

MARCELLI SUSAKI DIAS

Estudo da fabricação de pelotas autorredutoras de minério de ferro
e biomassa

São Paulo
2016

MARCELLI SUSAKI DIAS

Estudo da fabricação de pelotas autorredutoras de minério de ferro e
biomassa

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

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda
Mourão

São Paulo

2016

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares, principalmente ao meu falecido cão Nick que cresceu comigo e que esteve ao meu lado até o seu último dia e ao meu cão Ted que me trouxe mais motivos para sorrir quando tudo parecia escuridão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deusa pelas bênçãos e desvios pelo caminho que me possibilitaram crescer e me tornar quem sou hoje. Agradeço muito à minha mãe Helena e à minha irmã Vânia por estarem ao meu lado e agradeço muito à minha falecida avó por tudo que aprendi.

Agradeço ao meu orientador, Prof Dr. Marcelo Mourão pela dedicação e paciência ao longo desses dois anos, que não foram fáceis, mas que me fizeram crescer em admiração e respeito.

Agradeço ao doutorando responsável e co-orientador Cesar pela honra de ter aceitado ao convite para fazer parte da banca, assim como também agradeço ao professor convidado da banca Prof. Dr. Guilherme Lenz. Agradeço também aos professores do Departamento pela eterna inspiração.

Agradeço aos amigos próximos pela paciência e apoio (Juliana, Natalia, Melisa, Paloma, Suellen, Jacy, Viviam, Beatriz, Grazielle, Marcelle, Leonardo, Felipe e Amanda), aos amigos de laboratório e pós-graduação (Gisele, Leidy, Gustavo e Vitor), aos outros tantos amigos e colegas cujos nomes não consigo citar agora, agradeço muito aos técnicos de laboratório que me auxiliaram nas análises. Meu sincero obrigado a todos!

“Infelicidade é uma questão de prefixo”.

(João Guimarães Rosa)

RESUMO

Devido à demanda de energia e a necessidade de investir em recursos sustentáveis, a produção de energia química de hidrogênio através de energia solar em concentradores solares por meio de ciclos termoquímicos se tornou interessante. O trabalho visa estudar o ciclo de redução pesquisando aglomerantes orgânicos que permitam proporcionar resistência mecânica para manejo das pelotas autorredutoras de minério de ferro e carvão vegetal após a redução sem adição de componentes que possam contaminar o ferro e prejudicar o ciclo formado. Os aglomerantes estudados foram: carboximetilcelulose (CMC), bentonita, emulsão asfáltica, alcatrão, melaço e cal, e farinha de arroz. Durante o estudo, as análises obtidas divergiram um pouco e os resultados qualitativos tiveram maior valor. Os aglomerantes CMC, melaço e cal e bentonita não conseguiram uma boa resistência, as pelotas desmancharam após redução. Briquetes de emulsão asfáltica e alcatrão sofreram leve metalização por fora, mas também desmancharam após redução. Pelotas com farinha de arroz mantiveram a forma, porém desmancharam. Com diminuição do teor de carvão e com ensaios termogravimétricos não isotérmicos os resultados para farinha de arroz começaram a se tornar mais satisfatórios. Ensaio de inchamento e compressão puderam ser realizados para avaliar se a pelota adquiriria resistência pela propriedade do aglomerante, pela taxa de aquecimento baixa ou pela sinterização em maior temperatura. Concluiu-se que a farinha de arroz é o aglomerante mais interessante, que a composição ótima é a proporção de 85% pellet feed, 15% de carvão vegetal e 30% de farinha de arroz. Nos testes de compressão, a maior resistência mecânica foi obtida após tratamento térmico a 400°C.

Palavras-chave: Redução de pelotas autorredutoras. Aglomerantes. Biomassa. Carvão vegetal. Resistência à compressão. Farinha de arroz.

ABSTRACT

Due to energy demand and a need for investment in sustainable resources the production of chemical energy from hydrogen through solar energy in solar concentrators through thermochemical cycles has become interesting. This work aims to study the reduction cycle by investigating organic binders that provide mechanical strength to the handling of the self-reducing pellets bearing iron ore and charcoal after reduction without addition of components that could contaminate the iron and damage the cycle formed. The binders studied were: carboxymethylcellulose (CMC), bentonite, asphalt emulsion, tar, molasses and lime, and rice flour. During the study, the analysis obtained diverged somewhat and the qualitative results were more valuable. CMC, molasses and lime and bentonite did not achieve good mechanical strength, the pellets dismantled after reduction. Asphalt emulsion briquettes and tar briquettes were light metallized on the outside, but also dismantled after reduction. Pellets with rice flour kept the shape, but did not obtained good compression strength. With reduction of the carbon content and non-isothermal thermogravimetric tests the results for the rice flour began to become more satisfactory. Sweling and compression tests could be performed to evaluate if the pellet acquired compression strength due to binder's effect, the low heating rate or at a higher temperature. It was concluded that rice flour is the most interesting binder and an alternative source of carbon, and that the optimum composition is the proportion of 85% pellet feed, 15% charcoal and 30% rice flour. In the compression tests the highest compression strength was after heat treatment at 400°C.

Keywords: Self-reducing pellets reduction. Binders. Biomass. Charcoal. Compression strength. Rice flour.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tipos de rotas para a produção de hidrogênio. [8]	22
Figura 2: Exemplo de entrada de concentradores solares. (a) concentrador solar em perfil; (b) tubo principal e câmaras; (c) corte da entrada mostrando a estrutura em forma de colmeia e a área de radiação solar concentrada. [9].....	23
Figura 3: Concentrador solar rotativo para ciclos termoquímicos com ZnO. #1 Cavity Cônica Rotativa; #2 abertura para acesso da radiação solar; #3 janela de quartzo; #4 CPC; #5 casca cônica; #6 alimentador de ZnO por rotação da rosca; #7 Camada grossa de ZnO; #8 gás de resfriamento; #9 saída de produtos Zn e O ₂ ; #10 resfriador dos produtos. [8].....	24
Figura 4: Esquema do concentrador solar de duas cavidades para ciclos termoquímicos com ZnO #1 cavidade interna de grafita; #2 abertura de entrada de radiação solar; #3 CPC; #4 cavidade externa contendo ZnO submetida à irradiação; #5 cavidade externa de saída de gases. [8].....	24
Figura 5: Gráfico da estrutura do consumo do setor Ferro-Gusa e Aço. [22].	30
Figura 6: Gráfico da fração reagida comparativo dos aglomerados 1 e 2 e do briquete 1 to tipo 1-(78% <i>pellet feed</i> , 22% de carvão vegetal e com adição de 0,5% de CMC) em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C.....	44
Figura 7: Amostra de aglomerado 1 com composição 75% <i>pellet feed</i> , 22% de carvão vegetal e com adição de 0,5% de CMC após redução a 950°C em ensaio termogravimétrico isotérmico. Cada lado do quadriculado na figura equivale a 1 cm.	45
Figura 8: Amostra de aglomerados 2- (78% <i>Pellet Feed</i> , 22% carvão vegetal e com adição de 2% de bentonita), após redução em ensaio termogravimétrico isotérmico a 1150°C. Cada lado do quadriculado na figura equivale a 1 cm.	46
Figura 9: Gráfico da perda de massa (%) em função do tempo (min) a 1150°C para briquete do aglomerado 3 –(78% <i>Pellet Feed</i> , 22% carvão vegetal com adição de 10% emulsão asfáltica).	47
Figura 10: Amostra de aglomerado 3 com 78% de <i>pellet feed</i> e 22% de carvão vegetal com adição de 20% de emulsão asfáltica reduzida em ensaio termogravimétrico isotérmico a 1150°C. Cada lado do quadriculado na figura corresponde a 1cm.....	48

Figura 11: Amostra de briquete do aglomerado 4 com 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 5% de alcatrão reduzida em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C. Cada lado do quadriculado na figura corresponde a 1 cm.....49

Figura 12: Gráfico comparativo da fração reagida do aglomerado 4-(78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 5% de alcatrão) em ensaio isotérmico a 950°C e a 1150°C.....50

Figura 13: Gráfico da variação da perda de massa (%) em função do tempo (min) do aglomerado 5- (78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 3% melaço e de 2% cal) a 1150°C.51

Figura 14: Amostra de aglomerado 5 com 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 2% de cal e de 3% de melaço reduzida a 1150°C em ensaio termogravimétrico isotérmico. Cada lado do quadriculado da figura corresponde a 1 cm.....51

Figura 15: Amostra de aglomerado 6 com 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz reduzida a 1150°C em ensaio termogravimétrico isotérmico após ser tratada em patamar isotérmico a 300°C. Cada lado do quadriculado da figura corresponde a 1 cm.....52

Figura 16: Gráfico da variação da massa (g) pelo tempo (min) para uma pelota do aglomerado 6-(78% *Pellet Feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz) em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C.....53

Figura 17: Gráfico da fração reagida (%) por tempo (min) e da temperatura (°C) por tempo (min) da pelota do aglomerado tipo 6-(78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz). A temperatura teve patamar a 1150°C por 1 hora.54

Figura 18: Gráfico da perda de massa (%) por tempo (min) e da temperatura (°C) por tempo (min) da pelota do aglomerado tipo 6-(85% *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz) em ensaio termogravimétrico não isotérmico.55

Figura 19: Gráfico de fração de reação da pelota do aglomerado tipo 6- (85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz)-obtido no ensaio termogravimétrico não isotérmico de 100°C a 1250°C.56

Figura 20: Gráfico da fração de reação do aglomerado 6-(85% de *pellet feed*, 15% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz)- obtido no ensaio termogravimétrico isotérmico a 1250°C.57

Figura 21: Amostra do aglomerado 6 -(78% de *pellet feed*, 22% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz)- obtida no ensaio termogravimétrico não isotérmico com taxa de 10°C/min com patamar de 300°C por 1 h e depois aquecimento até a 1150°C. Cada lado do quadriculado da figura corresponde a 1 cm.57

Figura 22: Amostras do aglomerado6 (de composição 85% de *pellet feed*, 15% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz) reduzidas não isotermicamente a uma taxa de 10°C/min.; (a) aquecida até 1150°C e (b) aquecida até 1250°C.58

Figura 23: Aglomerado 6 com 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz reduzida em ensaio não isotérmico de 100°C a 1250°C a uma taxa de 10°C/min em lupa estereoscópica com aumento de 1,25 vezes.....60

Figura 24: Aglomerado 6 com 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz reduzida em ensaio não isotérmico de 100°C a 1250°C a uma taxa de 10°C/min em lupa estereoscópica com aumento de 0,8 vezes.....61

Figura 25: Micrografia com aumento de 2500x em MEV da periferia de pelota do aglomerado tipo 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.62

Figura 26: Micrografia com aumento 200x em MEV do centro da pelota do aglomerado tipo 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....63

Figura 27: Micrografia de microanálise EDS com aumento de 200x vezes do centro da pelota do aglomerado tipo 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.64

Figura 28: Picos referentes às áreas 1, 2 e 3 da figura 29 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.65

Figura 29: Micrografia com aumento 500x em MEV da região intermediária do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....66

Figura 30: Picos referentes à área 1 e ao ponto 1 da figura 31 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....67

Figura 31: Micrografia de microanálise EDS com aumento de 3000x vezes da região intermediária do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e como adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....68

Figura 32: Picos referentes aos pontos 1, 2 e 3 da figura 33 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....69

Figura 33: Micrografia de microanálise EDS com aumento de 10000x vezes da periferia do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....70

Figura 34: Picos referentes ao ponto 1 e à área 1 da figura 35 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.....71

Figura 35: Gráfico comparativo de resistência/pelota de pelotas produzidas com pó de sinterização ou minério de ferro com cimento como aglomerante. A P1 possui composição 74,6% de pó de sinterização, 18,4 de carvão antracito, 3% de escória de alto forno e 4% de cimento Portland. A P2 possui composição 70,8 de minério de ferro (hematita), 22,2% de carvão antracito, 3% de escória de alto forno e 4% de cimento Portland. A P3 possui composição de 71,6% de minério de ferro (hematita), 22,4% carvão antracito e 6% de cimento Portland. [30].....78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise Química do <i>Pellet Feed</i> utilizado.	34
Tabela 2: Análise Imediata do Carvão Vegetal.	34
Tabela 3: Aglomerados segundo aglomerante e variação de composição ...	35
Tabela 4: Análise Imediata da Farinha de Arroz	36
Tabela 5: Métodos de preparo de cada tipo de pelota ou briquete.	37
Tabela 6: Proporções de cada componente de acordo com a pureza e a base de cálculo adotada, sendo a massa calculada considerando a pureza.....	42
Tabela 7: Tabela de reação e proporções estequiométricas de produção de CO pela redução do minério.....	42
Tabela 8: Análise Qualitativa Comparativa da Resistência Mecânica entre os tipos de aglomerado.....	59
Tabela 9: Dados do ensaio de inchamento para o aglomerado 6 de composição 85% <i>pellet feed</i> , 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz que foi submetido a aquecimento em ensaio não isotérmico a 10°C/min até 400°C.	72
Tabela 10: Dados do ensaio de inchamento para o aglomerado 6 de composição 85% <i>pellet feed</i> , 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz que foi submetido a aquecimento em ensaio não isotérmico a 10°C/min até 950°C.	72
Tabela 11: Dados do ensaio de inchamento para aglomerado 6 de composição 85% <i>pellet feed</i> , 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz que foi submetido a aquecimento em ensaio não isotérmico a 10°C/min até 950°C e permanecer nesta temperatura por 30 minutos.....	73
Tabela 12: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% <i>pellet feed</i> , 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz secas em estufa.....	74
Tabela 13: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% <i>pellet feed</i> , 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz submetidas a ensaio não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 400°C.	74
Tabela 14: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% <i>pellet feed</i> , 15% carvão vegetal e com	

adição de 30% farinha de arroz submetidas a ensaio não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 950°C.75

Tabela 15: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz submetidas a ensaio não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 950°C com 30 minutos neste patamar.76

Tabela 16: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal, 30% farinha de arroz submetidas a ensaio isotérmico a 1250°C (pelota liso) ou não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1250°C.77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Demanda de Minério de Ferro.....	21
3.2 Sobre a Produção de Hidrogênio	21
3.3 Sobre a Redução	25
3.4 Carvão Vegetal: Origem e Demanda.....	28
3.5 Aglomerantes	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Materiais Utilizados	33
4.1.1 Pellet feed.....	33
4.1.2 Carvão Vegetal	34
4.1.3 Farinha de Arroz	36
4.2 Métodos para preparo das amostras	37
4.2.1 Pelotizadora.....	37
4.2.2 Manual.....	38
4.2.3 Briquete	38
4.2.4 Aglomerado 6	38
4.3 Método de Execução de Ensaios	39
4.3.1 Ensaios Termogravimétricos.....	39
4.3.2 Ensaios de Inchamento.....	39
4.3.3 Ensaios de Compressão	40
4.4 Método de Coleta de Dados.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Ensaios de Termogravimetria	43
5.1.1 Aglomerado 1	43
5.1.2 Aglomerado 2	45
5.1.3 Aglomerado 3	46
5.1.4 Aglomerado 4	48
5.1.5 Aglomerado 5	50
5.1.6 Aglomerado 6	52
5.2 Comparação Geral de Resistência dos Tipos de Aglomerado	58

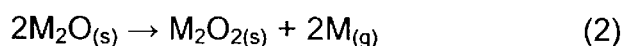
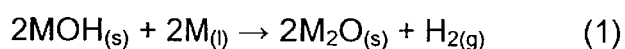
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise EDS	61
5.4	Ensaio de Inchamento	71
5.5	Ensaio de Compressão.....	73
6	CONCLUSÕES.....	79
7.	REFERÊNCIAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

As reservas de energia relacionadas ao petróleo e outras fontes não renováveis poderão não suprir as demandas energéticas do mundo. Devido a esse fato, o estudo da obtenção de energia através de recursos renováveis, com práticas sustentáveis, tem se mostrado necessário.

A energia eólica e a solar são as mais promissoras, sendo a última com amplo estudo de materiais para células solares, conversores fotovoltaicos, uso de energia para aquecimento, entre outros. A energia solar também pode ser armazenada de uma forma secundária através da obtenção de compostos químicos que geram compostos inertes durante sua queima. Este é o caso do hidrogênio, cuja reação de combustão forma água.

Para gerar o gás hidrogênio utilizam-se técnicas como processos de eletrólise ou por ciclos termoquímicos com reações de redução de minério e posterior injeção de vapor de água para sua redução com formação de hidrogênio. Infelizmente, para que essa reação ocorra necessita-se de elevadas temperaturas (800-1500°C). Em 2013, Miyaoka et al. [1] estudaram a possibilidade de obter o gás hidrogênio por um ciclo de reações de bases de metais alcalinos (LiOH, NaOH e KOH) com os próprios metais segundo as reações 1 a 4, onde M é o metal alcalino. Esse estudo se baseou na hipótese das reações acontecerem em temperaturas menores e que pudessem ser alcançadas por concentradores solares.



Baseando-se no mesmo princípio de obtenção de hidrogênio por meio de um ciclo termoquímico, Houaijia et al. [2] propuseram o projeto de um reator e simularam o processo. O estudo provou ser interessante a utilização de pares de óxido/redução com óxidos de metais multivalentes como $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$.

Outro projeto de pesquisa, de Charvin et al. (2007) [3], estudou a reação de redução da magnetita (Fe_3O_4) para a wustita (FeO), com atmosfera controlada e a

hidrólise em duas etapas. Este trabalho se baseia nas premissas estudadas que relacionam a eficiência e a cinética com as propriedades do material, temperatura e composição da pelota.

O presente projeto de pesquisa propõe utilizar uma pelota de minério de ferro utilizando biomassa em sua composição para realizar redução e para aumentar a resistência mecânica para posterior reação de hidrólise para a produção de hidrogênio, simulando o que aconteceria em um concentrador solar.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma composição de pelota autorredutora contendo carvão vegetal como redutor e um aglomerante (baseado em biomassa) que forneça resistência mecânica adequada ao manuseio antes e depois da redução e que não introduza quantidade significativa de ganga.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Demanda de Minério de Ferro

O minério de ferro é um dos maiores produtos de exportação do país, sendo que em 2014 representou 11,47% dos produtos básicos segundo o relatório do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) [4]. A sua produção foi de 400 milhões de toneladas, com a maior parte de finos e granulados, seguidos de pelotas.

As principais indústrias brasileiras são VALE, CSN, Gerdau, Usiminas para o minério e VALE e Samarco para a produção de pelotas. A maior parte do minério extraído que vai para exportação vem de Minas Gerais e Pará. O Brasil foi o terceiro produtor mundial em 2014 com 411 milhões (12,8%), seguido pela Austrália em segundo (20,5%) e a líder China (46,6%) segundo o Sumário Mineral de 2015 do Departamento de Produção Mineral [5].

Segundo o relatório do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) [6] de 2013, o consumo interno está voltado para produção de ferro-gusa e pelotas. A produção de pelotas teve queda devido à preferência da indústria siderúrgica mundial pelo *sinterfeed*. O maior importador de minério de ferro brasileiro é a China, que recentemente lançou um diário de preços com o intuito de ter melhor controle e assegurar pagamentos de preços justos. Antes da crise, o preço da tonelada do minério de ferro era cerca de US\$200, em dezembro de 2016, chegou a US\$81,66 em Qindao na China segundo reporta o jornal Valor Econômico. [7]

Dada a importância do minério de ferro para a produção brasileira, a sua grandiosidade, a sua extensa reserva e a presença cada vez maior de finos, este trabalho escolheu o minério de ferro para ser aglomerado e utilizado na produção de hidrogênio no concentrador solar.

3.2 Sobre a Produção de Hidrogênio

A produção de hidrogênio por concentradores solares pode ser executada por inúmeras vias como citado anteriormente, pode-se observar algumas rotas no esquema simplificado na figura 1. O meio mais utilizado na produção é via gás natural. Existem vários artigos que estudam sobre diferentes matérias-primas

utilizadas na obtenção de hidrogênio, a maioria por simulação matemática, por simulação em fornos comuns ou em protótipos de concentradores solares para serem implantados em plantas modelos. [8]

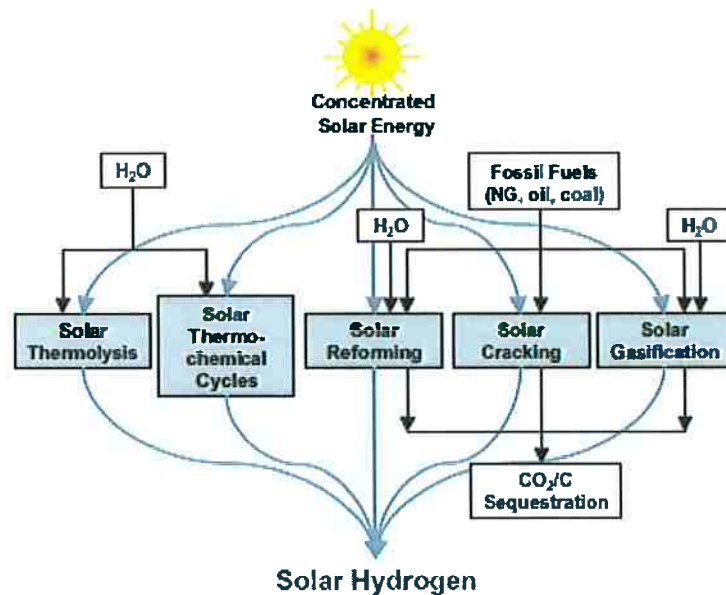


Figura 1: Tipos de rotas para a produção de hidrogênio. [8]

Os concentradores solares são reatores com uma pequena abertura diversos espelhos côncavos que permitem a passagem de luz e inúmeras reflexões posteriores, o que aumenta a energia absorvida. Dados os cálculos, a máxima eficiência teórica de energia absorvida é de 75%. [8] A figura 2 mostra um exemplo de um estudo realizado por Agrafiotis et al. [9] baseado em estruturas em forma de colmeia de materiais cerâmicos com pós de reagentes de oxidação/redução em configuração similar aos encontrados em exaustores catalíticos automotivos. É possível observar em *a* a entrada, em *b* as câmaras dentro do concentrador e em *c* a estrutura em corte.

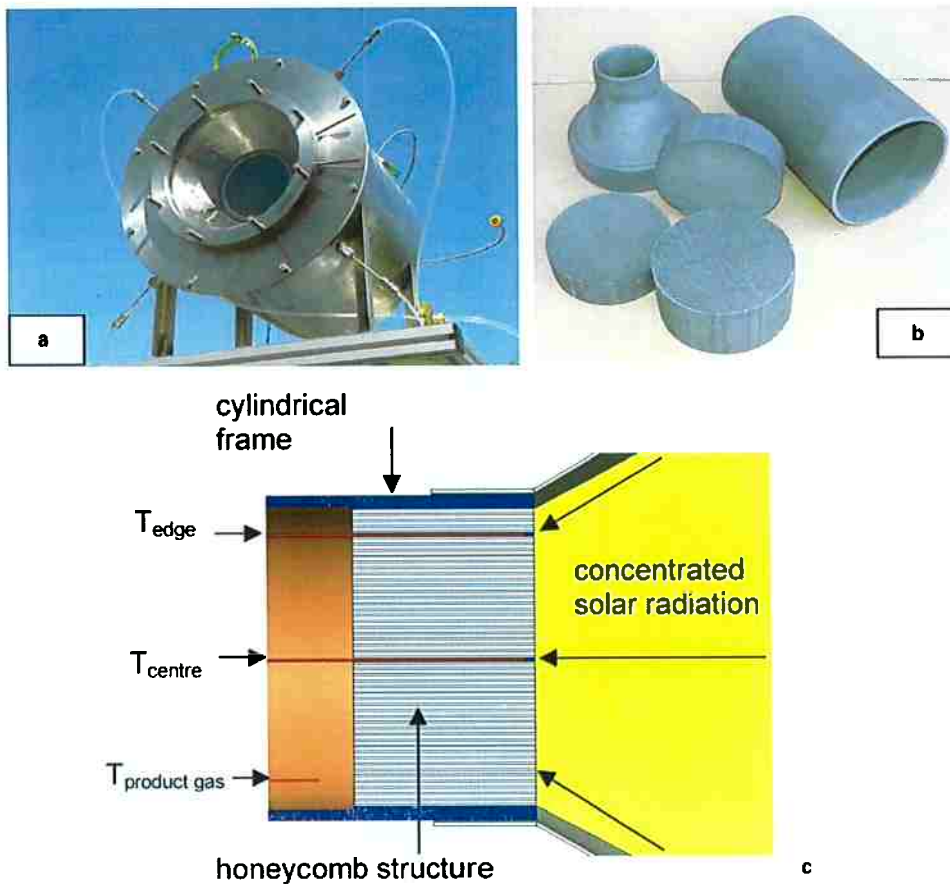


Figura 2: Exemplo de entrada de concentradores solares. (a) concentrador solar em perfil; (b) tubo principal e câmaras; (c) corte da entrada mostrando a estrutura em forma de colmeia e a área de radiação solar concentrada. [9].

Os concentradores podem ser de formatos diferentes dependendo do tipo de processo. A maioria é tubular, podendo ser rotativos também, com câmaras separadas e as temperaturas são controladas por resfriadores. A figura 3 ilustra um concentrador solar tubular rotativo para ZnO separado em câmaras e a figura 4 ilustra um concentrador solar de duas camadas também para ZnO. [8]

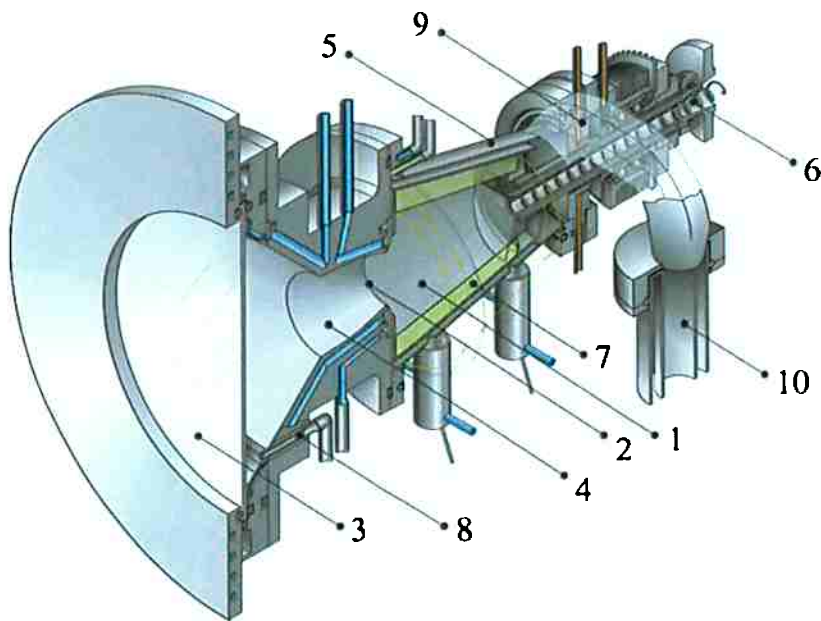


Figura 3: Concentrador solar rotativo para ciclos termoquímicos com ZnO. #1 Cavidade Cônica Rotativa; #2 abertura para acesso da radiação solar; #3 janela de quartzo; #4 CPC; #5 casca cônica; #6 alimentador de ZnO por rotação da rosca; #7 Camada grossa de ZnO; #8 gás de resfriamento; #9 saída de produtos Zn e O₂; #10 resfriador dos produtos. [8]

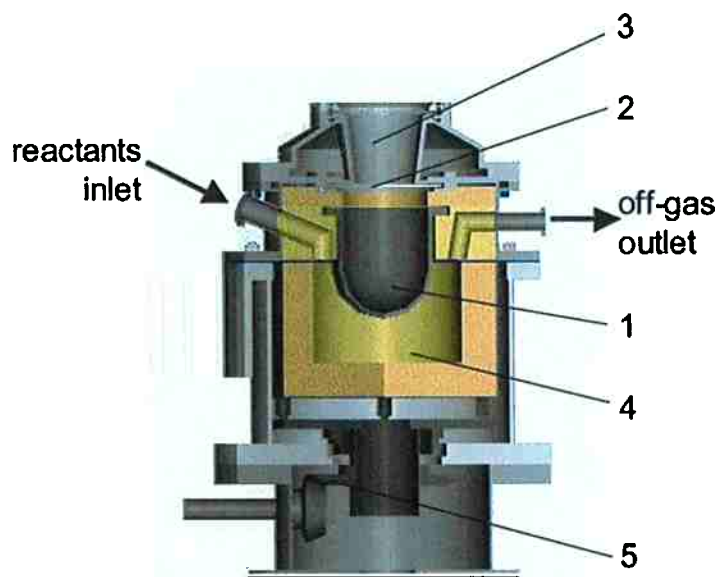


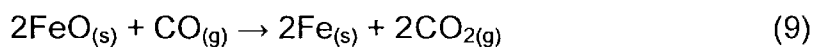
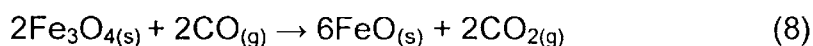
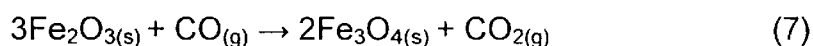
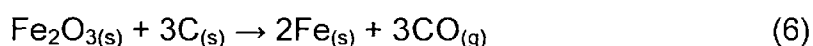
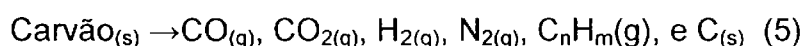
Figura 4: Esquema do concentrador solar de duas cavidades para ciclos termoquímicos com ZnO #1 cavidade interna de grafita; #2 abertura de entrada de radiação solar; #3 CPC; #4 cavidade externa contendo ZnO submetida à irradiação; #5 cavidade externa de saída de gases. [8]

Para citar um exemplo de outro tipo de reator, em 1999, Hacker et al. [10] desenvolveu um estudo de produção de hidrogênio utilizando um reator típico para produzir ferro esponja tentando regenerá-lo da biomassa gaseificada. Os resultados

da pesquisa indicaram que a estabilidade era inversamente proporcional à quantidade de ferro, sendo que a estabilidade do ciclo era um parâmetro que mediria o índice de desempenho do processo.

3.3 Sobre a Redução

A redução do minério de ferro utilizando pelotas autorredutoras e carvão vegetal pode ser descrita pelas reações (5 a 11) propostas por Nascimento et al. em 1999 [11].



A reação (5) seria de desvolatilização do carvão, as reações de (6 a 9) são as de redução da hematita com as transformações do minério e a formação da wustita. A reação (9) é de Boudouard que, juntamente com a decomposição do carvão, é uma reação endotérmica. A redução do minério pode ser simplificada pela equação (11), sendo que os coeficientes p, u e v são de valores estequiométricos e dependem das reações parciais (7 a 10). [11]

Como visto pelo estudo de Mourão e Capocchi em 1996 [12], se uma das reações parciais for muito mais lenta que as outras, os valores dos coeficientes serão determinados pela razão de equilíbrio de CO/CO₂ relacionada com a reação mais rápida naquela temperatura.

A cinética de pelotas autorredutoras pode ter duas etapas: (a) reações sólido-sólido entre o minério e o carvão e (b) reações gás-sólido como sugerido pelo estudo de Mourão e Takano em 2003 [13]. Para as reações gás-sólido é essencial

que a pelota seja porosa, o que é favorecido pelo uso de carvão vegetal. Infelizmente o carvão vegetal não oferece muita resistência mecânica para a pelota e por isso o uso de aglomerantes é essencial. Em 2008, Halder e Fruehan [14] realizaram um estudo comparando pelotas autorredutoras de carvão fóssil e carvão vegetal desvolatizado obtendo conclusões parecidas ao estudo de Mourão et al. sobre a cinética. Constataram que o carvão vegetal reage a uma taxa muito maior do que o fóssil chegando a ser uma diferença de uma ordem de grandeza.

Na faixa de temperatura de trabalho (950°C - 1250°C) a reação de Boudouard mostrou-se ser a etapa controladora do processo, por ser uma reação muito lenta a menores temperaturas de redução. A transferência de calor também pode ser um mecanismo controlador para temperaturas acima de 1200°C , para temperaturas abaixo de 1473K , a etapa sólido-gás é controladora e tem como variáveis o tamanho da pelota e a reatividade do material carbonoso segundo o estudo de Mourão, em 1988. [15].

As pelotas são fabricadas em uma mistura a frio porque materiais carbonosos podem ser queimados. O minério utilizado pode ser mais fino e também se podem utilizar outros compostos como pó de sinterização, pó de aciarias elétricas entre outros materiais para reciclar o ferro. A produção de pelotas possibilita a reciclagem de vários tipos de resíduo.

Segundo um estudo de revisão feito por Mourão e Takano em 2010 [16] sobre comportamento mecânico das pelotas autorredutoras, pode-se obter diferentes resultados ao alterar o aglomerante, o material carbonoso e a temperatura de trabalho. O texto também adiciona que, para aglomerar a frio, o cimento é muito utilizado, porém, possui muita ganga e pode contaminar o ferro reduzido no processo do concentrador solar.

O estudo de Mourão e Capocchi [12] também constatou que a adição de 10% em massa de cimento Portland pode aumentar a taxa de reação em temperaturas de reação inferiores (900°C) e argumenta que poderia ser por dois fatores: a catálise da reação de Boudouard por componentes do cimento ou a interação de carbono com a água liberada pelo cimento durante aquecimento. Ainda que possa aumentar a taxa de reação, que já seria maior para pelotas contendo carvão vegetal em comparação às contendo coque de qualquer maneira, a adição de cimento para aumentar a resistência mecânica não é preferível porque o cimento contém sílica,

alumina e cal em quantidades significativas que aumentariam a ganga do minério, sendo contra o objetivo de tornar o processo cíclico.

O estudo de revisão feito por Mourão e Takano [16] também cita que pelotas que contém carbono podem inchar dependendo do tipo de minério e de certas condições como taxa de aquecimento e temperatura às quais as pelotas são submetidas. O inchamento considerado normal é até 20% em volume, acima disso pode ter consequências ruins para o processo como perda de resistência da pelota ou até desintegração da mesma durante a redução, provavelmente devido ao inchamento catastrófico. O artigo cita que as principais causas do inchamento são: as tensões causadas pela transformação da hematita em magnetita (Fe_2O_3 a Fe_3O_4); a formação de filamentos aciculares de ferro ("*whiskers*") durante a etapa de redução da wustita para o ferro (FeO para Fe); a natureza de materiais contendo ferro como minério ou poeira contendo ferro na presença de componentes como óxidos alcalinos e alcalinos terrosos; temperatura de redução e composição do gás de redução; desintegração de grãos de ferro durante redução por monóxido de carbono.

A tese de doutorado de Mourão [15] encontrou como resultado que as pelotas contendo hematita e carvão vegetal começam a inchar no início da redução atingindo um valor próximo de 50% e a seguir começam a contrair. Constatou também que pelotas com coque ou carvão fóssil tendem a inchar menos e têm contração maior. Um dos resultados foi o de que a adição de 10% de cimento Portland às pelotas contendo coque promove o inchamento catastrófico destas, mas para as pelotas contendo carvão fóssil não desvolatilizado o inchamento não ocorre.

Em 1999, Nascimento et al. [11] estudaram o inchamento de pelotas contendo minério de ferro e carvão vegetal durante a redução. Constataram que o maior aumento de volume ocorre na transformação da wustita para o ferro metálico e isso foi relacionado com a formação de whiskers de ferro metálico dentro das pelotas. O estudo também revelou que se a microestrutura consistir de filamentos cônicos juntamente com ferro poroso não ocorre inchamento. Halder e Fruehan iniciaram novo estudo [18] simulando um forno de soleira rotativa utilizando pelotas autorredutoras com minério de ferro, carvão fóssil ou carvão vegetal e bentonita como aglomerante. Constataram inchamento de pelotas contendo carvão vegetal e depois seu encolhimento, mas não citaram a formação de whiskers.

Mourão e Capocchi [12] argumentaram que a adição de cimento poderia aumentar a taxa de reação pela interação do carbono com a água liberada pelo cimento durante aquecimento e a pesquisa de Nascimento et al. [17] sugere que a formação de *whiskers* pode estar relacionada com a não presença de hidrogênio durante a transformação da wustita em ferro metálico. Isso parece razoável porque segundo a revisão sobre comportamento mecânico de pelotas de Mourão e Takano [16] o inchamento de pelotas com carvão vegetal começa aos 30% de reação, correspondente a etapa de transformação da wustita em ferro metálico.

Uma análise microestrutural via microscópio eletrônico de varredura (MEV) por Nascimento et al. em 1996 [19] constatou que os voláteis não atuaram na etapa wustita-ferro metálico sugerindo que o processo de redução aconteceu via duas reações gás-sólido simultâneas e acopladas, ou seja, a equação (8) e a equação de Boudouard (9). Como para temperaturas inferiores a 1100°C (1373K) a reação de Boudouard é a etapa mais lenta, a redução foi controlada por ela em microrregiões interiores da pelota. A presença de filamentos aciculares (*whiskers*) é indicador indireto desse controle da reação de Boudouard.

Tendo em vista que a etapa gás-sólido é a mais importante e que a maior presença de carbono pode aumentar a taxa de reação então é totalmente justificado buscar aglomerantes orgânicos que possam tanto trazer hidrogênio para a reação e tornar a atmosfera mais redutora quanto assegurar as funções primordiais de um aglomerante, que segundo Eisele e Kawatra sintetizaram em 2010 [20], são: deixar o minério no regime plástico para gerar sementes de nucleação de pelotas bem formadas no processo industrial e, segurar as partículas unidas no aglomerado durante a secagem e continuar a unir os grãos até que a pelota esteja numa temperatura que comece a sinterizar.

3.4 Carvão Vegetal: Origem e Demanda

O carvão vegetal é proveniente da carbonização da madeira em fornos de alvenaria, madeira essa que pode vir de origem nativa ou plantada. Na siderurgia o carvão vegetal e o coque são utilizados tanto para gerar energia quanto para reduzir o minério de ferro.

Um estudo sobre os impactos climáticos do uso de carvão vegetal na indústria foi realizado em 2008 por Uhlig et al. [21] que questiona se o uso de carvão vegetal seria mesmo sustentável. Argumenta-se que a maior parte do carvão vem de origem de floresta nativa, sendo uma opção mais barata do que a plantada. Além disso, a distância entre o centro de produção siderúrgico e as florestas nativas aumentou. Isso deveria incentivar a produção de carvão de madeira plantada pelas próprias siderúrgicas escolhendo espécies de crescimento rápido próximas das fábricas. Entretanto, acabou por incentivar a compra de madeira de mata nativa.

Esse mesmo estudo não culpa a indústria siderúrgica inteiramente sobre o desmatamento. Na verdade, o ciclo começa com a limpeza do sub-bosque seguido da derrubada de árvores e remoção da madeira. Então os resíduos são queimados para implantação de pastagens ou cultura da soja. Em geral os produtores estão muito mais interessados em preparar a terra para o plantio, o que favorece o desmatamento. [21]

O setor siderúrgico consome cerca de 5% do total da biomassa segundo Balanço Anual Energético de 2015 [20] e consumiu aproximadamente 5 milhões de toneladas de carvão vegetal em 2014, mais de 90% do que foi produzido. No mesmo ano, o carvão vegetal assumiu 91000 toneladas equivalentes de petróleo (tep) no setor comercial e no setor público obteve valores desprezíveis. No setor industrial representou 3,9% das fontes de energia. [22]

A figura 5 ilustra o gráfico da estrutura do consumo do setor Ferro-Gusa e Aço. Percebe-se que o carvão vegetal ocupa uma grande parcela, ou seja, do setor industrial a maior parte é na área siderúrgica. [22]

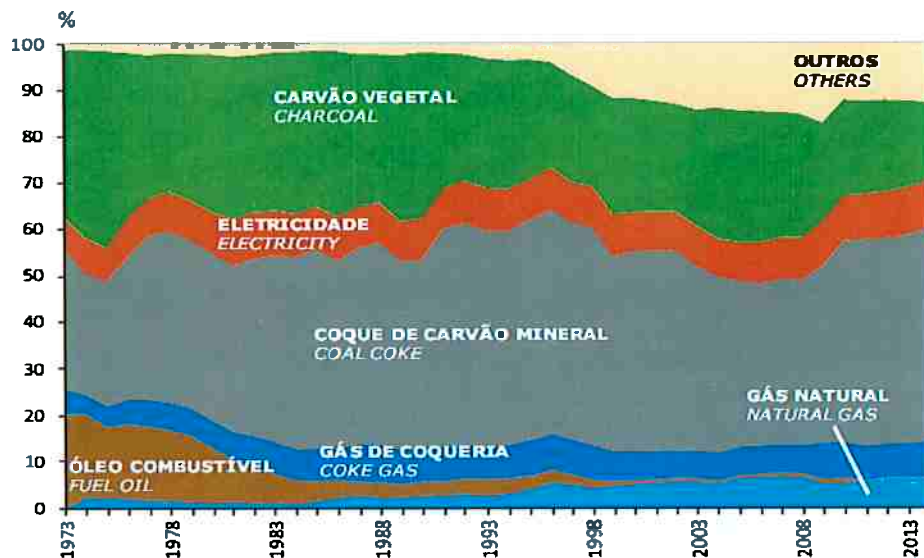


Figura 5: Gráfico da estrutura do consumo do setor Ferro-Gusa e Aço. [22]

3.5 Aglomerantes

O que mantém as partículas unidas em mecanismos de pelletização são filmes finos de água que por tensão superficial e efeitos de capilaridade em espaços muito pequenos sustentam mecanismos de coesão. Infelizmente para o minério de ferro isso não é suficiente para preservar a pelota unida, o que justifica a adição de aglomerantes para aumentar a viscosidade da fase líquida, zelando pela integridade da pelota a verde e auxiliando durante queima ou redução na formação de pontes para coalescimento e sinterização. O estudo de Cassola e Chaves [23] sobre aglomerantes orgânicos concluiu que o uso de CMC pode melhorar o mecanismo de capilaridade e manter a coesão das pelotas a verde, mas que sozinho não pode manter a resistência mecânica desejada. Pode-se adicionar outras substâncias como bentonita, que é muito utilizada na indústria por ser uma estrutura de montmorilonita, mas que deixa contaminantes de alumina e sílica, tornando seu uso limitado para materiais de composição controlada.

Outro aspecto negativo da bentonita além de trazer contaminantes é que sua composição química é muito variável quanto à origem. Para corrigir isso a indústria investe no uso de aglomerantes orgânicos. Em 2013, um estudo feito por Moraes et al. ponderou sobre a possibilidade da influência de dispersantes nas propriedades coloidais e reológicas no processo de pelletização de minério de ferro ultrafino [24],

exemplificando diversos usos de dispersantes orgânicos em inúmeros processos de mineração.

Como Eisele e Kawatra [20] sugeriram, há 5 sistemas de aglomeração: filme inativo, filme químico, matriz inativa, matriz química e reação química. A Bentonita tem uso preferencial na industrial por ser um aglomerante de custo acessível e é efetiva, se enquadra na categoria de filme inativo na qual a adesão acontece por capilaridade e forças coesivas. No mesmo artigo de Eisele e Kawatra [20], na categoria de aglomerantes orgânicos existem as celuloses, lácteos, gomas naturais, produtos relacionados à madeira, sulfonatos de lignina, copolímeros de amido acrílico, amido alcalinizado, amido não gelatinizado, amido gelatinizado, resinas polyox (WSR-N80). O amido utilizado nesse caso normalmente vem do milho ou do trigo, neste o amido é proveniente do arroz. Em 2015, Drobikova et al. [25], pesquisaram sobre a possibilidade de reciclar lama de alto forno produzindo briquete com amido de milho comum utilizado para engomar roupa, que na verdade é uma solução de amido de milho com água. Esse estudo conseguiu bons resultados na redução desses briquetes, recolheu os gases provenientes e tratou os gases obtendo também hidrogênio.

Em 2012, Srivastava et al. [26] estudaram a possibilidade de utilizar biomassa não apenas como aglomerante, mas também como redutor na produção de ferro gusa. A biomassa em questão era composta de carboidratos predominantemente e a conclusão foi de um grau de metalização de 98% a 1450°C em 20 minutos. A perda de ferro foi pouca comparada com outros processos, mas deve-se levar em consideração a energia gasta para o processo porque necessita de elevadas temperaturas. Baixas temperaturas também produzem ferro, mas em menores quantidades. Ainda assim, a biomassa é um recurso sustentável porque gera menos CO₂ e é uma fonte renovável.

Nas gomas naturais se destacam o alcatrão e o melaço, sendo o alcatrão constituído de hidrocarbonetos pesados podendo ser proveniente do refino do petróleo, de biomassa ou de carvão fóssil. O alcatrão é muito adesivo, mas não possui boas características para ser produzido em discos por isso é mais bem utilizado para produção de briquetes. O melaço possui características similares ao alcatrão, normalmente proveniente de processos da cana ou de produção de doces como indústrias de balas. [20]

Em 2012, Fu et al. [27] desenvolveram uma mistura de biomassa com casca de coco carbonizada, arroz carbonizado e bambu carbonizado para produzir briquetes autorredutores. Esses briquetes obtiveram adequado grau de redução a uma taxa elevada. Sem a presença de bentonita a resistência era baixa, mas com a adição de bentonita conseguiram aumentar para um nível desejado para fornos de soleira rotativa. Sobre o uso de biomassa, Babich et al. [28], discutiram as opções e limites e no caso de pelotas autorredutoras o principal desafio é a resistência mecânica e a sugestão dada era a utilização em fornos menores que exijam propriedades menos restritas podendo ser um caminho mais fácil.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados foram:

- Carvão Vegetal proveniente de 100% eucalipto moído de tamanho de partícula menor que 100 mesh;
- *Pellet Feed* em pó com tamanho de partícula menor do que 0,15mm;
- Água destilada;

Os aglomerantes utilizados foram:

- Carboximetil celulose (CMC);
- Bentonita cálcica fornecida pelo Laboratório de Moagem de Alta Energia (LM²C²);
- Emulsão Asfáltica Neutrol Vedacit®;
- Alcatrão de carvão vegetal;
- Resíduo de indústria de bala parecido com Melaço e Cal de construção;
- Farinha de arroz tipo 1 agulhinha cru moído da marca Qualitá®;

4.1.1 Pellet feed

O *pellet feed* utilizado foi cedido pela VALE e possui a análise química dada pela tabela 1 sendo que o pellet feed possui 95% de pureza para o minério:

Tabela 1: Análise Química do *Pellet Feed* utilizado.

Substância	Quantidade (%)	Substância	Quantidade (%)
Fe	65,39	Al ₂ O ₃	0,77
FeO	0,22	P	0,027
SiO ₂	3,01	Mn	0,274
CaO	0,017	TiO ₂	0,077
MgO	0,046	K ₂ O	-
Na ₂ O	-	Perda Ao Fogo	1,358

4.1.2 Carvão Vegetal

O carvão utilizado possui a análise imediata referente dada pela tabela 2. Os dados de carbono fixo, cinzas e voláteis foram medidos e calculados sem considerar a umidade.

Tabela 2: Análise Imediata do Carvão Vegetal.

Carbono Fixo	Voláteis	Cinzas	Umidade
76,0%	23,1%	0,9%	3,8%

Os equipamentos utilizados foram:

- Forno vertical Lindberg/Blue adaptado para ensaios termogravimétricos;
- Estufa para secagem SP Labor;
- Betoneira adaptada como pelletizadora;
- Máquina Universal para ensaio de Tração/Compressão Kratos;
- Recipiente fechado para misturar secos;
- Balança analítica digital;
- Cadinho cerâmico de alumina;
- Óculos de proteção, avental, sapato fechado e utilização de máscara quando necessário (EPI's);

As amostras foram classificadas segundo o tipo de aglomerante conforme a tabela 3. A composição que consta na tabela 3 está relacionada com a quantidade de aglomerante utilizado em adição à mistura seca de minério de ferro e carvão vegetal.

Tabela 3: Aglomerados segundo aglomerante e variação de composição

Aglomerado	Aglomerante utilizado	Composição (%)
1	CMC	0,5
2	Bentonita	2,0
		5,0
3	Emulsão asfáltica	10,0
		20,0
4	Alcatrão	5,0
5	Melaço	3,0
	Cal	2,0
		10,0
6	Farinha de arroz	15,0
		30,0

A composição das pelotas ou briquetes produzidos do tipo 1 a 6 é de 78% de minério de Ferro (Fe_2O_3), 22% de carvão vegetal e cada aglomerante adicionado com composição percentual relativa ao total da mistura de pellet feed e carvão. Houve variações de concentrações de aglomerantes em cada tipo de pelota como mostrado na tabela 3. A água destilada foi adicionada para dar liga à mistura seca, mas somente para o aglomerado 6 que foi medida a quantidade adicionada.

O método de preparo das amostras variou conforme o tipo de pelota e serão explicados separadamente. Todos os materiais secos foram guardados em estufa a 100°C por mais de um dia para garantir que a umidade fosse controlada.

4.1.3 Farinha de Arroz

A farinha de arroz é estudada amplamente pelo grupo de pesquisa do qual este projeto faz parte e a análise imediata dela foi realizada para correta percepção das análises termogravimétricas. Na tabela 4 consta a análise imediata da farinha de arroz obtida pelo arroz tipo 1 agulhinha da marca Qualitá que foi moído cru e o ensaio foi realizado de maneira modificada das normas: ASTM D3 172-07^a (que identifica o tamanho de partícula utilizada, método de pulverização e relaciona as variáveis de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo às respectivas normas ASTM) , ASTM D3174 11 (que relaciona cálculo e método de estipular quantidade de cinzas, no caso em temperaturas acima de 700°C) e ASTM D3175 11 (que explica metodologia e cálculo para obter matéria volátil em cada tipo de forno em temperaturas acima de 950°C e o tempo depende do tipo de forno), feito em um estudo por Oliveira [29] em um Trabalho de Formatura pelo grupo de pesquisa. As porcentagens de voláteis, cinzas e carbono fixos foram calculadas em base seca, ou seja, sem a umidade.

Tabela 4: Análise Imediata da Farinha de Arroz

Carbono Fixo%	Voláteis%	Cinzas%	Umidade %
13,7	84,5	1,8	11,7

4.2 Métodos para preparo das amostras

As amostras foram preparadas conforme a tabela 5 resumidamente ilustra. Os detalhes de cada operação são citados a seguir.

Tabela 5: Métodos de preparo de cada tipo de pelota ou briquete.

Aglomerado	Método
1	Pelotizadora/Briquete
2	Manual/Briquete
3	Pelotizadora/Briquete
4	Briquete
5	Manual
6	Manual

4.2.1 Pelotizadora

Inicialmente pesaram-se todos os materiais secos (pellet feed, carvão vegetal) em balança analítica digital de forma que a mistura seca total fosse de 1kg e depois foram misturados automaticamente em um recipiente fechado por aproximadamente 15 minutos através da máquina de marca Turbula.

Na pelotizadora adicionou-se a mistura de secos e a água foi sendo adicionada conforme a pelotizadora girava. Utilizou-se uma espátula para auxiliar a mistura. As pelotas que se formaram eram de um tamanho relativamente pequeno, nucleando, mas não crescendo, e então foi decidido terminar a pelotização manualmente.

Para o aglomerado 1, o CMC fazia parte da mistura de secos. Já para o aglomerado 3 a emulsão asfáltica foi pesada e então diluída em água e adicionada no início da rotação da pelotizadora para tentar homogeneizar sua distribuição. As pelotas foram secas ao ar por um dia e depois levadas para secar em estufa a 120°C por pelo menos um dia antes de reduzir.

4.2.2 Manual

A mistura de pellet feed e de carvão vegetal foi de 30g, o que constituía 100%. O aglomerante foi então adicionado com sua porcentagem referente à 30g. Os componentes secos foram pesados em balança analítica e misturados manualmente e cuidadosamente em um recipiente fechado por cerca de 1 minuto.

A água destilada foi adicionada ao mesmo recipiente que continha o melaço para poder adicioná-los à mistura seca do aglomerado 5. Os aglomerados foram produzidos manualmente com o uso de luvas. Após isso, os aglomerados foram para estufa a 100°C secar por pelo menos três dias antes de realizar a redução.

4.2.3 Brique

O método de preparação de brique se assemelha muito ao método manual, exceto que a quantidade de água é inferior, formando uma pasta arenosa levemente úmida. Essa pasta é então colocada numa matriz metálica e então numa prensa hidráulica. Neste estudo foi utilizada uma prensa manual com o cuidado de não ultrapassar 200kgf. Mas a pressão não foi homogênea e nem a altura dos cilindros formados.

Os briques de alcatrão foram produzidos misturando primeiro o alcatrão com o carvão, depois com o minério e por último adicionando o mínimo de água para a liga porque o alcatrão não se mistura à água.

4.2.4 Aglomerado 6

O aglomerado 6 foi produzido manualmente como descrito anteriormente. A única ressalva é que ao longo do estudo a sua composição mudou.

Todos os outros tipos de pelotas possuem composição básica de 78% *pellet feed* e 22% de carvão vegetal. Mas, para o aglomerado 6 foi testada também a composição com 85% de *pellet feed* e 15% de carvão vegetal. Executando exatamente o mesmo preparo pelo método manual para obter as pelotas.

4.3 Método de Execução de Ensaaios

4.3.1 Ensaaios Termogravimétricos

As pelotas secas em estufa foram pesadas em balança analítica e inicialmente mediu-se 5 vezes o diâmetro para se obter uma média visto que as pelotas não são esferas perfeitas.

O forno vertical foi aquecido até as temperaturas pré-estabelecidas (950°C, 1050°C e 1150°C) para ensaio isotérmico termogravimétrico e então se mediu a temperatura da altura equivalente ao ponto mais quente do forno com um termopar.

Aplicou-se uma vazão constante de gás nitrogênio de 0,08m³/h de pureza comercial. Antes de iniciar a redução, esperou-se estabilizar a temperatura do forno utilizando um termopar para medir a temperatura na altura desejada. Então, com o cadinho preso à balança analítica, a amostra foi posicionada na zona mais quente do forno, com a tampa do tubo do forno fechada e com o exaustor de gases da capela ligado.

Após uma hora de reação de redução a pelota foi movida para zona fria do forno e a vazão de gás nitrogênio aumentada para 0,20m³/h para resfriar a pelota durante pelo menos 15 minutos. Quando a pelota esfriou, foi coletada e catalogada devidamente em sacos plásticos.

Para o ensaio não isotérmico foram estabelecidas duas formas de operação. A primeira foi de programar o forno para aquecer gradualmente a uma taxa de 10°C / minuto até o patamar de 300°C e deixar por uma hora e então aquecer gradualmente na mesma taxa até 950°C e deixar nesta temperatura por uma hora também. A segunda forma foi deixar o forno no patamar estável de 350°C e então aquecer gradualmente numa taxa de 10°C/min. até 1150°C e deixar reduzir por uma hora com a mesma vazão de nitrogênio que o ensaio isotérmico e mesmo modo de resfriamento da pelota.

4.3.2 Ensaaios de Inchamento

Os ensaios de inchamento foram executados medindo-se o diâmetro da pelota, previamente seca em estufa, 5 vezes com um paquímetro e medindo a sua massa. Depois a pelota foi submetida às temperaturas desejadas (400°C, 950°C em

ensaio não isotérmico com e sem 30 minutos de permanência para garantir redução). A massa da pelota foi então medida novamente e seu diâmetro também 5 vezes.

4.3.3 Ensaio de Compressão

Utilizou-se a máquina universal da Kratos modelo K2000MP para compressão e seu software com célula de carga de 50 kg, velocidade de aproximação 15 mm/min e altura máxima de 1 cm (diâmetro médio das pelotas e dos briquetes).

4.4 Método de Coleta de Dados

Os ensaios termogravimétricos foram gravados de forma que a balança analítica foi filmada durante todo o experimento de redução. Os vídeos foram iniciados no momento em que a pelota atingiu a altura da zona mais quente do forno com o forno tampado. Quando isso não foi possível anotou-se o tempo de defasagem que foi desconsiderado ao anotar os dados.

Inicialmente foram anotados os valores da balança analítica de 10 em 10 segundos até 2 minutos de vídeo, então de 30 em 30 segundos até 10 minutos de vídeo. Depois de 10 minutos de vídeo os valores passaram a ser anotados a cada minuto até os 15 minutos de vídeo e então foram anotados de 5 em 5 minutos até os 40 minutos de vídeo e então de 10 em 10 minutos até o final do ensaio que normalmente chegou a 1h.

Para a coleta de dados do ensaio termogravimétrico não isotérmico com patamar em 300°C e 950°C do aglomerado 6 com 15% de farinha de arroz, marcou-se de 5 em 5 minutos até o patamar 1 e depois quando chegou no patamar 2 foi de 1 em 1 minuto.

Adotou-se essa prática de coleta de dados porque a reação é rápida quando começa e depois passa a se estabilizar. Por isso os dados iniciais tem menos espaçamento de tempo.

Os dados foram inseridos numa planilha e então, foram calculadas a perda de massa e plotados os respectivos gráficos conforme o tipo de pelota.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise termogravimétrica forneceu resultados na forma de massa por tempo. Para padronizar os resultados foi feita a análise em função da porcentagem da perda de massa pela equação 1:

$$\text{Equação 1} \quad \%P = \frac{W_0 - W_t}{W_0} * 100$$

Onde P é a perda de massa, W_0 é a massa inicial e W_t é a massa no tempo.

Foi estudada também a fração de reação (α) que pode ser calculada pela equação 2:

$$\text{Equação 2} \quad \% \alpha = \frac{W_0 - W_t}{\Delta W_{\text{máx}}} \times 100$$

Onde W_0 também é a massa inicial, W_t também é a massa no tempo e ΔW_{Max} simboliza a perda máxima de massa possível no sistema que pode ser calculada somando a perda de umidade, a perda de voláteis do carvão calculada na análise imediata, a perda ao fogo do minério e a perda do aglomerante orgânico. A perda de massa calculada estipulada foi a perda máxima obtida experimentalmente para cada aglomerante, quando não se tinham dados da análise imediata do aglomerante.

Para a farinha de arroz, cuja análise imediata completa foi realizada em outra pesquisa. O cálculo foi feito considerando que todo o oxigênio do minério reagiu com todo o carbono tanto do carvão vegetal quanto da biomassa aglomerante orgânico. Não foram consideradas as cinzas da farinha de arroz e do carvão vegetal por serem quase desprezíveis (1.8% e 0.9% respectivamente) e a umidade porque todos os componentes foram secos previamente em estufa e a pelota também foi seca previamente em estufa antes de reduzir.

Primeiramente, foi calculado o total de carbono para reagir, considerando **100g** a base de cálculo para a soma das massas de minério e de carvão e **30g** a massa adicionada de farinha de arroz. Considerando que o carbono reage com o oxigênio conforme a reação 12, a tabela 6 relata as proporções provenientes de cada componente. Considerando a pelota do tipo 85% pellet feed, 15% carvão vegetal e 30% farinha de arroz

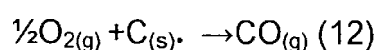


Tabela 6: Proporções de cada componente de acordo com a pureza e a base de cálculo adotada, sendo a massa calculada considerando a pureza.

Material	Massa calculada (g)	Carbono fixo (g)	Voláteis (g) ou perda ao fogo (minério)
Carvão Vegetal	15	11,4	3,6
Farinha de arroz	30	4,0	25,9
Minério de Ferro	80.75	-	1,2

Quando colocados todos para reagir a perda total é calculada pela soma da massa produzida de CO pela redução do minério, os voláteis do carvão vegetal, a perda ao fogo do minério (1,2 g) e os voláteis da farinha de arroz, todos em negrito nas tabelas 6 e 7. A tabela 7 simula regras de 3 aplicadas de acordo com a estequiometria da reação mencionada para calcular a produção de CO admitindo que apenas CO será produzido considerando a reação 6.

Tabela 7: Tabela de reação e proporções estequiométricas de produção de CO pela redução do minério

	Fe₂O₃	+	3C	=	2Fe	+	3CO
Estequiometria (g)	160		36		112		84
Minério (g)	80,75						-
							42,4

Então a perda de massa máxima é $\Delta W_{\text{Max}} = (\text{Produção de CO pela redução} + \text{Voláteis do Carvão vegetal} + \text{Perda ao Fogo do Minério} + \text{Voláteis da Farinha de Arroz}) = (42,4 + 3,6 + 1,2 + 25,9) \cdot 100 / 130 = 56,2\%$

Considerando a pelota 78% pellet feed, 22% carvão vegetal e sem contar com a perda mássica do aglomerante, o cálculo é análogo e a perda de massa máxima ficaria:

$$\Delta W_{\text{Max}}=(38,9+5,3+1,1)=45,3\%$$

5.1 Ensaios de Termogravimetria

5.1.1 Aglomerado 1

A evidência da redução pode ser relacionada ao se analisar a fração reagida comparativa dada pela figura 6 obtida pelo ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C.

As pelotas ensaiadas não mantiveram a forma, se transformando em pó como pode ser visto na figura 7. Os briquetes mantiveram a forma levemente, mas se tornaram muito frágeis, contendo muito pó resultando praticamente na mesma configuração ilustrada na figura 7. O pó não é o objetivo desse trabalho, esse aglomerante possui falhas em altas temperaturas porque não garante a resistência da pelota após a redução. Embora o gráfico de fração de reação esteja dentro do esperado, a formação de pós e a não manutenção da forma em qualquer temperatura resultou num descarte deste aglomerante em posteriores ensaios, seja na forma de pelota ou briquete. A perda de massa máxima utilizada foi a de 45,3% porque foi utilizado somente 0,5% de CMC então se pode aproximar que a perda do aglomerante foi quase desprezível perante os voláteis do minério e do carvão vegetal.

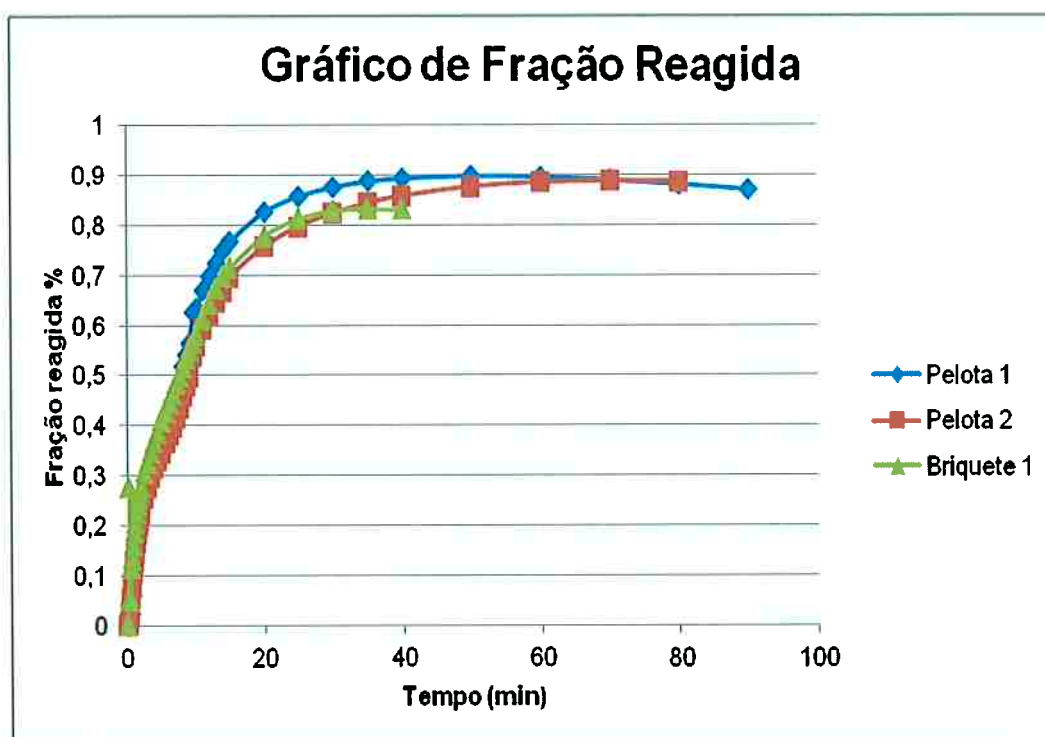


Figura 6: Gráfico da fração reagida comparativo dos aglomerados 1 e 2 e do briquete 1 to tipo 1- (78% *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 0,5% de CMC) em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C.



Figura 7: Amostra de aglomerado 1 com composição 75% *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 0,5% de CMC após redução a 950°C em ensaio termogravimétrico isotérmico. Cada lado do quadriculado na figura equivale a 1 cm.

5.1.2 Aglomerado 2

O ensaio realizado para os aglomerados 2- (78% *Pellet Feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 2% de bentonita) obteve curvas que não ilustram o comportamento da pelota porque possivelmente a balança analítica não estava calibrada ou o arame no qual a balança se liga estava raspando na parede do tubo do forno e isso causou flutuações nas leituras do ensaio. No entanto, qualitativamente pode-se dizer como resultado que as pelotas secas em estufa apresentaram rachaduras e que após a redução isotérmica tanto a 950°C quanto a 1150°C a pelota desmanchou completamente não sendo possível realizar ensaios mecânicos de resistência como pode ser observado na figura 8.

Apesar de que os ensaios devam ser refeitos estabeleceu-se que a resistência seria mínima e não haveria necessidade de continuar testando a

utilização da bentonita como aglomerante porque para aumentar a resistência a um patamar desejado deveria ser colocada uma quantidade muito maior e aumentaria também a ganga presente, o que contraria o objetivo inicial.



Figura 8: Amostra de aglomerados 2- (78% *Pellet Feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 2% de bentonita), após redução em ensaio termogravimétrico isotérmico a 1150°C. Cada lado do quadriculado na figura equivale a 1 cm.

5.1.3 Aglomerado 3

A figura 9 mostra o gráfico da perda de massa do briquete com adição de 10% de emulsão asfáltica em ensaio termogravimétrico isotérmico a 1150°C. Observam-se leves flutuações neste gráfico. Para as outras concentrações de emulsão asfáltica (com adições de 5% ou de 20%), as flutuações eram tão evidentes que poderiam ser duvidosas. Estes ensaios foram realizados no mesmo dia que os ensaios da pelota do tipo 2 e portanto os mesmos erros experimentais podem ter ocorrido como o arame estar encostando na parede do tubo, ou puxando indevidamente o sensor da balança, ou até mesmo a balança poderia estar descalibrada. Muitos fatores poderiam afetar na medição e como o objetivo deste

trabalho seria avaliar em primeira instância a resistência mecânica obtida pelo ensaio após a redução, os dados obtidos que foram descartados não comprometeriam este estudo.

A avaliação qualitativa é que esses briquetes produzidos metalizaram levemente por fora, mas não obtiveram resistência mecânica suficiente para manter a forma como está ilustrado na figura 10. Alguns formaram uma casca aparentemente metalizada um pouco mais resistente, mas apesar disso, o interior continuou extremamente frágil e preenchido de pó e qualquer pressão mais acentuada feita com os dedos da mão poderia desmanchar o briquete, independente da quantidade de emulsão asfáltica. Como a quantidade não afetou significativamente a resistência e aumentá-la seria aumentar a quantidade de ganga presente no ciclo geral de redução/oxidação/redução, então a emulsão asfáltica não se mostrou interessante como aglomerante.

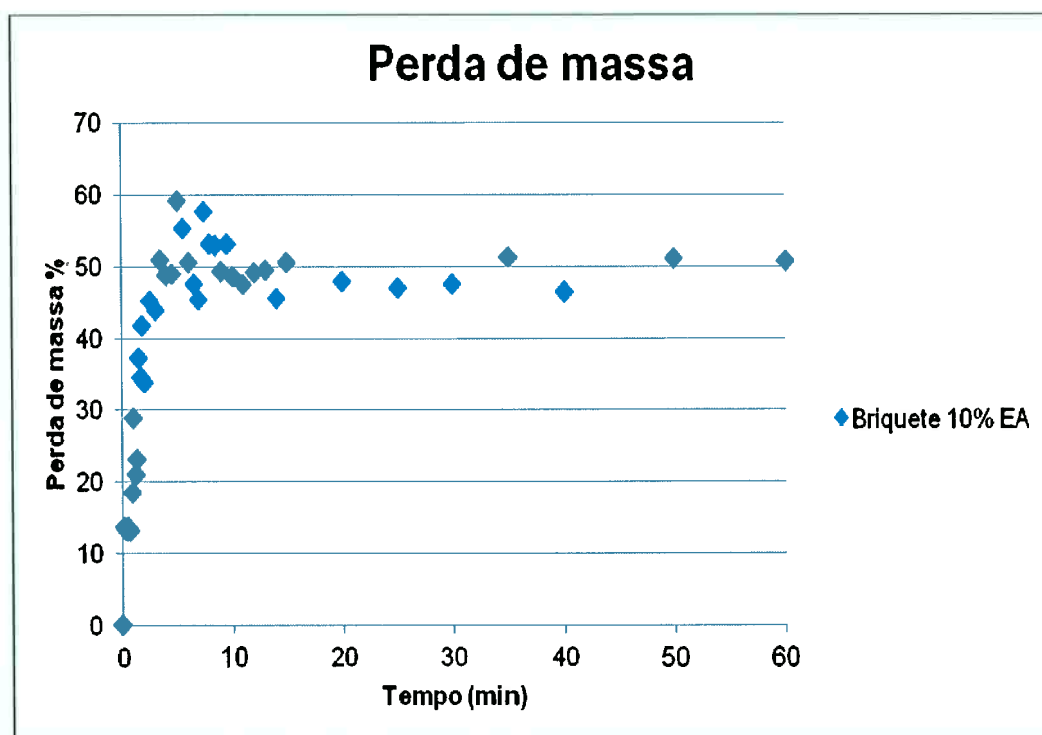


Figura 9: Gráfico da perda de massa (%) em função do tempo (min) a 1150°C para briquete do aglomerado 3 –(78% *Pellet Feed*, 22% carvão vegetal com adição de 10% emulsão asfáltica).



Figura 10: Amostra de aglomerado 3 com 78% de *pellet feed* e 22% de carvão vegetal com adição de 20% de emulsão asfáltica reduzida em ensaio termogravimétrico isotérmico a 1150°C. Cada lado do quadriculado na figura corresponde a 1cm.

5.1.4 Aglomerado 4

A figura 11 ilustra o briquete de composição 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 5% de alcatrão após ser reduzido em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C. Observa-se que o briquete manteve parte da forma, mas desmanchou levemente. Mostrou-se com uma casca não totalmente metalizada por fora e por dentro ficou toda a parte não reagida em forma de pó que possui resistência muito inferior. Esse briquete não resiste a uma pressão mais forte feita com as mãos. Não foram feitos testes precisos de compressão com estes briquetes porque desmancham facilmente. Embora o alcatrão seja um resíduo da indústria e seja considerada uma biomassa interessante de se trabalhar, não atribuiu melhora na resistência geral do briquete e não cumpriu com o objetivo principal do estudo.

A figura 12 mostra o gráfico comparativo da fração reagida dos briquetes contendo alcatrão ensaiados a 950°C e 1150°C, demonstrando grande flutuação de dados talvez pelos mesmos problemas citados anteriormente com os aglomerados

3. A perda máxima de massa obtida experimentalmente foi de 43% a 950°C e 52% a 1150°C.



Figura 11: Amostra de briquete do aglomerado 4 com 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 5% de alcatrão reduzida em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C. Cada lado do quadriculado na figura corresponde a 1 cm.

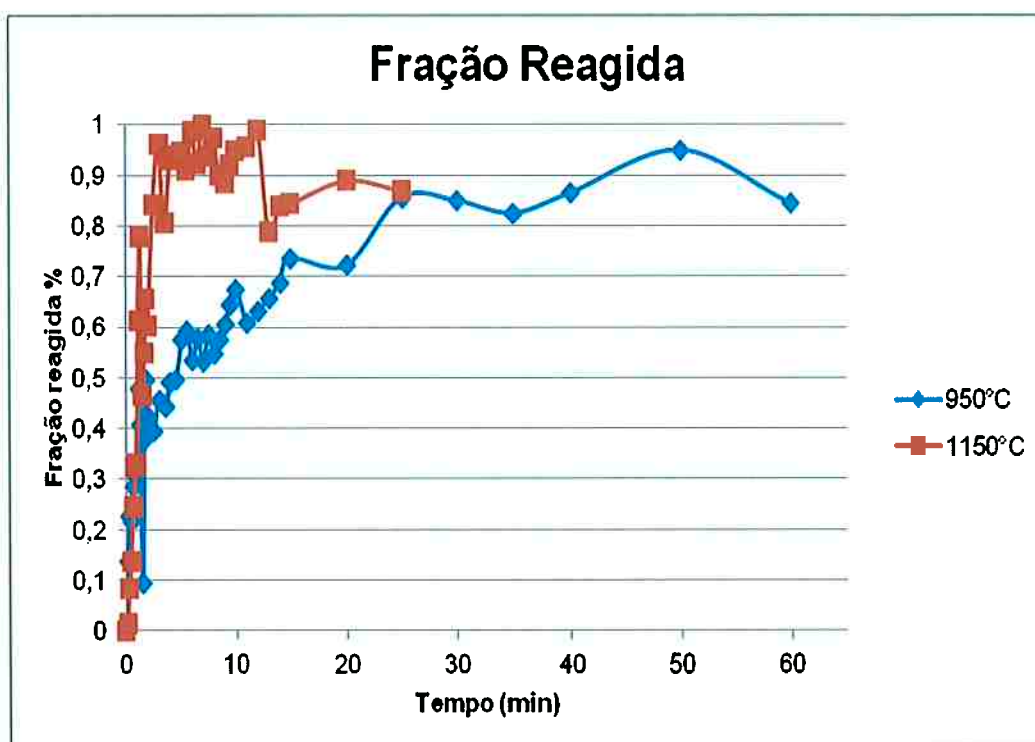


Figura 12: Gráfico comparativo da fração reagida do aglomerado 4-(78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 5% de alcatrão) em ensaio isotérmico a 950°C e a 1150°C.

5.1.5 Aglomerado 5

O tempo desse ensaio foi reduzido devido à flutuação dos dados. A figura 13 mostra o gráfico da perda de massa em relação ao tempo. Apesar da grande flutuação de dados que foi consequente da balança ou do arame encostando-se à parede do forno, pode-se perceber a tendência maior do que nos outros aglomerantes de perder massa. A utilização de melaço e cal ainda deixa resíduos na redução que podem contaminar o ferro, o ideal era poder utilizar somente a matéria orgânica.

A figura 14 ilustra a pelota reduzida em ensaio termogravimétrico isotérmico a 1150°C. Percebe-se que a pelota não manteve a forma porque se transformou em pó, não adquirindo a resistência mínima necessária para manuseio.

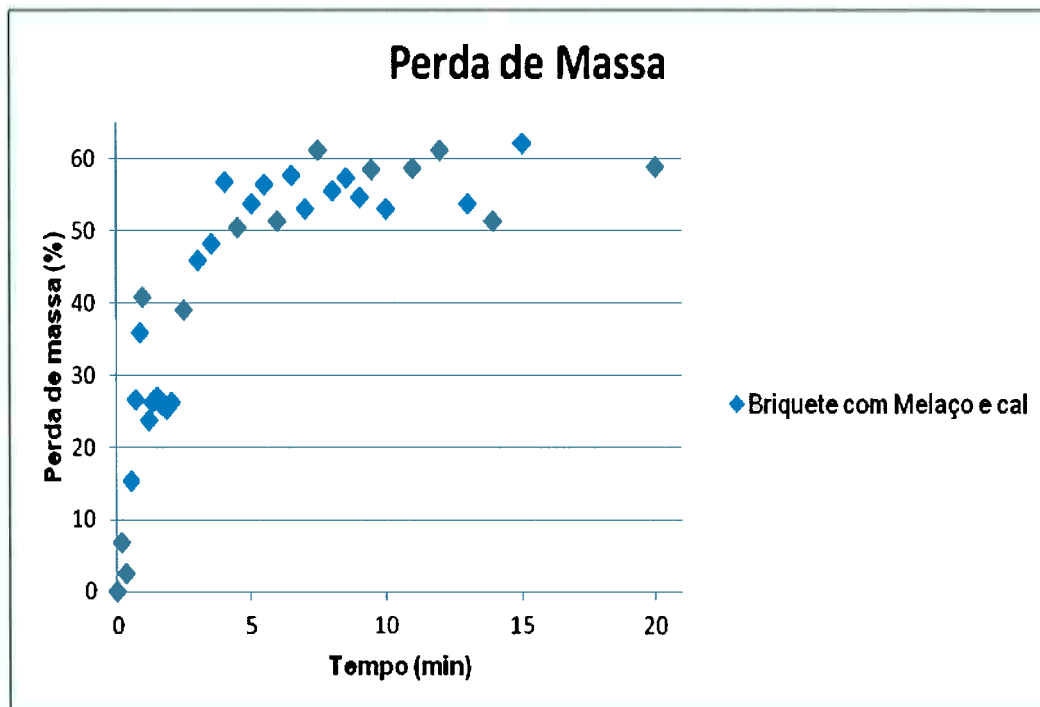


Figura 13: Gráfico da variação da perda de massa (%) em função do tempo (min) do aglomerado 5- (78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 3% melaço e de 2% cal) a 1150°C.



Figura 14: Amostra de aglomerado 5 com 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 2% de cal e de 3% de melaço reduzida a 1150°C em ensaio termogravimétrico isotérmico. Cada lado do quadriculado da figura corresponde a 1 cm.

5.1.6 Aglomerado 6

Os aglomerados 6 com adição de farinha de arroz como aglomerante foram ensaiadas com composições diferentes adicionando 10%, 15% e 30%.

Inicialmente as pelotas de 10% e 15% de farinha de arroz foram ensaiadas sem acompanhar a perda de massa nas temperaturas 950°C e 1150°C, apenas para testar a resistência após a redução. A pelota de 15% de farinha de arroz mostrou-se mais resistente que a de 10% de farinha de arroz e manteve a forma, mas não aguentou ser pressionada levemente com os dedos. Porém, os dados coletados para análise de perda de massa e fração reagida foram absurdos, cheios de flutuações provavelmente por conta da má calibração da balança ou do contato do arame que segurava a amostra com a parede do tubo do forno. Como esses dados não eram de fato representativos, só uma comparação qualitativa foi realizada. A figura 15 ilustra o comportamento geral das pelotas com essa composição de proporção de *pellet feed* e carvão e justifica em parte o motivo da mudança.



Figura 15: Amostra de aglomerado 6 com 78% de *pellet feed*, 22% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz reduzida a 1150°C em ensaio termogravimétrico isotérmico após ser tratada em patamar isotérmico a 300°C. Cada lado do quadriculado da figura corresponde a 1 cm.

A figura 16 mostra o gráfico da variação da massa pelo tempo para uma pelota com composição de 85% *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz. Observa-se flutuação na região de 10 minutos do tempo de ensaio e depois a flutuação diminuiu. Pode ser consequência também do método escolhido para a coleta dos dados. A pelota perde mais da metade de sua massa, como é previsto pela perda teórica.

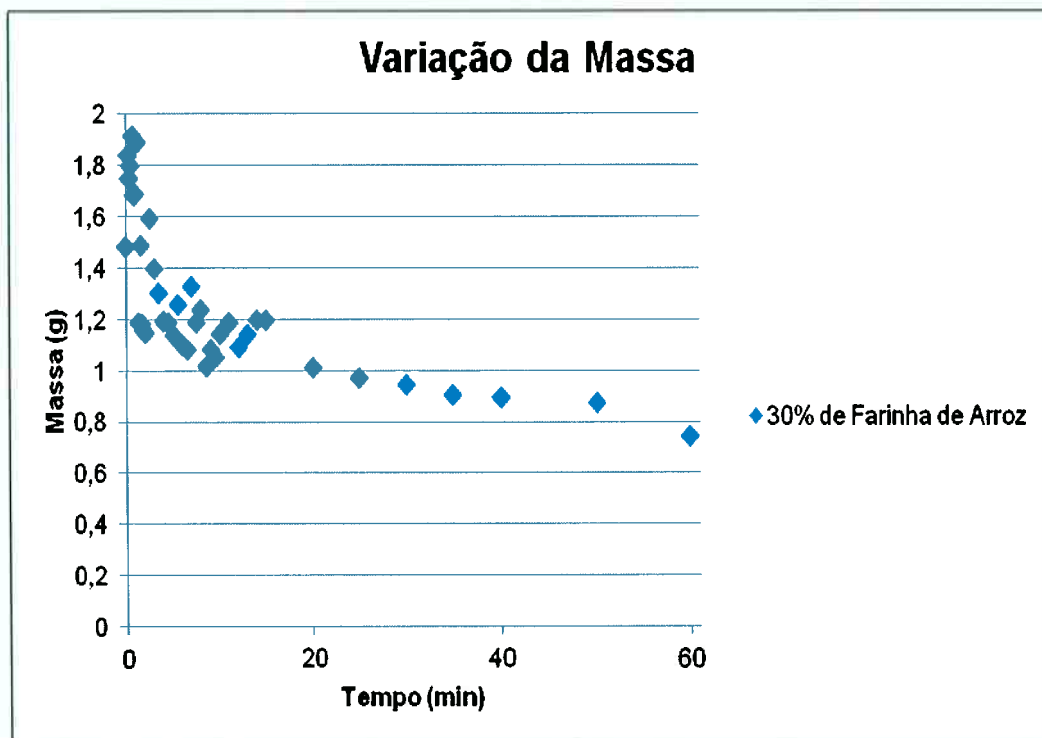


Figura 16: Gráfico da variação da massa (g) pelo tempo (min) para uma pelota do aglomerado 6- (78% *Pellet Feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz) em ensaio termogravimétrico isotérmico a 950°C.

A figura 17 mostra o gráfico da fração reagida em relação ao tempo e a temperatura em relação ao tempo da pelota tipo 6 com 30% de farinha de arroz. Esse ensaio não isotérmico foi até 1150°C e ficou no cada patamar por 1h. Há certa flutuação observada no gráfico também, mas a fração reagida está dentro do limite de 100% e existem mais concentrados perto de 80% de fração de reação próximo da faixa de temperatura de 1000°C-1100°C como esperado.

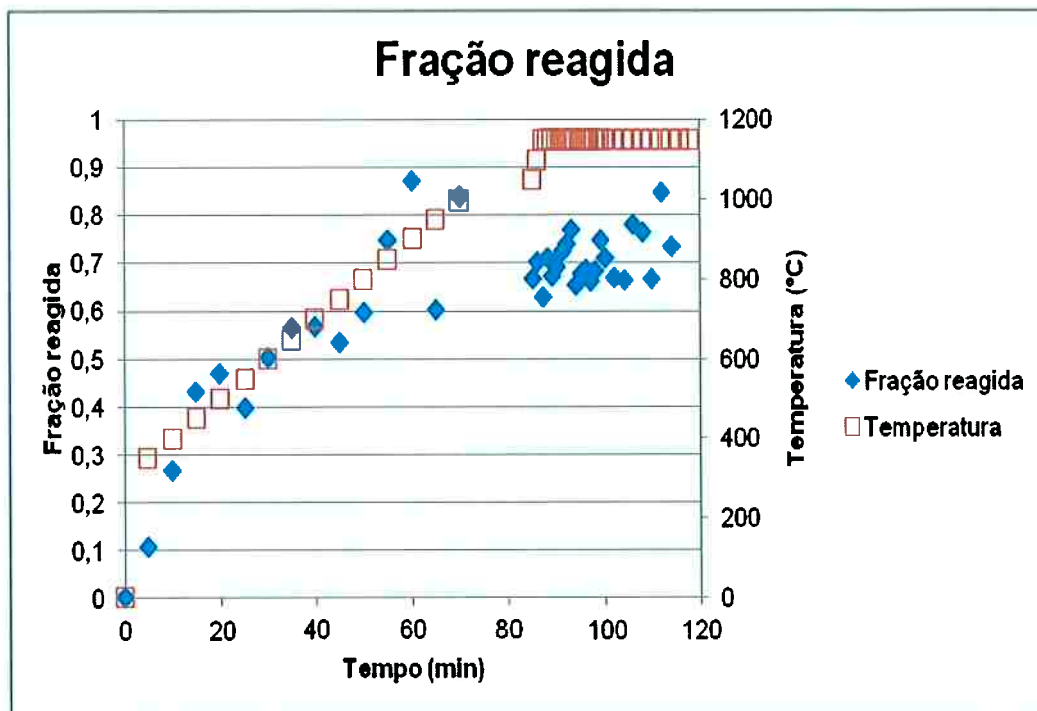


Figura 17: Gráfico da fração reagida (%) por tempo (min) e da temperatura (°C) por tempo (min) da pelota do aglomerado tipo 6-(78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz). A temperatura teve patamar a 1150°C por 1 hora.

A figura 18 mostra o gráfico da perda de massa com o tempo e da variação da temperatura com o tempo para o aglomerado 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz alcançando um patamar de 1150°C por uma hora.

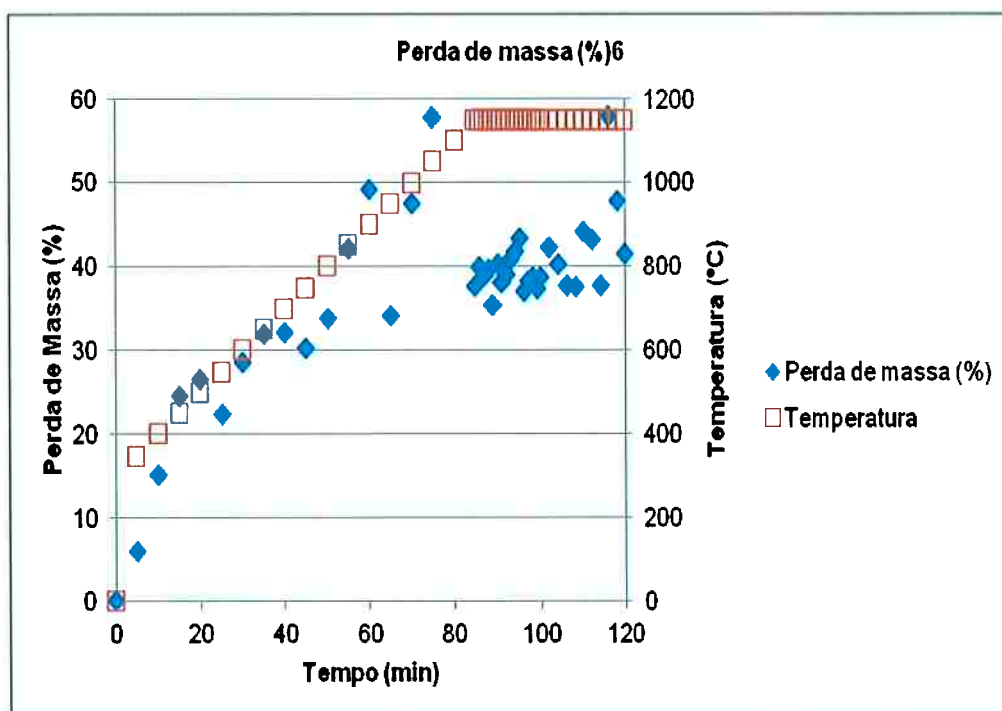


Figura 18: Gráfico da perda de massa (%) por tempo (min) e da temperatura (°C) por tempo (min) da pelota do aglomerado tipo 6-(85% *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz) em ensaio termogravimétrico não isotérmico.

Essa pelota ensaiada não isotermicamente, aquecida a uma razão de 10°C por minuto programado no forno, obteve a melhor resistência como pode ser descrito no próximo tópico. Em vista disso, foi decidido repetir o ensaio controlando a temperatura manualmente com a pelota de mesma composição dentro do forno a partir de 100°C chegando até uma temperatura de 1250°C de modo a garantir a sinterização do ferro reduzido. Com o objetivo de avaliar a temperatura foi realizado também um ensaio isotérmico de termogravimetria na temperatura de 1250°C.

A figura 19 ilustra o gráfico obtido da fração reagida dessa pelota. Observa-se que por volta de 350°C há perda de massa significativa e depois a reação começa por volta dos 950°C.

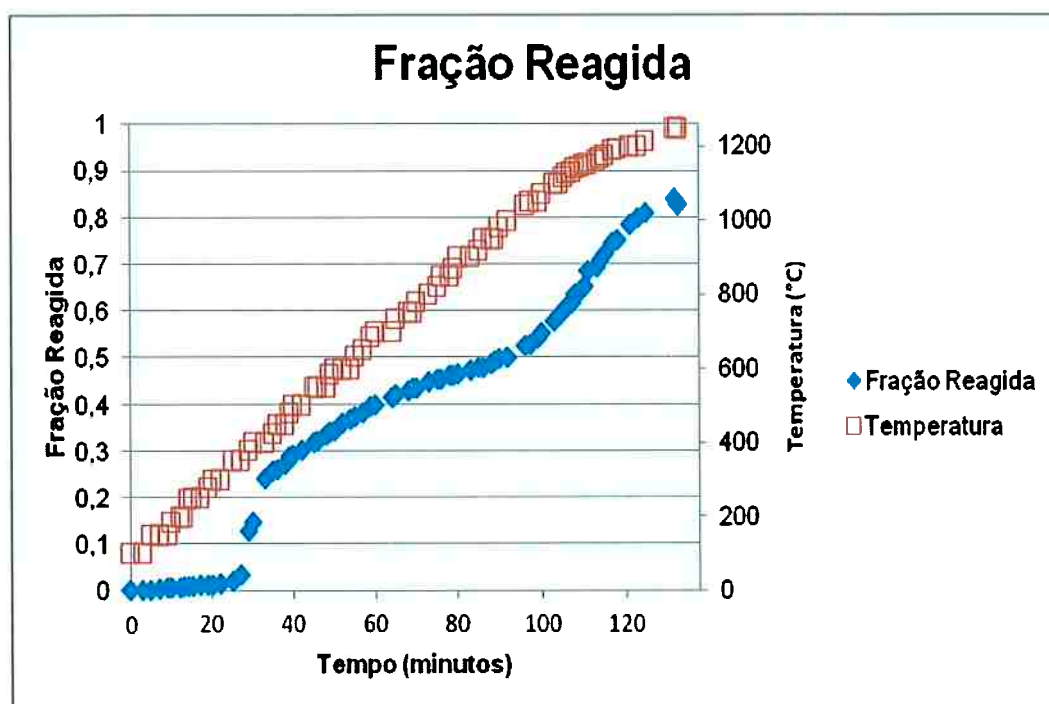


Figura 19: Gráfico de fração de reação da pelota do aglomerado tipo 6- (85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz)- obtido no ensaio termogravimétrico não isotérmico de 100°C a 1250°C.

Em comparação está o gráfico da figura 20 que ilustra o ensaio isotérmico da pelota tipo 6 de mesma composição. A figura 21 ilustra o que aconteceu com as pelotas com composição 78% *pellet feed*, 22% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz mesmo em ensaio graduais. Muitas das pelotas mantiveram a forma, mas logo desmancharam. E na figura 22 observa-se a diferença entre as pelotas do aglomerado tipo 6 reduzidas em método não isotérmico até 1150°C e até 1250°C, a pelota (b) metalizou na superfície.

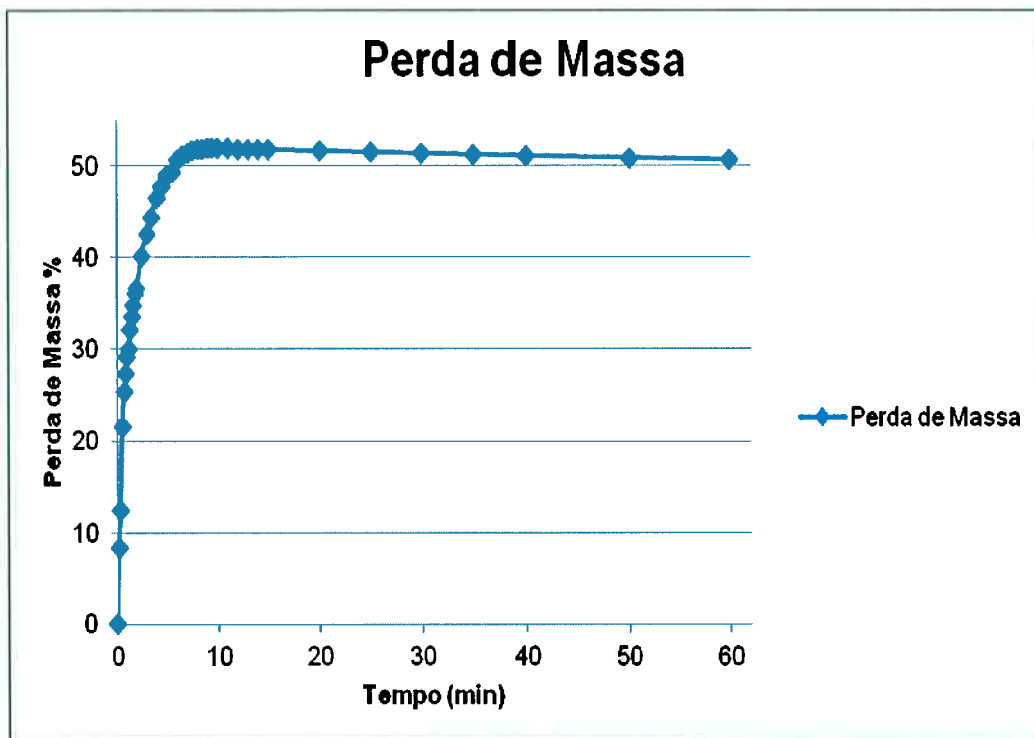


Figura 20: Gráfico da fração de reação do aglomerado 6-(85% de *pellet feed*, 15% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz)- obtido no ensaio termogravimétrico isotérmico a 1250°C.



Figura 21: Amostra do aglomerado 6 -(78% de *pellet feed*, 22% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz)- obtida no ensaio termogravimétrico não isotérmico com taxa de 10°C/min com

patamar de 300°C por 1 h e depois aquecimento até a 1150°C. Cada lado do quadriculado da figura corresponde a 1 cm.



Figura 22: Amostras do aglomerado6 (de composição 85% de *pellet feed*, 15% de carvão e com adição de 30% de farinha de arroz) reduzidas não isotermicamente a uma taxa de 10°C/min.; (a) aquecida até 1150°C e (b) aquecida até 1250°C.

5.2 Comparação Geral de Resistência dos Tipos de Aglomerado

A tabela 8 demonstra a Análise qualitativa comparativa obtida das pelotas por resistência a frio após secar em estufa e após redução. A classificação de resistência é: RUIM, REGULAR ou BOM, sendo que para resistência a frio, ruim significa que desmancha ao apertar levemente com o dedo, regular significa que não resiste impacto de uma leve queda e bom para quando resiste o impacto de quedas seguidas. Para após a redução ruim a que desmanchou completamente e virou pó, a regular a que manteve a forma, mas não resiste a leve pressão dos dedos e a de caráter bom é a que resiste pelo menos a uma queda de pequena altura de 15 cm em mármore (impacto leve) sem desmanchar.

Para o aglomerado do tipo 6, a resistência após a redução mostrou-se regular na maioria dos ensaios isotérmicos, ou seja, manteve a forma mas desmanchou ao ser pressionada levemente. Para ensaios não isotérmicos a pelota de 15% de farinha de arroz resistiu levemente ao impacto e a pelota de 30% de farinha de arroz resistiu ao impacto várias vezes consecutivas, mas ainda estava frágil liberando pó.

Tabela 8: Análise Qualitativa Comparativa da Resistência Mecânica entre os tipos de aglomerado.

Aglomerado	Resistência a frio	Resistência após redução	Posição no ranking
1	Regular	Ruim	3º
2	Ruim	Ruim	4º
3	Regular	Regular	2º
4	Ruim	Ruim	4º
5	Regular	Ruim	3º
6	Bom	Regular/bom	1º

O aglomerante da mistura tipo 3- Emulsão asfáltica obteve a segunda melhor resistência ao impacto de queda segundo a tabela 8, mas o aglomerado ainda apresentou-se frágil e desmanchava ao toque contínuo. A emulsão asfáltica também deixa contaminantes para o ferro na pelota final, o que foge ao objetivo inicial. A pelota tipo 4 com aglomerante de alcatrão também obteve resultado qualitativo ruim e também foi descartada por contaminar o ferro reduzido. O mesmo acontece com a pelota tipo 5-(melaço e cal).

Como visto na tabela 8, o aglomerante que conferiu melhor resistência a verde e a quente foi a farinha de arroz. Os resultados melhoraram maciçamente quando a composição da pelota passou de 78% *pellet feed* e 22% de carvão vegetal a 85% *pellet feed* e 15% de carvão vegetal. Essa mudança foi baseada numa análise estequiométrica para verificar qual proporção com menor teor de carvão vegetal seria mais vantajosa por melhorar a resistência mecânica e a sinterização e diminuir o inchamento sem prejudicar muito a redução.

A pelota do aglomerado 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% de farinha arroz em ensaio de termogravimetria não isotérmico de 100°C a 1250°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto obteve melhor resultado de resistência mecânica. A pelota possuía aparência mais firme e brilhante e não desmanchava aos poucos como a outro aglomerado tipo 6. As figuras 23 e 24 mostram fotografias das seções transversais dessa pelota após ser levemente lixada para evidenciar as diferentes camadas encontradas obtidas em lupa estereoscópica com aumentos de 1,25 vezes e 0,8 vezes respectivamente.

O aglomerado 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% de farinha arroz passou por ensaio isotérmico a 1250°C e também mostrou sinais de sinterização obtendo resistência mecânica superior àquelas de outros ensaios isotérmicos, mas inferior ao resultado obtido pela pelota em ensaio não isotérmico.

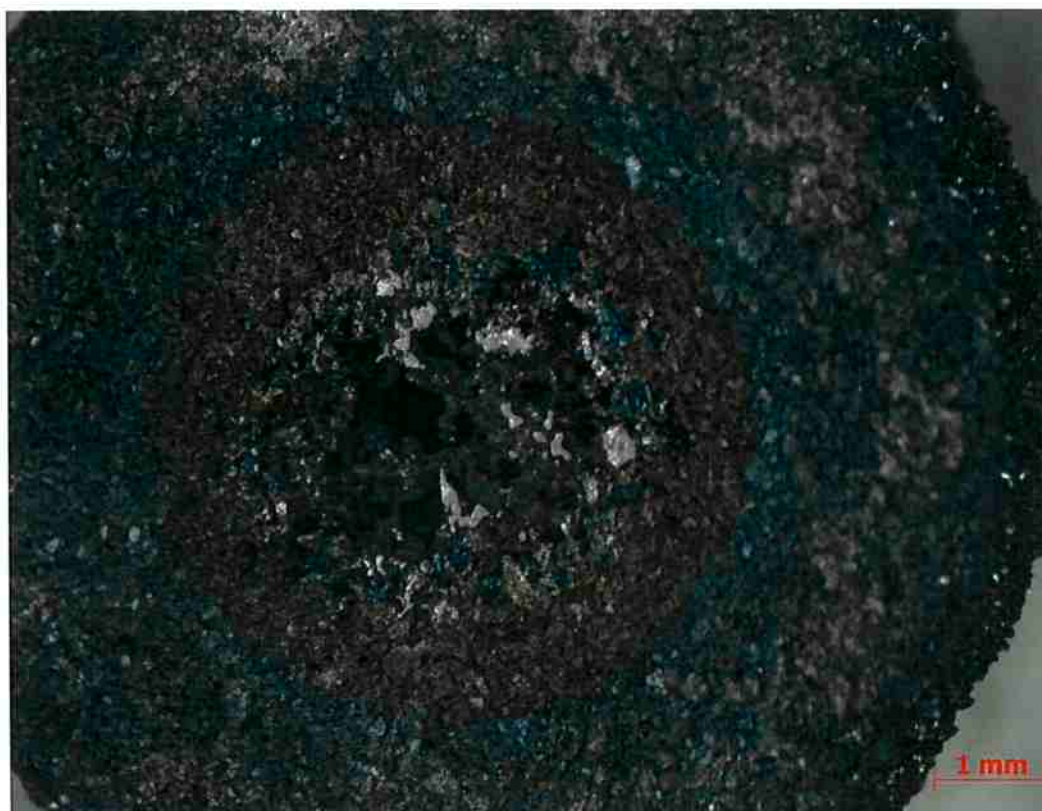


Figura 23: Aglomerado 6 com 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz reduzida em ensaio não isotérmico de 100°C a 1250°C a uma taxa de 10°C/min em lupa estereoscópica com aumento de 1,25 vezes.

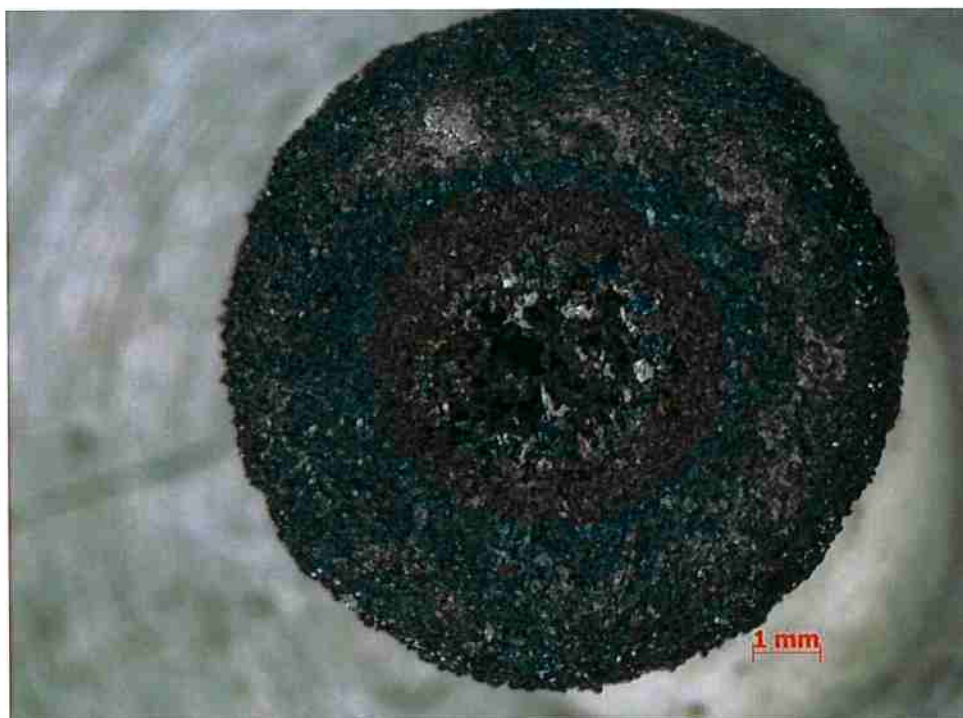


Figura 24: Aglomerado 6 com 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz reduzida em ensaio não isotérmico de 100°C a 1250°C a uma taxa de 10°C/min em lupa estereoscópica com aumento de 0,8 vezes.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise EDS

O aglomerado 6 que foi ensaiado não isotermicamente até 1250°C com composição de 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e 30% de farinha de arroz foi submetida à microanálise EDS (Espectroscopia em raios X por dispersão em energia) de várias áreas diferentes de partes da periferia, da seção intermediária e do centro metálico. As figuras 25 e 26 ilustram algumas imagens da pelota reduzida sendo que as partes brilhantes da figura 28 são claramente ferro metálico. Na figura 25 observa-se o coalescimento do ferro (sinterização), a redução e a presença de porosidade na pelota.

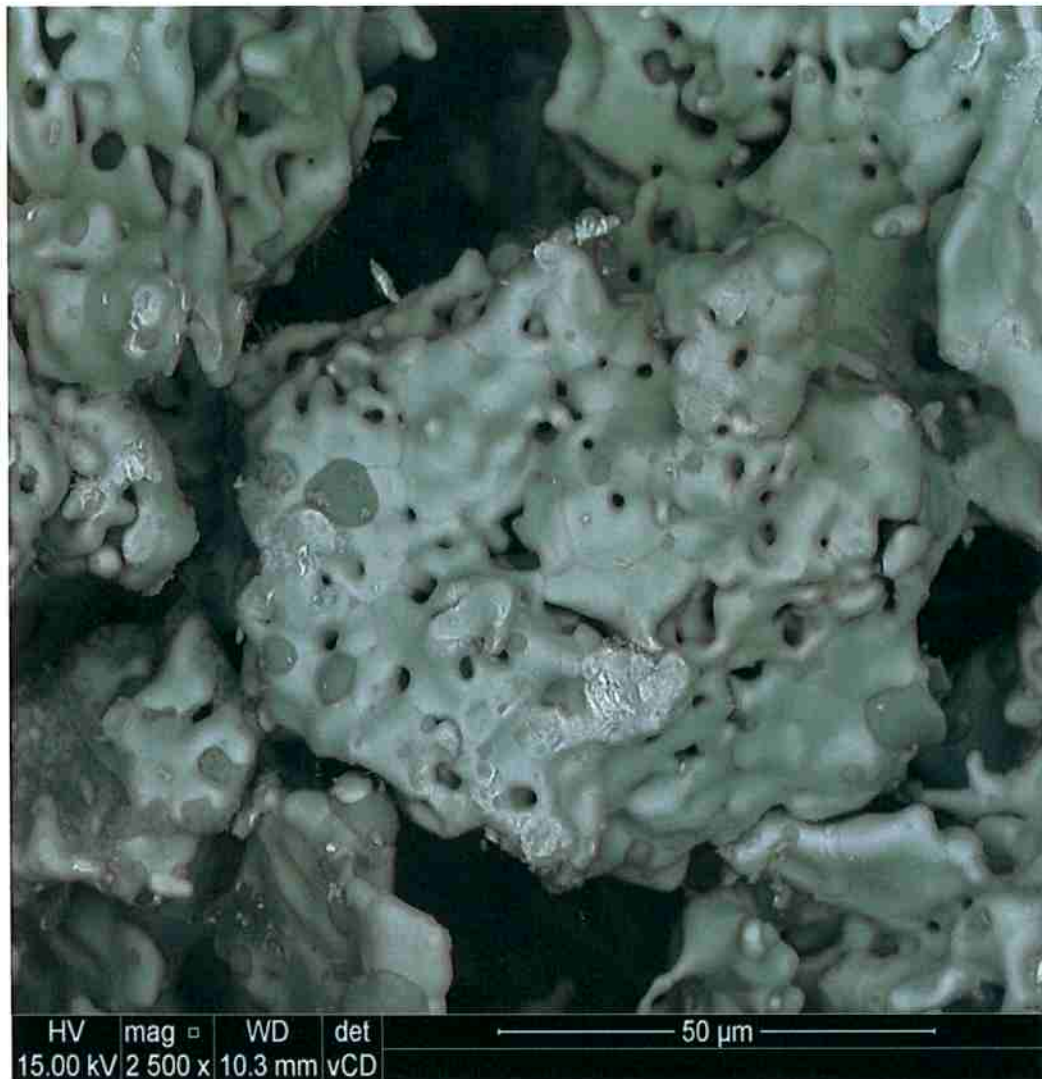


Figura 25: Micrografia com aumento de 2500x em MEV da periferia de pelota do aglomerado tipo 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

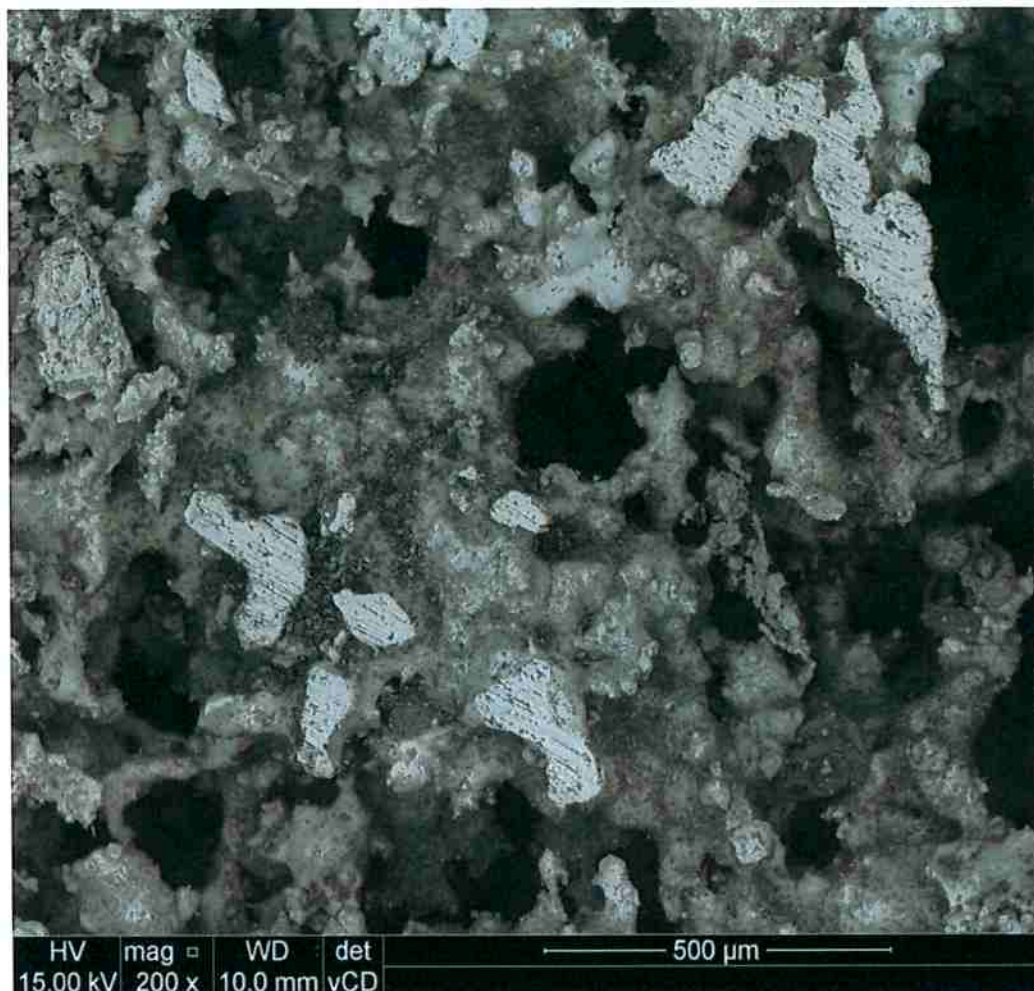


Figura 26: Micrografia com aumento 200x em MEV do centro da pelota do aglomerado tipo 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

A figura 27 ilustra uma imagem cujas áreas 1, 2 e 3 foram analisadas e os picos presentes na figura 28 correspondentes respectivamente. Observa-se claramente que a pelota foi reduzida pela massiva presença de ferro nas áreas. A figura 29 representa outra imagem da microanálise EDS, com aumento de 500x e a presença de uma área escura diferente. A figura 30 consta a análise a área 1 dessa área escura e de um ponto mais claro. O ponto mais claro é identificado como ferro metálico e a área escura pode ser silicato possivelmente proveniente do minério.



Figura 27: Micrografia de microanálise EDS com aumento de 200x vezes do centro da pelota do aglomerado tipo 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

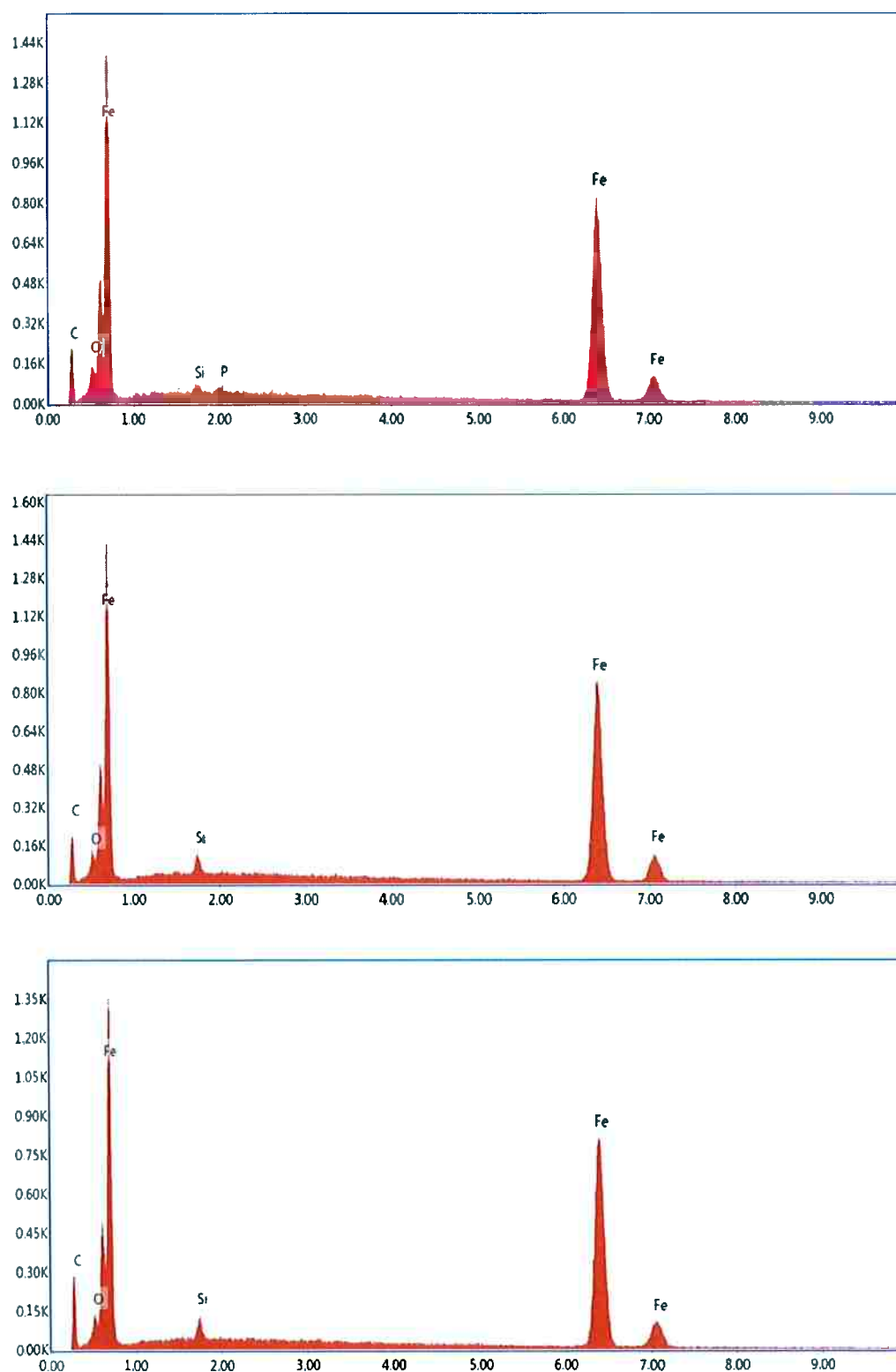


Figura 28: Picos referentes às áreas 1, 2 e 3 da figura 29 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.



Figura 29: Micrografia com aumento 500x em MEV da região intermediária do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

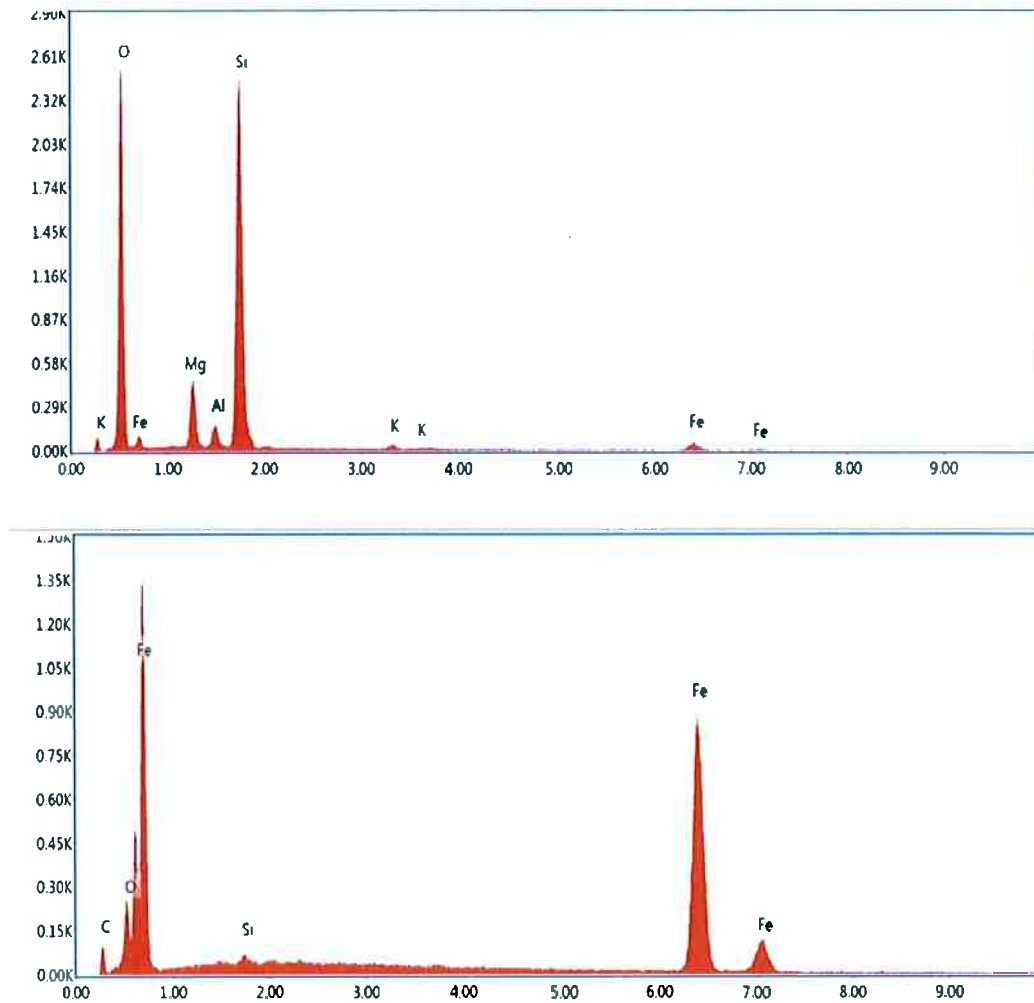


Figura 30: Picos referentes à área 1 e ao ponto 1 da figura 31 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

A figura 31 ilustra outra microanálise EDS, também da região intermediária da pelota, mas como a pelota possuía diversas camadas de diferentes colorações, não é preciso dizer que a região da figura 29 seria próxima da região da figura 31. A figura 32 ilustra os picos para os pontos indicados na figura 31 na ordem como são apresentados. Os pontos 1 e 2 possivelmente contém silicatos e o ponto 3 ferro metálico, seguindo com a teoria de que essas impurezas são provenientes do minério (incluindo o alumínio).



Figura 31: Micrografia de microanálise EDS com aumento de 3000x vezes da região intermediária do aglomerado 6 com composição de 85% pellet feed, 15% carvão vegetal e como adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

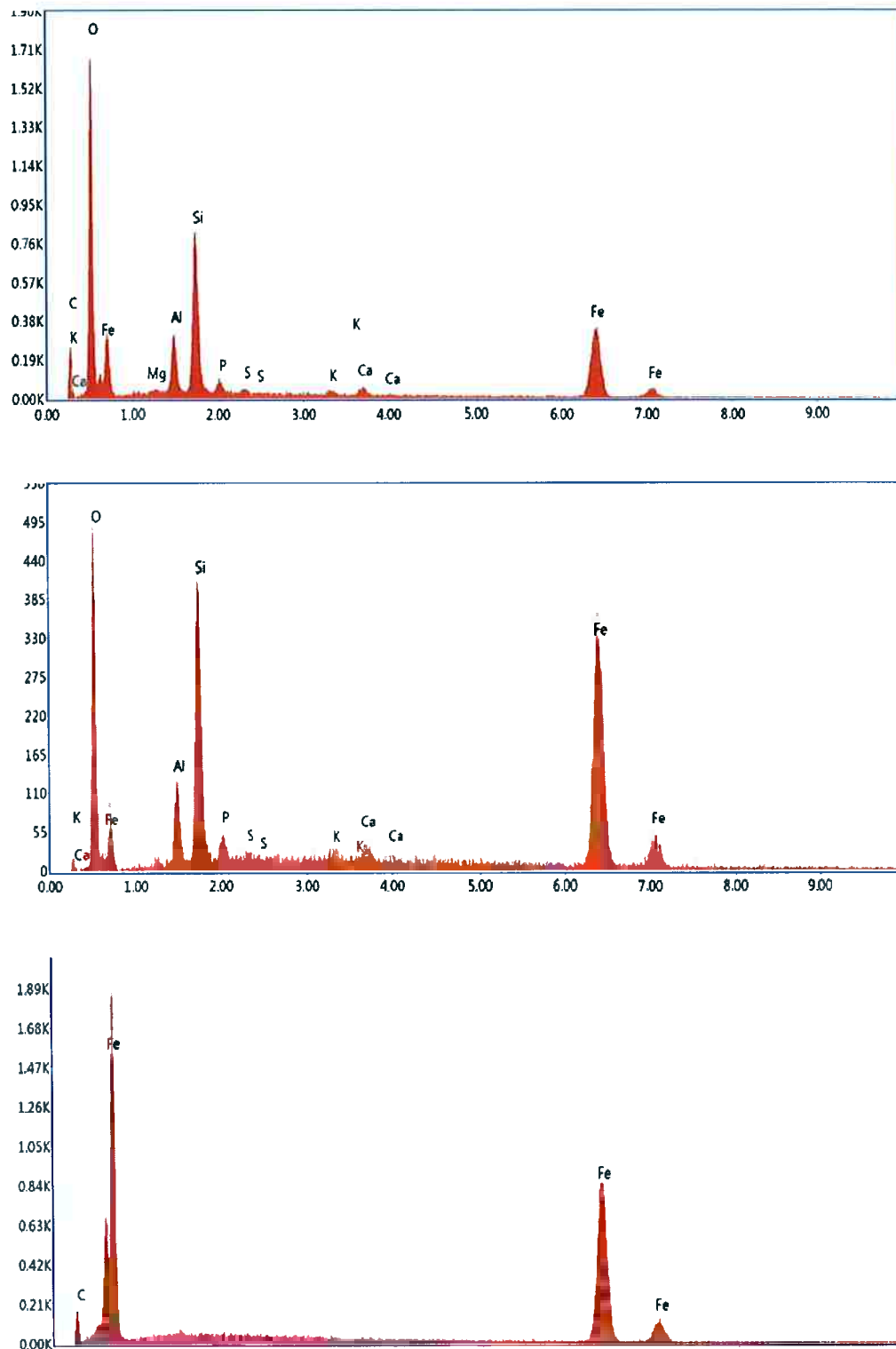


Figura 32: Picos referentes aos pontos 1, 2 e 3 da figura 33 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

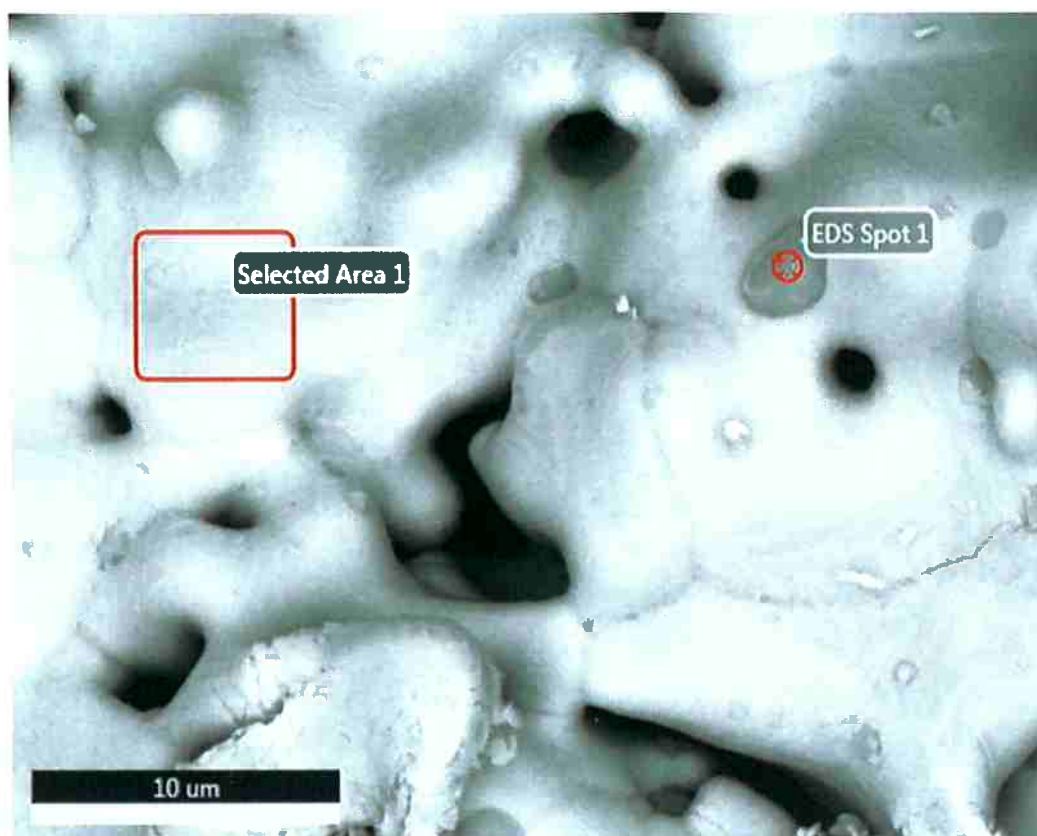


Figura 33: Micrografia de microanálise EDS com aumento de 10000x vezes da periferia do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

A figura 33 ilustra a micrografia da periferia da pelota com aumento de 10000x e microanálise EDS de uma área selecionada e de um ponto de uma área mais escura da tela. A figura 34 representa os picos com os resultados da análise e neles constam que a área selecionada apresenta ferro metálico e óxido de ferro que pode ser de óxido não reduzido ou produto de reoxidação. O ponto aparenta ser formado de alumina proveniente provavelmente de impurezas do minério.

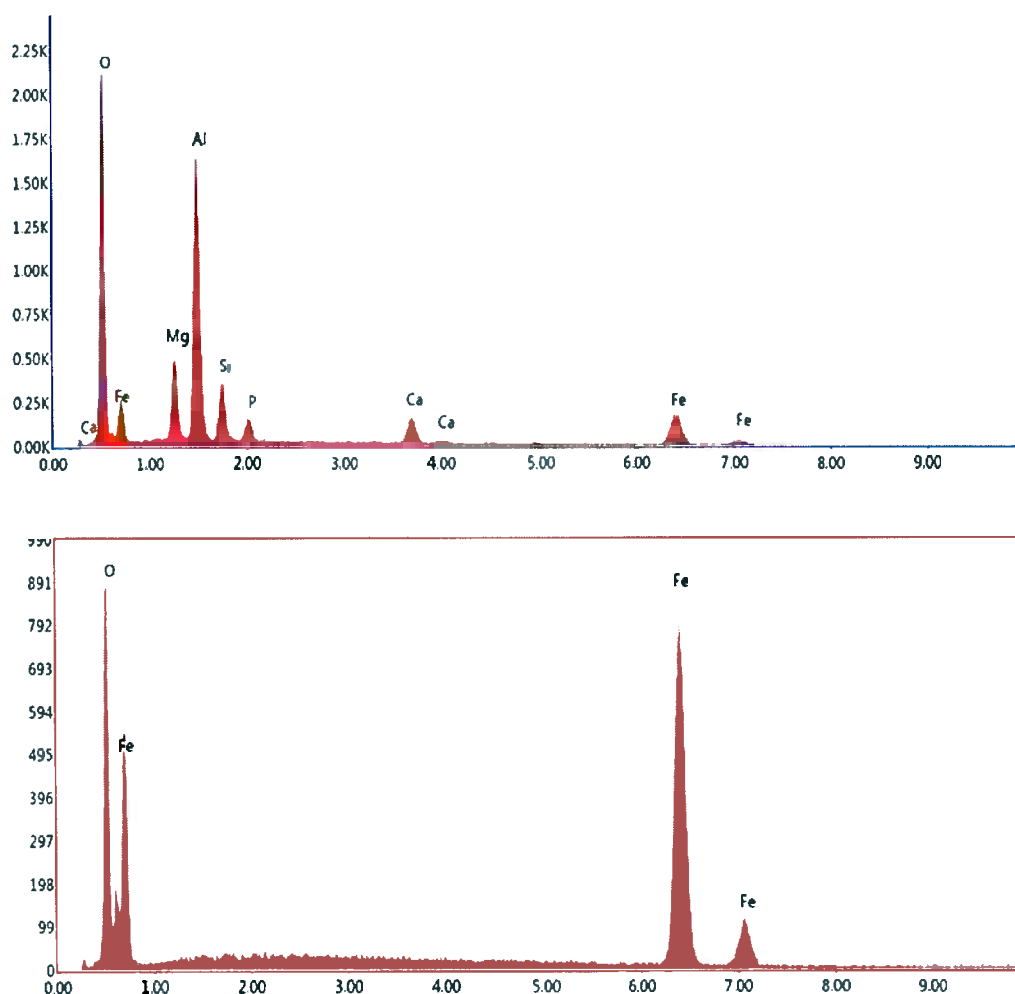


Figura 34: Picos referentes ao ponto 1 e à área 1 da figura 35 da microanálise EDS realizada do aglomerado 6 com composição de 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz reduzida não isotermicamente até 1250°C.

5.4 Ensaios de Inchamento

Foram medidas 5 pelotas para três temperaturas (400°C, 950°, 950°C com 30 minutos de espera) com seus diâmetros médios e massas iniciais e finais. Os dados para os ensaios até 400°C podem ser encontrados na tabela 9, os dados para os ensaios até 950°C podem ser encontrados na tabela 10 e os dados para os ensaios até 950°C com 30 minutos neste patamar podem ser encontrados na tabela 11. Percebe-se que as pelotas não sofreram inchamento a 950°C, como era esperado ao conter carvão vegetal, como aconteceu com as pelotas de Nascimento et al. [6] que continham carvão vegetal e cimento.

Tabela 9: Dados do ensaio de inchamento para o aglomerado 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz que foi submetido a aquecimento em ensaio não isotérmico a 10°C/min até 400°C.

Pelota	Antes do aquecimento a 25°C		Após aquecimento a 400°C		Índice de Inchamento
	Massa Inicial(g)	Volume Médio (cm ³)	Massa Final(g)	Volume Médio (cm ³)	Volume final/Volume inicial
1	1,405	1,04	1,201	1,00	0,96
2	1,256	1,02	1,072	0,97	0,94
3	1,448	1,06	1,257	1,11	1,05
4	1,554	1,11	1,363	1,20	1,08
5	1,584	1,09	1,403	1,13	1,04
Valor Médio	1,449	1,06	1,259	1,08	1,02
Desvio Padrão	0,131	0,04	0,132	0,09	0,06

Tabela 10: Dados do ensaio de inchamento para o aglomerado 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz que foi submetido a aquecimento em ensaio não isotérmico a 10°C/min até 950°C.

Pelota	Antes do aquecimento a 25°C		Após aquecimento a 950°C		Índice de inchamento
	Massa Inicial(g)	Volume Médio (cm ³)	Massa Final(g)	Volume Médio (cm ³)	Volume final/Volume inicial
1	1,533	1,23	0,981	0,83	0,67
2	1,377	1,09	0,949	0,88	0,81
3	2,035	1,43	1,383	1,17	0,82
4	1,243	0,97	0,864	0,74	0,76
5	1,367	1,06	0,957	0,85	0,80
Valor Médio	1,511	1,16	1,025	0,89	0,77
Desvio Padrão	0,310	0,18	0,204	0,16	0,06

Tabela 11: Dados do ensaio de inchamento para aglomerado 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz que foi submetido a aquecimento em ensaio não isotérmico a 10°C/min até 950°C e permanecer nesta temperatura por 30 minutos.

Pelota	Antes do aquecimento a 25°C		Após aquecimento a 950°C		Índice de Inchamento
	Massa Inicial(g)	Volume Médio (cm ³)	Massa Final(g)	Volume Médio (cm ³)	Volume final/Volume inicial
1	1,518	1,13	0,954	0,99	0,88
2	1,434	1,00	0,852	0,90	0,90
3	1,279	0,99	0,761	0,87	0,88
4	1,378	1,00	0,755	0,82	0,82
5	1,178	0,88	0,641	0,74	0,84
Valor Médio	1,357	1,00	0,793	0,86	0,86
Desvio Padrão	0,133	0,01	0,117	0,09	0,03

5.5 Ensaios de Compressão

O ensaio de compressão foi realizado conforme descrito em Materiais e Métodos. Os aglomerados ensaiados foram medidos para saber seu diâmetro médio e então sua força máxima foi calculada pela máquina universal de ensaios mecânicos de tração e compressão da empresa KRATOS utilizando seu software próprio.

A tabela 12 representa os dados do ensaio de compressão da pelota a verde, ou seja, da pelota seca em estufa, mas ainda não reduzida. A tabela 12 representa os dados do ensaio de compressão da pelota seca em estufa que foi aquecida a uma taxa de 10°C por minuto até 400°C para garantir a carbonização da farinha de arroz e verificar se a biomassa ajudaria a aumentar a resistência mecânica da pelota. Ao comparar os dados da tabela 11 com a tabela 12, existe um aumento significativo na resistência da pelota. Isso comprovaria que em parte a resistência da

pelota é auxiliada pela farinha de arroz ao menos próximo desta faixa de temperatura.

Tabela 12: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz secas em estufa.

<i>Pelota a Verde</i>		
Pelota	Diâmetro Médio (cm)	Força Máxima (N)
1	1,20	63,7
2	1,07	85,2
3	1,19	63,7
4	1,05	65,2
5	1,12	70,8
Valor Médio	1,13	69,7
Desvio Padrão	0,07	9,1

Tabela 13: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz submetidas a ensaio não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 400°C.

<i>Pelotas após 400°C</i>		
Pelota	Diâmetro Médio (cm)	Força Máxima (N)
1	1,13	97,3
2	1,15	119,8
3	1,14	126,2
4	1,18	176,9
5	1,24	147,9
Valor Médio	1,17	133,6
Desvio Padrão	0,04	30,2

Tabela 14: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz submetidas a ensaio não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 950°C.

<i>Pelotas após 950°C</i>		
Pelota	Diâmetro Médio (cm)	Força Máxima (N)
1	1,08	12,0
2	1,18	26,2
3	1,07	24,9
4	1,11	28,7
5	1,06	27,9
Valor Médio	1,10	23,9
Desvio Padrão	0,05	6,8

A tabela 14 representa os dados do ensaio de compressão da pelota seca em estufa que foi aquecida a uma taxa de 10°C por minuto até 950°C, sem permanência nesta temperatura. A tabela 15 representa os dados do ensaio de compressão da pelota seca em estufa que foi aquecida a uma taxa de 10°C por minuto até 950°C, com permanência neste patamar por 30 minutos para permitir que toda a reação pudesse ocorrer. Ao comparar os dados da tabela 14 com os dados da tabela 15 pode-se perceber que a resistência aumentou levemente.

Tabela 15: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do aglomerado do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal e com adição de 30% farinha de arroz submetidas a ensaio não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 950°C com 30 minutos neste patamar.

<i>Pelotas após 950°C com patamar</i>		
Pelota	Diâmetro Médio (cm)	Força Máxima (N)
1	1,10	38,5
2	1,00	24,0
3	1,02	43,6
4	1,05	26,5
5	1,08	21,1
Valor Médio	1,05	30,7
Desvio Padrão	0,04	9,8

Já a tabela 16 representa os dados dos ensaios de compressão das pelotas secas em estufa que foram submetidas a ensaios isotérmicos a 1250°C (pelota Isotérmica) ou não isotérmicos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1250°C. A diferença entre as resistências das tabelas 15 e 16 é grande. A pelota não isotérmica 1 talvez tenha sofrido algum tipo de inchamento porque ficou muito instável e porosa e não correspondeu ao comportamento esperado. Infelizmente não foram realizados mais ensaios para comprovar se esse tipo de comportamento seria repetido.

Durante o ensaio da pelota não isotérmica 2 e da pelota isotérmica da tabela 16, a compressão foi interrompida sem que a ruptura total acontecesse. Isso porque a altura máxima havia sido atingida e supôs-se que o ensaio havia terminado, mas a pelota não rompeu e apenas comprimiu tanto que achatou. As duas pelotas achataram e não fraturaram, com apenas algumas rachaduras, mudando a forma, mas mantendo a integridade. Isso sugere que se fosse dado continuidade o ensaio poderia não parar, ou que a ruptura seja um valor superior ou que a pelota pode ter adquirido certa elasticidade.

Tabela 16: Dados do Ensaio de Compressão realizado nas pelotas do tipo 6 de composição 85% *pellet feed*, 15% carvão vegetal, 30% farinha de arroz submetidas a ensaio isotérmico a 1250°C (pelota Isso) ou não isotérmico a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1250°C.

<i>Pelotas após 1250°C</i>		
Pelota	Diâmetro Médio (cm)	Força Máxima (N)
Não isotérmica 1	1,00	12,4
Não isotérmica 2	0,75	107,9
Isotérmica	0,98	92,9

Ao comparar com a figura 35 do artigo de Takano e Mourão [30], percebe-se que a menor resistência é mesmo a 950°C até mesmo para pelotas compostas por pó de sinterização, minério de ferro, carvão antracito (fóssil), escória de alto forno e cimento Portland, que é considerado um bom aglomerante. E que a não isotérmica 2 a 1250°C alcançou a resistência mínima a 950°C da melhor pelota estudada. Em termos de carvão vegetal é considerado um avanço sem utilizar aglomerantes com muitos contaminantes como a bentonita ou o cimento.

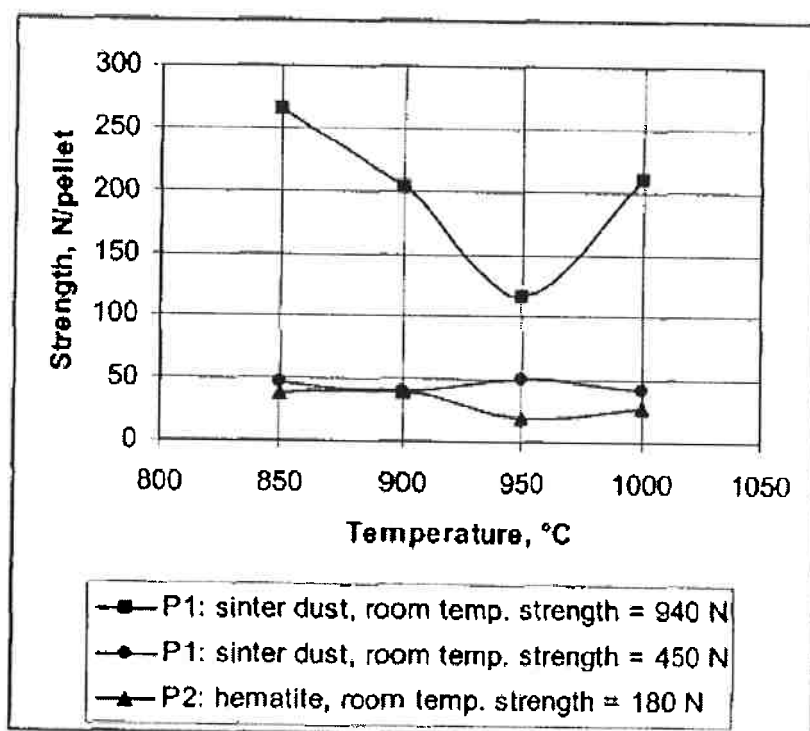


Figura 35: Gráfico comparativo de resistência/pelota de pelotas produzidas com pó de sinterização ou minério de ferro com cimento como aglomerante. A P1 possui composição 74,6% de pó de sinterização, 18,4 de carvão antracito, 3% de escória de alto forno e 4% de cimento Portland. A P2 possui composição 70,8 de minério de ferro (hematita), 22,2% de carvão antracito, 3% de escória de alto forno e 4% de cimento Portland. A P3 possui composição de 71,6% de minério de ferro (hematita), 22,4% carvão antracito e 6% de cimento Portland. [30]

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho concluiu que:

1. Dos aglomerantes testados, o alcatrão, a bentonita, o CMC e o melaço não foram capazes de manter a integridade do aglomerado após a redução.
2. Os aglomerantes que mantiveram a integridade foram a Emulsão Asfáltica e a Farinha de Arroz. A emulsão asfáltica foi descartada por necessitar de maior quantidade para ser adicionada e contrariar o objetivo inicial.
3. Pelotas contendo 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal com adição de 30% de farinha de arroz obtiveram melhor resistência mecânica antes e após a redução do que pelotas com 78% de *pellet feed* e 22% de carvão vegetal e mesma adição de farinha de arroz.
4. Ensaios termogravimétricos não isotérmicos a uma taxa de 10°C/min forneceram melhores resultados de resistência mecânica do que os ensaios termogravimétricos isotérmicos.
5. Temperaturas maiores para redução (1250°C) forneceram resultados de resistência mecânica por obter pelotas sinterizadas.
6. Para a pelota do aglomerado tipo 6 com composição 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz, o valor médio da resistência à compressão a verde é de 69,7N, após tratamento térmico a 400°C é 133,6N e após redução em ensaio não isotérmico até 950°C é 23,9N no ensaio interrompido e 30,7N no ensaio com patamar de 30 minutos.
7. As pelotas do aglomerado tipo 6 com composição 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz sofreram inchamento de 1,02 de índice médio de inchamento (Volume final/volume inicial) após tratamento térmico a 400°C, sofreram contração média de 0,77 após redução a 950°C em ensaio interrompido e sofreram contração média de 0,86 após redução em ensaio não isotérmico até 950°C com patamar de 30 minutos.

8. Para pelota do aglomerado tipo 6 com composição 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz, o valor da melhor resistência da pelota reduzida em ensaio não isotérmico foi de 107,9N, ensaio de compressão que foi interrompido antes da ruptura da pelota indicando que poderia ser um valor maior até a ruptura ou que a pelota adquiriu certa elasticidade.

O trabalho enfim conclui que é possível desenvolver uma pelota autorredutora contendo carvão vegetal com adição de farinha de arroz sem introduzir quantidades significativas de ganga e obtendo uma resistência mecânica satisfatória para manuseio com composição 85% de *pellet feed*, 15% de carvão vegetal e com adição de 30% de farinha de arroz.

7. REFERÊNCIAS

[1] MIYAOKA,H.; ICHIKAWA,T.;KOJIMA,Y.; Thermochemical energy storage by water-splitting via redox reaction of alkali metals, SOLARPACES 2013, Energy Procedia 49 927 – 934,editora Elsevier, Japão,2014.

[2] HOUAIJIA, Anis et al. Reactor design and process simulation of a two-step thermochemical cycle for solar hydrogen production from water. **red**, v. 2, p. 2.

[3]CHARVIN, P.; ABANADES, S.; FLAMANT, G.; LEMORT, F.; Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production; Energy 32 1124–1133, editor Elsevier, França. 2006.

[4] Informações sobre a economia mineral brasileira de 2015. Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), Brasília, outubro de 2015.

[5] Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM,2016.

[6] JESUS, C.A.G. Ferro-Sumário Mineral 2014. Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/ferro-sumario-mineral-2014/view>>.

Acesso em: 19/05/2016.

[7] Site Valor Econômico. Disponível em:

<<http://www.valor.com.br/financas/4801247/ibovespa-encerra-ultimo-pregao-da-semana-com-alta-de-031>> Acesso em: 10/12/2016.

[8] STEINFELD, Aldo. Solar thermochemical production of hydrogen—a review.**Solar energy**, v. 78, n. 5, p. 603-615, 2005.

[9] AGRAFIOTIS, Christos et al. Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 409-421, 2005.

[10] HACKER, Viktor et al. Hydrogen production by steam–iron process. **Journal of Power Sources**, v. 86, n. 1, p. 531-535, 2000.

[11] NASCIMENTO, R. C., MOURÃO, M.B., CAPOCCHI, J.D.T.

Kinetics and catastrophic swelling during reduction of iron ore in carbon bearing pellets.Ironmaking and Steelmaking, vol. 26, n° 3, pp. 182-186, 1999.

[12] MOURÃO, M.B., CAPOCCHI, J. D. T. Rate of reduction of iron oxide in carbon bearing pellets. Trans.Institution of Mining and Metallurgy, sect. C, 105, set-dez 1996, pp. C190-C196

[13] MOURÃO, M.B., TAKANO, C. Self-reducing pellets for ironmaking: reaction rate and processing. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 24, n° 3+4, pp. 183-202, 2003.

[14] HALDER, S.; FRUEHAN, R. J. Reduction of iron-oxide-carbon composites: part I. Estimation of the rate constants. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39, n. 6, p. 784-795, 2008.

[15] MOURÃO, M.B., *Análise de Redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras*. 191 páginas. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1988.

[16] TAKANO, C., MOURÃO, M.B. Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 24, n° 3+4, pp. 233-252, 2003.

[17] NASCIMENTO, R.C., MOURÃO, M.B., CAPOCCHI, J.D.T. Reduction-Swelling behavior of pellets bearing iron ore and charcoal. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v37, n°5, pp 441-448, 1998.

[18] HALDER, S.; FRUEHAN, R. J. Reduction of iron-oxide-carbon composites: Part II. Rates of reduction of composite pellets in a rotary hearth furnace simulator. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39, n. 6, p. 796-808, 2008.

[19] NASCIMENTO, R.C., MOURÃO, M.B., CAPOCCHI, J.D.T. As microestruturas da etapa "Feo"-Fe geradas durante a redução de pelotas auto-redutoras. 27º Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM, Santo, São Paulo, 1996, PP 77-95.

[20] EISELE, T. C., KAWATRA, S. K.. "A review of binders in iron ore pelletization". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 24.1 (2003): 1-90.

[21] UHLIG, A., GOLDEMBERG, J., COELHO, S.T. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. *Revista Brasileira de energia*, vol. 14, n°2, 2º semestre 2008, PP 67-85.

[22] *Balanco Energético Nacional 2015: Ano base 2014 / Empresa de Pesquisa Energética*. – Rio de Janeiro: EPE, 2015.

[23] CASSOLA, Monica Speck; CHAVES, Arthur Pinto. Effect of the addition of organic binders on the behavior of iron ore pellets. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 16, n. 0, p. 136-142, 1998.

[24] DE MORAES, Sandra Lúcia; DE LIMA, José Renato Baptista; NETO, João Batista Ferreira. Influence of dispersants on the rheological and colloidal properties of iron ore ultrafine particles and their effect on the pelletizing process—A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 4, p. 386-391, 2013.

[25] DROBÍKOVÁ, Klára et al. Recycling of blast furnace sludge by briquetting with starch binder: Waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel. **Waste Management**, v. 48, p. 471-477, 2016.

[26] SRIVASTAVA, Urvashi; KAWATRA, S. Komar; EISELE, Timothy C. Production of pig iron by utilizing biomass as a reducing agent. **International Journal of Mineral Processing**, v. 119, p. 51-57, 2013.

[27] FU, Jian-Xun et al. Exploration of biomass char for CO₂ reduction in RHF process for steel production. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 8, p. 143-149, 2012.

[28] BABICH, A. et al. Biomass use in ironmaking: options and limits. In: **Proc., 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI)**. 2012. p. 14-18.

[29] Oliveira, Vinícius Franca. Decomposição térmica do amido e resíduos alimentares / V. F. Oliveira -- São Paulo, 2016. 82 p. Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

[30] TAKANO, Cyro; MOURAO, Marcelo Breda. Comparison of High Temperature Behavior of Self-Reducing Pellets Produced from Iron Ore with that of Dust from Sintering Plant. **ISIJ international**, v. 41, n. Suppl, p. S22-S26, 2001.