CÉSAR YUJI NARITA

Estudo da obtenção de briquetes autorredutores de minério de ferro e
carvão fóssil endurecidos por tratamento térmico

São Paulo

2015

CÉSAR YUJI NARITA

Estudo da obtenção de briquetes autorredutores de minério de ferro e
carvão fóssil endurecidos por tratamento térmico

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Livre Docente Marcelo Breda
Mourão

São Paulo

2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Narita, César Yuji

Estudo da obtenção de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil endurecidos por tratamento térmico / C.Y. Narita. --São Paulo, 2015.

110 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aglomeração de minerais 2.Minérios (Redução) 3.Carvão fóssil 4.Ferro I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai, Shunji Narita
(em memória).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pela orientação, incentivo, paciência e pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cyro Takano pelas discussões e direcionamentos.

Aos meus pais Shunji e Mayumi pelo apoio e incentivo em todas as minhas decisões.

Aos meus irmãos Eiji, Mikio e Yumie e às minhas tias Emika e Marly pelo apoio e incentivo.

Aos colegas Lina Maria, Marcio e Martim pelas discussões, revisões e sugestões.

Aos estudantes de iniciação científica Fernando e Heloise pelo auxílio na realização das experiências.

Aos técnicos Rubens, Danilo, Rafael, Lívio e Veríssimo e aos estagiários Rubio e Victor pela ajuda nos experimentos.

À Eng. Lorena da Costa Nascimento pelas discussões e sugestões.

Aos colegas Vitor, Alberto e Solon pelo apoio e amizade.

À Vale pela doação das amostras e análises.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Nos últimos anos, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para a redução da emissão de gás carbônico, um dos principais causadores do efeito estufa. Na indústria de ferro e aço, grande emissora de gás carbônico, tecnologias para uso mais eficiente de carvão fóssil tem sido desenvolvidas. Uma dessas tecnologias é o produto chamado de CCB (Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette), um composto de minério de ferro e carbono briquetado a quente que usa a plasticidade térmica do carvão fóssil como aglomerante para aumento da resistência mecânica do aglomerado. Esse produto tem como vantagens a alta velocidade de reação e alta resistência mecânica a altas temperaturas, diferentemente das pelotas autorredutores que usam aglomerantes inorgânicos. Os objetivos deste trabalho foram: (a) propor um método para a fabricação de aglomerados autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil via briquetagem a frio seguida de tratamento térmico; (b) identificar as principais variáveis de processo de fabricação; e (c) estudar o comportamento cinético durante a redução dos briquetes produzidos. Para fabricar os briquetes foram utilizados dois métodos de briquetagem, um em matriz cilíndrica de compressão uniaxial, e outro em prensa de rolos. Foram identificadas as principais variáveis de processo na fabricação dos briquetes: temperatura de tratamento térmico; tamanho de partícula dos componentes da mistura; características do carvão fóssil; pressão de compressão na conformação dos briquetes; proporção dos componentes; e taxa de aquecimento do tratamento térmico. A qualidade dos briquetes foi mensurada por sua resistência à compressão. Foi observado que a obtenção de um briquete autorredutor comparável com os CCBs, deve levar em conta as seguintes condições de fabricação: (a) tamanho de partícula do carvão fóssil entre 0,105 e 0,053 mm (150 e 270 mesh); (b) quantidade de carvão fóssil na mistura entre 25 e 30% em peso; e (c) temperatura de tratamento térmico de 500°C. Além disso, quanto maior a taxa de aquecimento do tratamento térmico, maior a resistência à compressão dos briquetes. A cinética de redução dos briquetes autorredutores tratados termicamente é bastante sensível à temperatura ($E = 369$ kJ/mol), principalmente quando comparada a pelotas autorredutoras de minério de ferro e carvão vegetal ($E \approx 200$ kJ/mol).

Palavras-chave: Briquetes autorredutores. CCB. Briquetagem. Resistência mecânica. Tratamento térmico. Carvão fóssil.

ABSTRACT

In recent years, new technologies have been developed to reduce carbon dioxide emissions, one of the main causes of the greenhouse effect. Innovative energy saving technologies have been developed to improve the efficiency of coal usage, especially in the iron making industry, which emits large amounts of carbon dioxide. One of these technologies is a product known as CCB (Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette), a self-reducing carbon composite iron ore that uses the thermal plasticity of coking coals as a binder to enhance the mechanical strength of the agglomerate. This product has advantages such as high reaction rate and high mechanical strength at high temperatures when compared against self-reducing pellets that uses inorganic binders. The objectives of this study are: (a) to propose a method for manufacturing composite briquettes of iron ore and coal hardened by heat treatment; (b) to identify the main process variables of the fabrication; and (c) to study the agglomerate reduction kinetics. Two methods of briquetting have been employed, one using a cylindrical die and the other using a laboratory roller press. The main process variables for manufacturing the briquettes have been identified: the heat treatment temperature; the particle size of the components; the coal characteristics; the briquetting pressure; the proportion of the components; and the heating rate. Compressive strength tests have been performed. It was observed that obtaining a self-reducing briquette as strong as the CCB should consider the following fabrication conditions: (a) coal particle size between 0,105 and 0,053 mm (150 and 270 mesh); (b) coal amount in the mixture between 25 and 30 wt%; and (c) heat treatment temperature of 500°C. Also, higher heating rates showed higher briquette compressive strengths. The self-reducing briquettes reduction kinetics are very sensitive to temperature ($E = 369 \text{ kJ/mol}$), especially when compared against self-reducing pellets of iron ore and charcoal ($E \approx 200 \text{ kJ/mol}$).

Keywords: Self-reducing briquettes. CCB. Briquetting. Mechanical Strength. Heat treatment. Coal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Briquetadeira extrusora ⁽⁸⁾	21
Figura 2 - Briquetadeira de rolos ⁽¹¹⁾	21
Figura 3 - Micrografias de macerais de carvão fóssil. a) Telinita b) Esporinita c) Fusinita ⁽²²⁾	27
Figura 4 - Esquema das principais reações de carbonização do carvão fóssil ⁽²¹⁾	29
Figura 5 - Fluxograma do processo de fabricação dos briquetes autorredutores, por Kasai et.al. ⁽⁶⁾	31
Figura 6 - Desenho esquemático do processo de briquetagem de Anyashiki et.al. ⁽³⁷⁾	34
Figura 7 - a)Desenho esquemático de briquetadeira para fabricação de CCB; b) Formato e dimensões do briquete; por Kasai ⁽³¹⁾	36
Figura 8 - Comparação entre briquetagem a quente e briquetagem a frio. a) Briquetagem a quente (440°C); b) Briquetagem a frio (2% de adição de aglomerante) ⁽³¹⁾	37
Figura 9 - Efeito da temperatura de briquetagem e pressão de compactação na resistência à compressão do CCB ⁽³¹⁾	39
Figura 10 - Resistência à compressão em função da temperatura de briquetagem para carvões de diferentes fluidez ⁽³¹⁾	40
Figura 11 - Efeito da máxima reflectância média e da máxima fluidez do carvão fóssil na resistência à compressão do CCB ⁽³¹⁾	41
Figura 12 - Resistência à compressão em função da porosidade para misturas briquetadas a diferentes temperaturas e com carvões de diferentes fluidez ⁽³¹⁾	42
Figura 13 - Densidade aparente e resistência à compressão em função da quantidade de carbono no CCB ⁽³⁵⁾	43
Figura 14 - Distribuição volumétrica dos componentes carregados. Onde R é o raio do alto-forno ⁽³⁹⁾	46
Figura 15 - Efeito do carregamento de CCB no perfil de temperaturas do alto-forno ⁽³⁹⁾	47
Figura 16 - Temperatura dos sólidos da carga em função da altura a partir da superfície da escória ⁽³⁹⁾	48
Figura 17 - Efeito do carregamento de CCB no perfil do grau de redução do CCB no alto-forno ⁽³⁹⁾	49

Figura 18 - Distribuição do grau de redução do (a)CCB e do (b) Sinter em função da altura a partir da superfície da escória ⁽³⁹⁾	49
Figura 19 - Efeito do carregamento de CCB na produtividade e quantidade de escória por tonelada de gusa ⁽³⁹⁾	50
Figura 20 - Efeito do carregamento de CCB na quantidade de agente redutor por tonelada de gusa ⁽³⁹⁾	51
Figura 21 - Efeito do carregamento de CCB na temperatura do topo do alto-forno ⁽³⁹⁾	52
Figura 22 - Reflectograma do carvão Chipanga	57
Figura 23 - Imagem de briquete cilíndrico e tipo travesseiro	61
Figura 24 - Imagem da amostra dentro da gaiola para ensaio de termogravimetria	62
Figura 25 - Matriz/molde de briquetagem de 25 mm de diâmetro.....	65
Figura 26 - Matriz/molde de briquetagem de 11 mm de diâmetro.....	65
Figura 27 - Briquetadeira laboratorial de rolos.....	65
Figura 28 - Forno tipo mufla, marca Brasimet	65
Figura 29 - Forno elétrico de deslocamento vertical	65
Figura 30 - Máquina de ensaios universal, marca EMIC	65
Figura 31 - Imagens das superfícies em microscopia óptica dos briquetes autorredutores feitos com carvões de diferentes tamanhos de partículas. a) < 0,84 mm; b) < 0,42 mm; c) < 0,149 mm	67
Figura 32 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos antes e após o tratamento térmico a 500°C em função do tamanho de partícula do carvão fóssil	70
Figura 33 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos antes e após o tratamento térmico, a 500°C, em função da pressão de compactação.....	72
Figura 34 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos antes e após o tratamento térmico a 500°C em função da quantidade de carvão fóssil.....	74
Figura 35 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico. * As amostras eram colocadas no forno preaquecido a 500°C.....	75

Figura 36 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos em função da temperatura de tratamento térmico	77
Figura 37 - Diagrama de caixa dos resultados de resistência à compressão e curva de densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da quantidade de carvão fóssil antes do tratamento térmico.....	79
Figura 38 - Diagrama de caixa dos resultados de resistência à compressão e curva de densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da quantidade de carvão fóssil após tratamento térmico	80
Figura 39 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da temperatura de tratamento térmico.....	81
Figura 40 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico. * As amostras eram colocadas no forno preaquecido a 500°C.....	83
Figura 41 - Curvas de fração reagida em função do tempo de ensaio para diferentes temperaturas de redução	86
Figura 42 - Curva linearizada dos ensaios de termogravimetria dos briquetes autorredutores tipo travesseiro a temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C.....	87
Figura 43 - Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes autorredutores tipo travesseiro	88
Figura 44 - Imagem de MEV de briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico (a) 100x (b) 200x	89
Figura 45 - Espectro EDS do Ponto 2 do briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico	90
Figura 46 - Imagem de MEV de briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico (a) 1000x (b) 500x (c) 100x	91
Figura 47 - Espectro EDS do Ponto 3 do briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico	92
Figura 48 - Imagem de MEV de briquete autorredutor tipo travesseiro embutido em resina epóxi após redução a 1000°C (a) 16x (b) 100x (c) 500x.....	93
Figura 49 - Espectro EDS do Ponto 3 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1000°C, embutido em resina epóxi.....	94
Figura 50 - Imagem de MEV de briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C, embutido em resina epóxi (a) 17x (b) 100x (c) 500x.....	95

Figura 51 - Espectro EDS do Ponto 2 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C, embutido em resina epóxi.....	96
Figura 52 - Imagem de MEV de briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C, embutido em resina epóxi (a) 17x (b) 100x (c) 500x.....	97
Figura 53 - Espectro EDS do Ponto 2 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C, embutido em resina epóxi.....	98
Figura 54 - Imagem de MEV de superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1000°C, aumento de 1000x.....	99
Figura 55 - Espectros EDS dos pontos 1, 2 e 3 da imagem de MEV da superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1000°C	100
Figura 56 - Imagem de MEV de superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1050°C, aumento de 1000x.....	101
Figura 57 - Espectros EDS dos pontos 1 e 2 da imagem de MEV da superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1050°C	102
Figura 58 - Imagem de MEV de superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1100°C, aumento de 1000x.....	103
Figura 59 - Espectros EDS dos pontos 1 e 2 da imagem de MEV da superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1100°C	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de carvão e suas características ⁽¹⁶⁾	24
Tabela 2 - Principais variáveis controladas na fabricação de CCB por diversos autores	32
Tabela 3 - Condições de briquetagem, por Anyashiki ⁽³⁷⁾	34
Tabela 4 - Propriedades do carvão fóssil utilizado por Anyashiki ⁽³⁷⁾	34
Tabela 5 - Composição química do minério de ferro utilizado por Anyashiki ⁽³⁷⁾	35
Tabela 6 - Propriedades da mistura utilizada por Anyashiki ⁽³⁷⁾	35
Tabela 7 - Reações de redução e quantidade de carvão na mistura ⁽³⁵⁾	42
Tabela 8 - Condições operacionais de sopro e injeção de carvão pulverizado ⁽³⁹⁾ ...	45
Tabela 9 - Composição do CCB e do sinter (% em massa) ⁽³⁹⁾	45
Tabela 10 - Propriedades físicas do sinter e do CCB ⁽³⁹⁾	45
Tabela 11 - Balanço térmico do alto-forno ⁽³⁹⁾	53
Tabela 12. Composição do pellet feed.	54
Tabela 13 - Análise imediata dos carvões Blue Creek e Chipanga	55
Tabela 14 - Composição das cinzas dos carvões Blue Creek e Chipanga	55
Tabela 15 - Resultados do teste do Plastômetro Gieseler do carvão Chipanga	56
Tabela 16 - Resultados do teste do Dilatômetro de Audibert-Arnu do carvão Chipanga	56
Tabela 17 - Resultados da petrografia do carvão Chipanga	56
Tabela 18 - Controle do tamanho de partícula do carvão Chipanga para os experimentos em matriz cilíndrica	59
Tabela 19 - Resumo das variáveis estudadas do processo de fabricação e tratamento dos briquetes (tabela de experimentos)	63
Tabela 20 - Resultados do ensaio para determinação da faixa granulométrica de trabalho dos briquetes autorredutores feitos com carvão Blue Creek	66
Tabela 21 - Resultados do ensaio para estimativa da força de compressão mínima para fabricação de briquetes autorredutores com proporção estequiométrica de minério e carvão	68
Tabela 22 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função do tamanho de partícula do carvão dos briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico	69

Tabela 23 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da pressão de compactação dos briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico	71
Tabela 24 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico	73
Tabela 25 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes autorredutores cilíndricos	75
Tabela 26 - Resultados de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes autorredutores cilíndricos	76
Tabela 27 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes autorredutores tipo travesseiro antes do tratamento térmico	78
Tabela 28 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes autorredutores tipo travesseiro após tratamento térmico	80
Tabela 29 - Resultados de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes autorredutores tipo travesseiro ...	81
Tabela 30 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes autorredutores tipo travesseiro	82
Tabela 31 - Características do briquete autorredutor tipo travesseiro utilizado para os ensaios de termogravimetria	84
Tabela 32 - Resultado de perda de massa máxima do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução completa da hematita presente	85
Tabela 33 - Condições dos ensaios de termogravimetria em função da temperatura de redução	86
Tabela 34 - Constantes de velocidade aparente em função da temperatura	87
Tabela 35 - Características do briquete autorredutor cilíndrico utilizado para a análise de MEV de EDS	89
Tabela 36 - Resultados de EDS do briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico	90

Tabela 37 - Resultados de EDS do briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico	92
Tabela 38 - Resultados de EDS do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1000°C, embutido em resina epóxi.....	94
Tabela 39 - Resultados de EDS do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C, embutido em resina epóxi	96
Tabela 40 - Resultados de EDS do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C, embutido em resina epóxi.....	98

SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
2. Objetivos.....	19
3. Revisão teórica da literatura	19
3.1. Autorredução	19
3.1.1. Reações entre óxidos de ferro e carbono	19
3.1. Briquetagem.....	20
3.2. Carvão fóssil	22
3.2.1. Aspectos gerais e Classificação	23
3.2.2. Caracterização petrográfica dos carvões – os Litotipos e Macerais.....	24
3.2.2.1. Constituintes macroscópicos ou Litotipos	25
3.2.2.2. Constituintes microscópicos ou Macerais	25
3.2.3. Testes para caracterização do carvão fóssil	27
3.2.4. Coqueificação.....	28
3.3. Fabricação de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil	30
3.3.1. Aglomeração a quente.....	30
3.3.2. Aglomeração a frio seguida de tratamento térmico	33
3.3.3. Comparação entre propriedades de briquetes fabricados por briquetagem a quente e briquetagem a frio.....	35
3.3.4. Mecanismos de aumento de resistência e a influência das variáveis de processo de fabricação nas propriedades mecânicas do CCB.....	37
3.4. Uso de aglomerados autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil em altos-fornos.....	43
3.4.1. Análise numérica do carregamento de CCB em alto-forno	44
4. Materiais e métodos.....	54
4.1. Materiais	54
4.1.1. Minério de ferro	54
4.1.2. Carvão fóssil.....	55

4.2. Métodos	58
4.2.1. Secagem do minério	58
4.2.2. Controle do tamanho de partícula do carvão	59
4.2.3. Homogeneização das misturas de minério de ferro e carvão.....	59
4.2.4. Fabricação dos briquetes	60
4.2.5. Tratamento térmico.....	61
4.2.6. Ensaio de compressão	61
4.2.1. Ensaio de termogravimetria	62
4.3. Equipamentos	64
5. Resultados e discussão	66
5.1. Fabricação de briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil Blue Creek	66
5.1.1. Experimento 1	66
5.1.2. Experimento 2	68
5.2. Resultados da fabricação de briquetes autorredutores utilizando o carvão Chipanga – briquetes cilíndricos.....	69
5.2.1. Experimento 3	69
5.2.2. Experimento 4	71
5.2.3. Experimento 5	73
5.2.4. Experimento 6	75
5.2.5. Experimento 7	76
5.3. Resultados da fabricação de briquetes autorredutores utilizando o carvão Chipanga – briquetes tipo travesseiro.....	78
5.3.1. Experimento 8	78
5.3.2. Experimento 9	81
5.3.3. Experimento 10	82
5.4. Resultados de ensaios de termogravimetria de briquetes autorredutores tipo travesseiro de minério de ferro e carvão fóssil.....	84

5.5. Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	89
5.5.1. Análise do efeito do tratamento térmico em briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil	89
5.5.2. Análise dos briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil após ensaios de redução – amostras embutidas em resina e polidas	93
5.5.3. Análise dos briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil após ensaios de redução – amostras fraturadas	99
6. Conclusões	105
7. Bibliografia	107

1.Introdução

A busca pela redução das emissões de gases estufa (GHG) começou com a criação do Protocolo de Kyoto em 1997 ⁽¹⁾. A redução da emissão de gases estufa ainda é um tema recorrente devido à grande quantidade de frentes de pesquisa existentes, já que grande parte dos processos industriais utiliza recursos não renováveis como fonte de energia.

Atualmente, a presença de fontes renováveis na siderurgia no Brasil é ilustrada pela utilização de carvão vegetal. No entanto, a utilização de carvão vegetal é pouco significativa frente ao uso de carvão fóssil. Portanto, para reduzir a quantidade de gases estufa pela siderurgia sem utilizar fontes renováveis é necessário melhorar a eficiência do uso das fontes não renováveis, principalmente o carvão fóssil. Uma das linhas de pesquisa estudadas atualmente é o uso de aglomerados autorredutores de minério de ferro e carbono como substitutos parciais do sinter e do coque como carga em alto forno na fabricação de ferro gusa.

Aglomerados autorredutores de minério de ferro e carbono têm sido estudados desde 1960 devido a sua alta velocidade de reação^(2,3,4). Porém, a principal restrição ao uso desses aglomerados em escala industrial é sua baixa resistência mecânica a altas temperaturas^(3,4,5), o que leva a degradação durante o processo de redução em altos fornos.

Uma abordagem para solucionar o problema da resistência mecânica de aglomerados autorredutores a altas temperaturas é o uso de compostos briquetados a quente de minério de ferro e carbono, os CCBs (Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette) apresentado pela primeira vez por Kasai et al. ⁽⁶⁾. Nesse estudo foi proposto um novo método para a fabricação desses aglomerados, no qual se aproveita a plasticidade térmica do carvão fóssil como aglomerante. O produto final tem resistência mecânica suficiente para o uso em altos fornos.

Este trabalho estuda o efeito de variáveis de processo na fabricação de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil, o comportamento cinético durante a redução do ferro nos briquetes e propõe um método alternativo à fabricação do CCB, onde a briquetagem é feita a frio e, em seguida, os briquetes são tratados termicamente.

2.Objetivos

Os objetivos deste trabalho são propor um método para a fabricação de aglomerados autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil via briquetagem a frio seguida de tratamento térmico, identificar as principais variáveis de processo de fabricação e estudar o comportamento cinético durante a redução dos briquetes produzidos.

3.Revisão teórica da literatura

3.1.Autorredução

Autorredução é a reação de redução pela qual uma mistura autorredutora de um óxido e um agente redutor passa. No caso do presente estudo, o foco será dado a aglomerados autorredutores de minério de ferro e material carbonáceo (carvão fóssil).

A redução de minério de ferro por carbono na forma de briquetes autorredutores é chamada de redução direta, que se baseia na redução de minério por redutor sólido, ou gasoso sem a fusão do produto, obtendo-se o chamado ferro esponja ⁽⁷⁾.

Os briquetes autorredutores são constituídos, basicamente, de minério de ferro e carvão fóssil, podendo conter aglomerantes e/ou fluxantes. Um dos atrativos de seu uso é a possibilidade de utilização de materiais que são descartados na siderurgia convencional, ou seja, os finos de minério e resíduos do processo, além dos finos do carvão.

3.1.1.Reações entre óxidos de ferro e carbono

A redução de minério de ferro por carbono sólido ocorre quando essa mistura é aquecida acima da temperatura mínima de redução do ponto de vista termodinâmico, ela pode ocorrer de dois mecanismos ⁽⁷⁾.

Reação sólido-sólido:

Reações gás-sólido, com intermediários gasosos atuando entre os reagentes:

Na realidade a reação sólido-sólido (que nada mais é que a soma das reações de Eq. 2 a Eq. 5), tem velocidade muito baixa em relação às reações gás-sólido ⁽⁷⁾, ou seja, ocorre principalmente através de intermediários gasosos, portanto, o estudo acerca da redução de minério de ferro por carbono é feito a partir das reações descritas pelas equações de Eq. 2 a Eq. 5.

Mourão ⁽⁷⁾, em sua tese de doutoramento, observou que em ensaios de redução de pelotas autorredutoras de minério de ferro e carvão, a reação de Boudouard (Eq. 5) é a etapa controladora da cinética global do processo.

3.1.Briquetagem

A técnica de aglomeração utilizada para a fabricação dos briquetes autorredutores é a briquetagem, um método de compactação de pós que promove a densificação dos mesmos, gerando um produto de maior densidade aparente e tamanho, forma e propriedades uniformes, utilizando ou não aglomerantes ^(8,9). Essa técnica de aglomeração, especificamente para o caso da indústria da mineração e do aço, começou a ser utilizada para o aproveitamento dos finos gerados durante o processamento de minérios e carvões, e até mesmo para reaproveitamento de resíduos ⁽¹⁰⁾.

As vantagens da briquetagem sobre a pelotização é, principalmente a resistência mecânica do produto final. Também o fato de se poder controlar o tamanho e os formatos dos briquetes é uma vantagem sobre as pelotas. Um grande problema enfrentado pela briquetagem, principalmente a de prensa de rolos que será detalhada a seguir, é o desgaste que o maquinário sofre devido à abrasão.

As formas dos briquetes são obtidas em função do formato dos moldes ou matrizes, podendo ou não ser utilizado aglomerante (piche, alcatrão, melaço, bentonita, cimento etc.), dependendo se as partículas da carga a ser briquetada aderem umas

às outras ou não, ou quando se é necessária uma maior resistência mecânica do briquete a verde.

Há basicamente 2 tipos de briquetadeiras. As briquetadeiras extrusoras, Figura 1, que, por extrusão, a carga é compactada e ao sair da matriz são cortados os briquetes do tamanho desejado, também utilizada para fabricação de combustíveis sólidos.

Figura 1 - Briquetadeira extrusora ⁽⁸⁾

Na briquetadeira de rolos (ou prensa de rolos), Figura 2, a carga é alimentada ou por gravidade ou por uma rosca sem fim (mais comum) chegando até os rolos onde é compactada. É a mais utilizada na indústria siderúrgica.

Figura 2 - Briquetadeira de rolos ⁽¹¹⁾

Na briquetagem por prensa de rolos o objetivo é introduzir uma quantidade apropriada de material por entre os rolos fazendo com que o briquete seja produzido pela passagem do material pelo vão dos mesmos. Briquetes com porosidade relativamente baixa podem ser obtidos quando os materiais utilizados escoam sob pressão, especialmente aqueles que amolecem sob temperatura.

O problema a ser resolvido por qualquer que seja o método de compactação de partículas é a obtenção da maior densidade aparente. Para isso, os materiais devem ter a capacidade de aglomeração sob pressão e, também, devem estar em tamanhos apropriados, no caso da briquetagem por duplo rolo, geralmente como particulados finos. O empacotamento ideal é uma conjunção de fatores, muito bem definida por McGeary ⁽¹²⁾ como a correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Desconsiderando o efeito da pressão, isso geraria um briquete com porosidade mínima.

A vantagem da briquetagem por prensa de rolos sobre a briquetagem por extrusão é que maiores pressões são alcançadas, portanto, para materiais que necessitam mais pressão para ser aglomerados, somente a prensa de rolos é apta. Forças de 50 toneladas por polegada (a notação utilizada para medir a pressão de compactação em prensa de dois rolos é força dividida pelo comprimento do briquete) podem ser obtidas ⁽¹³⁾. Maiores capacidades também são marca das prensas de rolos. Capacidades maiores que 100 toneladas por hora são possíveis. Porém, esse tipo de briquetagem tem problemas quando os materiais a ser compactados são pegajosos. A aderência desses materiais nos moldes dificulta a extração dos mesmos, sendo mais apropriado o uso de briquetagem por extrusão.

3.2.Carvão fóssil

Este capítulo se dedicará ao detalhamento do carvão fóssil, porém, com maior ênfase nos aspectos tecnológicos importantes para o entendimento do mesmo nas propriedades de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil. Portanto, o histórico, a gênese, a geologia, a mineração, os aspectos econômicos,

até mesmo características pouco relevantes para este trabalho serão tratadas superficialmente ou, em alguns casos, omitidas.

3.2.1.Aspectos gerais e Classificação

O carvão fóssil é, utilizando uma definição simplista, uma rocha combustível que se originou da acumulação e alterações físicas e químicas da vegetação ⁽¹⁴⁾. O carvão não é somente uma forma diferente do carbono, como a grafita, ele consiste de uma complexa mistura de compostos orgânicos que contém carbono, hidrogênio e oxigênio, com pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre ⁽¹⁵⁾. Devido a essa complexidade, os carvões podem ser classificados de acordo com suas características que são determinadas pelas transformações pelas quais a matéria vegetal passou até a transformação no carvão fóssil.

As características dos carvões são determinadas pelas condições de temperatura e pressão (pode-se considerar a variável tempo como determinante da cinética de transformações), a evolução geológica dos carvões, que é determinada pelas condições descritas acima, é chamada carbonificação.

As alterações químicas que acompanham as mudanças do grau de carbonificação do carvão fóssil (mais comumente chamado de rank do carvão) podem ser estimadas pelas quantidades de carbono fixo e de matéria volátil presentes no mesmo. A evolução geológica dos carvões segue a sequência turfa, linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito, onde as condições de maior pressão, temperatura e tempo foram sofridos pelo antracito. Vale a nota de que para cada série evolutiva há subdivisões determinadas pelas quantidades de carbono fixo e matéria volátil. A Tabela 1 mostra os tipos de carvão e suas características.

Tabela 1 - Tipos de carvão e suas características ⁽¹⁶⁾

Tipos de carvão	Características
Turfa	Constitui um dos primeiros estágios do carvão, apresentando baixo teor de carbono e alta umidade
Linhito	É um carvão leve e frágil. Sua coloração varia de preto a marrom. Representa 20% das reservas mundiais e pode ser utilizado na geração de energia
Sub-betuminoso	É mais leve que os anteriores e possui um conteúdo de umidade maior. É responsável por 28% das reservas mundiais e pode ser utilizado na geração de energia e indústrias de cimento
Betuminoso	Possui alto teor de carbono, baixa umidade e baixo teor de hidrogênio e oxigênio. Sua composição é ideal tanto para fornecimento de energia como para indústria metalúrgica. Responsável pela produção de coque
Antracito	É o carvão com maior teor de carbono e menor teor de umidade, e, conseqüentemente, um alto poder calorífico. Suas reservas não passam de 1%.

O carvão pode ser classificado de diversas maneiras, e de fato há diversas classificações em diferentes países, cada uma adequada ao carvão existente em seu território. Para a realidade brasileira, utilizamos a norma americana, a ASTM D388-12 (*Standard Classification of Coals by Rank*)⁽¹⁷⁾, que mais se adapta aos carvões que temos e que importamos. A classificação é feita pela comparação entre o carbono fixo, para os carvões de alto rank; pelo poder calorífico, para os carvões de baixo rank; e para diferenciação, utilizam-se as capacidades de aglomeração dos carvões. Essa classificação é aplicável apenas para carvões constituídos principalmente por vitrinite (um constituinte microscópico ou maceral do carvão, que será detalhado mais a frente).

3.2.2.Caracterização petrográfica dos carvões – os Litotipos e Macerais

O carvão pode ser classificado em termos de suas origens litológicas (tempos até sedimentos se transformarem em rochas consolidadas), caracterizado pelos constituintes macroscópicos (litotipos) e microscópicos (macerais), que além das suas origens litológicas, também são função da natureza do tipo de planta e das partes das quais o carvão se originou ⁽¹⁶⁾.

3.2.2.1. Constituintes macroscópicos ou Litotipos

Os litotipos são as porções macroscópicas do carvão fóssil de aspecto fosco a brilhante ⁽¹⁶⁾. Seus constituintes são:

- **Vitrênio**

Litotipo constituído por camadas brilhantes, contínuas, com terminações lenticulares, em geral de alguns milímetros de espessura (de 3 a 5 mm). Constituído por vitrinitas, podendo conter inertinitas e exinitas eventualmente.

- **Clarênio**

Litotipo constituído por camadas de brilho intermediário (entre o vitrênio e o durênio), finamente estratificadas, de espessuras não maiores que 3 mm. Mais abundantemente constituído por exinitas, porém, podem ser encontradas misturas dos 3 grupos de macerais.

- **Durênio**

Litotipo constituído por camadas foscas, de cores cinza e castanhas escuro. Suas camadas são particularmente coerentes e as fissuras que os percorrem são finas e raras. Podem ser constituídos de exinitas e inertinitas.

- **Fusênio**

Litotipo constituído por fibras, caracterizado pelas cores negra ou cinza escuro e seu brilho acetinado. É o único constituinte do carvão que suja os dedos no manuseio. Constituído somente por inertinitas.

3.2.2.2. Constituintes microscópicos ou Macerais

Macerais são os constituintes orgânicos individuais do carvão e só podem ser reconhecidos microscopicamente ^(18,19). São reconhecidos por sua morfologia e testes de reflectância (porcentagem de luz refletida em uma superfície polida). A norma que determina a reflectância da vitrinita é a ASTM D2798 ⁽²⁰⁾. Os macerais são divididos em 3 grupos ⁽²¹⁾:

- **Vitrinita**

Originada de tecidos lignocelulósicos que são gelificados por ação bacteriana. A gelificação é acompanhada ou não pelo total desaparecimento da estrutura celular vegetal. A colinita é o maceral originado pelo total desaparecimento da estrutura celular enquanto a telinita é o maceral que ainda retém alguma estrutura celular. A vitrinita atua como cimento, englobando os arredores de outros macerais e da matéria mineral (cinzas). É o grupo de macerais mais abundante. Ele se dilata e aglomera durante a coqueificação.

- **Exinita**

Gerada a partir de organismos que são relativamente pobres em oxigênio, como algas, esporos, polens, cutículas, suberinas e secreções, como resinas. É fluorescente sob luz ultravioleta. É o maceral de menor densidade. Sua presença nos carvões coqueificáveis é bastante inferior à da vitrinita, porém, é o maceral mais fluido durante a coqueificação. Seus componentes são a esporinita, cutinita, alginita, resinita e liptodetrinita.

- **Inertinita**

É o resíduo da parte lenhosa. Estruturas celulares estão presentes, correspondentes sistema vascular das plantas. É geralmente originada da matéria vegetal parcialmente queimada ou que passou por longos períodos de oxidação aeróbica antes do soterramento. É o maceral mais denso, duro, porém friável, rico em carbono, pobre em hidrogênio e matéria volátil. Mantém-se inerte durante a coqueificação. Seus componentes são fusinita, semifusinita, micrinita e esclerotinita.

Exemplos de cada um dos macerais são mostrados na Figura 3.

Figura 3 - Micrografias de macerais de carvão fóssil. a) Telinita b) Esporinita c) Fusinita ⁽²²⁾

3.2.3. Testes para caracterização do carvão fóssil

Devido à sua grande versatilidade, em termos de uso e complexidade, o carvão fóssil pode ser caracterizado de diversas maneiras. Como o objetivo deste trabalho não é o estudo do carvão, mas o comportamento do mesmo em briquetes autorredutores, o enfoque será dado aos ensaios relevantes para a caracterização de um carvão metalúrgico. A lista abaixo relaciona alguns dos ensaios que o caracterizam ⁽¹⁸⁾:

- **Análise imediata:** que consiste na determinação da umidade, carbono fixo, cinzas e matéria volátil, norma ASTM D3172 – 07a ⁽²³⁾;
- **Análise elementar:** que consiste na determinação dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, norma ASTM D3176 – 09 ⁽²⁴⁾;

- **Análise da composição das cinzas do carvão:** determinação da presença de aluminossilicatos, sulfetos, sulfatos, carbonatos, silicatos entre outros;
- **Moabilidade:** é o teste de britabilidade HGI designado pela norma ASTM D0409;⁽²⁵⁾
- **Caracterização das propriedades plásticas:**
 - **Índice de inchamento:** determina o aumento de volume, devido à liberação de matéria volátil do carvão sob aquecimento, norma ASTM D720⁽²⁶⁾;
 - **Teste do dilatômetro Audibert-Arnu:** determina a variação de volume (contração e dilatação) que o carvão sofre em um intervalo de temperatura de 350 a 500°C, norma ISO R-349;
 - **Teste do plastômetro de Gieseler:** é a medida de fluidez do carvão quando aquecido a temperaturas entre 350 e 500°C, norma ASTM D2639⁽²⁷⁾;
- **Teste de reflectância da vitrinita:** determina os tipos de vitrinita presentes no carvão, norma ASTM D2798⁽²⁸⁾;

3.2.4. Coqueificação

Coqueificação, ou carbonização do carvão fóssil coqueificável, é um processo de pirólise onde há a destilação das substâncias orgânicas resultando num produto com maior teor de carbono e gerando subprodutos líquidos e gasosos⁽²⁹⁾. Esse processo gera o produto sólido coque, que é utilizado como combustível e agente redutor para a produção de ferro gusa nos altos fornos.

A pirólise do carvão até sua transformação em coque pode ser dividida em três etapas principais⁽³⁰⁾. A primeira ocorre durante o aquecimento do carvão até 350°C. nessa etapa há vaporização da umidade e início da desvolatilização. A segunda, chamada de fase plástica, ocorre entre 350 e 500°C, onde a decomposição do carvão em alcatrão e gases forma uma pasta que vai envolvendo as partes que se mantêm sólidas, muitas delas sendo diluídas pelo líquido formado. A terceira ocorre acima de 500°C e vai até o final do processo quando a temperatura atinge 1000°C. Nessa fase a pasta perde mais material volátil e começa a endurecer, a contrair e a trincar, formando o semicoque e finalmente o coque.

Loison et.al.⁽²¹⁾ descrevem a pirólise do carvão por dois tipos de reação que ocorrem simultaneamente, que se opõem em seus efeitos, mas necessariamente coexistem, pois estão em um equilíbrio com o balanço de hidrogênio:

- 1) **Reações de craqueamento:** que consiste na ruptura das ligações carbono-carbono produzindo componentes menos polimerizados que o carvão inicial e a maior parte deles estará no estado líquido na temperatura de amolecimento. A saturação dos dois radicais formados necessita de hidrogênio, que será fornecida pela segunda reação;
- 2) **Reações de aromatização e condensação:** consiste na formação de mais grupos aromáticos, por desidrogenação (aromatização) de anéis saturados e recombinação de grupos aromáticos com outros. Essas reações liberam hidrogênio e levam à formação de um resíduo carbonoso sólido.

A Figura 4 ilustra as reações descritas acima.

Figura 4 - Esquema das principais reações de carbonização do carvão fóssil ⁽²¹⁾

A fusão do carvão fóssil pode ser dividida em quatro fenômenos: o amolecimento, a formação de alcatrão líquido pelas reações de craqueamento, a volatilização de fração do alcatrão formado e a dissolução do carvão durante a carbonização por uma fração do alcatrão não volatilizado.

A última etapa da coqueificação, a solidificação, começa acima de 500°C. Nessa etapa ocorre a volatilização final e a formação do semicoque. Com o avanço da coqueificação, a concentração de hidrogênio aumenta e a concentração de metano

diminui. Conforme a temperatura aumenta, o semicoque se transforma no coque a temperaturas de 950 a 1000°C.

3.3.Fabricação de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil

3.3.1.Aglomeração a quente

Os métodos mais recentes de fabricação de aglomerados autorredutores encontrados na literatura se baseiam na briquetagem a quente, seguida ou não de tratamento térmico, de misturas autorredutoras de minério de ferro e carvão fóssil de alta fluidez ⁽³¹⁾. A técnica consiste no preaquecimento do minério de ferro e do carvão fóssil (ambos transformados em pó) e mistura com uma proporção específica entre os dois componentes. Após a mistura ser feita, os briquetes são formados por compactação sob aquecimento, em uma faixa de temperatura em que o carvão fóssil apresenta plasticidade. A Figura 5 mostra um fluxograma de fabricação de briquetes autorredutores.

A aglomeração é obtida através do próprio carvão fóssil presente na mistura, portanto, nenhum aglomerante extra é necessário. A plasticidade térmica do carvão fóssil promove a aglomeração do briquete conferindo-o resistência mecânica.

A técnica utilizada por Kasai et.al.⁽³¹⁾ consistiu no preaquecimento de uma mistura de proporção específica de carvão fóssil e minério de ferro pulverizados que, então, foi compactada em temperatura onde o carvão apresenta plasticidade. Esses aglomerados são chamados de briquetes compósitos de carbono e minério de ferro a quente (carbon composite iron ore hot briquette), conhecido também pelo seu acrônimo CCB. Para a aplicação em fornos de cuba, um posterior tratamento térmico foi realizado para a remoção dos voláteis presentes no carvão fóssil.

O fluxograma do processo utilizado por Kasai é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do processo de fabricação dos briquetes autorredutores, por Kasai et.al. ⁽⁶⁾

No trabalho de Shimizu et.al.⁽³²⁾, os autores utilizam outra variação do método de fabricação do CCB. Inicialmente, finos de minério de ferro são aquecidos até aproximadamente 600°C. Então, esses finos são misturados a finos de carvão fóssil em uma proporção de 78% (em massa) de minério de ferro e 22% (em massa) de carvão. Durante a mistura parte do carvão funde pelo calor do minério e uma mistura viscosa de minério de ferro e carvão fóssil é formada. Então, a mistura é carregada na briquetadeira. O carvão fundido da mistura começa a coqueificar na briquetadeira onde a mesma é compactada em entre rolos com moldes em forma de amêndoas. A mistura compactada é mantida por 20 minutos em temperatura de aproximadamente 550°C para vaporização dos voláteis.

As técnicas de fabricação do CCB encontradas na literatura pouco variam de pesquisador para pesquisador, onde as principais variáveis estudadas são: o tipo de carvão (mensurada pela sua fluidez), a temperatura de briquetagem, a temperatura e o tempo de tratamento térmico pós-briquetagem, a proporção entre carvão fóssil e minério de ferro, o tamanho de partícula do carvão fóssil e a pressão de compactação.

A Tabela 2 mostra alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados à fabricação de CCB.

Tabela 2 - Principais variáveis controladas na fabricação de CCB por diversos autores

Autores	Máxima fluidez do carvão fóssil (log(ddpm))	Temperatura de briquetagem (°C)	Temperatura e tempo de tratamento térmico	Forma e dimensões do molde do briquete	Proporção carvão/minério	Tamanho de partícula do carvão fóssil	Pressão de compactação
Kasai et.al. ⁽³¹⁾	0,90 - 4,37	400 - 510	Não especificado ("para remoção dos voláteis")	Oval 30x25x17 mm 6 cm ³	22/78 (% em massa)	Não especificado ("pó")	2,0 - 2,9 t/cm
Man-sheng et.al. ⁽³³⁾	Não especificado ("Hegang soft coal")	300 - 550	Não realizado	Não especificado	23/77 - 47/53 (% em massa)	< 0,420 mm até < 0,074 mm	15 - 55 MPa
Shimizu et.al. ⁽³²⁾	1,0 - 4,5	390 - 510	Não realizado	Não especificado	22/78 (% em massa)	Não especificado ("finos")	0,8 - 5,5 t/cm
Matsui et.al. ⁽³⁴⁾	1,67	Não especificada ("onde o carvão apresenta plasticidade")	Não realizado	Oval 30x25x17 mm 6 cm ³	22/78 (% em massa)	Não especificado	Não especificado
Tanaka et.al. ⁽³⁵⁾	2,37	Mistura aquecida gradualmente até a temperatura de amolecimento do carvão (~436°C)	Não realizado	Cilíndrico Ø15x10 mm	Proporção molar C/O = 3/3, 4/3, 14/3	< 45 µm	4 toneladas por 2 minutos
Suzuki et.al. ⁽³⁶⁾	2,06	Mistura aquecida gradualmente até a temperatura de amolecimento do carvão (~426°C)	Não realizado	Cilíndrico Ø15x9,5 mm	Proporção molar C/O = 3/3	< 45 µm	2 toneladas por 20 minutos durante o aquecimento e 4 toneladas por 2 minutos após atingir a temperatura de amolecimento do carvão

Obs.: A pressão de briquetagem medida em t/cm é a carga exercida (em toneladas) sobre a mistura dividida pelo comprimento do briquete (em centímetros). Essa forma de expressar a pressão é muito utilizada quando a briquetagem é feita em briquetadeira de dois rolos.

3.3.2. Aglomeração a frio seguida de tratamento térmico

Na maioria dos artigos encontrados na literatura relacionados à produção de briquetes autorredutores que não adicionam nenhum tipo de aglomerante a não ser o próprio carvão fóssil, os pesquisadores utilizam, para a fabricação do briquete autorredutor, variações de uma mesma técnica, que é o aquecimento da mistura de carvão fóssil e minério de ferro a uma temperatura onde o carvão apresenta características aglomerantes (fluidez) seguida de compactação.

Porém, outro método possível de se produzir um briquete autorredutor é a proposta por Anyashiki et.al.⁽³⁷⁾, no qual misturas de carvão fóssil e minério de ferro são briquetadas a temperaturas abaixo da temperatura de amolecimento do carvão fóssil e, então, levadas para tratamento térmico.

Apesar dos autores citarem no trabalho que a briquetagem das amostras foi feita a quente, a temperatura utilizada durante a briquetagem ficou na faixa de 110°C e 130°C, ou seja, abaixo da temperatura de amolecimento dos carvões fósseis, que, em sua maioria, está acima de 350°C⁽³⁸⁾.

No trabalho de Anyashiki et.al., os autores utilizaram moldes de briquetes tipo “travesseiro” e oval, com dimensões de 60x46x14 mm (50 cm³) e 39x39x19 mm (18 cm³) respectivamente. O método consistiu na mistura de carvão fóssil e minério de ferro com tamanhos de partícula e proporção específicas que, então, era inserida em um recipiente que alimentava uma rosca sem-fim. A rosca sem-fim passava a mistura por um forno elétrico que aquecia a amostra que, em seguida, entrava no alimentador dos rolos da briquetadeira, de onde saíam os briquetes prontos para o tratamento térmico. A Figura 6 mostra esquematicamente o processo até antes do tratamento térmico. Para cada amostragem de briquetes, foram utilizados aproximadamente 20 kg de mistura. As características do processo de fabricação dos briquetes estão resumidas na Tabela 3.

Figura 6 - Desenho esquemático do processo de briquetagem de Anyashiki et.al. ⁽³⁷⁾

Tabela 3 - Condições de briquetagem, por Anyashiki ⁽³⁷⁾

Pressão de briquetagem	3,5 t/cm (carregamento linear)
Rotação dos rolos	3 rpm
Rotação da rosca do alimentador	35 rpm
Temperatura de briquetagem	110 – 130°C
Volume dos briquetes	18 – 50 cm ³
Proporção carvão/minério	60/40 (% em massa)
Quantidade de mistura carregada	20 kg

Minério de ferro: Pellet feed; carvão fóssil: levemente coqueificável

A refletância do carvão foi mensurada de acordo com a norma JIS M 8816. Quanto à fluidez, a máxima fluidez do carvão foi medida com um plastômetro Gieseler de acordo com a norma JIS M 8801. O tamanho de partícula do carvão foi fixada em valores menores que 3 mm. O minério de ferro usado foi um pellet feed com 81% (em massa) de seus finos menores que 74 µm.

As características do carvão fóssil, do minério de ferro e da mistura utilizadas no trabalho estão descritas nas Tabelas 4 a 6 respectivamente.

Tabela 4 - Propriedades do carvão fóssil utilizado por Anyashiki ⁽³⁷⁾

Material volátil (%)*	Cinzas (%)*	Refletância (%)	Máxima fluidez (log(ddpm))
35,3	8,8	0,70	1,5

*em base seca; ddpm: dial division per minute

Tabela 5 - Composição química do minério de ferro utilizado por Anyashiki ⁽³⁷⁾

T-Fe	FeO	SiO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	TiO ₂
67,50	0,21	1,31	0,73	0,01	0,01	0,11	0,07

Todos os valores em porcentagem em massa

Tabela 6 - Propriedades da mistura utilizada por Anyashiki ⁽³⁷⁾

Proporção (% em massa)		Composição (% em massa)					
Minério de ferro	Carvão fóssil	T-Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	Cinzas	C	H
40,0	60,0	27,1	38,5	0,2	5,2	45,6	2,9

O tratamento térmico dos briquetes foi feito a partir da carbonização das misturas de carvão fóssil e minério de ferro utilizando um forno elétrico. Nesse ensaio, a retorta (360x270x400 mm) de carbonização foi preenchida com moinha de coque, para evitar o contato entre os briquetes, e, então, introduzida no forno elétrico. A carbonização foi realizada por 6 horas, na qual a temperatura do carvão chegou a 850°C e a temperatura na parede do forno foi de 1100°C. Após a carbonização, as amostras foram resfriadas em um fluxo de nitrogênio.

3.3.3. Comparação entre propriedades de briquetes fabricados por briquetagem a quente e briquetagem a frio

Esse estudo foi conduzido por Kasai et.al. ⁽³¹⁾ e teve como objetivo a comparação das propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos briquetes fabricados por aglomeração a quente e aglomeração a frio usando um aglomerante orgânico.

Usando uma briquetadeira, esquematizada na Figura 7a, CCBs foram fabricados e suas propriedades comparadas com briquetes fabricados a frio com amido de milho como agente aglomerante. A proporção entre carvão e minério de ferro nos briquetes foi de 22% e 78% em massa, respectivamente. A quantidade de carbono na mistura é mais que a quantidade estequiométrica para a total redução do óxido de ferro no briquete. Os briquetes eram ovais, com dimensões de 30x25x17 mm e aproximadamente 6 cm³ de volume, conforme a Figura 7b.

Figura 7 - a) Desenho esquemático de briquetadeira para fabricação de CCB; b) Formato e dimensões do briquete; por Kasai ⁽³¹⁾

Primeiramente, foram comparadas as propriedades físicas e mecânicas dos briquetes obtidos por aglomeração a quente e a frio. Os briquetes aglomerados a quente foram fabricados a uma pressão de 2,0 a 2,9 t/cm utilizando um carvão de alta fluidez ($\log(\text{máxima fluidez}) = 3,54$) a temperatura de 440°C, a resistência à compressão deles (866N) foi virtualmente igual a dos aglomerados a frio (880N) com 4% em massa de amido de milho. A porosidade do CCB (13,0%) foi menor em comparação à briquetagem a frio (21,5%) e a densidade aparente foi aproximadamente 10% maior no CCB, com valores de 2700 kg/m³, contra 2390 kg/m³ da briquetagem a frio. É assumido que a resistência à compressão do CCB aumenta conforme a porosidade diminui, enquanto na briquetagem a frio, a resistência à compressão é aumentada pela quantidade de aglomerante adicionada, indicando que os mecanismos de aumento de resistência variam de acordo com os métodos empregados na briquetagem.

Em seguida, as diferenças nas ligações entre as partículas e a estrutura dos poros foram investigadas por microscopia óptica. A Figura 8 mostra as micrografias de um

CCB compactado a 440°C e um briquete compactado a frio com adição de 2% de aglomerante.

Figura 8 - Comparação entre briquetagem a quente e briquetagem a frio. a) Briquetagem a quente (440°C); b) Briquetagem a frio (2% de adição de aglomerante) ⁽³¹⁾

Na briquetagem a quente, o carvão (em cinza) amolece e se funde, preenchendo os vãos deixados pelo minério de ferro (em branco). Em contrapartida, na briquetagem a frio, o contato entre o minério de ferro e o carvão é pontual e há uma presença maior de poros. Portanto, pode-se concluir que o CCB proporciona uma melhor transferência de calor no briquete em comparação com a briquetagem a frio.

3.3.4. Mecanismos de aumento de resistência e a influência das variáveis de processo de fabricação nas propriedades mecânicas do CCB

Como mencionado anteriormente, a principal característica da mistura para a fabricação do CCB é a fluidez do carvão fóssil utilizado. Se o carvão não tiver característica aglutinante a fabricação do CCB não é possível. Portanto, essa variável, ou seja, a escolha do carvão fóssil, sempre estará presente nos estudos de obtenção de CCB.

Dentre os autores estudados, as principais variáveis de processo são: a fluidez do carvão fóssil, a proporção entre o carvão fóssil e o minério de ferro, a temperatura de briquetagem, o tamanho de partícula do carvão fóssil e a pressão de compactação. Essas variáveis estão relacionadas com a densidade do CCB fabricado que, como será mostrado adiante, também está diretamente ligada com a resistência à compressão a frio do mesmo.

Kasai et.al.⁽³¹⁾, em seu trabalho, investigou o efeito das condições de briquetagem e das propriedades do carvão fóssil no aumento de resistência mecânica a frio do CCB.

A Figura 9 mostra o efeito da temperatura e pressão de briquetagem na resistência a compressão do CCB. Para esse experimento, foi utilizado um carvão de alta fluidez ($\log(\text{máxima fluidez}) = 3,67$). Na faixa de amolecimento do carvão, a resistência à compressão aumenta conforme a temperatura de briquetagem aumenta, até o limite de temperatura onde o carvão apresenta sua máxima fluidez. A temperaturas acima desse ponto, a resistência à compressão diminui. De acordo com o autor, esse fenômeno é atribuído à plasticidade térmica do carvão em temperaturas na faixa entre o início do amolecimento até onde ele apresenta sua máxima fluidez. Porém, além do ponto de máxima fluidez, o carvão perde a plasticidade rapidamente e a evolução do material volátil presente no carvão é aumentada, fazendo com que as ligações entre as partículas de carvão e minério se enfraqueçam. Em relação à pressão de compactação, nota-se que para valores de 1,5 t/cm ou menores, a resistência à compressão diminui significativamente. Portanto, com base nesses dados, fica claro que as condições necessárias para se obter o CCB com maior resistência à compressão são: pressão de briquetagem de 1,6 t/cm ou maior e temperatura de briquetagem o mais próximo de onde o carvão apresenta a máxima fluidez.

Figura 9 - Efeito da temperatura de briquetagem e pressão de compactação na resistência à compressão do CCB ⁽³¹⁾

Em seguida, foi investigado o efeito das propriedades do carvão fóssil na resistência à compressão do CCB. A pressão de compactação utilizada foi de 2,0 - 2,9 t/cm. A Figura 10 mostra a resistência à compressão do CCB em função da temperatura de briquetagem e da fluidez do carvão fóssil. Os valores na abscissa são a diferença entre a temperatura de máxima fluidez (TMF) e a temperatura de briquetagem (THB). A faixa de temperatura onde o CCB apresenta a maior resistência à compressão está entre as temperaturas de máxima fluidez e de resolidificação, e quanto menor a fluidez do carvão, maior é o deslocamento da curva para maiores temperaturas, em outras palavras, para carvões com fluidez baixa, a maior resistência à compressão é obtida a temperaturas um pouco maiores que a temperatura de máxima fluidez. A seta do gráfico indica esse efeito.

Figura 10 - Resistência à compressão em função da temperatura de briquetagem para carvões de diferentes fluidez⁽³¹⁾

O efeito da escolha do carvão, medido pela fluidez do mesmo, na resistência à compressão do CCB também foi estudado. A Figura 11 mostra a relação da máxima resistência à compressão (que é o maior valor de resistência quando a briquetagem é feita a diferentes temperaturas) com a máxima fluidez Gieseler e a máxima reflectância média da vitrinita do carvão fóssil.

Figura 11 - Efeito da máxima reflectância média e da máxima fluidez do carvão fóssil na resistência à compressão do CCB⁽³¹⁾

Do gráfico, nota-se que conforme a máxima fluidez do carvão aumenta, a máxima resistência à compressão também aumenta. Neste caso, carvões que não apresentam fluidez não podem ser briquetados em qualquer que seja a temperatura. Em geral, materiais porosos podem ser classificados quanto à resistência mecânica como uma função da porosidade dos mesmos. A Figura 12 mostra a relação entre a resistência à compressão e a porosidade do CCB briquetado em diferentes temperaturas e com carvões de diferentes fluidez.

Figura 12 - Resistência à compressão em função da porosidade para misturas briquetadas a diferentes temperaturas e com carvões de diferentes fluidez⁽³¹⁾

Na investigação conduzida por Tanaka et.al.⁽³⁵⁾, verificou-se que a densificação do CCB é função da quantidade de carbono presente na mistura briquetada. A quantidade de carvão na mistura foi calculada a partir das seguintes reações de redução de hematita, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Reações de redução e quantidade de carvão na mistura ⁽³⁵⁾

Briquete	Reação	Carvão (% massa)
A	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	22,36
B	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO} + \text{C}$	27,74
C	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO} + 11\text{C}$	57,27
D	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 30\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO} + 27\text{C}$	74,22

Obs.: O minério de ferro utilizado tinha a porcentagem de ferro total de 66,7%; e o carvão fóssil com 74,7% de carbono.

A Figura 13 mostra a relação entre a densidade aparente do CCB e a resistência à compressão com a quantidade de carbono contida nos briquetes.

Figura 13 - Densidade aparente e resistência à compressão em função da quantidade de carbono no CCB⁽³⁵⁾

Nota-se que tanto a densidade aparente quanto a resistência à compressão decaem conforme a quantidade de carvão aumenta, para os briquetes de A a D. Fazendo-se a ressalva de que cada carvão tem sua própria temperatura de máxima fluidez e quantidade de carbono fixo, todo CCB apresentará um máximo de densidade aparente, assim como um máximo de resistência a compressão, e a partir desse ponto, o aumento de carbono na mistura terá um efeito deletério nessas propriedades.

3.4. Uso de aglomerados autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil em altos-fornos

Para justificar o uso de aglomerados autorredutores nos altos-fornos, os mesmos devem necessariamente preencher três requisitos básicos: ter resistência mecânica suficiente para suportar as cargas do alto forno, não afetar negativamente a produtividade e diminuir o consumo energético para fabricar o ferro gusa.

Pesquisas fundamentais sobre aglomerados de minério de ferro e carvão fóssil já vem sendo feitas há tempos por pesquisadores de todo o mundo, em especial no Japão, de onde surgiu o CCB. Essas pesquisas se focaram, principalmente, nos

comportamentos da redução e fusão, mecanismos de carburação e efeitos da atmosfera e do carbono na redução ⁽³⁹⁾. Além disso, testes com aglomerados em altos-fornos ou em simuladores e foi constatado que: o carregamento dos mesmos não afeta a permeabilidade nem a descida da carga no forno, não interferindo negativamente na operação; Redução do minério de ferro nos aglomerados começa em zonas de baixas temperaturas e se completa mais rápido comparadas com pelotas ou sinter; Consumo energético tende a diminuir ^(31,33,34,39,40,41,42).

3.4.1. Análise numérica do carregamento de CCB em alto-forno

Chu et.al.⁽³⁹⁾ em seu estudo sobre o comportamento do alto-forno com o carregamento de CCB, fez análises numéricas usando um modelo matemático que simula as condições do alto-forno utilizando teoria multifluidos onde os gases, sólidos (coque e compostos ferrosos), metal líquido, escória líquida e pós (finos de carvão e coque) são considerados como fases separadas, cada uma com seu mecanismo de escoamento dentro do forno. O comportamento de todas as fases é descrita por equações de conservação de massa, momento, calor e espécies químicas. Este trabalho não entrará em detalhes de como essas equações foram resolvidas, somente se focando nos resultados obtidos por elas.

As reações sofridas pelo CCB no alto-forno estão descritas a seguir. O CCB consiste de hematita, carbono e ganga (SiO_2 , CaO , MgO e Al_2O_3). Após o CCB ser carregado, ele é aquecido por troca de calor com os gases ascendentes. Quando a temperatura atinge certo patamar, a redução do óxido de ferro pelo carbono do carvão fóssil acontece dentro do CCB. Por essa reação são liberados os gases CO e CO_2 . A reação “solution loss” ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$) entre o carbono da superfície do CCB e o CO_2 no gás também é considerada. Conforme o CCB desce dentro do alto-forno e entra na zona de alta temperatura, a fusão do ferro reduzido, óxido de ferro e da ganga começa.

Para avaliar a execução do alto-forno com o carregamento de CCB, primeiramente, foi simulado o alto-forno sem o carregamento de CCB como base. A simulação gerou uma temperatura de metal líquido que foi tomada como referência para o carregamento de CCB. Na simulação com o carregamento de CCB, a fração mássica de coque e ferro (do sinter e do CCB) é ajustada para se chegar à

temperatura de referência de metal líquido. Essa fração é determinada por tentativa e erro, enquanto a fração de CCB e sinter é mantida constante. Para todos os casos testados, as condições de sopro e de injeção de carvão pulverizado são mantidas constantes.

O cálculo do modelo fornece dados de processos, tais como temperatura, taxa de redução, grau de redução, concentração dos gases entre outros. Além de informações sobre a operação do forno tais como consumo de agente redutor, produtividade, temperatura do gás de saída entre outros.

A simulação foi realizada para um alto-forno com diâmetro de 11,2 m, altura de 25,2 m e volume efetivo de 2303 m³. As condições operacionais do forno estão listadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições operacionais de sopro e injeção de carvão pulverizado ⁽³⁹⁾	
Temperatura de sopro (°C)	1050
Vazão do sopro (Nm ³ /min)	4119
Enriquecimento de O ₂ (%mol)	3,0
Umidade do sopro (g H ₂ O/Nm ³)	2,3
Carvão pulverizado (kg/s)	8,0
Temperatura na zona de combustão (°C)	2124
Fluxo de gás na zona de gotejamento (kmol/s)	3998

As composições e as propriedades do sinter e do CCB estão descritas na Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 9 - Composição do CCB e do sinter (% em massa) ⁽³⁹⁾								
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe	H ₂ O	C	Ganga	C/O*
CCB	75	0	0	0	0	20	5	0,84
Sinter	78,55	6,15	0	0	0,19	0	15,11	-

*C/O é fração molar de carbono e oxigênio no CCB.

Tabela 10 - Propriedades físicas do sinter e do CCB ⁽³⁹⁾		
	Sinter	CCB
T _{Fe} (%)	59,4	52,7
Temperatura de carregamento (°C)	25	25
Densidade (kg/m ³)	3500	4200
Fator de forma	0,84	0,95
Diâmetro (mm)	16 - 30	15

No estudo foram investigados quatro cenários. O primeiro com zero de adição de CCB (referência), outro com 10% da carga de ferro vindo do CCB, outro com 20% e por final 30%. A distribuição da carga do alto-forno em função do raio do alto-forno está mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Distribuição volumétrica dos componentes carregados. Onde R é o raio do alto-forno ⁽³⁹⁾

O carregamento é feito de forma que o sinter e o CCB ficam menos concentrados no centro que em outras regiões do forno.

No caso de referência os parâmetros operacionais calculados pelo modelo são os seguintes: coke rate de 395 kg/t gusa, quantidade de carvão injetado de 139 kg/t gusa e produtividade de 4978 t/d. A temperatura do metal líquido de referência é 1565°C, que como foi dito, é constante para todos os cenários.

A Figura 15 mostra o perfil de temperaturas no alto-forno com o carregamento de CCB. A zona coesiva, definida como a região de temperaturas entre 1200 a 1400°C, é a região delimitada pelas linhas tracejadas no gráfico. As regiões do homem-morto e da zona de combustão estão desenhadas em linhas cheias grossas.

Figura 15 - Efeito do carregamento de CCB no perfil de temperaturas do alto-forno ⁽³⁹⁾

Nota-se que as isotermas gradualmente se deslocam para baixo conforme se aumenta a adição de CCB no carregamento. A posição da zona coesiva também tende a se deslocar para baixo com a adição de CCB.

A Figura 16 mostra a temperatura média do forno em função da altura a partir da superfície da escória.

Figura 16 - Temperatura dos sólidos da carga em função da altura a partir da superfície da escória ⁽³⁹⁾

A zona de reserva térmica, onde a temperatura no alto-forno varia pouco, diminui com a adição de CCB no alto-forno. Para o caso de 30% de CCB a diminuição de temperatura em relação à referência é de aproximadamente 200°C.

A Figura 17 mostra o perfil do grau de redução do CCB no alto-forno para diferentes adições de CCB na carga.

Figura 17 - Efeito do carregamento de CCB no perfil do grau de redução do CCB no alto-forno ⁽³⁹⁾

A Figura 18 mostra o grau de redução médio do CCB e do sinter em função da altura a partir da superfície da escória.

Figura 18 - Distribuição do grau de redução do (a)CCB e do (b) Sinter em função da altura a partir da superfície da escória ⁽³⁹⁾

A redução do CCB começa a aproximadamente 700°C a linha de 10% de redução corresponde à isoterma de 800°C pela comparação da Figura 15 e Figura 17. Nota-se que a redução do CCB e do sinter é retardada pelo aumento do carregamento de

CCB, como se pode ver na Figura 18. Porém, em relação ao grau de redução do sinter, a redução da hematita, que ocorre principalmente na parte superior do alto-forno, é pouco afetada com o aumento de CCB no carregamento, como mostra a Figura 18b no intervalo entre o topo do forno (24 m) até 20 m. Contrariamente, as reduções de magnetita e wustita são retardadas com o aumento de CCB no carregamento, como se pode ver na Figura 18b em alturas de 20 m. Em geral o efeito do carregamento de CCB é menor na redução do sinter que na redução do próprio CCB.

A Figura 19 mostra o efeito do carregamento de CCB na produtividade e na quantidade de escória do alto forno.

Figura 19 - Efeito do carregamento de CCB na produtividade e quantidade de escória por tonelada de gusa ⁽³⁹⁾

A produtividade mostra um aumento com o aumento de CCB na carga enquanto a quantidade de escória diminui. Com 30% de CCB, a produtividade de gusa aumenta em aproximadamente 6,7% e a quantidade de escória diminui em 7,7%. A diminuição na quantidade de escória gerada é devido à menor quantidade de coque na carga e a menor quantidade de ganga no CCB.

Quanto ao consumo de agente redutor (coque, PCI, carvão no CCB), a Figura 20 mostra o efeito do CCB na quantidade de agente redutor na operação do alto-forno.

Figura 20 - Efeito do carregamento de CCB na quantidade de agente redutor por tonelada de gusa ⁽³⁹⁾

A quantidade de carbono proveniente do CCB obviamente aumenta proporcionalmente com o aumento do carregamento de CCB e, conseqüentemente, a quantidade de coque carregada diminui. Como a taxa de injeção de carvão pulverizado (PCI) é constante para todos os cenários, a quantidade carvão pulverizado por tonelada de gusa diminui, mesmo que discretamente, pois a produtividade aumenta com o aumento do carregamento de CCB. Considerando todo o carbono proveniente dos agentes redutores, a quantidade total de agente redutor (RAR no gráfico) diminui com carregamento de CCB. De acordo com a simulação, o aumento de CCB na carga de 0% a 10%, 20% e 30%, o total de agente redutor diminui aproximadamente 11 kg/t gusa (2,0%), 17 kg/t gusa (3,2%) e 19 kg/t gusa (3,4%), respectivamente.

A Figura 21 mostra o efeito do carregamento de CCB na temperatura do topo do alto-forno.

Figura 21 - Efeito do carregamento de CCB na temperatura do topo do alto-forno ⁽³⁹⁾

Nota-se que com o aumento do carregamento de CCB, a temperatura do topo do alto-forno diminui. Isso acontece devido à reação de redução dos óxidos de ferro do CCB no estado sólido, que acontece na zona granular do alto-forno e que consome uma grande quantidade de calor. Portanto, com o aumento do carregamento de CCB mais calor é demandado pela reação de redução do CCB na zona granular, fazendo com que o calor disponível para o topo do alto-forno diminua, diminuindo a temperatura de topo.

Nesse modelo, também foi estimado o balanço térmico do forno em função do carregamento de CCB. Para isso, foram feitas as seguintes considerações. O calor de entrada consistido basicamente de calor sensível dos gases de combustão no sopro e da oxidação do carbono presente na carga. Os calores de saída são o calor sensível do gás de topo, do gusa e da escória, a perda pelas paredes e a absorção pelas reações endotérmicas dentro do forno. Com essas considerações e calculando o balanço térmico do alto-forno, os autores observaram que para carregamentos de 10%, 20% e 30% de CCB, o calor necessário para a redução e fusão do CCB aumenta de 18,7 MJ/s, 38,9 MJ/s e 60,7 MJ/s, enquanto o consumo de calor para a redução e fusão do sinter é abaixado em 2,4 MJ/s, 5,7 MJ/s e 9,3 MJ/s respectivamente. A demanda por calor é maior no CCB do que no sinter. Portanto, o

calor necessário para redução e fusão da carga metálica aumenta com o aumento do carregamento de CCB. Porém, a demanda por calor para as reações “solution loss” e de transferência de silício (da ganga para o gusa), perda de calor pelos gases de topo, e pelas paredes tendem a diminuir com o carregamento de CCB. A redução na demanda por calor compensa a necessidade por mais calor na redução do CCB. Como resultado, a eficiência do forno é melhorada apesar das exigências térmicas do CCB. O balanço térmico transformado para base de produtividade (tonelada de gusa) mostra que com o aumento no carregamento de CCB, o consumo de energia por tonelada de gusa é diminuído e, portanto, o desempenho do forno é melhorado. Tabela 11 mostra o balanço térmico em base de tonelada de gusa produzido.

Tabela 11 - Balanço térmico do alto-forno ⁽³⁹⁾

CCB	0%	10%	20%	30%
Entrada (GJ/t gusa)	5,18	5,03	4,91	4,85
Saída (GJ/t gusa)	5,16	5,01	4,92	4,84

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Minério de ferro

O minério de ferro, em forma de pellet feed, doado pela mineradora Vale, utilizado nas experiências apresenta as características mostradas na Tabela 12.

Tabela 12. Composição do pellet feed.

	Pellet Feed (% em peso)
Fe (total)	65,39
FeO	0,22
SiO₂	3,01
Al₂O₃	0,77
P	0,027
Mn	0,274
CaO	0,017
Perda ao fogo	1,358
MgO	0,046
TiO₂	0,077
K₂O	-
Na₂O	-

4.1.2. Carvão fóssil

Foram utilizados dois tipos de carvões fósseis nas experiências. Nos primeiros ensaios foi utilizado o carvão doado pela siderúrgica USIMINAS-Cubatão. O carvão, chamado Blue Creek, é um médio volátil de média fluidez. O carvão Blue Creek foi utilizado na parte exploratória deste trabalho para obtenção de resultados preliminares. No entanto, este trabalho não se propõe a estudar o carvão Blue Creek. O outro carvão, chamado de Chipanga, foi doado pela mineradora Vale e proveniente de Moçambique. Este carvão também é médio volátil de média fluidez e é o objeto de estudo deste trabalho. As características dos carvões estão na mostradas na Tabela 13 e Tabela 14.

Tabela 13 - Análise imediata dos carvões Blue Creek e Chipanga

	Blue Creek (%)	Chipanga (%)
Matéria Volátil	28,1	23,8
Cinzas	7,2	10,6
Carbono Fixo	64,7	65,6

Tabela 14 - Composição das cinzas dos carvões Blue Creek e Chipanga

Substância	Blue Creek. (%)	Chipanga (%)
CaO	3,1	2,57
MgO	1,1	0,73
SiO ₂	48,3	58,38
Al ₂ O ₃	25,9	26,71
K ₂ O	2,4	1,59
Na ₂ O	0,9	0,26
P ₂ O ₅	1,2	1,82
Cr ₂ O ₃	0,9	-
TiO ₂	1,5	2,25
MnO	0,1	0,01
Fe ₂ O ₃	12,8	2,30
NiO	0,6	-
CuO	0,1	-
ZnO	0	-
BaO	0,4	-
SO ₃	-	0,44
MnO	-	0,01

As características plásticas do carvão Chipanga estão mostradas na Tabela 15 e Tabela 16.

Tabela 15 - Resultados do teste do Plastômetro Gieseler do carvão Chipanga

	Temperatura de início de amolecimento (°C)	Temperatura de máxima fluidez (°C)	Temperatura de solidificação (°C)	Máxima fluidez(dddpm)
Chipanga	402	463	492	302
	403	458	490	307
Chipanga - média	403	461	491	305

Tabela 16 - Resultados do teste do Dilatômetro de Audibert-Arnu do carvão Chipanga

	Temperatura de contração inicial (°C)	Temperatura de máxima contração (°C)	Temperatura de máxima dilatação (°C)	Máxima contração (%)	Máxima dilatação (%)
Chipanga	386	420	460	27	105
	385	418	460	29	103
Média	385,5	419	460	28	104

As análises petrográficas do carvão Chipanga estão mostradas na Tabela 17 e na Figura 22.

Tabela 17 - Resultados da petrografia do carvão Chipanga

Análise Petrográfica		Unidade	Chipanga
Reflectância	R₀	%	1.19
	Desvio Padrão R₀	%	0.06
Composição maceral	Vitrinita	%	79.7
	Exinita	%	0.2
	Semifusinita	%	10.5
	Outras inertinitas	%	3.4
	Matéria mineral	%	6.2

Figura 22 - Reflectograma do carvão Chipanga

4.2.Métodos

De maneira geral, o método utilizado neste trabalho consistiu em fabricar briquetes, tratá-los termicamente e verificar algumas de suas propriedades físicas. Em resumo, as operações unitárias foram:

- Secagem do minério;
- Moagem do carvão fóssil para a obtenção do tamanho de partícula desejada;
- Mistura do carvão com minério de ferro em diferentes proporções;
- Fabricação do briquete em três tipos de matrizes com diferentes forças de compactação;
- Tratamento térmico do briquete;
- Ensaios de compressão, densidade, termogravimetria e observações em microscópio óptico e eletrônico.

Os ensaios iniciais para o desenvolvimento de uma metodologia de fabricação de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil em escala laboratorial foram feitos utilizando o carvão Blue Creek. Os ensaios iniciais foram realizados com Blue Creek pois não havia, na época, disponibilidade do carvão Chipanga, que é o principal objeto de estudo deste trabalho. Nesta etapa inicial também não houve controle rigoroso do tamanho de partícula do carvão. Os ensaios subsequentes foram norteados pelos resultados preliminares, porém utilizando o carvão Chipanga, e controlando o tamanho de partícula do carvão e do minério.

4.2.1.Secagem do minério

Em todos os experimentos, o minério de ferro foi seco em estufa a 110°C. Nos experimentos utilizando o carvão Blue Creek, o tamanho de partícula do minério de ferro não foi controlado, enquanto nos experimentos utilizando o carvão Chipanga, o minério de ferro tinha suas partículas menores que 0,251 mm (60 mesh).

4.2.2. Controle do tamanho de partícula do carvão

O tamanho de partícula do carvão Blue Creek foi controlada utilizando peneiras de 20 (0,841 mm), 48 (0,297 mm) e 100 mesh (0,149 mm).

Para os experimentos em matriz cilíndrica, o carvão Chipanga foi moído manualmente usando pistilo e almofariz e peneirado conforme a necessidade do experimento. Os tamanhos de partícula do carvão foram controlados utilizando o seguinte método listado na Tabela 18.

Tabela 18 - Controle do tamanho de partícula do carvão Chipanga para os experimentos em matriz cilíndrica

Tamanho de partícula do carvão (mm)	100% passante		20% retida	
	Peneira (mm)	Peneira (mesh)	Peneira (mm)	Peneira (mesh)
< 1,000	1,000	16	0,500	32
< 0,500	0,500	32	0,250	60
< 0,250	0,250	60	0,149	100
< 0,149	0,149	100	0,105	150
< 0,105	0,105	150	0,074	200
< 0,074	0,074	200	0,053	270

Para os experimentos em briquetadeira laboratorial, a moagem foi feita em duas etapas:

- Primeira moagem em moinho de grãos até que o carvão ficasse menor que 0,250 mm (60 mesh);
- Segunda moagem do carvão menor que 0,250 mm (60 mesh) em moinho de bolas até que ficasse com tamanho de partícula menor que 0,074 mm (200 mesh).

4.2.3. Homogeneização das misturas de minério de ferro e carvão

Para os experimentos com o carvão Blue Creek e para os experimentos com o carvão Chipanga em briquetadeira laboratorial, a homogeneização da mistura foi feita em misturador. Para os experimentos com o carvão Chipanga em matriz cilíndrica a mistura foi homogeneizada manualmente.

4.2.4.Fabricação dos briquetes

Para a fabricação dos briquetes cilíndricos, as misturas homogeneizadas foram compactadas a frio a diferentes forças ou pressões de compactação utilizando uma prensa hidráulica.

Para a fabricação dos briquetes na briquetadeira laboratorial, foi constatado que é necessário carregar no mínimo um volume de 1000 cm^3 do material a ser briquetado. Os parâmetros operacionais da briquetadeira foram:

- Força entre rolos;
- Torque dos rolos;
- Velocidade dos rolos;
- Distância entre rolos (predefinida para 0,5 mm);
- Velocidade da rosca de alimentação.

As condições de trabalho da briquetadeira foram determinadas empiricamente para cada mistura. As variáveis controláveis foram a velocidade da rosca de alimentação e a velocidade dos rolos. A força entre rolos foi controlada por uma bomba hidráulica e deveria estar entre 20 e 50 kN. Para os experimentos realizados, foi definida uma pré-carga (sem material entre os rolos) de 20 kN por meio da bomba hidráulica. A força, com material entre os rolos, variou entre cerca de 20 a 40 kN, dependendo das configurações de velocidade dos rolos e velocidade da rosca de alimentação. A velocidade dos rolos variou entre 1,0 a 1,5 RPM, enquanto a velocidade da rosca de alimentação variou entre aproximadamente 30 a 50 RPM.

Os briquetes produzidos tinham tamanhos aproximados de 34x18x12 mm, com volume de cerca de 4 cm^3 , no formato de “travesseiros”. A Figura **23** mostra um exemplo de briquete cilíndrico e tipo travesseiro.

Figura 23 - Imagem de briquete cilíndrico e tipo travesseiro

4.2.5.Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos dos briquetes cilíndricos fabricados com carvão Blue Creek foram realizados em forno mufla e os tratamentos dos briquetes cilíndricos e travesseiros foram realizados em forno vertical, ambos com aquecimento a resistência elétrica. Todos os tratamentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio para evitar oxidação.

Os tratamentos térmicos foram feitos de duas formas diferentes, um com o forno preaquecido na temperatura desejada e o outro partindo de temperatura ambiente a uma taxa constante até a temperatura desejada. Todas as amostras ficaram uma hora no patamar de temperatura máxima. Os tratamentos térmicos feitos com forno preaquecido também foram feitos por uma hora. O resfriamento foi feito dentro do próprio forno.

Os tratamentos térmicos das amostras estão detalhados na Tabela 19.

4.2.6.Ensaio de compressão

As amostras foram acomodadas na máquina universal, de modo que os briquetes cilíndricos ficassem de pé, ou seja, com uma de suas faces circulares virada para

baixo e a outra para cima. Os briquetes tipo travesseiro foram acomodados de tal forma que a força fosse aplicada na direção da altura (a menor dimensão).

Os testes foram realizados com velocidade de deslocamento de 3 mm/min em células de carga de até 500 kgf.

As amostras foram comprimidas até ruptura total.

4.2.1. Ensaio de termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria foram feitos apenas com amostras de briquetes tipo travesseiro de proporção 25% carvão Chipanga e 75% pellet feed, tratados termicamente em forno preaquecido a 500°C por 1 hora.

Os briquetes foram secos em estufa a 110°C por ao menos 24 horas antes do ensaio de termogravimetria.

Os ensaios foram realizados a temperaturas constantes de 1000, 1050 e 1100°C, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 0,12m³/h.

A balança analítica foi posicionada acima do forno e nela foi pendurado um arame de aço inoxidável. Na ponta inferior do arame foi colocada uma “gaiola”, Figura 24, feita de arame de aço inoxidável, onde a amostra era presa.

Figura 24 - Imagem da amostra dentro da gaiola para ensaio de termogravimetria

Antes de a amostra ser fixada, o conjunto arame e gaiola eram tarados na balança.

Os dados de perda de massa da amostra foram obtidos pela filmagem do display da balança utilizando uma webcam e um computador.

Os ensaios a 1000, 1050 e 1100°C duraram, respectivamente 4, 2 e 2 horas. Finalmente as amostras foram esfriadas dentro do próprio forno.

Tabela 19 - Resumo das variáveis estudadas do processo de fabricação e tratamento dos briquetes (tabela de experimentos)

Categoria	Parâmetro	Unidade	Experimento									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Carvão	-	Blue Creek	Blue Creek	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga
Variável estudada		-	Tamanho de Partícula do Carvão	Pressão de Compactação	Tamanho de Partícula do Carvão	Pressão de Compactação	Quantidade de Carvão	Taxa de Aquecimento	Temperatura de Tratamento	Quantidade de Carvão	Temperatura de Tratamento	Taxa de Aquecimento
			Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Travesseiro	Travesseiro	Travesseiro
Briquete	Formato do Briquete	-	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico	Travesseiro	Travesseiro	Travesseiro
	Dimensões do Briquete	mm	Ø 25 h = 15	Ø 25 h = 15	Ø 11 h = 10 - 12	Ø 11 h = 10 - 12	Ø 11 h = 10 - 12	Ø 11 h = 10 - 12	Ø 11 h = 10 - 12	34 x 18 x 12	34 x 18 x 12	34 x 18 x 12
Minério	Temperatura de Secagem do Minério	°C	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	Granulometria do Minério	mesh	Sem Controle	Sem Controle	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60	-60
Carvão	Moinho/Moagem do Carvão	-	Bolas	Bolas	Manual	Manual	Manual	Manual	Manual	Grãos até -60 Bolas até -200 (mesh)	Grãos até -60 Bolas até -200 (mesh)	Grãos até -60 Bolas até -200 (mesh)
	Tamanho de Partícula do Carvão	mesh	Sem Controle -20 -48 -100	-100	-16 -32 -60 -100 -150 -200	-150	-150	-150	-150	-150	-150	-150
Mistura	Proporção Carvão/Minério	g/g	40/60	25,5/74,5	25/75	25/75	20/80 25/75 30/70	25/75	25/75	25/75 30/70 35/65	25/75	25/75
	Misturador/Mistura dos Materiais	-	Turbula	Turbula	Manual	Manual	Manual	Manual	Manual	Turbula	Turbula	Turbula
	Pressões de Compactação ou [Força de Compactação]	kgf/cm ² [kN]	1630	204 1019 1630	536	268 536 804 1072	536	536	536	[20 - 40]	[20 - 40]	[20 - 40]
Tratamento Térmico	Forno	-	Mufia	Mufia	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical
	Temperatura de Tratamento	°C	600	500	500	500	500	500	Ambiente 500 600 700	500	500 600	500
	Temperatura Inicial	°C	Ambiente	Ambiente	500	500	500	Ambiente 500	Ambiente	500	500	Ambiente 500
	Taxa de Aquecimento	°C/min	10	2,8	Forno P.A.	Forno P.A.	Forno P.A.	0 (verde) 3 10 Forno P.A.	Forno P.A.	Forno P.A.	Forno P.A.	0 (verde) 3 10 Forno P.A.
	Tempo no Pico de Temperatura	h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Proteção do Briquete	-	N ₂ e Carvão Vegetal	N ₂ e Carvão Vegetal	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂

h: altura do briquete; Forno P.A.: forno pré-aquecido. A amostra é inserida no forno já aquecido, com taxa de aquecimento indeterminada; células em cinza indicam a variável estudada.

4.3.Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos nos ensaios e preparação de amostras:

- Moinhos para moagem do carvão fóssil:
 - Almofariz e pistilo;
 - Moinho de bolas;
 - Moinho de grãos.
- Equipamentos para controle do tamanho de partícula do carvão:
 - Peneirador vibratório;
 - Peneiras de malhas 16, 20, 32, 48, 60, 100, 150, 200 e 270 mesh;
- Misturador: As misturas de minério de ferro e carvão fóssil foram homogeneizadas em um misturador WAB TURBULA;
- Equipamentos para preparação dos briquetes:
 - Estufa para secagem do material;
 - Balança analítica de precisão: marca Shimadzu, modelo AUY220.
 - Matriz/molde de briquetagem: moldes cilíndricos para fabricação de briquetes de 25 mm de diâmetro (Figura 25)
 - Matriz/molde de briquetagem: molde cilíndrico para fabricação de briquetes de 11 mm de diâmetro (Figura 26);
 - Prensa hidráulica: para prensagem dos briquetes.
 - Briquetadeira laboratorial: foi utilizada uma briquetadeira laboratorial de rolos da empresa KOMAREK (Figura 27).
- Equipamentos para tratamento térmico:
 - Cadinhos de alumina ou mulita para alta temperatura: para acomodação das amostras;
 - Forno tipo mufla com circulação de gás: para temperaturas até 1000°C e sistema de circulação de gás. Marca Brasimet (Figura 28).
 - Forno elétrico de deslocamento vertical: para temperaturas até 1400°C e sistema de circulação de gás. Marca LINDBERG/BLUE. (Figura 29)
- Máquina universal de ensaios: marca EMIC, modelo DL 30000, com capacidade máxima de 300 kN (Figura 30).

Figura 25 - Matriz/molde de briquetagem de 25 mm de diâmetro

Figura 26 - Matriz/molde de briquetagem de 11 mm de diâmetro

Figura 27 - Briquetadeira laboratorial de rolos

Figura 28 - Forno tipo mufla, marca Brasimet

Figura 29 - Forno elétrico de deslocamento vertical

Figura 30 - Máquina de ensaios universal, marca EMIC

5. Resultados e discussão

5.1.Fabricação de briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil Blue Creek

Os ensaios iniciais foram conduzidos utilizando o carvão Blue Creek, já descrito no capítulo de Materiais e Métodos, e serviram de base para o detalhamento da metodologia utilizada no restante do trabalho. As variáveis força de compactação, proporção entre minério e carvão e tamanho de partícula do carvão foram avaliadas qualitativamente a fim de restringir seus valores nos testes realizados com o carvão Chipanga. Este estudo prévio serviu para definir a metodologia para o estudo do briquete autorredutor composto de minério de ferro e carvão fóssil feito com o carvão Chipanga.

5.1.1.Experimento 1

O objetivo destes ensaios foi determinar a faixa granulométrica a partir da qual o carvão do briquete composto de minério de ferro e carvão fóssil pode ser usado sem comprometer muito a resistência à abrasão (evidenciada pelo esfarelamento) e sem gerar um briquete com defeitos superficiais e volumétricos (aparecimento de trincas e poros).

As análises foram feitas qualitativamente pelo manuseio e inspeção visual dos briquetes.

Os resultados do experimento 1 estão listados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados do ensaio para determinação da faixa granulométrica de trabalho dos briquetes autorredutores feitos com carvão Blue Creek

Tamanho de partícula do carvão (mm)	Comentários
Sem controle	Esfarelamento intenso, superfície irregular, presença de trincas
< 0,841 (20 mesh)	Um pouco de esfarelamento, superfície irregular, presença de algumas trincas
< 0,297 (48 mesh)	Quase sem esfarelamento, superfície mais regular que o com carvão a 0,841 mm, algumas trincas
< 0,149 (100 mesh)	Quase sem esfarelamento, superfície muito regular, com pouca presença de trincas

Os resultados mostraram que não é viável produzir briquetes autorredutores com o material muito grosseiro e sem controle de tamanho de partícula. Com o aumento do tamanho médio de partículas do carvão há aumento na quantidade de trincas superficiais e diminuição da resistência à abrasão dos briquetes. O melhor resultado obtido foi com o carvão com menor tamanho de partículas ($<0,149$ mm).

A Figura 31 mostra três micrografias de briquetes autorredutores produzidos com o carvão Blue Creek com diferentes tamanhos de partículas. Nota-se que a rugosidade superficial diminui com a diminuição do tamanho de partícula do carvão fóssil.

Figura 31 - Imagens das superfícies em microscopia óptica dos briquetes autorredutores feitos com carvões de diferentes tamanhos de partículas. a) $<0,84$ mm; b) $<0,42$ mm; c) $<0,149$ mm

5.1.2.Experimento 2

Foram feitos três testes para estimativa da força de compactação mínima viável para a fabricação de um briquete autorredutor com a razão molar entre o carbono fixo do carvão e o oxigênio do óxido de ferro do minério de ferro (hematita) igual a um, ou seja, para briquete autorredutor com proporção estequiométrica entre carvão e minério estequiométrica.

Os resultados do experimento 2 estão listados na Tabela 21.

Tabela 21 - Resultados do ensaio para estimativa da força de compressão mínima para fabricação de briquetes autorredutores com proporção estequiométrica de minério e carvão

Pressão de compactação (kgf/cm ²)	Comentários
204	Baixa resistência ao manuseio (esfarelamento). Sem inchamento aparente
1019	Boa resistência ao manuseio (pouco esfarelamento). Sem inchamento aparente
1630	Boa resistência ao manuseio (pouco esfarelamento). Sem inchamento aparente

Os resultados indicam que é possível fabricar um briquete autorredutor com proporção estequiométrica, porém ele é altamente dependente da pressão de compressão utilizada. Para a matriz de 25 mm, valores acima de 1019 kgf/cm² podem produzir briquetes autorredutores com proporção estequiométrica.

5.2.Resultados da fabricação de briquetes autorredutores utilizando o carvão Chipanga – briquetes cilíndricos

5.2.1.Experimento 3

O objetivo do experimento 3 foi verificar o efeito do tamanho de partícula do carvão fóssil na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores cilíndricos produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela 22 mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função do tamanho de partícula do carvão fóssil dos briquetes antes e após o tratamento térmico (TT).

Tabela 22 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função do tamanho de partícula do carvão dos briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico

Tamanho de Partícula do Carvão (mm)	Densidade – Antes TT (g/cm ³)	Densidade – Após TT (g/cm ³)	Resistência à Compressão – Antes TT (MPa)	Resistência à Compressão – Após TT (MPa)
< 1,000	2,20	1,43	1,62	0,18
< 0,500	2,20	1,70	1,85	2,34
< 0,250	2,23	1,97	2,56	4,52
< 0,149	2,24	2,16	3,52	9,87
< 0,105	2,25	2,31	3,43	15,16
< 0,074	2,26	2,30	3,29	12,38

A Figura 32 mostra como o tamanho de partícula do carvão fóssil influencia na resistência à compressão e na densidade dos briquetes antes e após o tratamento térmico.

Figura 32 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos antes e após o tratamento térmico a 500°C em função do tamanho de partícula do carvão fóssil

Das curvas da Figura 32 é possível notar que a densidade do briquete produzido antes do tratamento térmico tende a aumentar ligeiramente com a diminuição do tamanho das partículas do carvão fóssil. Possivelmente isso é devido à maior mobilidade das partículas do carvão para ocupação dos poros, melhorando o empacotamento das partículas. Também se verifica uma melhora na resistência à compressão do briquete produzido antes do tratamento térmico com a diminuição do tamanho de partícula do carvão até 0,105 mm. Após isto, não parece haver melhoria na resistência à compressão.

Também é possível notar que a densidade aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do carvão até 0,150 mm. Após, a densidade permanece praticamente constante. A resistência à compressão dos briquetes após tratamento térmico aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do carvão. No entanto, verifica-se um máximo de resistência com tamanho de partícula de 0,150 mm, menor que isso a resistência tende a diminuir.

A possível explicação para esse fenômeno é que quanto menor o tamanho de partícula do carvão, durante o tratamento térmico, mais rápido o carvão passa pelo estado plástico. Desta forma não há tempo suficiente durante a fusão do carvão para

que ele aglomere os inertes do briquete, já passando para o estado sólido de semi-coque.

Nota-se pelas curvas de densidade que os briquetes após tratamento térmico com carvão de tamanho até 0,150 mm possuem densidade menor que os briquetes a verde.

Como visto anteriormente, quanto menor o tamanho de partícula do carvão, menor é a sua fluidez. Portanto, partículas grandes deveriam possuir maior fluidez e maior poder de aglomeração. No entanto, não é o que foi observado. Conforme o tamanho de partícula do carvão diminui, as propriedades aglutinantes também diminuem, porém, sua área superficial aumenta, sendo possível aglomerar uma quantidade maior de inertes apesar da diminuição da fluidez. Portanto, existe um ponto onde as propriedades de área superficial e fluidez convergem para a otimização das capacidades aglomerantes do carvão, gerando um briquete de maior resistência mecânica. No caso deste estudo, foi o briquete produzido com o carvão menor que 0,150 mm.

5.2.2.Experimento 4

O objetivo do experimento 4 foi verificar o efeito da pressão de compactação na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores cilíndricos produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela 23 mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da pressão de compactação dos briquetes antes e após o tratamento térmico.

Tabela 23 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da pressão de compactação dos briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico

Pressão de Compactação (kgf/cm ²)	Densidade – Antes TT (g/cm ³)	Densidade – Após TT (g/cm ³)	Resistência à Compressão – Antes TT (MPa)	Resistência à Compressão – Após TT (MPa)
268	2,03	2,09	1,00	5,17
536	2,25	2,31	3,43	15,16
804	2,33	2,37	6,89	18,21
1072	2,41	2,40	7,13	17,16

A Figura 33 mostra as curvas de densidade e resistência à compressão em função da pressão de compactação dos briquetes antes e após o tratamento térmico.

Figura 33 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos antes e após o tratamento térmico, a 500°C, em função da pressão de compactação

Da Figura 33, nota-se uma forte influência da pressão de compactação na resistência à compressão dos briquetes antes do tratamento térmico. Porém, essa influência só é notada em pressões abaixo de 804 kgf/cm², onde, a partir desse ponto, a resistência do briquete antes do tratamento térmico se torna praticamente constante. Em contrapartida, a densidade em função da pressão de compactação aumenta, mostrando que a variação de densidade, por si só, não explica a resistência à compressão dos briquetes antes do tratamento térmico. A explicação para esse desvio é que para altas compressões (no presente caso, 1072 kgf/cm²) ocorrem dois fenômenos deletérios ao briquete, um durante a compactação e outro durante a extração do briquete. Durante a compactação, devido ao método de briquetagem (em matriz cilíndrica), o atrito entre a mistura e a parede da matriz gera um gradiente de compactação, fazendo com que a mistura se compacte de forma desigual, gerando trincas horizontais no briquete. Esse efeito é mais acentuado a altas compressões. Durante a extração do briquete da matriz, a recuperação elástica do briquete quando este sai da cavidade cilíndrica gera trincas que diminuem a sua resistência mecânica. Por isso, mesmo com o aumento de densidade decorrente do aumento da pressão de compactação não há aumento de resistência à compressão.

Nota-se também que o aumento contínuo da pressão de compactação não é sempre benéfico para o briquete após o tratamento térmico, uma vez que há uma inflexão na curva quando a pressão de compactação atinge o valor de 804 kgf/cm^2 , onde a resistência começa a diminuir com a pressão. Essa diminuição de resistência é reflexo das trincas geradas durante a conformação a frio do briquete e que não desaparecem durante o tratamento térmico. Apesar de a resistência à compressão do briquete tratado termicamente diminuir com pressões de compactação maiores que 804 kgf/cm^2 , a densidade continua a aumentar. Isto mostra que o incremento em densidade não necessariamente causa aumento em resistência à compressão.

5.2.3. Experimento 5

O objetivo do experimento 5 foi verificar o efeito da quantidade de carvão fóssil na mistura briquetada na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores cilíndricos produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela 24 mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes antes e após o tratamento térmico.

Tabela 24 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico

Carvão Fóssil (% peso)	Densidade – Antes TT (g/cm^3)	Densidade – Após TT (g/cm^3)	Resistência à Compressão – Antes TT (MPa)	Resistência à Compressão – Após TT (MPa)
20	2,38	2,40	3,03	6,28
25	2,25	2,31	3,43	15,16
30	2,07	2,12	3,83	15,40

A Figura 34 mostra as curvas de densidade e resistência à compressão em função da quantidade de carvão fóssil no briquete antes e após o tratamento térmico.

Figura 34 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos antes e após o tratamento térmico a 500°C em função da quantidade de carvão fóssil

Da Figura 34 percebe-se a importância do carvão fóssil como aglomerante a frio dos briquetes. Nota-se que com o aumento da quantidade de carvão na mistura briquetada, aumenta-se a resistência à compressão do briquete após o tratamento térmico. Isso é importante, pois devido a essa propriedade, não é necessária a adição de aglomerantes na mistura. A densidade, como era de se esperar, devido a menor densidade do carvão, diminui com o aumento da quantidade de carvão fóssil no briquete.

Verifica-se que após o tratamento térmico, o ganho expressivo de resistência à compressão se dá somente quando a quantidade de carvão salta de 20% para 25%, com um aumento de 144% na resistência. Sabe-se que quanto maior a quantidade de carvão, maior a capacidade de aglomeração e, portanto, maior a resistência mecânica do briquete. Porém, como se pode ver na Figura 12, os ganhos com resistência à compressão são muito pequenos quando se aumenta a quantidade de carvão dos briquetes de 25% para 30%. Isto mostra que para esse tipo de tratamento térmico a quantidade de 25% de carvão é suficiente.

A densidade do briquete diminui com o aumento da quantidade de carvão no briquete por causa de sua menor densidade.

5.2.4. Experimento 6

O objetivo do experimento 6 foi verificar o efeito da taxa de aquecimento do tratamento térmico na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores cilíndricos produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela 25 mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes.

Tabela 25 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes autorredutores cilíndricos

Taxa de Aquecimento (°C/min)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à Compressão (MPa)
Sem tratamento térmico	2,25	3,43
3	2,25	8,03
10	2,17	11,61
Forno preaquecido a 500°C	2,31	15,16

A Figura 35 abaixo mostra as curvas de densidade e resistência à compressão em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes.

Figura 35 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico. * As amostras eram colocadas no forno preaquecido a 500°C

Da Figura 35, é possível notar que a resistência à compressão aumenta conforme se aumenta a taxa de aquecimento do tratamento térmico. Quanto maior a taxa de aquecimento de carvões fósseis coqueificáveis, maior sua fluidez e, portanto, maior a facilidade com que a massa fluida de carvão se difunda pelos inertes, aglomerando-os. Esse fenômeno é evidenciado nesse gráfico pelo aumento da resistência com o aumento da taxa de aquecimento.

A densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico não segue um padrão, já que era esperado que ao ficar mais tempo sob tratamento térmico, maior seria a perda de massa e, portanto, menor a densidade. Não foram feitos estudos posteriores a esses resultados para a explicação desse fenômeno.

5.2.5.Experimento 7

O objetivo do experimento 7 foi verificar o efeito da temperatura de tratamento térmico na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores cilíndricos produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela 26 mostra os resultados de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes.

Tabela 26 - Resultados de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes autorredutores cilíndricos

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à compressão (MPa)
25 (sem tratamento térmico)	2,25	3,43
500	2,31	15,14
600	1,91	4,61
700	1,86	5,85

A Figura 36 mostra as curvas de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes.

Figura 36 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes cilíndricos em função da temperatura de tratamento térmico

Da Figura 36, nota-se que a resistência à compressão diminui drasticamente ao aumentar a temperatura a partir de 500°C. Devido ao método de tratamento térmico, onde se utiliza uma alta taxa de aquecimento, o carvão fóssil na mistura passa pela fase plástica muito rapidamente, não havendo tempo suficiente para que massa fluida se espalhe e aglomere os inertes, já se transformando em semicoque.

A densidade, como esperado, diminui, pois as porções do carvão que antes não se volatilizavam devido à baixa temperatura, em temperaturas maiores têm condições para se volatilizar, diminuindo a densidade do briquete.

5.3.Resultados da fabricação de briquetes autorredutores utilizando o carvão Chipanga – briquetes tipo travesseiro

Testes realizados em briquetes fabricados em briquetadeira laboratorial.

5.3.1.Experimento 8

O objetivo do experimento 8 foi verificar o efeito da quantidade de carvão fóssil na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores tipo travesseiro produzidos com carvão Chipanga.

Para a análise gráfica dos resultados, foi utilizado diagramas de caixa. Diagramas de caixa permitem melhor visualização quando há dispersão nos resultados e representam os dados na forma de quartis. Quartis são os valores, em um conjunto ordenado de dados, que dividem o conjunto em quatro partes iguais, cada uma contendo 25 % dos dados. O primeiro quartil (linha inferior das caixas) é o valor de 25% da amostra ordenada, o segundo quartil ou mediana (linha intermediária das caixas) representa 50% e o terceiro quartil (linha superior das caixas), 75%. As linhas vermelhas representam a média dos resultados e os máximos e mínimos de cada conjunto de dados estão representados pelas barras de erro.

A Tabela **27** mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes antes e após o tratamento térmico.

Tabela 27 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes autorredutores tipo travesseiro antes do tratamento térmico

Carvão Fóssil (% peso)	Densidade – média (g/cm ³)	Resistência à Compressão – média (kgf)	Resistência à Compressão – mínima (kgf)	Resistência à Compressão – máxima (kgf)
25	2,18	5,65	3,02	8,48
30	2,12	3,63	2,02	8,12
35	1,98	6,56	2,02	12,82

A Figura **37** mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil nos briquetes antes do tratamento térmico.

Figura 37 - Diagrama de caixa dos resultados de resistência à compressão e curva de densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da quantidade de carvão fóssil antes do tratamento térmico

Da Figura 37, nota-se que a densidade diminui com o aumento da quantidade de carvão fóssil no briquete, isso devido à menor densidade do carvão fóssil em comparação com o minério de ferro.

Diferentemente dos briquetes cilíndricos, devido ao menor controle da força de compactação na fabricação dos briquetes tipo travesseiro, os resultados de resistência à compressão tiveram uma dispersão relativamente alta e não seguiram o mesmo padrão. No caso dos briquetes cilíndricos, o melhor resultado foi nos briquetes com 30% em peso de carvão fóssil, enquanto no caso dos briquetes tipo travesseiro foi o pior resultado. O esperado, de acordo com os resultados dos briquetes cilíndricos, era que os resultados de resistência à compressão aumentassem com o aumento da quantidade de carvão nos briquetes tipo travesseiro. Entretanto, como mencionado anteriormente, houve muita variação da força de compactação durante a briquetagem, o que refletiu diretamente na resistência à compressão dos briquetes tipo travesseiro antes do tratamento térmico. A Tabela 28 mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes antes e após o tratamento térmico.

Tabela 28 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil dos briquetes autorredutores tipo travesseiro após tratamento térmico

Carvão Fóssil (% peso)	Densidade – média (g/cm ³)	Resistência à Compressão – média (kgf)	Resistência à Compressão – mínima (kgf)	Resistência à Compressão – máxima (kgf)
25	2,23	57,62	34,46	87,94
30	1,99	35,94	14,79	93,34
35	2,07	85,17	42,62	146,46

A Figura 38 mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da quantidade de carvão fóssil nos briquetes após tratamento térmico.

Figura 38 - Diagrama de caixa dos resultados de resistência à compressão e curva de densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da quantidade de carvão fóssil após tratamento térmico

Da Figura 38, nota-se que, assim como nos briquetes tipo travesseiro antes do tratamento térmico, a resistência à compressão teve comportamento diferente do esperado em comparação com os resultados dos testes com briquetes cilíndricos. Porém, os resultados dos briquetes tipo travesseiro após tratamento térmico mostraram coerência em relação aos seus pares antes do tratamento térmico. A resistência à compressão após tratamento térmico é muito dependente da resistência à compressão antes do tratamento. Também vale notar que apenas a densidade dos briquetes com 30% de carvão fóssil diminuiu após o tratamento térmico, mostrando que a compactação, evidenciada pela resistência à compressão

antes do tratamento térmico, dessa mistura foi muito baixa em relação às outras misturas.

5.3.2. Experimento 9

O objetivo do experimento 9 foi verificar o efeito da temperatura de tratamento térmico na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores tipo travesseiro produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela 29 mostra os resultados de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes.

Tabela 29 - Resultados de densidade e resistência à compressão em função da temperatura de tratamento térmico dos briquetes autorredutores tipo travesseiro

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à compressão (kgf)
25 (sem tratamento térmico)	2,18	5,65
500	2,23	57,62
600	2,21	58,43

A Figura 39 mostra as curvas de densidade e resistência à compressão dos briquetes em função da temperatura de tratamento térmico.

Figura 39 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes tipo travesseiro em função da temperatura de tratamento térmico

Da Figura **39**, nota-se que, diferentemente dos resultados dos briquetes cilíndricos, o tratamento térmico a 600°C dos briquetes tipo travesseiro não diminuiu a resistência à compressão em relação ao tratamento térmico a 500°C. Devido ao maior volume dos briquetes tipo travesseiro, a transferência de calor é mais lenta que nos briquetes cilíndricos e, portanto, o carvão do briquete tem mais tempo durante a fluidificação para aglomerar os inertes.

A densidade diminui ligeiramente com o aumento da temperatura de tratamento térmico devido à volatilização dos componentes do carvão que antes não se volatilizavam a 500°C.

5.3.3.Experimento 10

O objetivo do experimento 10 foi verificar o efeito da taxa de aquecimento do tratamento térmico na resistência à compressão e na densidade de briquetes autorredutores tipo travesseiro produzidos com carvão Chipanga.

A Tabela **30** mostra os resultados de resistência à compressão e densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes.

Tabela 30 - Resultados de resistência à compressão e densidade em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes autorredutores tipo travesseiro

Taxa de Aquecimento (°C/min)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à Compressão (kgf)
Sem tratamento térmico	2,18	5,65
3	2,30	14,44
10	2,30	48,60
Forno preaquecido a 500°C	2,23	57,62

A Figura **40** mostra as curvas de densidade e resistência à compressão em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico dos briquetes.

Figura 40 - Curvas de resistência à compressão e densidade dos briquetes tipo traveseiro em função da taxa de aquecimento do tratamento térmico. * As amostras eram colocadas no forno preaquecido a 500°C

Da Figura 40, nota-se que a tendência de aumento da resistência à compressão com o aumento na taxa de aquecimento do tratamento térmico verificada nos resultados dos briquetes cilíndricos se mantém nos briquetes tipo traveseiro. A densidade após tratamento térmico aumentou para as três taxas de aquecimento, porém, com uma densificação menor no tratamento onde as amostras eram colocadas no forno preaquecido a 500°C. A maior densificação ocorreu nos tratamentos onde os briquetes ficaram mais tempo sob temperatura, fazendo com que os voláteis tivessem mais tempo para escaparem.

5.4. Resultados de ensaios de termogravimetria de briquetes autorredutores tipo travesseiro de minério de ferro e carvão fóssil

O objetivo dos ensaios de termogravimetria foi encontrar as constantes de velocidade aparente em cada temperatura e, conseqüentemente, encontrar a energia de ativação aparente para os briquetes autorredutores, e, para tanto, a curva encontrada foi linearizada como mostrado pela Eq. 6:

$$-\ln(1-f_r) = kt \text{ (Eq. 6)}$$

Onde f_r = fração reagida, k = constante aparente de velocidade e t = tempo.

A fração reagida é calculada pela Eq. 7.

$$f_r = \frac{P_i - P_t}{P_i \times \Delta w_{\max}} \text{ (Eq. 7)}$$

Onde P_i = peso inicial do briquete, P_t = peso no tempo t da amostra e $\Delta w_{\max}$ = perda de massa máxima em porcentagem.

As características do briquete autorredutor tipo travesseiro estão listadas na Tabela 31.

Tabela 31 - Características do briquete autorredutor tipo travesseiro utilizado para os ensaios de termogravimetria

Carvão fóssil (Chipanga)	25% em peso
Minério de ferro (pellet feed)	75% em peso
Tamanho de partícula do carvão	< 0,074 mm (200 mesh)
Tamanho de partícula do minério de ferro	< 0,251 mm (60 mesh)
Força de compactação	20 a 40 kN
Temperatura de tratamento térmico	Forno preaquecido 500°C
Tempo de tratamento térmico	1 hora
Densidade média	2,23 g/cm ³
Resistência à compressão média	57,62 kgf

Para calcular a perda de massa máxima, foi considerado que todo o oxigênio contido no minério de ferro, na forma de hematita, reage com o carbono fixo do carvão fóssil e os materiais voláteis do carvão se volatilizam e não participam de reação alguma.

A reação entre o carbono e o oxigênio é a seguinte:

Onde, C = carbono, O = oxigênio e CO = monóxido de carbono.

Portanto, a perda de massa máxima é calculada em função das massas do oxigênio da hematita, do carbono fixo necessário para a reação com o oxigênio, dos materiais voláteis do carvão fóssil e da perda ao fogo (PF) do minério de ferro.

A proporção estequiométrica entre o carvão Chipanga e o pellet feed, para que todo o carbono fixo do carvão reaja com todo o oxigênio da hematita do minério, é de 75,76% de pellet feed e 24,24% de carvão Chipanga em peso. Como o briquete foi produzido a uma proporção de 75% de pellet feed e 25% de carvão Chipanga em peso, há um pequeno excesso de carvão na mistura. Não foram considerados efeitos de umidade do briquete, já que ela teve representatividade média menor que 0,5% da massa do briquete.

O resultado da perda de massa está listado na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultado de perda de massa máxima do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução completa da hematita presente

Perda ao fogo do pellet feed	Oxigênio da hematita	Voláteis	Carbono reagido	Perda de massa máxima
1,02	21,02	5,94	15,76	43,74

*valores em % em peso

A perda de massa máxima foi calculada considerando o briquete antes de passar por tratamento térmico, portanto, foi necessário considerar a perda de massa após o tratamento térmico de 1 hora em forno preaquecido a 500°C. O resultado médio para perda de massa após tratamento térmico desses briquetes foi de 4,25% em peso. Portanto, a perda de massa máxima do briquete tratado termicamente é de 41,24% em peso.

A constante de velocidade aparente é calculada a partir da curva linearizada do ensaio de termogravimetria. A linha de tendência linear será traçada a partir dos dados de $-\ln(1-f_r)$ x tempo e, para melhor aproximação, serão descartados os valores onde a curva não é aparentemente linear. Nos ensaios a 1000°C, no início do ensaio os dados de $-\ln(1-f_r)$ tendem a se distanciar da linearidade, provavelmente pela evolução dos voláteis, que é mais lenta a essa temperatura, e afeta de modo significativo na velocidade de perda de massa, e portanto serão descartados na obtenção da linha de tendência linear. Já nos ensaios a 1050 e a 1100°C, a evolução dos voláteis é mais rápida e, provavelmente, se finaliza em questão de segundos, tendo pouca influência nos dados de velocidade de reação.

A equação de Arrhenius,

$$k = Ae^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \text{ (Eq. 9)}$$

Onde, A = constante, R = constante universal dos gases (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹), T = temperatura (K) e E = energia de ativação aparente (J);

permite calcular a constante de velocidade a partir da temperatura em que a reação ocorre.

A partir do gráfico de $\ln k \times 1/T$, pelo coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas, se calcula a energia de ativação aparente. Do mesmo gráfico de $\ln k \times 1/T$, a constante A pode ser calculada a partir do coeficiente linear da curva ($\ln A$). A partir dessas informações, pode-se extrair a equação cinética da reação de redução dos briquetes autorredutores tipo travesseiro.

As condições dos briquetes em função da temperatura de ensaio de redução estão listadas na Tabela 33.

Tabela 33 - Condições dos ensaios de termogravimetria em função da temperatura de redução

	1000 °C	1050°C	1100°C
Massa após tratamento térmico (g)	9,19	9,70	9,59
Massa após redução (g)	5,84	6,10	5,91
Tempo de ensaio (min)	300	120	60

As curvas dos ensaios de termogravimetria estão mostradas na Figura 41.

Figura 41 - Curvas de fração reagida em função do tempo de ensaio para diferentes temperaturas de redução

Da Figura 41, nota-se que em nenhum dos ensaios a fração reagida chegou a 1, ou seja, aparentemente não houve a redução completa do ferro nos briquetes. A

diferença pode estar na redução parcial do ferro durante o tratamento térmico a 500°C e que não foi considerada para os cálculos de perda de massa máxima.

As curvas de $-\ln(1-fr)$ em função do tempo para as temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C estão mostradas na Figura 42.

Figura 42 - Curva linearizada dos ensaios de termogravimetria dos briquetes autorredutores tipo travesseiro a temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C

As constantes de velocidade estão listadas na Tabela 34.

Tabela 34 - Constantes de velocidade aparente em função da temperatura

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	k
1000	1273	0,0117
1050	1323	0,0599
1100	1373	0,1470

A partir desses dados, constrói-se o gráfico mostrado na Figura 43.

Figura 43 - Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes autorredutores tipo travesseiro

Daí, multiplicando o coeficiente da reta (-4,4376) por (-R), tem-se que a energia de ativação E para a redução dos briquetes autorredutores tipo travesseiro é 369 kJ/mol. A partir do coeficiente linear da reta calcula-se a constante A da equação de Arrhenius, que resulta em $A = 1,8 \times 10^{13}$. Portanto, a equação cinética é:

$$-\ln(1 - f_r) = 1,8 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-4,4 \cdot 10^4}{T}\right) \cdot t \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em Kelvin) e t = tempo (em minutos).

A cinética de redução dos briquetes autorredutores tratados termicamente é bastante sensível à temperatura ($E = 369$ kJ/mol), principalmente quando comparados a pelotas autorredutoras de minério de ferro e carvão vegetal ($E \approx 200$ kJ/mol) ⁽⁴³⁾.

5.5. Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

5.5.1. Análise do efeito do tratamento térmico em briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil

Nessa análise, foram comparadas imagens de briquetes autorredutores cilíndricos antes e após tratamento térmico. As características do briquete analisado estão listadas na Tabela 35.

Tabela 35 - Características do briquete autorredutor cilíndrico utilizado para a análise de MEV de EDS

Carvão fóssil (Chipanga)	25% em peso
Minério de ferro (pellet feed)	75% em peso
Tamanho de partícula do carvão	< 0,105 mm (150 mesh)
Tamanho de partícula do minério de ferro	< 0,251 mm (60 mesh)
Pressão de compactação	536 kgf/cm ²
Temperatura de tratamento térmico	Forno preaquecido 500°C
Tempo de tratamento térmico	1 hora

A Figura 44 mostra imagens geradas em MEV de um briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico.

Figura 44 - Imagem de MEV de briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico (a) 100x (b) 200x

Os resultados de EDS estão na Tabela 36.

Tabela 36 - Resultados de EDS do briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico

Ponto 1		
Elemento	% em peso	% atômica
O	7,87	22,88
Si	0,54	0,89
Fe	91,59	76,24
Ponto 2		
Elemento	% em peso	% atômica
N/D	N/D	N/D
Ponto 3		
Elemento	% em peso	% atômica
O	25,38	38,64
Na	0,33	0,35
Mg	0,42	0,42
Al	1,03	0,93
Si	64,67	56,09
Fe	8,17	3,57

A Figura 45 mostra o espectro EDS para o Ponto 2 do briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico.

Figura 45 - Espectro EDS do Ponto 2 do briquete autorredutor cilíndrico antes do tratamento térmico

Da Figura 44, nota-se uma boa uniformidade dos componentes. O Ponto 1 representa a hematita presente no minério de ferro, o Ponto 2 representa o carvão

fóssil (obs.: a técnica não é precisa para a análise do carbono) e o Ponto 3 representa a ganga do minério de ferro.

A Figura 46 mostra imagens geradas em MEV de um briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico.

Figura 46 - Imagem de MEV de briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico (a) 1000x (b) 500x (c) 100x

Os resultados de EDS estão na Tabela 37.

Tabela 37 - Resultados de EDS do briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico

Ponto 1		
Elemento	% em peso	% atômica
O	3,22	10,41
Fe	96,78	89,59
Ponto 2		
Elemento	% em peso	% atômica
O	10,70	29,49
Fe	89,30	70,51
Ponto 3		
Elemento	% em peso	% atômica
N/D	N/D	N/D
Ponto 6		
Elemento	% em peso	% atômica
O	29,28	42,09
Si	70,72	57,91

A Figura 47 mostra o espectro EDS para o Ponto 3 do briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico.

Figura 47 - Espectro EDS do Ponto 3 do briquete autorredutor cilíndrico após tratamento térmico

Da Figura 46, nota-se que o carvão fóssil, após o tratamento térmico, tem uma textura mais uniforme em comparação ao briquete antes do tratamento térmico. O Ponto 1 representa a redução parcial da hematita, o Ponto 2 representa a hematita, o Ponto 3 representa o semi-coque (como o carbono não é detectado com precisão pelo EDS, não foi feita a análise química) e o Ponto 6 representa a ganga do minério.

5.5.2. Análise dos briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil após ensaios de redução – amostras embutidas em resina e polidas

Para essa análise foram feitas imagens e análises químicas de briquetes autorredutores tipo travesseiro após a redução a temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C. As amostras foram embutidas em resina epóxi e polidas.

A Figura 48 mostra imagens geradas em MEV de um briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1000°C.

Figura 48 - Imagem de MEV de briquete autorredutor tipo travesseiro embutido em resina epóxi após redução a 1000°C (a) 16x (b) 100x (c) 500x

Os resultados de EDS estão na Tabela 38.

Tabela 38 - Resultados de EDS do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1000°C, embutido em resina epóxi

Ponto 1		
Elemento	% em peso	% atômica
O	15,90	25,57
Al	27,32	26,05
Si	47,04	43,08
K	3,41	2,24
Ti	1,88	1,01
Fe	4,45	2,05
Ponto 2		
Elemento	% em peso	% atômica
O	0,65	2,24
Fe	99,35	97,76
Ponto 3		
Elemento	% em peso	% atômica
N/D	N/D	N/D

A Figura 49 mostra o espectro EDS para o Ponto 3 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1000°C.

Figura 49 - Espectro EDS do Ponto 3 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1000°C, embutido em resina epóxi

Da Figura 48, nota-se a presença de ferro completamente reduzido (Ponto 2), de ganga (Ponto 1) e de uma matriz carbonosa (Ponto 3), que aparentemente é a resina epóxi utilizada para o embutimento, pois o carbono é quase totalmente consumido durante a redução do ferro.

A Figura 50 mostra imagens geradas em MEV de um briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C.

Figura 50 - Imagem de MEV de briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C, embutido em resina epóxi (a) 17x (b) 100x (c) 500x

Os resultados de EDS estão na Tabela 39.

Tabela 39 - Resultados de EDS do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C, embutido em resina epóxi

Ponto 1		
Elemento	% em peso	% atômica
O	22,03	33,55
Si	75,18	65,23
Fe	2,80	1,22
Ponto 2		
Elemento	% em peso	% atômica
N/D	N/D	N/D
Ponto 3		
Elemento	% em peso	% atômica
Si	0,61	1,21
Fe	99,39	98,79

A Figura 51 mostra o espectro EDS para o Ponto 2 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C.

Figura 51 - Espectro EDS do Ponto 2 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1050°C, embutido em resina epóxi

Da Figura 50, assim como no briquete reduzido a 1000°C, nota-se a presença de ferro completamente reduzido (Ponto 3), de ganga (Ponto 1) e de uma matriz carbonosa da resina epóxi (Ponto 2).

A Figura 52 mostra imagens geradas em MEV de um briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C.

Figura 52 - Imagem de MEV de briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C, embutido em resina epóxi (a) 17x (b) 100x (c) 500x

Os resultados de EDS estão na Tabela 40.

Tabela 40 - Resultados de EDS do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C, embutido em resina epóxi

Ponto 1		
Elemento	% em peso	% atômica
O	22,66	33,97
Si	77,34	66,03
Ponto 2		
Elemento	% em peso	% atômica
N/D	N/D	N/D
Ponto 3		
Elemento	% em peso	% atômica
O	0,66	2,24
Si	1,23	2,36
S	0,40	0,67
Cl	0,09	0,14
Fe	97,62	94,58

A Figura 53 mostra o espectro EDS para o Ponto 2 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C.

Figura 53 - Espectro EDS do Ponto 2 do briquete autorredutor tipo travesseiro após redução a 1100°C, embutido em resina epóxi

Da Figura 53, assim como nas amostras reduzidas a 1000 e 1050°C, nota-se a presença de ferro completamente reduzido (Ponto 3), de ganga (Ponto 1) e de uma matriz carbonosa da resina epóxi (Ponto 2).

5.5.3. Análise dos briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvão fóssil após ensaios de redução – amostras fraturadas

Para essa análise, as amostras dos briquetes autorredutores tipo travesseiro foram fraturadas e analisadas em MEV.

A Figura 54 mostra a superfície fraturada de um briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1000°C.

Figura 54 - Imagem de MEV de superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1000°C, aumento de 1000x

A Figura 55 mostra o espectro EDS para os pontos na imagem da Figura 54.

Figura 55 - Espectros EDS dos pontos 1, 2 e 3 da imagem de MEV da superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travessero reduzido a 1000°C

Da Figura 54, nota-se que realmente não há uma quantidade significativa de carvão restante no briquete após a redução do ferro, ou seja, o carbono do carvão foi quase

completamente consumido. Nota-se também, que as partículas de ferro reduzido tendem a coalescer a temperaturas de 1000°C.

A Figura 56 mostra a superfície fraturada de um briquete autorredutor tipo traveseiro reduzido a 1050°C.

Figura 56 - Imagem de MEV de superfície fraturada de briquete autorredutor tipo traveseiro reduzido a 1050°C, aumento de 1000x

A Figura 57 mostra o espectro EDS para os pontos na imagem da Figura 56.

Figura 57 - Espectros EDS dos pontos 1 e 2 da imagem de MEV da superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travessêiro reduzido a 1050°C

Da Figura 56, assim como no briquete reduzido a 1000°C, a quantidade de carvão restante é pequena em comparação ao ferro reduzido. A estrutura do ferro, aparentemente não mudou em relação à redução a 1000°C.

A Figura 58 mostra a superfície fraturada de um briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1100°C.

Figura 58 - Imagem de MEV de superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travesseiro reduzido a 1100°C, aumento de 1000x

A Figura 59 mostra o espectro EDS para os pontos na imagem da Figura 58.

Figura 59 - Espectros EDS dos pontos 1 e 2 da imagem de MEV da superfície fraturada de briquete autorredutor tipo travessieiro reduzido a 1100°C

Da Figura 58, assim como nos briquetes reduzidos a 1000 e 1050°C, a presença de carvão restante é pequena em relação ao ferro reduzido. A diferença notada no briquete reduzido a 1100°C foi na estrutura do ferro, que aparentemente coalesceu de forma mais intensa a essa temperatura.

6. Conclusões

- Foi desenvolvida uma metodologia de fabricação de briquetes autorredutores em escala laboratorial utilizando uma matriz cilíndrica de aço e prensa hidráulica para conformação a frio. Após a conformação é feito tratamento térmico para que as propriedades desejadas no briquete sejam alcançadas.
- Foram identificadas as variáveis importantes para a fabricação dos briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil endurecidos por tratamento térmico, sendo elas: temperatura de tratamento térmico, tamanho de partícula dos componentes da mistura, características do carvão fóssil, pressão de compressão na conformação dos briquetes, proporção dos componentes, taxa de aquecimento do tratamento térmico.
- Para briquetes autorredutores fabricados com carvão Chipanga em matriz cilíndrica, conclui-se que:
 - As propriedades de resistência mecânica dos briquetes autorredutores podem ser aferidas por testes de compressão até a ruptura, dando um bom parâmetro para sua avaliação. A densidade por sua vez, nem sempre segue um padrão que pode ser relacionada com a qualidade dos briquetes;
 - A granulometria fina do carvão apresentou melhores resultados de compressão, após o tratamento a 500°C por 1 hora, com o máximo a 0,150 mm. Tamanho de partícula mais fina que 0,074 mm prejudicou a resistência à compressão;
 - A resistência à compressão, após tratamento a 500°C por 1 hora, é bastante sensível à quantidade de carvão no briquete, até 25%. Após este teor mostrou-se pouco significativo;
 - A pressão de compactação tem grande influência na resistência à compressão após o tratamento a 500°C por 1 hora, com o máximo a 804 kgf/cm², onde após esse valor a resistência é prejudicada;
 - Quanto maior a taxa de aquecimento durante o tratamento térmico obteve-se melhores resultados de resistência a compressão;

- A melhor temperatura de tratamento térmico se mostrou a 500°C (próxima à temperatura de máxima fluidez do carvão Chipanga). Temperaturas maiores que essa prejudicaram a resistência à compressão;
- Após o tratamento térmico a 500°C, algumas partículas de hematita do minério de ferro sofreram redução parcial.
- Para briquetes autorredutores fabricados com carvão Chipanga em briquetadeira laboratorial, conclui-se que:
 - A resistência à compressão dos briquetes tipo travesseiro após o tratamento térmico a 500°C em forno preaquecido é altamente dependente da resistência à compressão de seus pares antes do tratamento térmico;
 - Foi observado que quanto maior a força de compactação obtida na briquetagem das misturas, maiores são as resistências à compressão dos briquetes antes do tratamento térmico. O fabricante alerta que se a força de compactação for excessiva, o material briquetado pode sair quebrado dos rolos, porém, isso não foi observado para os briquetes autorredutores;
 - O efeito da quantidade de carvão fóssil no briquete tipo travesseiro não seguiu o mesmo padrão observado nos briquetes cilíndricos devido às flutuações na força de compactação durante a briquetagem;
 - Briquetes tratados termicamente a 600°C se mostraram melhores que os tratados a 500°C;
 - Quanto maior a taxa de aquecimento no tratamento térmico, melhor a resistência à compressão dos briquetes.
- Sobre a redução dos briquetes autorredutores fabricados com carvão Chipanga em briquetadeira laboratorial endurecidos por tratamento térmico, conclui-se que:
 - A cinética de redução dos briquetes autorredutores tratados termicamente é bastante sensível à temperatura ($E = 369 \text{ kJ/mol}$), principalmente quando comparados a pelotas autorredutoras de minério de ferro e carvão vegetal ($E \approx 200 \text{ kJ/mol}$).
 - O coalescimento das partículas de ferro reduzido já é evidente a temperaturas de redução de 1000°C.

7. Bibliografia

1. Wikipedia, the free encyclopedia. [Online]. [cited 2014 03 12. Available from: HYPERLINK "http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol" http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol .
2. Mourão MB, Takano C. Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review. 2003; 24: p. 183 - 202.
3. Takano C, Mourão MB, D'abreu JC, Kohler H, Contrucci MA, Costa PHC, et al. Behavior of Self Reducing Pellets for Ironmaking. ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings. 1998; 57: p. 1559 -1566.
4. Takano C, Mourão MB, D'abreu JC, Noldin Júnior JH. Physical and chemical behavior of self-reducing agglomerates. In Science and Technology of Innovative Ironmaking for Aiming at Energy Half Consumption: Workshop; 2003; Tokyo: ISIJ. p. 109 - 117.
5. Takano C, Mourão MB. Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review. 2003; 24: p. 233 - 252.
6. Kasai A, Matsui Y, Noma F, Iwakiri F, Shimizu M. Cold strength enhancement mechanism of carbon composite iron ore hot briquet. Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 2001: p. 313-319.
7. Mourão MB. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras São Paulo; 1988.
8. Cosgrove-Davies M. Understanding Briquetting. In Technologies for Development; The VITA "Understanding Technology" Series. Arlington: Volunteers in Technical Assistance (VITA); 1985.
9. Drzymala Z. Industrial Briquetting: Fundamentals and Methods: Elsevier; 1993.
10. Buzin PJWKd. Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco. 2009.
11. AGICO GROUP. [Online]. [cited 2013 agosto 27. Available from: HYPERLINK "http://www.briquette-machine.com/Mineral-Powder-Briquetting-Press-Machine.html" <http://www.briquette-machine.com/Mineral-Powder-Briquetting-Machine.html>

[Press-Machine.html](#) .

12. McGreary RK. Mechanical packing of spherical particles, 1961. In: Oliveira, I. R.; Studart, A. R.; Pileggi, R. G.; Pandolfelli, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas* São Paulo: Fazendo Arte Editorial; 2000.
13. Weggel RW. Agglomeration by Double Roll Pressure Briquetting and Compacting; Heat Fusion and Fluid Particle Seeding. In Engelleitner WH. *Briquetting and Pelletizing*. Chicago: Center for Professional Advancement; 1980. p. C1-C48.
14. Soledade LEB, Guerra Filho D. Geologia, Mineração, Classificação e Petrografia de Carvões. In Masuda H. *Carvão e Coque Aplicados à Metalurgia*. São Paulo: ABM; 1983. p. 303-373.
15. Gibson J. Coal: an Introduction to its Formation and Properties. In Pitt GJ, Millward GR. *Coal and Modern Coal Processing: An Introduction*. Londres: Academic Press; 1979. p. 1-25.
16. Jardim JC. Carvão e Coque Aplicados à Siderurgia. In Costa LC. *Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno.*: ABM; 2013. p. 11-55.
17. ASTM International. ASTM D388-12 (Standard Classification of Coals by Rank). 2012.
18. Speight JG. *Handbook of Coal Analysis*: John Wiley & Sons, Inc.; 2005.
19. ASTM International. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of Coal. 2012.
20. ASTM International. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal. 2012.
21. Loison R, Foch P, Boyer A. *COKE: Quality and Production*: Butterworths; 1989.
22. Photomicrograph Atlas. [Online]. [cited 2014 Agosto. Available from: HYPERLINK
"http://energy.usgs.gov/Coal/OrganicPetrology/PhotomicrographAtlas/OPTICCoalIMaceralClassification.aspx"
<http://energy.usgs.gov/Coal/OrganicPetrology/PhotomicrographAtlas/OPTICCoalMaceralClassification.aspx> .
23. ASTM International. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.

- 2012.
24. ASTM International. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. 2012.
 25. ASTM International. Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method. 2012.
 26. ASTM International. Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal. 2012.
 27. ASTM International. Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer. 2012.
 28. ASTM International. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal. 2012.
 29. Gibson J. Carbonization and Coking. In Pitt GJ, Millward GR. Coal and Modern Coal Processing: An Introduction. Londres: Academic Press; 1979. p. 51-67.
 30. Costa LC. Descrição do Processo de Fabricação do Coque. In Costa LC. Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno.: ABM; 2013. p. 107-145.
 31. Kasai A, Matsui Y, Miyagawa K, Yamagata Y, Naito M, Nakano M. Development of Carbon Composite Iron Ore Hot Briquet and Basic Investigation on its Strength Enhancing Mechanism and Reducibility. Science and Technology of Innovative Ironmaking for aiming at Energy Half Consumption, Proceedings. 2003.
 32. Shimizu M, Nishioka K, Maeda T. Rapid reduction and melting of carbon composite iron ore pellets on high temperature. Proceedings of Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries. 2002.
 33. Chu Ms, Liu Zg, Wang Zc, Yagi Ji. Fundamental Study on Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette Used as Blast Furnace Burden. Steel Research International. 2011.
 34. Matsui Y, Sawayama M, Kasai A, Yamagata Y, Noma F. Reduction Behavior of Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette in Shaft Furnace and Scope on Blast Furnace Performance Reinforcement. ISIJ International. 2003: p. 1904 - 1912.
 35. Tanaka Y, Ueno T, Okumura K, Hayashi S. Reaction Behavior of Coal Rich

- Composite Iron Ore Hot Briquettes under Load at High Temperatures until 1400°C. ISIJ International. 2011: p. 1240 - 1246.
36. Suzuki H, Mizoguchi H, Hayashi S. Influence of Ore Reducibility on Reaction Behavior of Ore Bed Mixed with Coal Composite Iron Ore Hot Briquettes. ISIJ International. 2011: p. 1255 - 1261.
 37. Anyashiki T, Fukada K, Fujimoto H. Development of Carbon Iron Composite Process. JFE TECHNICAL REPORT. 2009.
 38. Wu WRK, Frederic WH. Coal Composition, Coal Plasticity, and Coke Strength. Washington: United States Department of the Interior, Bureau of Mines; 1973.
 39. Chu M, Nogami H, Yagi Ji. Numerical Analysis on Charging Carbon Composite Agglomerates into Blast Furnace. ISIJ International. 2004: p. 510-517.
 40. Kasai A, Toyota H, Nozawa K, Kitayama S. Reduction of Reducing Agent Rate in Blast Furnace Operation by Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette. ISIJ International. 2011: p. 1333 - 1335.
 41. Nogami H, Chu M, Yagi Ji. Numerical analysis on blast furnace performance with novel feed material by multi-dimensional simulator based on multi-fluid theory. Applied Mathematical Modeling: p. 1212 - 1228.
 42. Chu Ms, Guo Xz, Shen Fm, Yagi Ji, Nogami H. Numerical Analysis of Blast Furnace Performance Under Charging Iron-Bearing Burdens with High Reducibility. Journal of Iron and Steel Research, International. 2007.
 43. Narita CY. Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal. Trabalho de Formatura. São Paulo: Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; 2010.