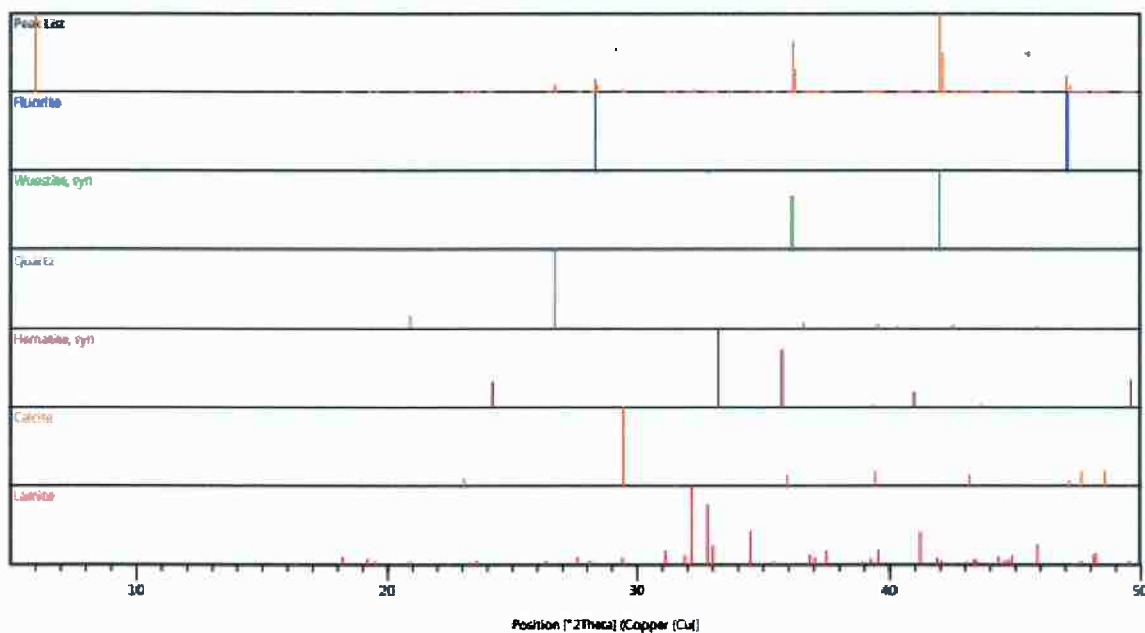


Figura 19. Difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld, lote P_100.

Tabela 14. Resumo das fases presentes na amostra do lote P_100.

ICDD	Composto	Fórmula Química	% Estimada
	Fase amorfa		62
01-075-1550	Wustita	FeO	36
01-085-0795	Quartzo	SiO ₂	2
01-089-8103	Hematita	Fe ₂ O ₃	pp
01-072-1652	Calcita	CaCO ₃	pp
01-073-2091	Larnita	Ca ₂ SiO ₄	pp

Nota: pp = possível presença (teor inferior a 1%)

- Lote P_50

Na Figura 20 encontra-se apresentado o difratograma obtido e as linhas de difração correspondentes às fases identificadas no lote P_50. Na Figura 21 está representado o difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld. Na tabela 15 encontra-se o resumo das fases da amostra.

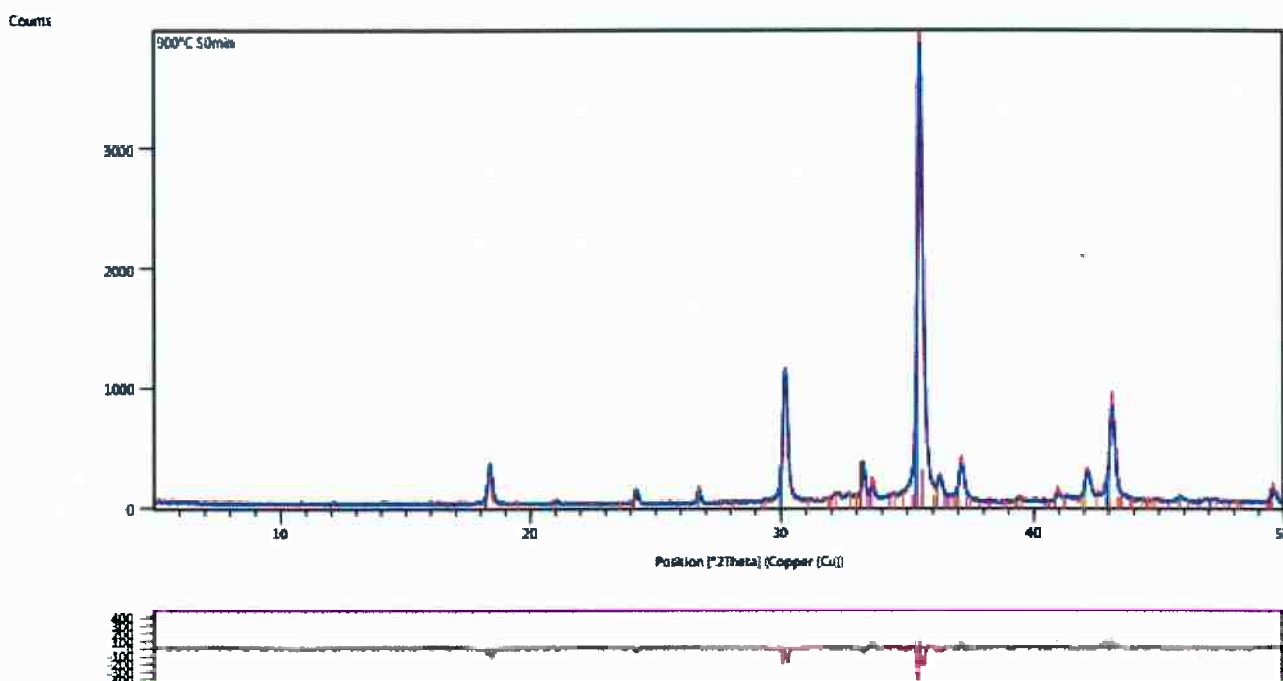


Figura 20. Difratograma da amostra P_50, após aquecida à 900°C por 50min.

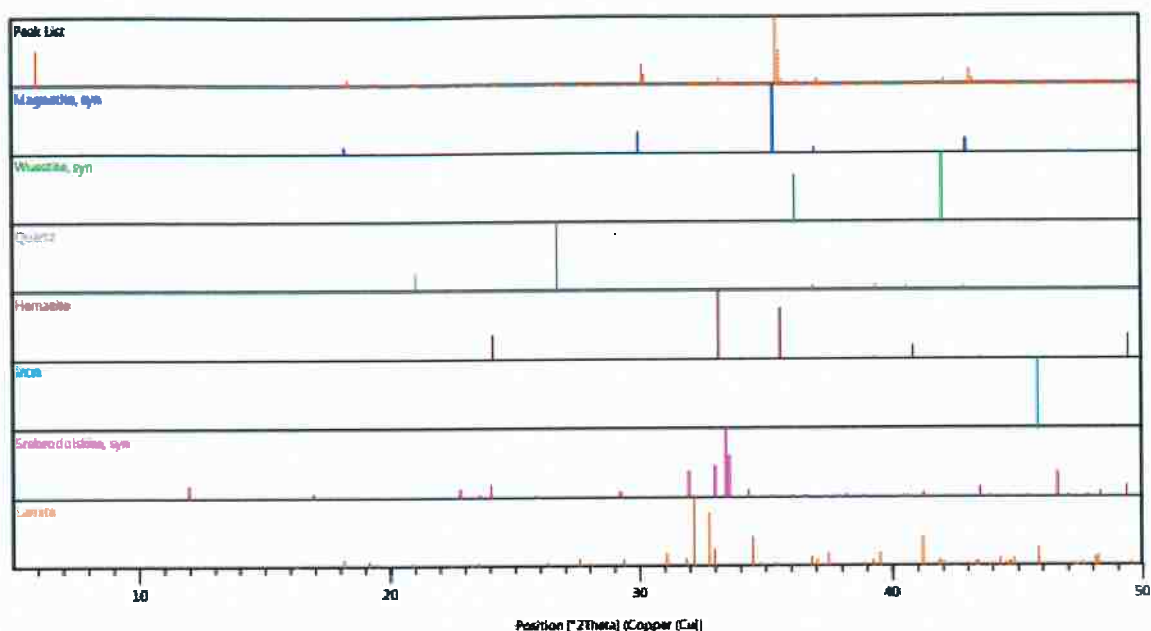


Figura 21. Difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld, lote P_50.

Tabela 15. Resumo das fases presentes na amostra do lote P_50.

ICDD	Composto	Fórmula Química	% Estimada
01-089-0688	Magnetita	Fe_3O_4	81
01-089-2810	Hematita	Fe_2O_3	6
01-075-1550	Wustita	FeO	5
01-073-2091	Lamita	Ca_2SiO_4	4
01-071-2264	Srebrodolskita	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	2
01-082-0511	Quartzo	SiO_2	2
01-088-2324	Ferro	Fe	pp

Nota: pp = possível presença (teor inferior a 1%)

- Lote P_0 (com redutor no cadinho)

O difratograma obtido e as linhas de difração correspondentes às fases identificadas no lote P_0 está mostrado na Figura 22. A Figura 23 representa o difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld. A tabela 16 resume os resultados obtidos.

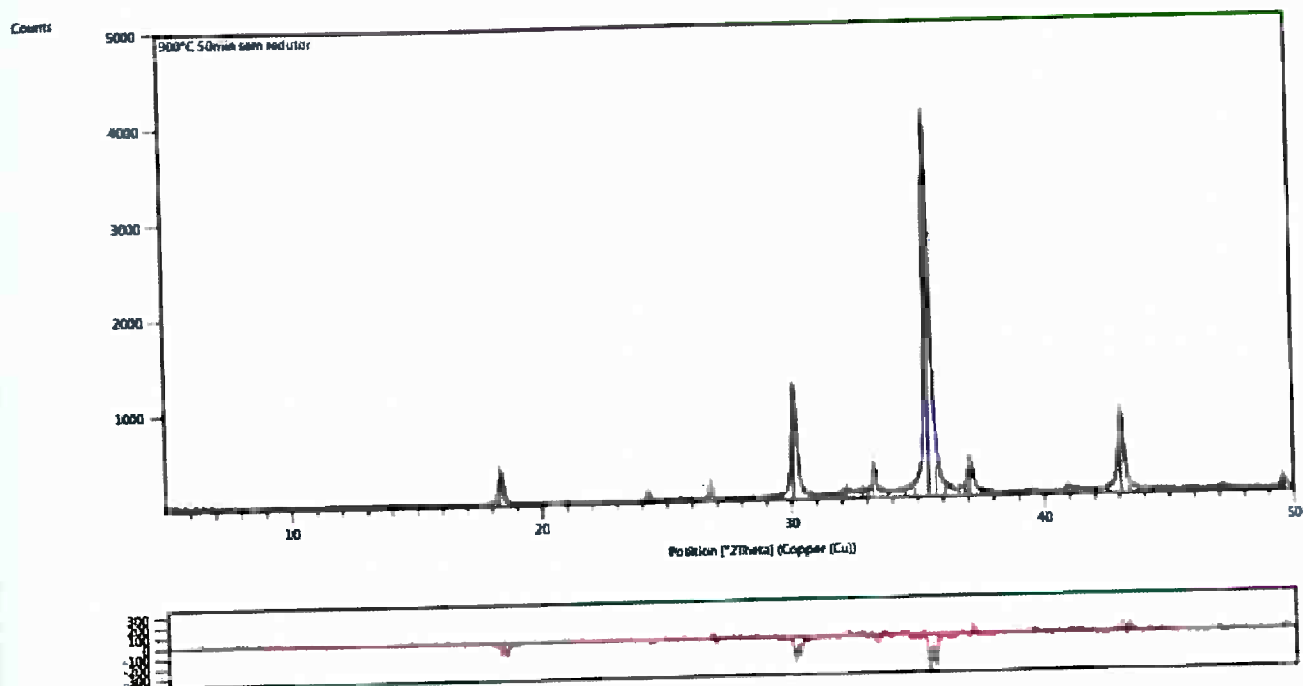


Figura 22. Difratoograma da amostra P_0, após aquecida à 900°C por 50min.

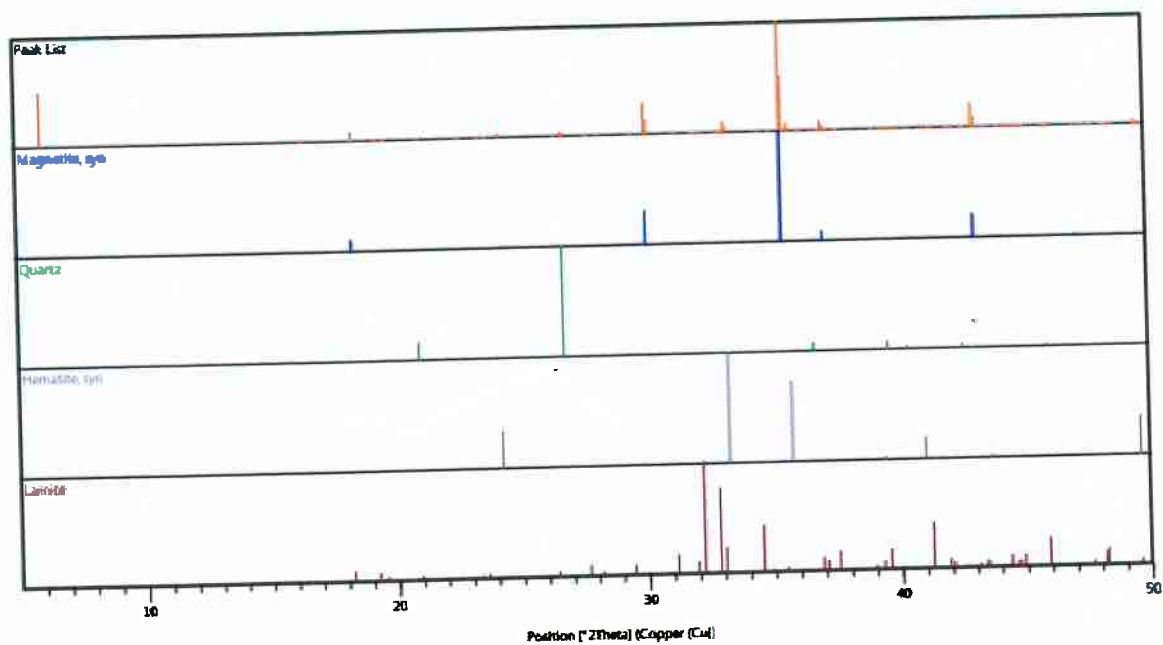


Figura 23. Difratoograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld, lote P_0.

Tabela 16. Resumo das fases presentes na amostra do lote P_0.

ICDD	Composto	Fórmula Química	% Estimada
01-089-0688	Magnetita	Fe_3O_4	90
01-089-8103	Hematita	Fe_2O_3	7
01-085-0795	Quartzo	SiO_2	2
01-073-2091	Larnita	Ca_2SiO_4	1

Nota: pp = possível presença (teor inferior a 1%)

6. Análises

6.1 Ensaio de Resistência à Compressão

A evolução da resistência à compressão a frio das pelotas, após determinados tempos de cura, pode ser observada na Figura 19. As propriedades mecânicas são altamente elevadas durante os primeiros dias de cura, para todas as diferentes quantidades estequiométricas de redutor, devido a fácil hidratação inicial dos componentes do cimento. Este estágio foi observado principalmente até o terceiro dia de cura.

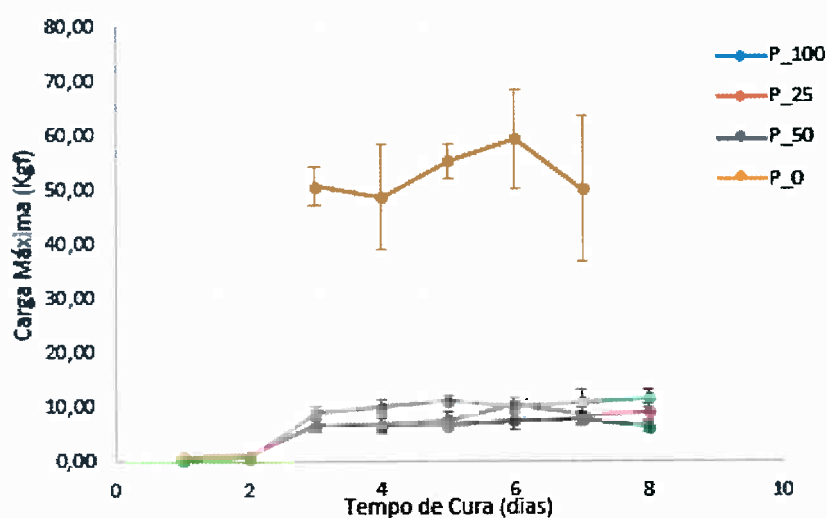


Figura 24. Comparação da resistência à compressão dos quatro lotes de pelotas.

Nota-se que a resistência mecânica das pelotas melhorou com maior intensidade nos primeiros 3 dias de cura e, após este período, não houve muita variação. Isto era de

se esperar devido a utilização de cimento de alta resistência inicial, que contém maior quantidade de C_3S (tri-cálcio silicato). Conforme os novos cristais de silicato hidratado são formados, as propriedades mecânicas dos aglomerados são melhoradas. Para o caso específico desse tipo de aglomerante, as propriedades são melhoradas até quase que seu máximo em menos de uma semana.

A taxa da reação de hidratação é favorecida com o aumento da temperatura até certo valor [23]. Para a temperatura experimental de secagem, de $105^{\circ}C$, nota-se que as pelotas verdes secas, praticamente não melhoraram, em termos de resistência mecânica, indicando que a velocidade de vaporização é mais intensa que de reação de hidratação.

A quantidade de coque na pelota é um fator bastante relevante para seu comportamento mecânico. Maiores quantidades de coque acabam prejudicando a resistência à compressão das pelotas. Por ser hidrofóbico, o coque dificulta a coesão entre partículas durante a pelotização e compromete a reação do cimento com a água, que originaria o gel coloidal endurecedor da pelota. Quanto maior a quantidade de coque na pelota, menor é a ligação entre as partículas e menor o envolvimento dessas partículas com o cimento. Consequentemente, menor a resistência mecânica da pelota.

Nesse sentido, o lote sem adição de coque no preparo das pelotas se mostrou praticamente 4 vezes mais resistentes que os que possuíam redutor em sua composição. No entanto, o lote P_25, que deveria ter os maiores valores de carga máxima suportada, se mostrou menos resistente à compressão que o lote P_50. As pelotas P_25 e P_50 foram analisadas e verificadas que os teores de carbono estavam corretos. Esses resultados não condizentes com o esperado é ainda uma questão aberta. Eles podem ser decorrentes de algum fenômeno que necessita de maior compreensão.

6.2 Ensaio de Porosidade

Através do Figura 20, construído com os dados da Tabela 10, pode-se observar que quanto maior o teor de coque presente na pelota, maior sua porosidade, por se tratar de um material altamente poroso.

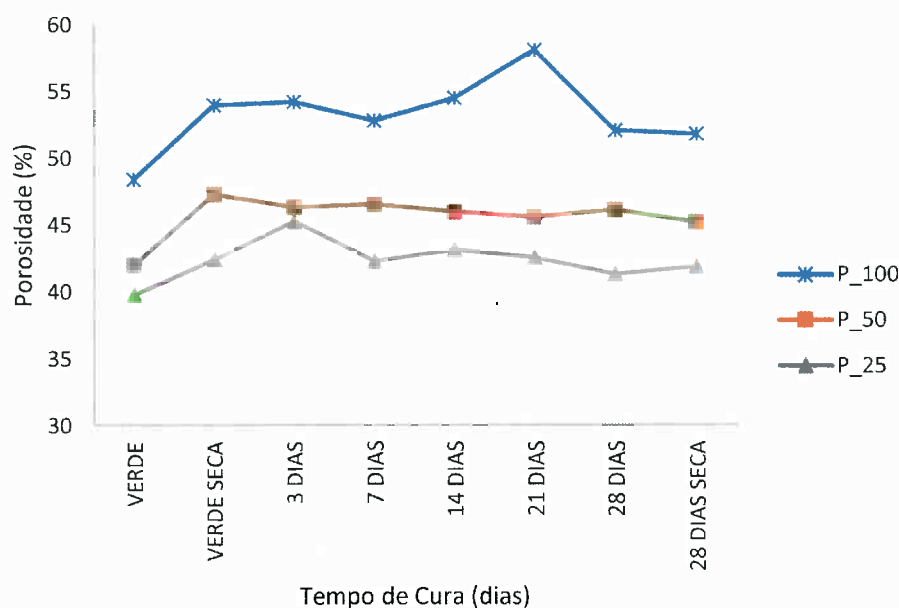


Figura 25. Comparação entre a porosidade das pelotas dos três lotes em diferentes tempos de cura.

Nota-se também que a porosidade das pelotas aumentou significativamente nos primeiros dias de cura, condizentes com o esperado. Nos primeiros dias de cura ocorrem reações de hidratação e formação de gel coloidal de estrutura porosa.

Pelotas convencionais costumam ter entre 20 e 30% de porosidade. O disco de pelotização na indústria chega a medir até 10 metros, garantindo uma compactação muito alta devido ao impacto gerado pelas paredes do disco. Já as pelotas utilizadas nesse projeto foram pelotizadas em um disco de 1,2 metros, tendo um impacto bem menor e, portanto, menor compactação, o que explica os valores mais altos de porosidade, além do efeito do teor de carbono.

6.3 Ensaio de Resistência à Queda de Pelotas Verdes

Pelos dados da tabela 11, nota-se que o número de quedas aumentou à medida que diminuiu o teor de coque da pelota. Como visto no item anterior, o aumento do teor de coque está diretamente ligado ao aumento da porosidade da pelota. A porosidade reflete o percentual de vazios existentes dentro da pelota, sendo estes poros ou trincas, tornando-as menos resistentes.

Os valores de resistência a queda foram bem coerentes, sendo menores à medida que aumenta-se o teor de coque na pelota. O aumento na quantidade de coque tem efeito prejudicial sobre a resistência a verde de pelotas de minério de ferro, e a explicação para isso é semelhante à vista na análise da resistência à compressão. O coque atrapalha a coesão entre as partículas de cimento e água, por ser hidrofóbico. Isto compromete a formação do gel coloidal que endurece a pelota e, conseqüentemente, sua resistência à queda é menor.

6.4 Ensaio de Resistência à Compressão Após Aquecimento

6.4.1 Perda de Massa

A equação 1, mostrada no item 3.3.2, representa a sequência de redução do ferro. Somada à equação 8, pode-se calcular a perda de massa máxima de um sistema quando há reação de redução completa e, conseqüentemente, o grau de redução necessário para atingir cada um dos estágios de redução (I, II e III). Para isso, as seguintes hipóteses foram utilizadas:

1. Todo o redutor presente no sistema participa da reação de redução, ou seja, o carbono não reage com a água ligada das pelotas para formação de monóxido de carbono e gás hidrogênio;
2. A reação de redução gera apenas monóxido de carbono e não uma mistura de monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Através do balanço de massa, chega-se aos valores de perdas de massa máximas iguais a 3,3% para redução até magnetita, 10% até wustita e 30% para redução completa à ferro metálico. Isto equivale aos seguintes graus de redução: até 11% há uma mistura de hematita e magnetita, de 11% a 33,3% há uma mistura de magnetita e wustita e a partir desse valor inicia-se a formação de ferro metálico, havendo uma mistura de wustita e ferro até atingir o grau de redução de 100% quando há apenas ferro metálico.

Vale lembrar que essas perdas máximas se referem à um sistema com 100% de hematita sendo reduzida à ferro metálico. Assim, esses valores devem ser ajustados ao caso das pelotas estudadas nesse projeto. A tabela 14 mostra os valores ajustados para

cada lote. O lote P_0 sem redutor no cadinho não será reduzido e sua perda de massa associada à redução será zero.

Tabela 17. Perda de massa máxima associada à redução de cada lote.

Lote	Perda Máxima
P_100	34,57%
P_0 com redutor	24,89%
P_0 sem redutor	0,00%

Entretanto, esses valores referem-se apenas as perdas de massa associadas à redução. Somado a isso existe também a perda de massa referente à eliminação de umidade, decomposição do cimento e ao consumo de carbono presente nas pelotas. Assim, através dos valores de perda de massa do lote P_0 sem redutor, foi possível descobrir a perda associada a esses fatores. Este valor deve ser descontado da perda de massa total de cada pelota para saber-se a perda associada apenas à redução e ser possível determinar o grau de redução atingido em cada pelota.

A perda de massa para cada ensaio realizado está mostrada na Figura 22.

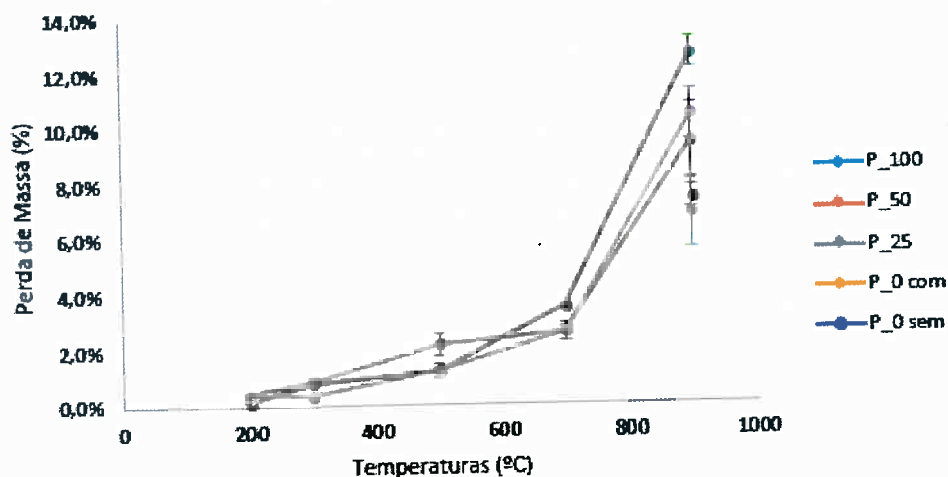


Figura 26. Perda de massa de cada lote em função das temperaturas submetidas.

A tabela 13 mostra que o valor da perda devido à decomposição do carbono e do cimento com 30 minutos de aquecimento é $7,50\% \pm 0,46\%$ e com 50 minutos de aquecimento é de $7,97\% \pm 0,46\%$. As Tabelas 15 e 16 mostram, para os tempos de

aquecimento de 30 minutos e 50 minutos, o grau redução possivelmente atingido por cada lote. O valor “Perda de Massa” de cada lote (coluna 2) é a média dos resultados das três pelotas do lote submetidas ao aquecimento. A coluna “erro associado” (coluna 3) refere-se ao desvio padrão da amostra, considerando uma curva normal com confiança de 95%. A coluna “Perda Descontada” (coluna 4) equivale a perda de massa do referente lote menos a perda associada à decomposição do cimento, que é idêntica a perda de massa do lote P_0, como explicado anteriormente. A coluna “Erro Acumulado” (coluna 5) refere-se à propagação dos erros com a operação de subtração (Perda de Massa – Perda associada à decomposição do cimento). Por fim, o grau mínimo (coluna 6) e grau máximo (coluna 7) referem-se ao intervalo de possíveis graus atingidos por cada lote e foi calculado somando-se ou subtraindo-se o “Erro acumulado” do valor “Perda Descontada”.

Tabela 18. Perda de massa e grau de redução de cada lote de pelota submetido ao aquecimento de 900°C por 30 minutos.

Lote	Perda de Massa	Erro Associado	Perda Descontada	Erro Acumulado	G.R. mínimo	G.R. máximo
P_100	12,72%	0,59%	5,22%	1,04%	12,08%	18,11%
P_0 com redutor	6,92%	1,43%	-0,58%	1,88%	0,00%	5,25%
P_0 sem redutor	7,50%	0,46%	0,00%	0,00%		

Tabela 19. Perda de massa e grau de redução de cada lote de pelota submetido ao aquecimento de 900°C por 50 minutos.

Lote	Perda de Massa	Erro Associado	Perda Descontada	Erro Associado	G.R. mínimo	G.R. máximo
P_100	13,70%	0,43%	5,73%	0,88%	14,03%	19,13%
P_0 com redutor	8,88%	0,92%	0,92%	1,38%	0,00%	9,23%
P_0 sem redutor	7,97%	0,46%	0,00%	0,00%		

Através desses resultados, pode-se concluir que as pelotas do lote P_100 formaram uma mistura de magnetita e wustita com a reação de redução originada do aquecimento à 900°C, tanto para o tempo de 30 minutos como para o de 50 minutos. Já o lote P_0 com redutor no cadinho foi levemente reduzido, formando uma mistura de hematita e magnetita. Esses resultados serão confirmados nas análises do MEV e EDS nos itens a seguir.

6.4.2 Resistência à Compressão

As médias dos valores de carga máxima suportada por cada corpo de prova, até ocorrer ruptura do mesmo, após serem submetidas a diferentes patamares de temperaturas estão representadas na Figura 23. Os respectivos intervalos de confiança foram inseridos nas curvas.

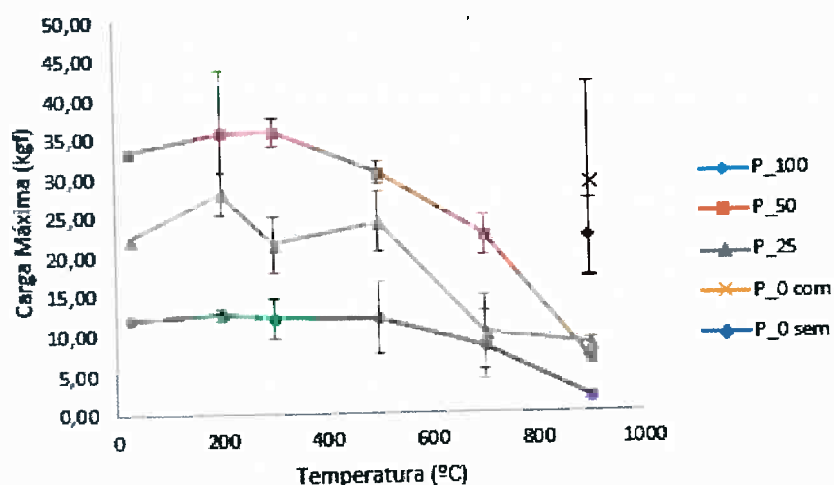


Figura 27. Carga máxima suportada por pelotas submetidas a diferentes temperaturas. Intervalo de confiança de 95%.

Quando uma pelota autorredutora é aquecida até temperaturas de redução dos óxidos presentes, uma série de transformações ocorre em seu interior, sendo eliminados certos componentes na forma de produtos gasosos, assim como com a evolução da reação de redução de hematita para wustita, que passa de uma estrutura compacta (Fe_2O_3) para a de cúbica de corpo centrado (" FeO "). Só esta variação estrutural provoca aumento de volume da ordem de 20%. Isto provoca alterações físicas e físico-químicas na pelota, alterando-se as propriedades mecânicas e características microestruturais. O

grau de intensidade dessas mudanças está relacionado com as condições de aquecimento, e depende diretamente da eliminação de umidade, eliminação de matéria volátil, eliminação de água de composição, formação de novas fases no sistema ligante [24] e inchamento estrutural.

SÁ et al (2004) mostraram que a hematita especular, quando recristaliza, forma grãos maiores com contornos arredondados, conferindo maior resistência mecânica à pelota. No entanto, o resfriamento da magnetita causa reoxidação, transformando-se em hematita e, assim, proporciona uma diferença de volume entre a estrutura inicial e a gerada. Com isso, ocorre o aparecimento de forças de cisalhamento na estrutura formada, que facilitam a fratura do minério. Além disso, a goethita se transforma em hematita a 300 °C, apresentando microporosidades. Nestes casos, tanto a magnetita como a goethita influenciam negativamente na resistência à compressão.

Pela Figura 23 é visto que a resistência à compressão das pelotas autorredutoras cai bruscamente quando são submetidas a altas temperaturas, principalmente após atingir 500°C. Por volta dessa temperatura, começam a ocorrer reações de redução da hematita para wustita, há um aumento de porosidade devido ao consumo do carbono contido no aglomerado e há decomposição dos hidratos dos aglomerantes que conferiam boa resistência a frio. Contudo, após certa temperatura, geralmente por volta de 1000°C, a resistência das pelotas volta a subir, devido à ocorrência do processo de sinterização das partículas de ferro reduzido.

Takano e Mourão[2] encontraram valores entre 800-850°C para o começo da diminuição da resistência à compressão de pelotas autorredutoras, porém estavam baseados em resultados dentro de faixa de temperaturas acima de 800°C. O presente trabalho corrobora outro trabalho posterior [25]. O comportamento crítico se deu entre 900-1000°C. Singh e Björkman[26] encontraram resultados semelhantes para testes realizados em 950°C.

No caso das pelotas sem redutor em sua composição, a resistência final se mostrou maior que das autorredutoras, comparando ensaios com mesmos parâmetros, como era de se esperar. Além das pelotas sem redutor em sua composição já apresentarem resistência pré-aquecimento maior que de autorredutoras, devido a maior facilidade de coesão entre as partículas destas em comparação com as que possuem componente hidrofóbico em sua composição, a ausência de redutor quimicamente ligado

retarda a cinética da redução. Assim, as propriedades mecânicas devem ser melhores do que das pelotas que foram mais reduzidas.

Para o lote P_0 com redutor no cadinho, a redução deve obedecer ao modelo topoquímico, podendo haver redução da superfície da pelota em direção ao centro. Como este processo é dependente da difusão dos gases redutores, que é lento, leva um tempo muito maior para que ocorra redução, comparando com as autorredutoras que já possuem redutor em seu interior. Já para o caso do lote P_0 sem redutor no cadinho, a perda de resistência mecânica quando comparado a sua resistência pré-aquecimento se deve a decomposição dos hidratos de alta resistência. Nota-se que o valor médio de resistência das pelotas do lote P_0 sem redutor no cadinho foi inferior ao do que havia presença de redutor. Mas, os testes de compressão foram realizados com apenas três pelotas e seus resultados foram bastante difusos. Assim, quando se associa um intervalo de confiança de 95% a esses valores, os mesmos tornam-se coerentes, podendo haver a situação em que a pelota sem redutor se mostra mais resistente.

Além disso, a Figura 22 mostra que após 600°C a perda de massa da pelota é mais acentuada, sendo coerente com a redução da resistência das pelotas submetidas a temperaturas maiores que esta. Outro ponto é que as pelotas que possuíam maiores valores de resistência à compressão em temperatura ambiente também obtiveram maiores valores de resistência após a redução.

A Figura 24 mostra a resistência das amostras em função do tempo de permanência em cada patamar de temperatura. Com maiores tempos de permanência em determinada temperatura, há maior oportunidade para ocorrer as reações de redução e desidratação e, portanto, a carga máxima suportada pelas pelotas diminui gradativamente, porém não é tão intensa como a variação de temperatura.

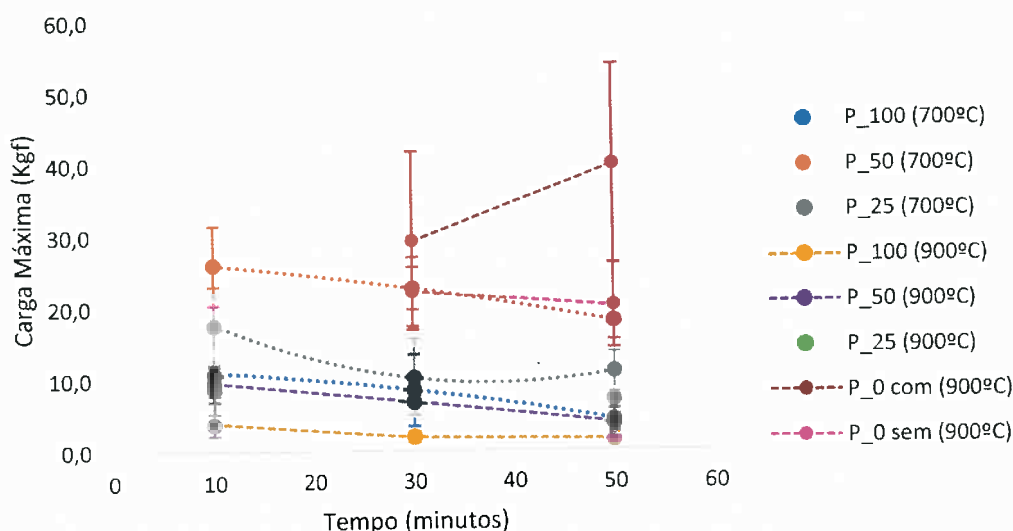


Figura 28. Carga máxima em diferentes tempos de permanência em cada patamar de temperatura. Intervalo de confiança de 95%.

Através da análise da Figura 24, alguns resultados vistos isoladamente se mostraram incoerentes, como o caso do aumento da resistência do lote P_0 com redutor em sua composição quando submetido a um maior tempo de redução. Novamente isto pode ser explicado pelo fato do erro associado a esses valores ser relativamente grande. Assim, com um intervalo de 95% de confiança esses valores passam a ser coerentes mais uma vez.

6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da observação das Figuras 9 a 11 obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura, é nítida a diferença de porosidade existente entre as pelotas. Como esperado, as pelotas autorredutoras foram as que visivelmente possuíam maior número de poros. Esses poros provêm tanto do uso de coque em sua composição, o qual possui estrutura porosa, como do consumo do redutor no decorrer da reação de redução, que no caso de pelotas autorredutoras possui, ainda, a maior cinética de reação. Além disso, foi visto que alguns intermediários da obtenção de ferro metálico possuem estrutura porosa ou mista (lamelar e porosa).

Nota-se que a pelota submetida a aquecimento sem redutor (Figura 10) aparentemente não possui partículas porosas. Pelo contrário, vê-se partículas de minério rodeada de uma "névoa" que, provavelmente, foi originada da decomposição dos hidratos do aglomerante. Além do mais, este lote parece ter as partículas que compõe a

pelota mais próximas umas das outras, comparando-se com a pelota autorredutora que parece ter suas partículas bem “soltas”.

Quanto à Figura 12, referente ao lote P_100, visualmente parece que o lado esquerdo sofreu menos redução do que o lado direito, com uma interface bem demarcada. Possivelmente, isto pode ter sido originado em decorrência da falta de homogeneidade na pelota, concentrando mais carvão do lado direito e, conseqüentemente, favorecendo a redução nesta parte da pelota.

6.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Através dos resultados obtidos no EDS, pode-se realizar uma análise mais profunda do grau de redução atingido em cada uma das pelotas, sendo possível saber qual a composição dos produtos obtidos e suas quantidades.

Vale ressaltar que o resultado pontual não traz muitas informações sobre a amostra como um todo, pois pode haver pontos da amostra muito diferentes entre si. Sendo assim, serão analisados os resultados das Figuras 13, 15 e 17. Pelo teor de ferro é possível ver que nenhuma das amostras apresentou um grau de redução muito elevado, sendo coerente com as análises do item 6.4.1 desse presente trabalho, em que a pelota atingiu no máximo valores de grau de redução próximos de 20%, chegando apenas em magnetita e wustita (lote P_100).

Nota-se, também, que o lote P_100 é o que possui maior teor de ferro, como esperado por este ter sofrido uma maior redução em comparação com os demais lotes.

O lote P_0 aquecido sem presença de redutor no cadinho apresentou maior teor de ferro que o lote que possuía redutor no cadinho durante o aquecimento. Este resultado é estranho e não converge com o esperado. Porém, uma explicação para isto pode ser a falta de homogeneidade das pelotas, fazendo com que uma possa ter maior teor de minério que outra e, conseqüentemente, maior teor de ferro.

6.7 Difratometria de Raios X

Os resultados das tabelas 14 a 16 confirmam o exposto neste trabalho. A tabela 14, referente ao lote P_100 mostra que existe grande quantidade de fase amorfa (coque) e a redução atingiu a fase wustita. A tabela 15, a qual mostra os resultados do lote P_50, aponta que a amostra era composta de fase magnetita, em quase sua totalidade. Por fim, a tabela 16 mostra que o lote P_0 com redutor no cadinho durante a redução atingiu uma mistura de hematita e magnetita, de acordo com o previsto nas etapas anteriores desse trabalho.

7. Conclusões

Através das análises dos resultados dos ensaios realizados, conclui-se que:

1. O comportamento mecânico de pelotas autorredutoras é melhorado com o aumento do tempo de cura, principalmente nos primeiros 3 dias, quando se utiliza cimento de alta resistência inicial (ARI) devido à fácil hidratação inicial dos componentes do cimento.
2. O valor da resistência compressão das pelotas autorredutoras, comparando-se as pelotas P_50 e P_100, está diretamente ligada à quantidade de coque presente nelas. Foi verificado um comportamento anômalo com as pelotas P_25, que apresentou resistência à compressão menor que as pelotas P_50, necessitando de maiores entendimentos.
3. A porosidade das pelotas varia de acordo com a quantidade de coque presente nelas. Os lotes com maiores teores de coque apresentaram maiores valores de porosidade, condizentes com os esperados.
4. A porosidade das pelotas aumentou significativamente nos primeiros dias de cura, em que ocorrem reações de hidratação e formação de gel coloidal de estrutura porosa.
5. A resistência à compressão das pelotas, assim como a perda de massa, cai bruscamente quando são submetidas a altas temperaturas, principalmente após atingir 500°C, devido às reações de redução da hematita e de decomposição dos hidratos dos aglomerantes, corroborando com os trabalhos recentes da literatura.

6. A carga máxima suportada pelas pelotas diminui, porém com pouca intensidade, à medida que se aumenta o tempo de permanência em determinada temperatura, pois há mais tempo para ocorrer as reações de redução e desidratação, diminuindo a resistência dos corpos de prova.
7. A resistência à compressão de pelotas semi-autoredutoras (P_25 e P_50), à temperatura crítica de 900°C, melhorou sensivelmente em relação às pelotas completamente auto-redutoras (P_100), indicando boas perspectivas para o uso. Entretanto, o lote 100% estequiométrico se mostrou com resistência extremamente baixa, impossibilitando sua utilização.
8. As pelotas do lote P_0, que não possuíam redutor em sua composição, se mostraram bem mais resistentes que as pelotas semi e autorredutoras em todas as ocasiões. Como o redutor é hidrofóbico e atrapalha a cura das pelotas, sua ausência contribuiu com um aumento na resistência das mesmas.
9. Quando aquecido, o lote P_0 teve os menores valores de perda de massa, apresentando um menor grau de redução em comparação com os demais lotes. O grau de redução desse lote foi, aproximadamente, três vezes menor que o atingido pelo lote P_100. Isto implicou em uma maior resistência à compressão quando comparado com os demais.

8. Referenciais Bibliográficas

- [1] Midrex Technologies Inc. 2017 World Direct Reduction Statistics. Disponível em: https://www.midrex.com/assets/user/news/MidrexStatsBook2017.5_24_18.pdf
- [2] TAKANO, C.; MOURÃO, M.B. Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Mechanical Behavior. Mineral Processing and Extrative Metallurgy Review. Taylor and Francis. London, GB, 2003, v.24, no 3-4, pp. 233-252.
- [3] MOURÃO, M.B.; TAKANO, C. Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing. Mineral Processing and Extrative Metallurgy Review. Taylor and Francis. London, GB, 2003, v.24, no 3-4, pp.183-202.
- [4] NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T. Microstructures of selfreducing pellets bearing iron ore and carbon. ISIJ International. 1997, v. 37, no 11, pp 1050-1056.

- [5] MERKLIN, K. E.; CHILDS, M. H.; Some factors influencing the physical qualities of iron ore pellets. AIME, 1961.
- [6] CHU, M.-s.; YANG, X.-f.; SHEN, F.-m.; YAGI, J.-i.; NOGAMI, H. Numerical Simulation of Innovative Operation of Blast Furnace Based on Multi-Fluid Model. Journal of Iron and Steel Research International. 2006, v. 13, no 6, pp. 8-15.
- [7] TSUGE, O, KIKUCHI, S., TOKUDA, K., Ito, S., KOBAYASHI, I., and Uragami, A., 2002, "Successful iron nuggets production at Itkm3 pilot plant", Ironmaking Conference Proceedings, ISS, 61, pp.511-519.
- [8] MEYER, K. Pelletizing of Iron Ore. 1ª Edição Düsseldorf. Alemanha: Springer-Verlag Berlin, p. 44, 1980.
- [9] SRB, J; RUZICKOVÁ, Z. Pelletization of fines. 1. Ed. Praga, Elsevier, 1988.
- [10] FERRAZ, H. M. Influência do aglomerante na cura de pelotas autorredutoras: aspectos microestruturais. São Paulo, 1999. Trabalho de Formatura. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [11] DA SILVA, C. G. Comportamento a frio e a quente de pelotas autorredutoras a carvão vegetal. São Paulo, 1996. p. 4. Trabalho de Formatura. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [12] GOKSEL, M.A., 1977, "Fundamentals of cold bond agglomeration process", Proceedings of the 2nd International Symposium on Agglomeration, Agglomeration 77, and Editor: K.V.S. Sastry, Berkley, 3, pp. 877-900
- [13] TAKANO, Cyro. Aspectos fundamentais e tecnológicos dos efeitos dos aglomerantes de pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [14] MANTOVANI, M. C. Comportamento a frio e a quente de pelotas autorredutoras de resíduo de aciaria elétrica. São Paulo, 1996. p. 25-30. Tese (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [15] JÚNIOR, José Henrique Noldin. Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores. 2002. Tese de Doutorado. Dissertação de mestrado). Departamento de ciência dos materiais e metalurgia.
- [16] MOURÃO, M; Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas autorredutoras, tese de doutorado, USP, São Paulo, Brasil, 1988, 5-39.

- [17] PARGETER, J. K.; LEHMKUEHLER, H. J. Recycling of waste and flue dust from the steel industry into hot metal, using the Inmetco process. Iron and Steel Society, AIME, Disposal, Recycling and Recovery of Electric Furnace Exhaust Dust., p. 121-126, 1987.
- [18] DOS SANTOS, Felipe Vinícius Celestino. ESTUDO DA CINÉTICA DE AUTORREDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO: MODELAMENTO ANALÍTICO E AVALIAÇÕES ASSOCIADAS. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [19] NACIMENTO, R. C. Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado EPUSP, 1994.
- [20] ROSS, H. U.; ADAMS, D. Mc.; MARSHALL, T. Physical chemistry. In: __Direct Reduced Iron – Technology and Economics of Production Use, Chapter 3. AIME, USA, 1980. pp. 09-48
- [21] DUARTE, Lauren da Cunha et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15., 2003.
- [22] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdIPUCRS, 2007.
- [23] GOKSEL, A., Coburn, J., and Kohut, J., 1991, "Recycling waste from ironsteel plants using PTC process, Ironmaking Conference Proceedings, ISS, pp. 97-112
- [24] ATSUMI, E. Comportamento a quente de pelotas auto-redutoras de poeira de sinterização e de minério de ferro com variações do teor de aglomerantes. São Paulo, 1999. p. 12. Trabalho de Formatura. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [25] TAKANO, C. ; NARITA, C.: MOURÃO, M. B. Alternatives binders for ore-carbon composite agglomerates: an analysis. Anais do 4º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro. ABM Week 2016. Riocentro RJ. ABM-SP
- [26] SINGH, M., BJÖRKMAN, B. Swelling behaviour of cement-bonded briquettes-proposed model. ISIJ international, v. 44, n. 3, p. 482-491, 2004.

9. Anexo I

9.1 Observações Realizadas no lote P_0 com Presença de Redutor no Aquecimento

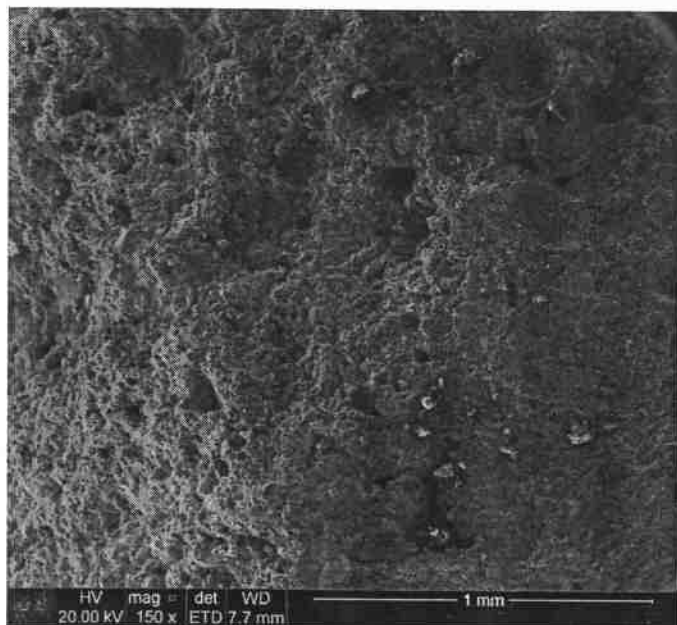


Figura 29. Lote P_0 (com redutor) com aumento e 150x.

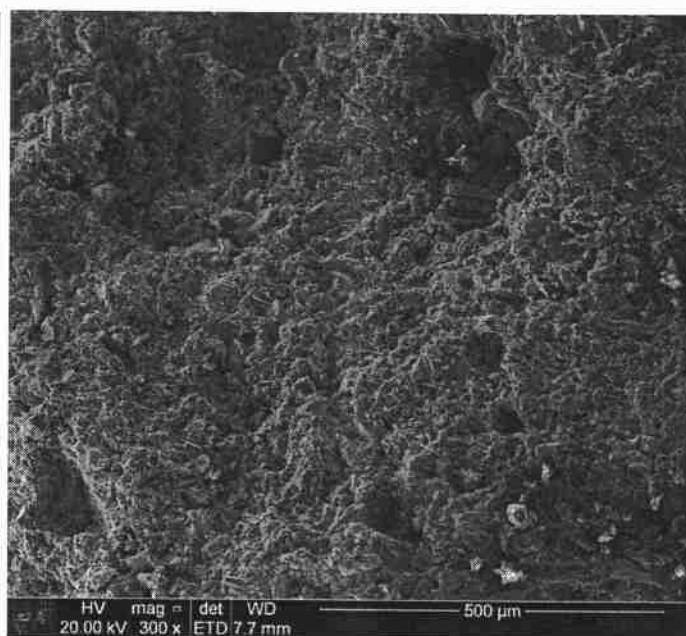


Figura 30. Lote P_0 (com redutor) com aumento de 300x.

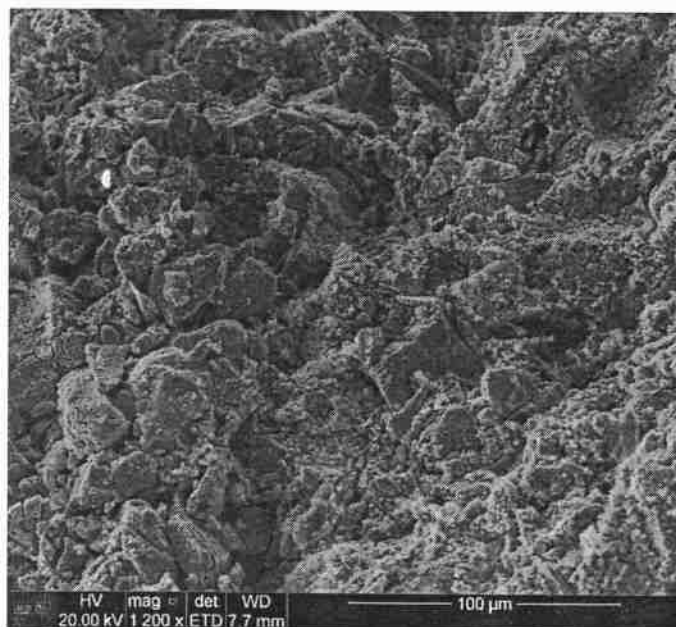


Figura 31. Lote P_0 (com redutor) com aumento 1200x.

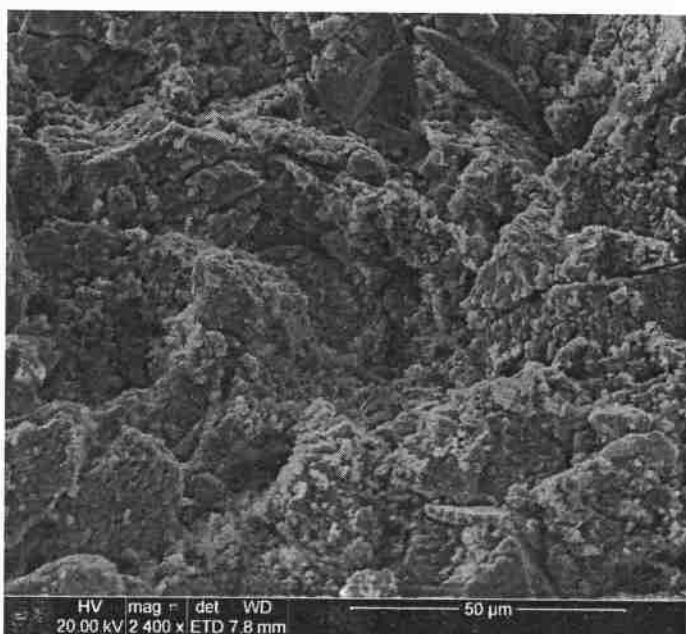


Figura 32. Lote P_0 (com redutor) com aumento de 2400x.

9.2 Observações Realizadas no lote P_0 com Presença de Redutor no Aquecimento

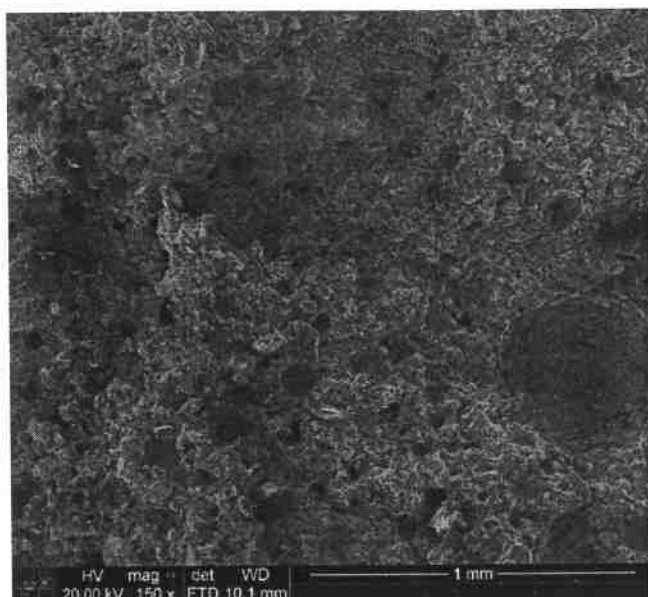


Figura 33. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 150x.

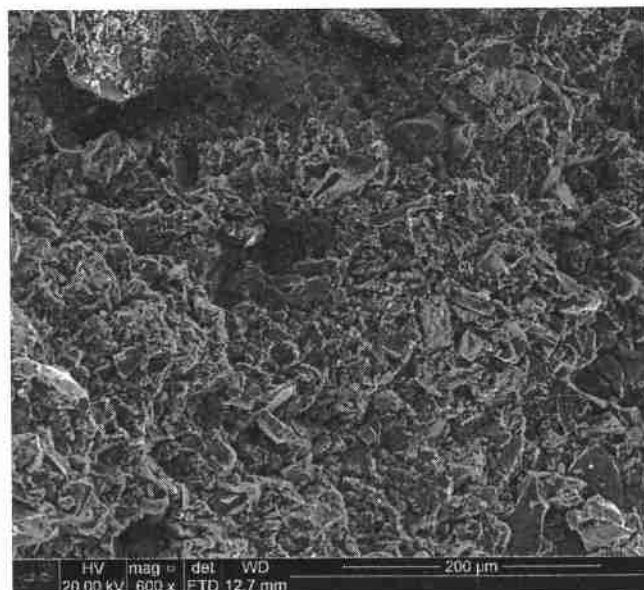


Figura 34. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 600x.

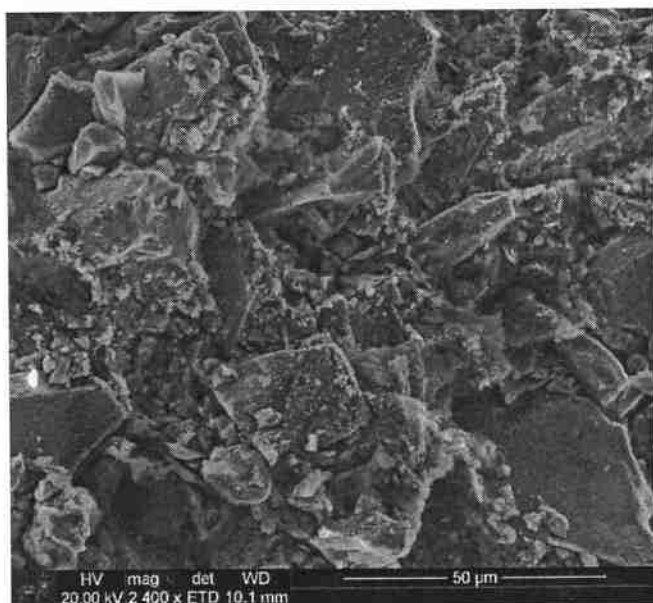


Figura 35. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 2400x.

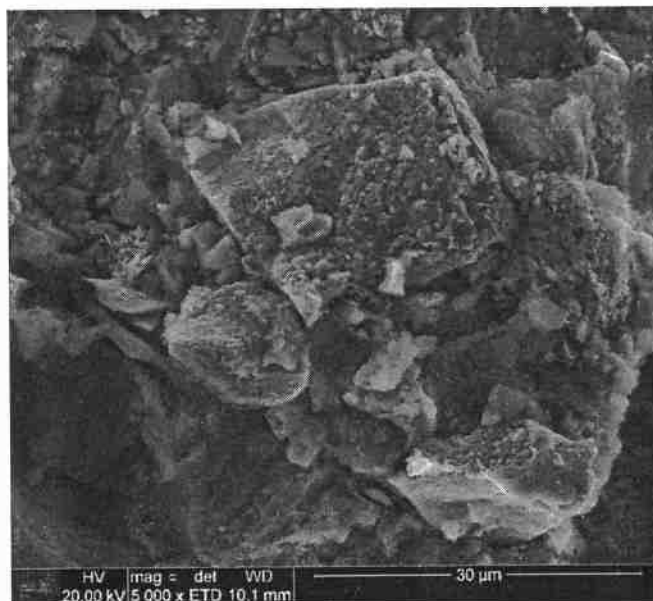


Figura 36. Lote P_0 (sem redutor) com aumento de 5000x.

9.3 Observações Realizadas no lote P_100

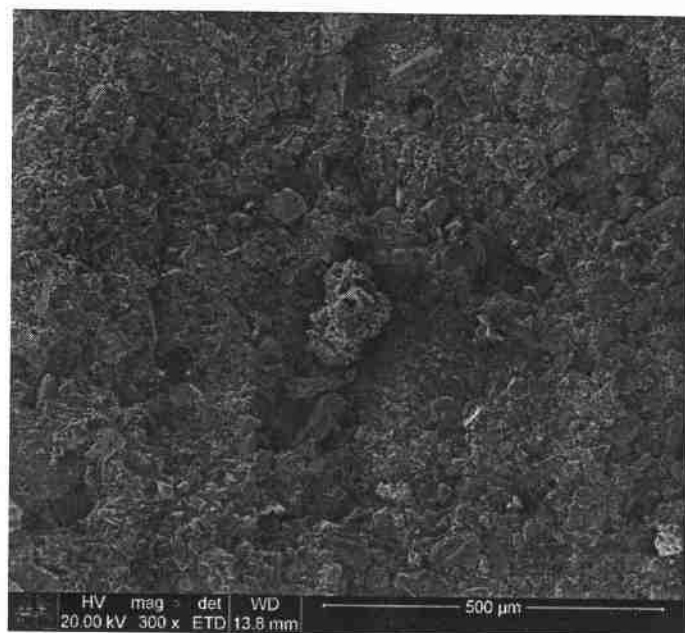


Figura 37. Lote P_100 com aumento de 300x.

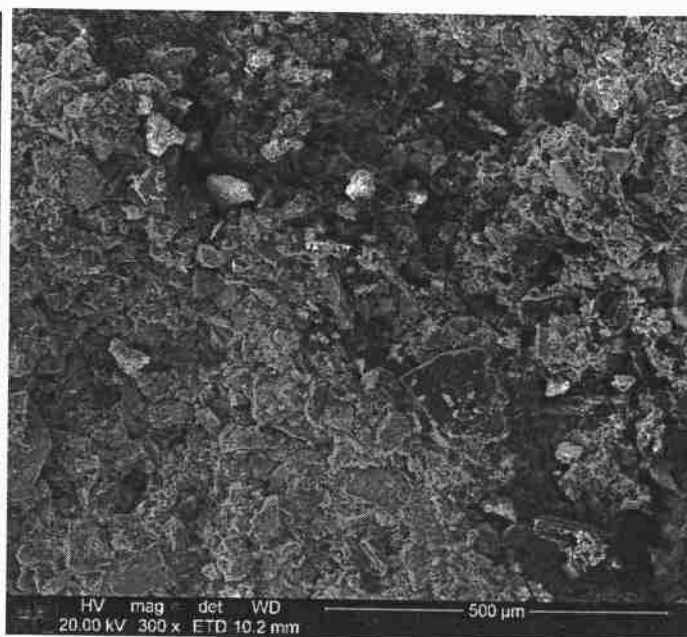


Figura 38. Lote P_100 com aumento de 300x.

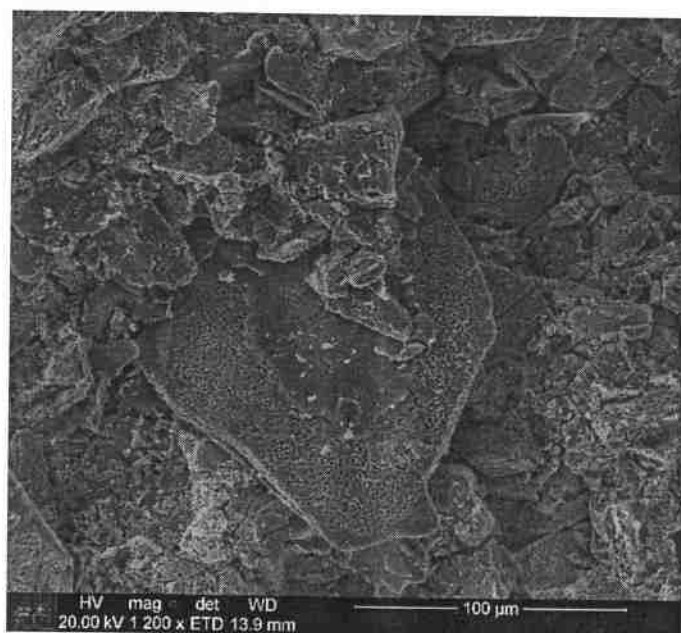


Figura 39. Lote P_100 com aumento de 1200x.



Figura 40. Lote P_100 com aumento de 1300x.

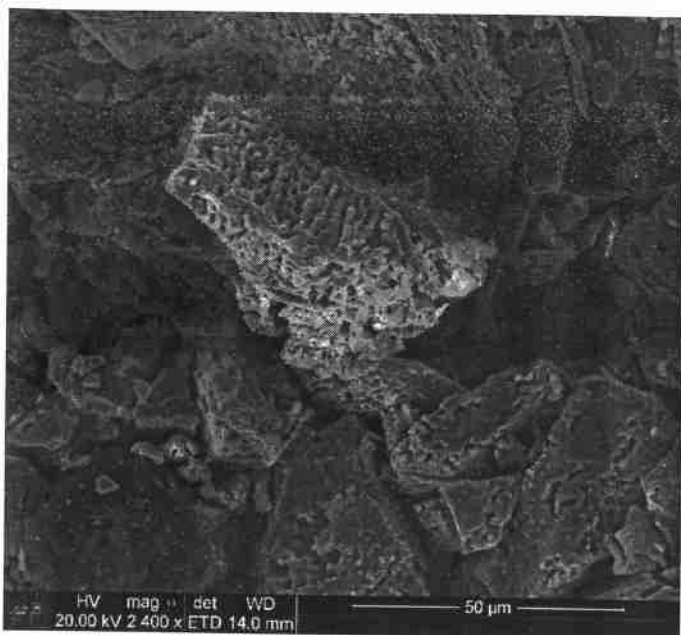


Figura 41. Lote P_100 com aumento de 2400x.

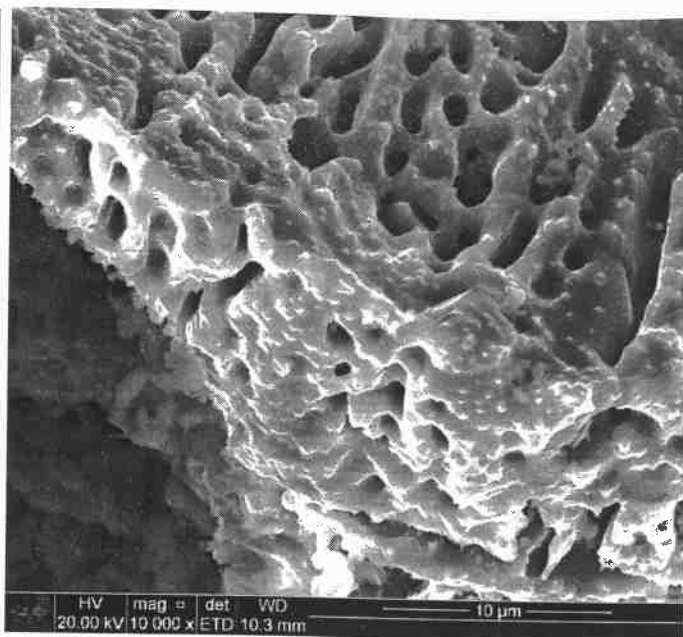


Figura 42. Lote P_100 com aumento de 10000x.