Jorge Luís Coleti

Utilização de carvões provenientes de biomassas como fonte de energia renovável na autorredução de briquetes confeccionados com poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco.

São Paulo

2019

Jorge Luís Coleti

Utilização de carvões provenientes de biomassas como fonte de energia renovável na autorredução de briquetes confeccionados com poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

Coorientador: Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo

2019

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.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Coleti, Jorge Luís

Utilização de carvões provenientes de biomassas como fonte de energia renovável na autorredução de briquetes confeccionados com poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco / J. L. Coleti -- versão corr. -- São Paulo, 2019.

118 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.resíduo siderúrgico 2.biomassa 3.cinética
4.autorredução I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Inês e Edivaldo, meu irmão Júlio e tio Dito pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, sendo eles fáceis ou difíceis.

A Clara pelo amor, parceria, companheirismo e paciência durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Titular Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação e oportunidade oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa pela coorientação e pelas dicas dadas ao longo desta caminhada.

Aos amigos de laboratório Paula, Carlos, Hugo, Ana Carolina, Jonathan, Tatiana, Érika e Gabo pelo companheirismo, ajuda mutua, momentos de diversão e apoio dedicados dentro e fora do ambiente de trabalho.

Ao professor Eduardo Junca por toda dedicação, ajuda e dicas com o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Victor Telles, Felipe Fardin e Marcos Paulo pelo incentivo, amizade e ajuda durante todos esses anos.

À USP e seus funcionários, que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida por meio do PROEX.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A siderurgia é uma indústria de base que gera diversos resíduos. Muitos desses com um teor metálico considerável. Parte dos resíduos necessitam ser depositados em aterros, gerando um passivo ambiental para as empresas. As poeiras de aciaria (LD e elétrica) são dois dos principais resíduos gerados por este setor. No mesmo sentido, biomassas muitas vezes são descartadas sem a devida valorização. Entre as biomassas, pode-se citar a casca de eucalipto e o rejeito de processamento da palmeira de dendê. Estes materiais, podem ser uma fonte de carbono para a redução de minérios de ferro ou resíduos que contenham óxidos de ferro. Portanto, para que haja a redução do volume destes resíduos, é necessário o conhecimento, domínio e implementação de novas rotas que permitam a reciclagem dos mesmos. Assim, o objetivo desta pesquisa foi caracterizar as poeiras de aciaria LD (PLD), aciaria elétrica (PAE), sintetizar a ferrita de zinco (FeZn) e aplicá-las na formulação de briquetes autorredutores utilizando carvões obtidos a partir de resíduo de palma, casca de eucalipto e carvão vegetal como fontes de carbono. Além disso, estudar a cinética e os mecanismos controladores envolvidos na reação de redução dos briquetes contendo essas biomassas. Para isso, as poeiras de aciaria elétrica, LD e a ferrita de zinco sintética foram caracterizadas por meio de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise de área superficial específica, espectrometria de infravermelho, análise termogravimétrica, análise granulométrica por difração à laser e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente. Para os carvões foram determinados os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo, além de, análise granulométrica e de reatividade ao CO₂. Posteriormente foram confeccionados briquetes autorredutores considerando 50% em excesso de carbono da composição estequiométrica. A redução dos briquetes foi realizada em balança termogravimétrica estabelecendo patamares de temperatura de 700°C a 1100°C para utilização do método cinética FSIA “*Forced Stepwise isothermal analysis*”. A poeira de aciaria LD apresentou um teor de ferro de 52,97% e como principais fases a magnetita e a wustita. Para a poeira de aciaria elétrica o teor de ferro foi 31,11% e o teor de zinco 19,25% e as fases encontradas foram a franklinita, magnetita e zincita. A cinética de redução dos briquetes com poeira de aciaria

LD apresentou a reação química como etapa controladora com energias de ativação aparente entre 62kJ/mol e 138,6kJ/mol para a faixa de 700°C a 800°C. Para a segunda etapa entre 850°C e 950°C o controle por difusão foi identificado com energias de ativação entre 333,4kJ/mol e 450kJ/mol. Por sua vez, a redução da poeira de aciaria elétrica apresentou como etapa controladora a função de limite de fase, as energias de ativação desta etapa entre 700°C e 800°C variaram de 137,6kJ/mol a 200,3kJ/mol. A segunda etapa entre 850°C e 1000°C a difusão foi a etapa controladora com energias variando de 360,5kJ/mol a 378,8kJ/mol. Por fim, a ferrita de zinco apresentou na sua primeira etapa a reação química como etapa controladora entre 700°C e 850°C, com energias de ativação variando entre 85,8kJ/mol e 172,2kJ/mol. Para a segunda etapa entre 900 e 1000°C foi obtido um controle misto de reação química e difusão, com energias de ativação entre 143,5kJ/mol e 538,2kJ/mol.

Palavras-chave: poeira de aciaria elétrica; poeira de aciaria LD; ferrita de zinco; biomassa; cinética; autorredução.

ABSTRACT

The steelmaking companies generate several types of wastes. In some cases, the waste containing elevated content of iron. The electric arc furnace dust (EAFD) and the basic oxygen furnace dust (BOFD) are examples of those waste. On the other hand, biomass of eucalyptus bark and wastes from palm oil processing are discarded without the proper valorization. These materials can be an alternate source of carbon to reducing process of iron oxides. Therefore, studies that encourage the use of these wastes are necessary to decrease their disposal. However, it is necessary to obtain knowledge and domain to implement new routes to recycle them. Thus, the aim of this work was to characterize the electric arc dust furnace, basic oxygen dust furnace and synthetic zinc ferric in order to elaborate self-reducing briquettes using palm oil coal, eucalyptus bark coal and charcoal as the source of carbon in process of iron oxide reduction. In addition, it was studied the kinetic parameters and controller mechanisms involved in the reduction reaction of briquettes containing biomass. To do it, the wastes and synthetic zinc ferrite were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, surface area, size analysis and chemical analysis. It was determined the content of ash, volatile materials and fixed carbon in the coals. In addition, the size analysis and the reactivity with CO_2 were also determined. The briquettes were made containing 50% of excess of carbon. The reduction was conducted on thermobalance in the temperature range of 700-1100°C. Isothermals were applied in each 50°C with 25 minutes long in order to apply the kinetic method *Forced Stepwise isothermal analysis* (FSIA). The results showed that the BOFD presented 52.97% of iron and major phases are magnetite and wustite. The EAFD presented a content of iron of 31.11% and zinc of 19.25%. The mainly phases found were franklinite, magnetite and zincite. The kinetics analysis to BOFD showed that was chemical reaction with apparent activation energies between 62-138.6kJ/mol at 700-800°C. The second stage between 850-950°C was controlled by diffusion with activation energies in the range of 333.4kJ/mol and 450kJ/mol. On the other hand, the reduction of electric arc furnace dust presented the phase-boundary function as the control stage in the range of 700-800°C. The activation energies were in the range of 137.6-

200.3kJ/mol. The second step between 850-1000°C was controlled by diffusion with activation energies from 360.5kJ/mol to 378.8kJ/mol. The synthetic zinc ferrite presented in its first step the chemical reaction as a controller mechanism between 700°C and 850°C, with activation energies from 85.8kJ/mol to 172.2kJ/mol. In the second stage between 900°C and 1000°C a mixed control of chemical reaction and diffusion was obtained, with activation energies between 143.5kJ/mol and 538.2kJ/mol.

Key-words: Electric arc furnace dust; basic oxygen furnace dust; zinc ferrite; kinetics; self-reducing; biomass.

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de fases para o sistema binário Fe-O (Junca (2014)).....	27
Figura 2. Variação da porcentagem de CO em misturas CO-CO ₂ no equilíbrio com o sistema Fe-C-O em função da temperatura (Ghosh e Chatterjee (2008))	28
Figura 3. Mecanismos e caminhos da reação de redução de aglomerados de minérios de ferro contendo biomassas Yuan <i>et al.</i> (2017).	31
Figura 4. Fluxograma esquemático da metodologia utilizada para caracterização das matérias-primas, confecção dos briquetes, redução e análise cinética.	41
Figura 5. Obtenção dos parâmetros m_0 (massa inicial), $m_T=1000^\circ\text{C}$ (massa no fim do patamar) e m_f (massa no fim do experimento) para a determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo dos carvões através da análise termogravimétrica.....	44
Figura 6. Exemplo de 3 briquetes autorredutores confeccionados em matriz de 13mm de diâmetro com carga de 3ton aplicada em prensa manual.	51
Figura 7. A- Termobalança Netzsch, modelo STA449 F1 Júpiter com haste de TGA e termopar tipo S acoplado. B- Detalhe do briquete sobre o prato na haste do equipamento.....	52
Figura 8. Exemplo da programação térmica utilizada nos testes termogravimétricos para realizar os cálculos cinéticos.....	53
Figura 9. Exemplificação do método de interpretação de alteração de mecanismo controlador adotado neste trabalho.	56
Figura 10. Difratoograma da poeira de aciaria LD utilizada na confecção dos briquetes autorredutores.	58
Figura 11. Análise termogravimétrica da PLD.	60
Figura 13. Análise granulométrica da poeira LD realizada no espectrômetro a Laser Malvern Mastersizer 2000.	61
Figura 12. Imagens de microscópio eletrônico de varredura da PLD; com dois espectros de EDS das partículas esféricas e de uma segunda região.	62
Figura 14. Difração de raios X da poeira de aciaria elétrica.....	64
Figura 15. Análise térmica da PAE mostrando uma perda de massa entre 30 e 1200°C de 14,69%.	66

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica com o EDS acoplado.	67
Figura 17. Análise granulométrica da poeira de aciaria elétrica realizada no espectrômetro a Laser Malvern Mastersizer 2000.	68
Figura 18. Difratoograma de raios X da ferrita de zinco sintética	69
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura da ferrita de zinco sintética obtida por meio de calcinação a 1000°C por 4 horas de Fe ₂ O ₃ / ZnO proporção 2:1 em massa.	70
Figura 20. Análise granulométrica da ferrita de zinco (ZnFe ₂ O ₄) sintética produzida.....	71
Figura 21. Reatividade ao CO ₂ dos carvões de casca de eucalipto, resíduo de palma e vegetal estudadas.....	72
Figura 22. Conversão dos carvões ao CO ₂ em minutos.....	73
Figura 23. Análise granulométrica dos carvões utilizados para confecção dos briquetes autorredutores.	74
Figura 24. Influência da porcentagem de carvão na redução de briquetes de poeira de aciaria LD.	75
Figura 26. Variação da fração reagida em função do tempo para os briquetes autorredutores com poeira de aciaria LD.	76
Figura 27. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de PLD com carvão vegetal.....	80
Figura 28. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de PLD com carvão de palma.....	81
Figura 29. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de PLD com carvão de casca de eucalipto.....	82
Figura 30. Evolução dos gases liberados durante a reação de redução briquetes autorredutores de poeira de aciaria LD contendo carvão vegetal.	84
Figura 31. Evolução dos constituintes durante a reação de autorredução de briquetes contendo carvão vegetal. A) reduzido até 800°C; B) Reduzido até 900°C; C) Após completa redução.	85
Figura 32. Variação da fração reagida em função do tempo para os briquetes autorredutores com poeira de aciaria elétrica.	86
Figura 33. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão vegetal entre 700-1100°C.....	90

Figura 34: Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão de palma entre 700-1100°C.	91
Figura 35. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão de casca de eucalipto entre 700-1100°C.....	92
Figura 36. Difrátogramas obtidos em testes de redução interrompidos. A) 800°C; B) 850°C; C) após completa redução.	94
Figura 37. Variação da fração reagida com o tempo para a redução da ferrita de zinco com carvão vegetal, biomassa de eucalipto e carvão de palma.	95
Figura 38. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão vegetal entre 700-1100°C.	99
Figura 39. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão de palma entre 700-1100°C.	100
Figura 40. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão de casca de eucalipto entre 700-1100°C.	101
Figura 41. Difrátograma dos briquetes de ferrita de zinco com carvão vegetal interrompidas. A)850°C; B) 900°C; C) após completa redução.....	104

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação de composições químicas em porcentagem mássica de diferentes poeiras de aciaria LD encontradas na literatura.	21
Tabela 2. Caracterização da composição química em porcentagem mássica da poeira de aciaria elétrica estudadas e encontradas na literatura.	23
Tabela 3. Fases cristalográficas da poeira de aciaria elétrica observadas na literatura em porcentagem.....	24
Tabela 4. Exemplos de modelos matemáticos cinéticos utilizados na literatura para descrever reações de redução de reações heterogêneas do tipo gás-sólido (Chen et al. (1998) e Pérez-Maqueda et al. (1996)).....	34
Tabela 5. Massa de matéria prima utilizada nas diferentes misturas correspondendo a um briquete.....	51
Tabela 7. Modelos cinéticos para reações do tipo gás/sólido adotados neste estudo.....	54
Tabela 8. Análise química em porcentagem mássica dos elementos presentes da poeira de aciaria LD utilizada na confecção de briquetes autorredutores. ...	57
Tabela 9. Composição da PLD obtida pela quantificação de fases pelo método Rietveld	59
Tabela 10. Análise química da poeira de aciaria elétrica utilizada na confecção de briquetes autorredutores.	63
Tabela 11. Composição da PAE obtida pela quantificação de fases pelo método Rietveld.	65
Tabela 12. Valores de carbono fixo, voláteis e cinzas presentes nas biomassas utilizadas nos experimentos de redução carbotérmicas.	72
Tabela 13. Análise de área superficial dos carvões de resíduo de palma, casca de eucalipto e vegetal.....	74
Tabela 14. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal.	77
Tabela 15. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto.	77

Tabela 16. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma.	78
Tabela 17. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal entre 850-950°C.	78
Tabela 18. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto entre 850-950°C.	79
Tabela 19. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma entre 850-950°C.	79
Tabela 20. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão vegetal.	87
Tabela 21. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de palma.	87
Tabela 22. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de casca de eucalipto.	87
Tabela 23. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão vegetal.	88
Tabela 24. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de palma.	88
Tabela 25. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de casca de eucalipto.	89
Tabela 26. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal.	96

Tabela 27. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma.	96
Tabela 28. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto.	97
Tabela 29. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal.	98
Tabela 30. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma.	98
Tabela 31. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto.	98

SUMÁRIO

1	Introdução	17
2	Revisão bibliográfica	19
2.1	Poeira de aciaria do LD (PLD).....	19
2.1.1	Caracterização da poeira do processo LD.....	20
2.2	Poeira de aciaria elétrica (PAE)	22
2.2.1	Caracterização da poeira de aciaria elétrica.....	22
2.3	Ferrita de zinco.....	24
2.4	Redução de óxidos de ferro	25
2.5	Termodinâmica da redução de óxidos de ferro	26
2.6	Cinética	29
2.7	Equações cinéticas	32
2.8	Gaseificação do carvão	35
2.9	Biomassas.....	36
2.9.1	Carvão vegetal.....	37
2.9.2	Carvão de casca de eucalipto.....	38
2.9.3	Carvão de palmeira de dendê.....	39
3	Objetivo	40
4	Materiais e métodos	41
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	43
4.1.1	Carvões	43
4.1.2	Poeiras de aciaria LD, poeira de aciaria elétrica e ferrita de zinco	46
4.2	Formulação e confecção dos briquetes autorredutores	50
4.3	Análise cinética dos briquetes autorredutores.....	52
4.3.1	Análises termogravimétricas.....	52
4.3.2	Cálculos cinéticos	54
4.3.3	Caracterização dos produtos reagidos	56

5	Resultados e discussão	57
5.1	Caracterização da Poeira de aciaria LD	57
5.1.1	Composição química da poeira LD	57
5.1.2	Difração de raios X da poeira LD	58
5.1.3	Análise térmica da poeira LD	59
5.1.4	Análise granulométrica e superfície específica	60
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura da poeira LD	61
5.2	Caracterização da Poeira de aciaria elétrica	62
5.2.1	Composição química da PAE	62
5.2.2	Difração de raios X da PAE	63
5.2.3	Análise térmica da PAE	66
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura da PAE	67
5.2.5	Análise granulométrica e superfície específica da poeira de aciaria elétrica 68	
5.3	Caracterização da ferrita de zinco sintética	69
5.3.1	Difração de raios X	69
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	69
5.3.3	Análise granulométrica e superfície específica da ferrita de zinco 70	
5.4	Caracterização dos carvões de resíduo de palma, de casca de eucalipto e vegetal	71
5.4.1	Carbono fixo, cinzas e materiais voláteis dos carvões estudados 71	
5.4.2	Avaliação da reatividade ao CO ₂ dos carvões	72
5.4.3	Análise granulométrica e de superfície específica	74
5.5	Análise termogravimétrica dos briquetes autorredutores	75
5.6	Briquetes autorredutores contendo poeira de aciaria LD	76
5.6.1	Análise cinética	76
5.6.2	Caracterização dos produtos reagidos	84
5.7	Briquetes autorredutores contendo poeira de aciaria elétrica	86

5.7.1	Análise cinética.....	86
5.7.2	Caracterização dos produtos.....	93
5.8	Briquetes autorredutores contendo ferrita de zinco.....	95
5.8.1	Análise cinética.....	95
5.8.2	Caracterização dos produtos reagidos	103
6	Conclusões	105
	Referências	108

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial traz consigo a necessidade do aumento da produção industrial, e consequentemente, um aumento da demanda por energia. Neste sentido, a utilização de fontes alternativas de energia obtidas através de fontes renováveis, como, por exemplo, biomassas surgem em substituição aos combustíveis fósseis, uma vez que diminuem a emissão de gases causadores do efeito estufa (Rath *et al.* (2018) e Xu *et al.* (2019)). De acordo com Safarian *et al.* (2019) somente 9,7% da energia primária é procedente de biomassas, sendo 81,4% derivadas de combustíveis fósseis.

Um setor da economia que requer atenção é o setor siderúrgico. Em 2018 foram produzidos mais de 1000M de toneladas de aço no mundo (WSA (2019)), destes, o Brasil contribuiu com 34,7 milhões de toneladas de aço e ferro gusa, com crescimento na produção em relação ao ano de 2017 de 1,1% (34,4Mt) e 13% em relação a 2016 (30,2Mt) (IAB (2019)). Na siderurgia, o carvão mineral é empregado em várias etapas da produção de aço, entre eles, no processo de redução, visto que o carvão é a fonte de carbono para as reações de redução do óxido de ferro. Assim, o uso de biomassas pode ser uma alternativa à substituição do carvão mineral como fonte energética renovável nas siderurgias (Lan *et al.* (2019) e Tymoszek *et al.* (2019)). Entretanto, Lahijani *et al.* (2015) mencionam que há uma grande diferença em termos de carbono fixo, materiais voláteis e percentual de cinzas entre fontes energéticas, implicando que a variação de tipos de biomassas tem efeito sobre a sua reatividade.

Além dos aspectos de necessidade energética, o setor siderúrgico é responsável pela geração de resíduos sólidos, efluentes líquidos e gasosos. Estimativas indicam que são gerados entre 650 e 700kg de resíduo sólido por tonelada de aço. Cunha *et al.* (2006) e Junca (2014) mencionam que os principais resíduos sólido procedentes do setor siderúrgicos são escórias, poeiras, lamas e sucatas, além de carepas do lingotamento contínuo. Entre estes, as poeiras chamam a atenção pelo teor de ferro. Estes resíduos, na sua maior parte, são aproveitados no processo de sinterização. No entanto, Takano *et al.* (2000) comenta que a utilização dessas poeiras no processo de

sinterização diminui a permeabilidade do leito de sinterização, o que ocasiona uma perda de produtividade.

A quantidade de resíduo gerado é variável. Para cada tonelada de aço produzida estatísticas mostram que são geradas entre 5kg a 30kg de lamas (Nolasco Sobrinho e Tenório (2005)). No caso de poeiras, a literatura diz que são gerados de 10 a 20kg/ton de aço produzida (Mantovani *et al.* (2004)) Portanto, baseando-se nos dados anteriores, acredita-se que tenham sido geradas pelo menos 300 mil toneladas de lamas e poeiras nas plantas siderúrgicas brasileiras que precisam ser estudadas para uma nova aplicação e não simplesmente serem descartadas em aterros, gerando um passivo ambiental.

Dessa maneira, diante do contexto apresentado, observa-se que existe uma demanda no estudo de combustíveis alternativos ao carvão mineral alinhada com uma rota de reaproveitamento das poeiras geradas nas aciarias por meio da aplicação destes materiais em misturas autorredutoras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poeira de aciaria do LD (PLD)

Evestedt e Medvedev (2009), afirmam que a aciaria LD processa 60% do aço no mundo. Esta operação é considerada a 2º maior geradora de resíduos de uma planta siderúrgica integrada e corresponde a 27% do total produzido.

Junca (2014), cita que a poeira do processo LD é gerada através do sopro do oxigênio em contato com o ferro gusa formando gotas que são desprendidas do banho e arrastadas para fora do reator por meio do sistema de despoeiramento. De acordo com Mendes (2009) e De Souza (2006) este processo ocorre em um ambiente oxidante. Além disso, partículas de origem não metálica provenientes dos minérios, fundentes, escória e coque são também sugadas pelo sistema de exaustão devido a intensidade do gás gerado através do sopro de oxigênio no banho metálico. Este gás gerado é uma mistura de CO/CO₂ produto da reação de oxidação com o carbono dissolvido no ferro gusa. O gás emerge do banho arrastando consigo materiais particulados.

Rizzo (2006), cita que o sistema de limpeza de gases varia de acordo com a planta industrial instalada. Normalmente a poeira é separada em duas frações. A primeira fração, captada por um sistema de despoeiramento primário a úmido que é ligado em série em um segundo sistema de despoeiramento secundário, na maioria dos casos a seco.

Em contrapartida, Oliveira (2016) afirma que atualmente existem duas rotas consagradas para remoção dos materiais particulados do convertedor LD. A mais utilizada, segundo o autor, consiste da utilização de um lavador de gás do tipo Venturi, seguido de uma concentração gravítica em um classificador espiral, acompanhado de um adensamento do lodo produzido no espessador e por fim uma filtragem desse lodo em filtros-prensa. A segunda maneira, menos utilizada, consiste em uma rota a seco em que primeiramente as partículas mais

grosseiras são separadas por deflexão através de um defletor e, na sequência, as partículas mais finas são removidas por meio de um separador eletrostático.

Os materiais captados nesses sistemas de despoeiramento geram as lamas e pós da aciaria LD. Quando possível, estes materiais são reinseridos no processo, principalmente na planta de sinterização, uma vez que possuem até 80% de ferro na composição. Entretanto, nem toda empresa possui a capacidade de reciclar este tipo de resíduo, necessitando que sejam dispostos em aterros. Isto cria um sério problema, pois a quantidade de resíduo gerado pode ser de até 36kg/ton de aço produzido (Rizzo (2006))

Dessa forma, busca-se constantemente estudar maneiras distintas de aplicar este resíduo na cadeia produtiva do aço ou mesmo em outras aplicações industriais diferentes (Andrade *et al.* (2006); Ichikawa e Morishige (2002) e Su *et al.* (2008))

2.1.1 Caracterização da poeira do processo LD

A poeira de aciaria LD é constituída por ferro metálico, óxidos de ferro, óxidos de cálcio, magnésio e silício, pode conter carbono e por certas vezes chumbo e zinco, dependendo do tipo de sucata utilizada no convertedor. Sua composição final depende muito do processo industrial que está inserido e também do tipo de sistema de limpeza de gases.

A Tabela 1 mostra um comparativo das composições das poeiras encontradas na literatura.

Tabela 1. Comparação de composições químicas em porcentagem mássica de diferentes poeiras de aciaria LD encontradas na literatura.

	Oliveira (2016)	Mendes (2009)	Hay e Rankin (1994)
Fe(t)	61,40	55,24	55,4
Fe metálico	47,45	3,06	4,3
SiO ₂	2,85	4,81	2,3
Al ₂ O ₃	0,23	0,104	0,17
CaO	20,12	18,68	10,6
MgO	5,99	5,63	3,7
Na ₂ O	0,15	-	0,29
K ₂ O	0,20	0,071	0,22
C	1,08	-	-
S	0,06	-	0,05
Zn	0,34	-	1,7

Mendes (2009), além da composição química, avaliou por meio de difração de raios X a composição das fases mineralógicas presentes. O autor dividiu as fases encontradas em 5 grupos: Predominante, maior, menor, minoritário e traço. Sua amostra possuía uma quantidade predominante de FeO superior a 40%. Uma fração maior de Fe₃O₄ e Fe metálico menor do que 25%. Uma fração menor de CaCO₃ menor do que 10%. Uma fração minoritária de hematita inferior a 3% e traços de sílica menores do que 1%.

Hay e Rankin (1994) cita que em sua análise do total de ferro encontrado, 28,1% está como ferro II e 23,0% está como ferro III.

Junca (2014) em seu trabalho encontrou como ferro total 46,9% e ferro metálico 8,4%. A sua análise apresentou também teor de cálcio de 23,2%, manganês de 3,4%, magnésio de 2,1%, silício de 2,0%, zinco de 1,9% e chumbo de 0,1%.

Cantarino (2011) estudou a viabilidade de uma rota de tratamento aplicada visando à redução nos teores de zinco e de álcalis em uma lama de aciaria LD, favorecendo o material a ser reutilizado na fabricação de sinter. O

autor encontrou uma composição química por fluorescência de raios X para a lama fina de aciaria de 50,67% de Fe, 4,37% de Zn, 4,18% de Ca e 0,273% de Si.

2.2 Poeira de aciaria elétrica (PAE)

Fardin Grillo *et al.* (2013), afirmam que a poeira de aciaria elétrica é um resíduo particulado gerado na produção de aço em fornos elétricos a arco. O volume gerado de resíduo, segundo os autores, é de cerca de 1,5% da massa total de matérias-primas e sucatas adicionadas ao reator, este valor corresponde a geração de 10kg a 20kg de resíduo por tonelada de sucata fundida. Os autores afirmam ainda que é possível reinserir parte da poeira gerada no processo pois ela pode conter até 40% de ferro total. Além disso, o zinco presente na poeira pode ser reduzido, volatilizado e coletado pelo sistema de limpeza de gases novamente, gerando assim um resíduo com concentração de zinco superior, o que favorece a aplicação em rotas de fabricação de zinco.

Pickles (2009), cita que a poeira de aciaria elétrica (PAE) é considerada um resíduo perigoso devido a presença de chumbo, cádmio, cromo e zinco. Para o autor, o mecanismo de geração da poeira de aciaria elétrica ocorre por duas maneiras possíveis.

- Vaporização dos elementos e formação de gotas próximo ao arco elétrico e na área de injeção de oxigênio
- Formação de gotas como um resultado da queima de bolhas de CO na interface gás-escória.

2.2.1 Caracterização da poeira de aciaria elétrica

A poeira de aciaria elétrica necessita de caracterização prévia uma vez que sua composição pode variar de acordo com os processos metalúrgicos envolvidos e com o tipo de matéria prima que é introduzida

A Tabela 2 ilustra composições distintas de poeira de aciaria elétrica encontradas na literatura.

Tabela 2. Caracterização da composição química em porcentagem mássica da poeira de aciaria elétrica estudadas e encontradas na literatura.

Elementos	Agra et al. (2016)	Junca (2014)	Menad <i>et al.</i> (2003)
Zn	34,23	15,9	32,2
Fe	22,80	44,6	17,2
Mn	2,75	2,0	2,2
Ca	2,49	5,7	3,7
Mg	1,76	1,5	-
Pb	1,10	1,2	4,7
Na	1,00	-	-
C	0,91	-	1,7
Si	-	4,0	-

Observa-se que nas pesquisas os elementos majoritários da poeira são o ferro e o zinco. Além disso, é possível perceber que a presença de Pb nas três caracterizações. A diferença entre as composições da poeira ocorre, pois, sua composição varia de acordo com o tipo de sucata utilizada no processo e também devido ao tipo de reator metalúrgico e sistema de limpeza de gases presentes.

Ainda nas caracterizações de Agra et al. (2016 e Junca (2014), em seus trabalhos os autores caracterizaram por meio de difração de raios X as fases cristalográficas presentes nas poeiras. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos pelos mesmos. Já Menad *et al.* (2003) encontrou no seu trabalho qualitativamente as fases zincita (ZnO), magnetita (Fe_3O_4), franklinita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$) em maior proporção e lanarkita (Pb_2SO_4), óxido de cálcio e ferro ($\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$) e um silicato de Ca, Pb, Zn ($\text{CaPb}_2\text{Zn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$).

Tabela 3. Fases cristalográficas da poeira de aciaria elétrica observadas na literatura em porcentagem

	Agra <i>et al.</i> (2017)	Junca (2014)
ZnFe ₂ O ₄	36,9	21,6
ZnO	30,2	28,5
Fe ₃ O ₄	7,9	43,2
Fe met	-	0,5
SiO ₂	-	6,2
Outras	25,1	-

Os resultados encontrados pelos autores demonstram que o ferro está tanto como óxido de ferro (Fe₃O₄) como também como um óxido de ferro e zinco (Fe₂ZnO₄), conhecido como franklinita. No caso do zinco, ocorre a mesma situação, parte dele está na forma de óxido de zinco e a outra parte como franklinita.

A Franklinita é também conhecida como ferrita de zinco e de acordo com Menad *et al.* (2003) sua quantidade varia de acordo com a quantidade de zinco presente na poeira. A zincita ou óxido de zinco (ZnO) presente possui representa de 50 a 80% do zinco total do resíduo segundo o autor.

2.3 Ferrita de zinco

A ferrita de zinco é uma das principais fases presente na poeira de aciaria elétrica, apresentando uma estrutura de espinélio (Kim e Saito (2001)).

A primeira etapa de redução carbotérmica acontece por meio da dissociação da ferrita em óxido de zinco e óxido de ferro. Estes óxidos, na sequência reduzem de acordo com a disponibilidade de CO (Marroquín (2008)).

Lee *et al.* (2001) afirma que a reação global da redução carbotérmica da ferrita de zinco é descrita pela Equação 1 e é válida segundo a Equação 2 de 800°C a 1200°C.

$$\Delta G^0 = 867,5 - 829,4 * T \quad \text{Equação 2}$$

Tong e Hayes (2007) reduziram a ferrita de zinco utilizando H₂ e misturas H₂/N₂ como agentes redutores entre temperaturas de 700 a 900°C. Para o hidrogênio puro foram obtidas reduções de 100% com 25 minutos a 700°C e para 900°C em menos de 5 minutos. Para misturas contendo 50% H₂ 50% N₂ o tempo para 100% de redução foi de 7 minutos na temperatura de 900°C.

A redução da ferrita por meio de CO, CO/CO₂ e CO/N₂ foram realizadas por Tong (2001). O autor estudou a redução da ferrita de zinco pura entre 800 e 1100°C e concluiu que a redução ocorre por meio de duas etapas. Na primeira, acima de 570°C, há a formação rápida da wustita, que protege a ferrita de zinco. No segundo estágio há a formação lenta de ferro poroso ou denso.

2.4 Redução de óxidos de ferro

A redução de óxidos de ferro contidos no minério de ferro ou em resíduos contendo esses mesmos óxidos através do carbono pode ocorrer por meio de uma reação sólido-sólido ou ainda através de uma reação sólido-gás através de produtos intermediários gasosos como mostra a sequência de equações abaixo oriunda de Mourão (1988).

Segundo Mourão (1988), o mecanismo de redução sólido gás é o mais aceito. Nele tem-se a redução do óxido pelo gás CO produzido pela reação simultânea de redução dos óxidos de ferro com a reação de gaseificação do carbono, também conhecida como reação de Boudouard. Nesta reação o gás CO₂ reage com o C do autorredutor para gerar o gás redutor CO. Este CO₂ é proveniente das decomposições iniciais dos óxidos de ferro. Dessa forma, acontecem reações simultâneas sem estequiometria definida em que o produto da reação anterior é o reagente para a próxima reação de redução do óxido de ferro e também fonte de CO₂ para a gaseificação do carbono através da reação de Boudouard (Santos (2002))

2.5 Termodinâmica da redução de óxidos de ferro

A termodinâmica da redução de óxidos de ferro pode ser explicada através do diagrama de fases do ferro na presença de oxigênio. A Figura 1 mostra o diagrama de fase do ferro com o oxigênio, onde é possível notar a presença de quatro fases sólidas contendo o ferro: Fe₂O₃ (hematita), Fe₃O₄ (magnetita), FeO (wustita) e Fe (ferro).

Figura 1. Diagrama de fases para o sistema binário Fe-O (Junca (2014)).

O diagrama de fases mostra que a wustita somente é estável para temperaturas superiores a aproximadamente 560°C. Sob resfriamento lento, para temperaturas abaixo de 560°C esta fase se dissocia em ferro e magnetita.

Este comportamento da wustita induz ao pensamento de que o processo de redução dos óxidos de ferro para ferro metálico pode ter caminhos diferentes dependendo da temperatura utilizada. A Figura 2 mostra o diagrama Fe-C-O indicando as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro de acordo com a temperatura e a variação da P_{CO}/P_{CO2} .

Figura 2. Variação da porcentagem de CO em misturas CO-CO₂ no equilíbrio com o sistema Fe-C-O em função da temperatura (Ghosh e Chatterjee (2008))

Santos (2002) comenta que existem dois caminhos para as reações de redução dos óxidos de ferro partindo da hematita. O primeiro é para temperaturas abaixo de 560°C, onde a reação de redução ocorre de acordo com as Equações 6 e 7.

Para sistemas que utilizam temperaturas acima de 560°C, o caminho da reação de redução segue a Equação 10, Equação 11 e a Equação 12.

A Equação 10, Equação 11 e a Equação 12 ilustram o caminho de redução para temperaturas acima de 560°C. A hematita (Fe_2O_3) reduz-se a Fe_3O_4 que na sequência reduz-se a FeO , e por fim, este último é reduzido com a continuidade da reação em Fe .

2.6 Cinética

A reação de redução de minérios de ferro por agentes carbonáceos sólidos pode ser descrita como uma reação sólido-sólido entre o carbono e o minério de ferro (Equação 13); pode ser controlada pela gaseificação do carbono (Equação 14) ou pela reação sólido-gás entre o CO e o minério de ferro (Equação 15) Ding et al. (2012). Kasai et al. (1995) citam que a reação de redução de óxidos de ferro por materiais carbonáceos é controlada pela reação gás-sólido (Equação 15) para temperaturas abaixo de 1100°C.

Kuila et al. (2016) descreve que o óxido de ferro é primeiramente reduzido pelo carbono sólido, formando como produto o CO . Este CO formado reage com o óxido de ferro gerando CO_2 . Por fim, o CO_2 reage com o carbono sólido produzindo o CO (reação de Boudouard).

Segundo Ding et al. (2012) a cinética de reação pode ser determinada pela gaseificação do carbono, difusão dos agentes redutores através da camada produto ou por reação química na camada produto. O autor determinou uma energia de ativação aparente na faixa de 66,39kJ/mol a 75,64kJ/mol para uma fração reagida menor que 0,5. Como mecanismo controlador, os autores concluíram que esta etapa foi controlada simultaneamente por reação química e

gaseificação do carvão. Para uma fração reagida acima de 0,5 foi calculada uma energia de ativação aparente entre 80,98kJ/mol a 85,37kJ/mol e o mecanismo controlador foi reação química na interface. El-Hussiny e Shalabi (2011) mencionam em seu trabalho a redução de hematita com carbono em pó. Os autores determinaram a energia de ativação de 300kJ/mol para a faixa de temperatura entre 957°C e 1087°C. Wang *et al.* (2017) realizaram a redução de pelotas de óxidos de ferro com biocarvão. Os autores utilizaram uma relação molar de carbono fixo presente no biocarvão e do oxigênio presente no óxido de ferro igual a 1:1,1. Os testes de redução foram realizados em uma termobalança e utilizaram um método não isotérmico partindo da temperatura ambiente até 1200°C sob diferentes taxas de aquecimento. Os autores mencionam que a reação de redução do óxido de ferro ocorreu em três etapas: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ e $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, onde que cada etapa apresentou energia de ativação entre 204,9kJ/mol a 405,5kJ/mol, 259,6kJ/mol a 643,8kJ/mol e 291,5kJ/mol e 685,8kJ/mol, respectivamente.

Yunus *et al.* (2013) realizaram a redução de minério de ferro com resíduo de óleo de palma em substituição ao carvão. A redução foi realizada entre 600-900°C sob atmosfera de argônio. Os autores utilizaram uma relação de minério/carvão de 8:2. Os testes foram conduzidos em um forno elétrico onde cada briquete foi submetido a diferentes tempos de residência. O estudo cinético indicou que a reação de redução foi controlada pela gaseificação do carbono e uma energia de ativação igual a 43,21kJ/mol foi encontrada.

Guo *et al.* (2016) estudou o uso de biomassas para a obtenção de gás de síntese (syngas) para aplicação em processos de redução direta de pelotas de minérios de ferro. Os estudos foram conduzidos entre 850 a 1050°C. Os autores mencionam que o mecanismo controlador foi a reação química na interface e a energia de ativação foi de 104,76kJ/mol.

Yuan *et al.* (2017) propõem que o mecanismo e o caminho da reação resultantes do uso de biomassas em aglomerados de minério de ferro ocorrem de acordo com a Figura 3.

Figura 3. Mecanismos e caminhos da reação de redução de aglomerados de minérios de ferro contendo biomassas Yuan *et al.* (2017).

À medida que ocorre o aumento da temperatura ocorre a liberação de gases como o CO e H₂ entre 180°C e 450°C, sendo esses gases responsáveis pela reação de redução indireta. A 900°C pode haver a eliminação de voláteis contendo CH₄, que também podem ser considerados como agente redutor. O autor ainda menciona que quando os materiais voláteis foram eliminados, e com o aumento da temperatura, ocorre a redução direta entre o carbono e o óxido de ferro, sendo esta reação desenvolvida na interface. A medida que a reação prossegue, há uma diminuição do teor de carbono e, por consequência, a reação indireta se torna a mais importante. Para temperatura mais altas, o autor diz que a geração de CO devido a reação de Boudouard se torna parte da reação de redução, e neste momento existe uma combinação entre reação do tipo sólido-sólido e gás-sólido.

Sun e Lu (2009) sugerem que para formulações das taxas de reações da redução de óxidos de ferro não devem ser consideradas as reações do tipo sólido-sólido, sendo somente consideradas as reações do tipo gás-sólido. O autor ainda menciona uma E_a de 221,8kJ/mol para a reação de gaseificação do carbono.

Kuila *et al.* (2016) mencionam que há uma dificuldade na redução de minérios magnetita uma vez que estes apresentam alta densidade e baixa permeabilidade do gás redutor.

Processos de redução direta, como por exemplo o Tecnored, são considerados flexíveis quanto ao uso de matérias-primas alternativas como fonte de ferro e carbono para produção de ferro primário. Neste processo há a possibilidade da utilização de resíduos sólidos gerados em diversos setores da indústria (Noldin Júnior et al. (2006)).

2.7 Equações cinéticas

Encontram-se disponíveis na literatura diversos modelos cinéticos que descrevem matematicamente o comportamento da redução de alguns óxidos de interesse (Santos (2002)). Esta ferramenta possibilita a determinação de velocidades de reação e também parâmetros cinéticos como a energia de ativação aparente, o coeficiente pré-exponencial, a ordem de reação e mecanismos controladores (Junca (2014) e Restivo (2003)).

A energia de ativação aparente é um dos parâmetros mais estudados pelos métodos cinéticos. A energia de ativação, segundo Aktins e De Paula (2006), é a energia mínima para a formação dos produtos.

Santos (2002) cita que existem métodos isotérmicos e métodos não isotérmicos. Nos métodos não isotérmicos há uma proximidade maior com as condições práticas operacionais de um reator metalúrgico, por exemplo. Porém, neste método há uma dificuldade de interpretar os resultados, que variam com a taxa de aquecimento utilizada (Prakash e Ray (2008)).

No caso dos métodos isotérmicos, Husum e Sorensen (1987) e Sorensen (1979, 1992) trabalham com isotermas durante a evolução da redução em uma metodologia conhecida como *Stepwise isothermal analysis* (SIA) em que há predeterminação de valores máximos e mínimos da taxa de reação. Neste método patamares de temperatura são obtidos por um tempo determinado de acordo com as taxas de reação máximas e mínimas. Logo, cada vez que em um patamar se atinge uma taxa mínima, eleva-se a temperatura em um patamar para que a reação de redução continue ocorrendo. Uma variação do método SIA

é o método FSIA “*Forced Stepwise isothermal analysis*”. Nele o tempo e a temperatura de cada patamar são pré-estabelecidos pelo operador.

O método SIA tem como vantagens separar reações consecutivas e sobrepostas, obter a energia de ativação aparente e mecanismos envolvidos, a possibilidade de a análise ser realizada em um único ensaio, além de dados mais precisos devido ao uso de isothermas.

Os óxidos de ferro, de acordo com a literatura, apresentam uma reação de redução heterogênea do tipo sólido-gás (Srinivasan (2002) e Viswanath *et al.* (1977)) que envolvem determinados mecanismos, que no caso da autorredução são (Noldin Júnior (2002)):

- Difusão do gás CO através da camada porosa de Ferro metálico.
- Reação de redução dos óxidos Fe_xO_y
- Difusão de CO_2 através da camada porosa de Ferro metálico
- Difusão de CO_2 produto da redução até a partícula de redutor
- Reação de Boudouard
- Difusão de CO do produto da reação de até o óxido de ferro
- Redução sólido-sólido.

Para Noldin Júnior (2002), os principais fatores que interferem na autorredução são a temperatura de trabalho, a composição dos aglomerados, as propriedades das matérias-primas e das misturas, a permeabilidade do leito e também a atmosfera gasosa no sistema.

A investigação cinética destes mecanismos de redução e autorredução pode ser realizada pelo método integral e pelo método diferencial (Khawam e Flanagan (2006) e Lin *et al.* (1999)).

A Equação 16 descreve o método diferencial.

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

Equação 16

E a Equação 17 descreve o método integral.

$$g(\alpha) = k * t \quad \text{Equação 17}$$

Onde, $g(\alpha)$ é descrito pela Equação 18.

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{Equação 18}$$

E α sendo a fração reagida, t o tempo e k a constante de velocidade que obedece a lei de Arrhenius segundo a Equação 19.

$$k = A * \exp\left(-\frac{E_a}{R * T}\right) \quad \text{Equação 19}$$

Com A representando o coeficiente pré-exponencial, E_a a energia de ativação aparente da reação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Dito isto, diversos modelos cinéticos diferenciais e integrais com seus mecanismos controladores são descritos pela literatura e mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Exemplos de modelos matemáticos cinéticos utilizados na literatura para descrever reações de redução de reações heterogêneas do tipo gás-sólido (Chen et al. (1998) e Pérez-Maqueda et al. (1996))

Mecanismo	Sigla	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reação química	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Reação controlada por limite de fases	R2	$2 * (1 - \alpha)^{1/2}$	$\frac{-1}{2(1 - \alpha)^{1/2}}$
Reação controlada por limite de fases	R3	$3 * (1 - \alpha)^{1/3}$	$\frac{-2}{3(1 - \alpha)^{1/3}}$

Difusão unidimensional	D1	$\frac{1}{\alpha}$	$\frac{\alpha^2}{2}$
Difusão bidimensional	D2	$\frac{1}{-\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)[\ln(1-\alpha)] + \alpha$
Difusão tridimensional (Equação de Jander)	D3	$\frac{3/2 * (1-\alpha)^{2/3}}{1 - (1-\alpha)^{1/3}}$	$3/2 [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshtein)	D4	$\frac{3/2}{[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]}$	$3/2 [(1 - 2/3 \alpha) - (1-\alpha)^{2/3}]$
Crescimento de núcleo bidimensional	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Crescimento de núcleo tridimensional	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$

Restivo (2003) cita em seu trabalho que os exemplos da Tabela 4 são testados no procedimento cinético em uma operação de tentativa e erro em cada isoterma no método FSIA. Além disso, observa-se que o modelo que mais se ajusta aos dados obtidos é o potencial mecanismo controlador da reação.

2.8 Gaseificação do carvão

De acordo com El-Hussiny e Shalabi (2011), a reação de redução de óxidos de ferro com carbono sólido é caracterizada por apresentar a reação de gaseificação do carvão como etapa mais lenta. Lahijani *et al.* (2015) complementa dizendo que a gaseificação do carbono é uma combinação de processos físico-químicos. O autor menciona que a gaseificação do carbono ocorre em 5 etapas:

- Difusão do gás reagente (CO_2) da fase gasosa para a superfície do carbono (difusão do filme; camada limite),
- Difusão de CO_2 para o interior da partícula do carvão (difusão dos poros);
- Reação do CO_2 com o carbono na superfície;

- Difusão para fora dos produtos gasosos (CO) procedentes dos sítios de reação e do interior do carvão (difusão no poro);
- Transferência do CO da superfície do carvão para a massa de gás (difusão no filme gasoso).

Das etapas apresentadas, apenas a terceira se refere a aspectos químicos da reação de Boudouard. As outras etapas apresentam caráter físicos ou de transporte.

Ding *et al.* (2012) complementam dizendo que a reação de redução de óxido de ferro por carbono sólido pode ser controlada pela gaseificação do carbono, difusão dos gases redutores através da camada produto ou reação química no núcleo.

De acordo com Ubando *et al.* (2019) a gaseificação da grafite inicia a 700°C na presença de óxidos. Para Ding *et al.* (2012), a gaseificação do carbono tem início a 827°C. Em adição, (Maroufi *et al.* (2017)) menciona que a reação de Boudouard ocorre para temperaturas acima de 750°C.

Rath *et al.* (2018) mencionam que a biomassa carbonizada pode ser o melhor redutor para a obtenção de ferro.

Sun e Lu (2009) estudaram a redução de um minério de ferro entre as temperaturas de 1150°C e 1300°C. Encontraram em seu trabalho que a energia de ativação aparente varia entre 48,26kJ/mol e 127,58kJ/mol. Afirmam ainda que o mecanismo controlador é uma combinação mista de difusão gasosa com reação química na interface para uma condição experimental. Em uma outra condição, a reação química de superfície com difusão no estado sólido foram os mecanismos controladores. Por último, em uma terceira condição, a reação na camada limite foi o limitante da reação.

2.9 Biomassas

A biomassa é oriunda dos vegetais, uma fonte de energia renovável e não poluente. Estes vegetais realizam fotossíntese através da captura de CO₂ da

atmosfera e durante a sua queima há devolução do CO₂ capturado, dando continuação ao ciclo do carbono.

A redução por rotas carbotérmicas utiliza geralmente carbono proveniente de carvão mineral através do coque metalúrgico ou ainda por meio de carvão vegetal.

Biomassas alternativas são uma inovação recente que vem se tornando uma realidade para as usinas siderúrgicas e em processos de redução direta. Muitas vezes, essas biomassas anteriormente seriam descartadas sem nenhum valor agregado embutido nelas. Com a aplicação em siderurgia elas podem se tornar fonte de renda localizada para determinada empresa ou comunidade.

Dito isso, neste trabalho foi utilizado além do carvão vegetal, duas outras fontes de carbono como biomassas alternativas. A primeira o carvão gerado a partir do processamento da casca de eucalipto, obtido a partir do descasque de toras de eucalipto. A segunda o carvão obtido a partir do resíduo da palmeira de dendê, muito comum na região norte e nordeste. Neste caso, foram utilizadas as fibras dos cachos da palmeira e também sementes.

2.9.1 Carvão vegetal

Brasil é líder mundial na utilização de carvão vegetal na indústria siderúrgica (IBÁ, 2018). O Instituto aço Brasil (2015) cita que cerca de 10% do aço produzido no Brasil é por meio da utilização de carvão vegetal como redutor. Do ponto de vista ambiental, isto gera uma redução na emissão de CO₂ gerado pela atividade siderúrgica.

Outra vantagem do carvão vegetal é que apresenta teores muito inferiores de enxofre em sua composição, o que diminui custos com a etapa de dessulfuração do ferro gusa produzido.

Tradicionalmente a siderurgia a carvão vegetal no Brasil está localizada em dois polos, o primeiro conhecido como polo de Carajás localizado nos estados do Maranhão e Pará, na região norte e o segundo no estado de Minas

Gerais na região sudeste responsáveis respectivamente por 3,2Mton e 5,8Mton de ferro gusa em 2005 (*Uhlig et al. (2008)*). Nas últimas décadas no Brasil, entre 25% a 35% do ferro gusa produzido utilizou carvão vegetal como redutor. Seu consumo é da ordem de 740kg de carvão por tonelada de ferro gusa o que gera em média 6,9 milhões de toneladas de carvão vegetal consumidos anualmente (CGEE (2015)).

O carvão vegetal é um produto oriundo do processo de carbonização da madeira. É um produto sólido, poroso, de fácil combustão e gerador de calor. O processo de carbonização consiste de uma pirólise lenta com o objetivo de eliminar a maior parte do oxigênio e do hidrogênio pela ação do calor, aumentando assim a concentração de carbono fixo no carvão. Este processo térmico decompõe quimicamente e fisicamente parte da celulose, hemicelulose e a lignina presentes no carvão (Yallico, 2011).

2.9.2 Carvão de casca de eucalipto

A casca, segundo Foelkel (2010), é cobertura exterior das árvores que tem a função de proteger a árvore contra ameaças externas. No caso do eucalipto, após processada a madeira, as cascas servem como combustível, adubo e produção de carvão vegetal. A aparência desta casca varia de acordo com a espécie e a idade. A casca de eucalipto é um subproduto da produção de madeira a partir de diversas espécies de eucalipto, seja para a produção de celulose, carvão vegetal ou ainda toras para construção.

Foelkel (2010) cita que como a casca é a parte menos valiosa das aplicações do eucalipto. Quanto menor a sua porcentagem em relação ao valor total da massa da madeira melhor. Logo, o teor de casca na madeira é um fator para melhoramento genético das espécies. Este teor varia de 9% para espécies modificadas geneticamente até valores que chegam a 30% de casca para espécies usadas em reflorestamento Silva *et al. (2018)*.

O descascamento das toras de eucalipto é realizado para facilitar a operação na indústria, evitando assim uma série de problemas de processo Seixas *et al.* (2005).

2.9.3 Carvão de palmeira de dendê.

A palmeira de dendê ou dendezal, também conhecida como palma-de-guiné, demdem, palmeira dendem e coqueiro-de-dendê Jardine; Barros (2019), destaca-se das outras oleaginosas devido à sua produtividade de óleo por área plantada ser de até 10 vezes maior, são produzidos de 4 a 6 t/ha ano (Fernandes (2009)).

Mundialmente a Indonésia e a Malásia são os maiores produtores de óleo de dendê com uma produção de 25,4Mton e 18,5Mt anuais Embrapa (2016) O Brasil produz cerca de 310 mil toneladas anualmente Embrapa (2016). A região do sul do estado da Bahia e também o estado do Pará produzem o óleo de dendê no país

O óleo é o produto obtido pelo processamento dos frutos do dendê. Podem ser extraídos dois tipos de óleo. O óleo de polpa e o óleo de amêndoas. Os dois produtos possuem aplicações como fabricação de margarina, maioneses e biscoitos, podem ainda serem utilizados na fabricação de sabões e detergentes e na laminação de chapas a frio. Além disso, podem ser aplicados na indústria de velas e glicerinas Muller (1980). Apesar de existir uma gama de aplicações diferenciadas para o óleo de dendê, diversos resíduos do processo são gerados, entre eles, troncos e fibras das palmeiras, cachos vazios das frutas e mesocarpos das sementes, que se acumulam nas empresas processadoras deste material Kabir *et al.* (2018).

No caso dos cachos, também conhecidos como engaços, para cada tonelada do fruto produzido, são gerados aproximadamente 1,1 toneladas deste material, o que se torna um passivo ambiental e a necessidade de estudos para processamento e reaproveitamento deste material Embrapa (2012).

3 OBJETIVO

Caracterizar as poeiras de aciaria LD e elétrica e sintetizar a ferrita de zinco visando estudar a cinética de redução de briquetes autorredutores. Estes briquetes usando como fonte de carbono o carvão vegetal e carvões provenientes de biomassas de casca de eucalipto e resíduo do processamento de palma.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, o procedimento experimental foi dividido em 4 partes. Na primeira parte, é descrito a caracterização realizada nas 3 fontes de carvão utilizadas. Na segunda parte, é descrito a caracterização realizada para as poeiras de aciaria elétrica e LD e também da ferrita de zinco sintética produzida. Na terceira parte, descreve-se como os briquetes foram formulados e prensados. Por fim, na quarta parte, descreve-se a metodologia cinética adotada para avaliar a redução dos briquetes autorredutores utilizando as 3 fontes de óxido de ferro e as 3 fontes de redutor diferentes e também a caracterização dos produtos das reações de redução.

O diagrama da Figura 4 mostra de forma simplificada as matérias-primas, os produtos e a sequência das principais etapas realizadas no decorrer do trabalho.

Figura 4. Fluxograma esquemático da metodologia utilizada para caracterização das matérias-primas, confecção dos briquetes, redução e análise cinética.

As amostras das matérias-primas de poeiras e carvões passaram por uma etapa prévia de moagem em moinho automático de ágata para obter uniformidade granulométrica. Para isso as matérias-primas foram cominuídas até que todo o material da amostra passasse pela peneira de 150µm.

As amostras das matérias-primas recebidas foram homogeneizadas e quarteadas com o auxílio de um quarteador Jones. Em seguida, as amostras foram separadas para as etapas de caracterização e confecção dos briquetes autorredutores.

Para facilitar a compreensão do trabalho, as principais técnicas e equipamentos utilizados no trabalho experimental foram:

1. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Equipamento Agilent, modelo 710 series
2. Difração de raios X (DRX). Rigaku modelo, miniflex 300
3. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada (MEV-EDS). Phenon, modelo pró-X
4. Análise granulométrica por dispersão a laser. Malvern, modelo mastersizer 2000.
5. Análise de superfície específica e porosidade pelo método BET. Micromeritics, modelo ASAP 2020.
6. Análise termogravimétrica (TGA). NETSCH, modelo STA409F1 Jupiter.
7. Determinação de carbono e enxofre por espectrometria de infravermelho. Eltra, modelo CS2000.

Todos os equipamentos utilizados pertencem ao laboratório de reciclagem tratamento de resíduos e extração (LAREX) localizado no departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Carvões

Foram estudados 3 diferentes tipos de carvões: carvão de resíduo de palma, carvão de casca de eucalipto e carvão vegetal. Os carvões utilizados foram fornecidos por meio de uma empresa siderúrgica.

Na etapa de caracterização, foram determinados os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo. Além disso, foram realizadas análises de reatividade ao CO₂, granulometria e superfície específica.

4.1.1.1 Determinação de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo.

Para a caracterização do teor de voláteis nos carvões foi utilizada uma balança termogravimétrica. O carvão foi aquecido até 1000°C em atmosfera inerte de argônio, com vazão de injeção de 50mL/min, a uma taxa de aquecimento de 30°C/min permanecendo nesta temperatura por um período de 10min. Após o patamar inerte, foi injetado CO₂, com fluxo de 50mL/min, até que a perda de massa do material estabiliza-se.

Na Figura 5, é possível observar a metodologia aplicada para a obtenção dos parâmetros utilizados para o cálculo dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo dos carvões estudados.

Figura 5. Obtenção dos parâmetros m_0 (massa inicial), $m_{T=1000^{\circ}\text{C}}$ (massa no fim do patamar) e m_f (massa no fim do experimento) para a determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo dos carvões através da análise termogravimétrica.

Para o cálculo do teor de voláteis presente nos carvões, a Equação 20 foi utilizada.

$$\%voláteis = \frac{m_{T=1000^{\circ}\text{C}}}{m_0} * 100 \quad \text{Equação 20}$$

Onde $\%voláteis$ é a porcentagem de voláteis; $m_{T=1000^{\circ}\text{C}}$ a massa do material no fim do patamar de 10 minutos a 1000°C e m_0 a massa inicial adicionada no equipamento de análise térmica

Já para o cálculo do teor de cinzas presente nos carvões a Equação 21 foi utilizada.

$$\%cinzas = \frac{m_f}{m_0} * 100 \quad \text{Equação 21}$$

Onde %cinzas é a porcentagem de cinzas; m_f a massa do material no fim do experimento após a injeção de CO₂. e m_0 a massa inicial adicionada no equipamento de análise térmica.

Por fim, para o cálculo do carbono fixo foi utilizada a Equação 22.

$$\%Carbono\ fixo = 100 - \%voláteis - \%cinzas \quad \text{Equação 22}$$

Onde %Carbono fixo é a porcentagem de carbono fixo, %voláteis, o teor de voláteis obtido na Equação 20 e %cinzas o teor de cinzas obtido na Equação 21.

4.1.1.2 Análise granulométrica dos carvões

A análise granulométrica dos carvões foi realizada em um equipamento de difração a laser utilizando água como dispersante.

4.1.1.3 Reatividade ao CO₂

O procedimento para determinação de reatividade ao CO₂ dos carvões foi realizado baseando-se em POHLMANN, 2014. O procedimento consiste de uma etapa de pirólise, seguida de uma etapa de gaseificação, em uma balança termogravimétrica. Na primeira etapa, uma amostra de 25mg foi aquecida de 30 a 1000°C, à uma taxa de 25°C/min em atmosfera inerte de argônio de 50mL/min. Na sequência, a temperatura de 1000°C foi mantida por mais 10 minutos com fluxo 50mL/min de argônio. Na segunda parte, o gás foi trocado para CO₂, com a mesma vazão até que o carvão estabilizasse a perda de massa devido à sua gaseificação.

A perda de massa obtida a partir gaseificação do material devido à reação de Boudouard foi relacionada com o fator de conversão, segundo a Equação 23.

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)} * 100 \quad \text{Equação 23}$$

Onde: m_0 é massa da amostra quando se inicia o fluxo de CO_2 . m é a massa da amostra em um determinado tempo e m_c é a massa das cinzas, ou a massa restante do carvão.

Na sequência foi calculado a taxa de reação aparente, ou reatividade, do carvão em função do tempo, segundo a Equação 24.

$$R = -\frac{1}{m_i} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad \text{Equação 24}$$

Onde, m_i é a massa inicial descontando-se as cinzas em miligramas; dm/dt é a variação da perda de massa em miligramas em um instante t em minutos e R é a taxa de reação em min^{-1} .

4.1.2 Poeiras de aciaria LD, poeira de aciaria elétrica e ferrita de zinco

A sequência abaixo descreve as operações unitárias realizadas para a caracterização das poeiras e da ferrita de zinco

4.1.2.1 Análise química

As poeiras de aciaria elétrica e LD foram analisadas quimicamente por meio de ICP-OES. Previamente, alíquotas homogêneas de 0,25g das poeiras foram digeridas com uma mistura de 3 ácidos (HCl, HNO₃ e HF) com o auxílio de um digestor micro-ondas.

A análise de carbono e enxofre das poeiras de aciaria LD e de aciaria elétrica foram determinadas utilizando o espectrômetro de infravermelho Eltra CS2000.

Para a determinação de ferro metálico, foi utilizado um procedimento titulométrico descrito por Junca (2014).

Para a realização do procedimento foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução de sulfato de cobre (CuSO₄);
- Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com água destilada com proporção volumétrica de 1:1;
- Alumínio metálico em pó;
- Solução de permanganato de potássio (KMnO₄) 0,25mol/L.

O procedimento consistiu em pesar uma alíquota de 1g da amostra em um béquer de 400mL. Na sequência adicionou-se 200mL de água destilada na temperatura de 70°C e 30mL de solução de sulfato de cobre ao béquer com a amostra. Em seguida, o conjunto foi levado até uma chapa de aquecimento na temperatura de 100°C para redução do volume de 230mL para 70mL. Após reduzido o volume a solução foi filtrada com o auxílio de um filtro faixa preta.

O filtrado foi colhido em um béquer de 400mL, a ele foram adicionados 10mL de solução de ácido sulfúrico e 2,5g de alumínio metálico em pó. A solução foi novamente aquecida até 100°C em chapa de aquecimento, até que a coloração azul do sulfato de cobre desaparecesse. Posteriormente, a solução foi novamente filtrada utilizando filtro faixa preta e colhida em um Erlenmeyer de 400mL.

Por fim, a solução filtrada foi titulada com a solução de permanganato de potássio até que a coloração rósea aparecesse e persistisse por mais de 10s. O volume de permanganato consumido foi anotado.

O teor de ferro metálico foi então determinado segundo a Equação 25

$$\%Fe = \frac{V_{titulado} * M_{pKMnO_4} * 5,584}{m_{amostra}} \quad \text{Equação 25}$$

Onde: $\%Fe$ é a porcentagem de ferro metálico na amostra analisada; $V_{titulado}$ é o volume de $KMnO_4$ titulado; M_{pKMnO_4} é a concentração molar da solução de $KMnO_4$ padronizada com solução oxalato de sódio; 5,584 é o miliequivalente grama do ferro x 100 e $m_{amostra}$ é a massa inicial da amostra pesada.

4.1.2.2 Análise granulométrica por dispersão a *laser* e análise de superfície específica e porosidade pelo método BET

As análises granulométricas das poeiras e da ferrita de zinco foram realizadas em um equipamento que utiliza a técnica de espalhamento de luz a laser de baixo ângulo (LALLS - *Low Angle Laser Light Scattering*) para determinar a granulometria da amostra. Foi realizada análise via úmida utilizando água como dispersante.

Para os experimentos de análise de área superficial foi utilizado um analisador de área superficial por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET). As amostras foram previamente secas em estufa durante 24 horas, em temperatura de 60°C. Na etapa de tratamento, ambos os materiais foram aquecidos a 300°C. O nitrogênio foi o gás de adsorção utilizado.

4.1.2.3 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada nas poeiras e na ferrita de zinco sintética objetivando a caracterização das fases presentes. As amostras foram secas em estufa por 24 horas a 60°C, com o objetivo de eliminar a umidade presente no material. O equipamento utilizado possui radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), potência de 30kV e 10mA. As análises foram realizadas entre 10 a 100°, com passos de 0,02° e velocidade de 1,5°/min.

4.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As poeiras e a ferrita de zinco utilizadas na elaboração dos briquetes foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado. Foi utilizado um detector de elétrons retro-espalhados (BSD) e tensão de 15KV. As amostras foram secas previamente em estufa a 60°C, por 24 horas.

4.1.2.5 Análise térmica

A análise térmica das poeiras de aciaria elétrica e LD e da ferrita de zinco foram realizadas entre 30°C e 1200°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. O fluxo inerte de gás adotado foi de 20mL/min de argônio como gás protetivo do equipamento e mais 20mL/min de gás de purga (argônio) na amostra.

4.1.2.6 Síntese da ferrita de zinco

A ferrita de zinco foi sintetizada a partir de uma mistura de reagentes analíticos na proporção 2:1 de ZnO e Fe₂O₃ em massa respectivamente. Os testes foram realizados em mufla, na temperatura de 1000°C, por um período de 4 horas. A metodologia do ensaio foi baseada nos trabalhos de Junca (2014) e Marroquín (2008).

Após o resfriamento, o material foi caracterizado por meio de difração de raios X de 10 a 100° com passo de 0,02 e velocidade de 1,5°/min. Além disso, foram realizadas caracterizações de microscopia eletrônica de varredura, área superficial, análise granulométrica e análise térmica.

4.2 Formulação e confecção dos briquetes autorredutores

A formulação e proporção das misturas redutoras foram baseadas em Buzin (2009) que desenvolveu pelotas autorredutoras contendo carepas de processamento siderúrgico para serem utilizadas em forno elétrico a arco.

Os briquetes foram elaborados considerando 50% em excesso da relação estequiométrica entre o carbono do redutor e o oxigênio dos óxidos a serem reduzidos.

Adicionalmente à fonte de óxido de ferro e à fonte de carbono, foram utilizados 6% de bentonita como aglomerante e 10% de umidade.

As matérias-primas foram pesadas em balança analítica e misturadas manualmente por 5 minutos. Na sequência, as misturas foram adicionadas à matriz de briquetagem (com 13mm de diâmetro) e levadas até uma prensa manual (carga de 3t foi aplicada na amostra). A Figura 6 mostra um exemplo do aspecto dos briquetes autorredutores confeccionados para os testes de redução.

Figura 6. Exemplo de 3 briquetes autorredutores confeccionados em matriz de 13mm de diâmetro com carga de 3t aplicada em prensa manual.

A Tabela 5 mostra massas em gramas de cada matéria prima pesada para a elaboração de um briquete.

Tabela 5. Massa de matéria prima utilizada nas diferentes misturas correspondendo a um briquete

Mistura	Massa da poeira (g)	Massa da fonte de carbono (g)	Massa de bentonita (g)	Massa de água (g)
PLDCV1.5X	1,24	0,26	0,09	0,16
PLDPA1.5X	1,22	0,28	0,09	0,16
PLDEU1.5X	1,25	0,25	0,09	0,16
PAECV1.5X	1,20	0,30	0,09	0,16
PAEPA1.5X	1,17	0,33	0,09	0,16
PAEPEU1.5X	1,21	0,29	0,09	0,16
FeZnCV1.5X	1,11	0,39	0,09	0,16
FeZnPA1.5X	1,08	0,42	0,09	0,16
FeZnEU1.5X	1,13	0,37	0,09	0,16

Na Tabela 5 a sigla PLD indica poeira de aciaria LD, a sigla PAE poeira de aciaria elétrica e a sigla FeZn ferrita de zinco. No caso dos carvões, CV indica carvão vegetal, PA carvão do resíduo de palma e EU carvão da casca do eucalipto. A sigla 1.5X mostra que a mistura em questão possui 50% a mais de carvão do que o necessário estequiometricamente segundo a relação entre o o carbono dos redutores e o oxigênio dos óxidos a serem reduzidos.

4.3 Análise cinética dos briquetes autorredutores

4.3.1 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram feitas em uma termobalança Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter. Os briquetes foram colocados sobre um cadinho de alumina na forma de prato. O aparato instrumental pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. A- Termobalança Netzsch, modelo STA449 F1 Júpiter com haste de TGA e termopar tipo S acoplado. B- Detalhe do briquete sobre o prato na haste do equipamento.

Os testes foram realizados entre as temperaturas de 700-1100°C utilizando o método *Forced Stepwise Isothermal Analysis* (FSIA). Este método é caracterizado por ser possível analisar todas as temperaturas em uma única análise. Além disso, os dados utilizados para a investigação cinética são obtidos em isotermas, o que torna os resultados mais confiáveis. A Figura 8 mostra um exemplo da programação utilizada nas análises térmicas.

Figura 8. Exemplo da programação térmica utilizada nos testes termogravimétricos para realizar os cálculos cinéticos.

A região 1 exemplifica as isotermas programadas nos testes. Estas foram programadas a cada 50°C, para a faixa de temperatura analisada, com um tempo de duração de 25 minutos. A região 2 refere-se ao aquecimento entre isotermas consecutivas. Como não foi feita a análise cinética desta região, foi adotada uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto para que o aquecimento fosse o mais rápido possível.

Durante toda a análise foi utilizado um fluxo de argônio de 40mL/minuto (20mL/minuto na amostra e 20mL/minuto de gás protetivo da balança) visando evitar a oxidação dos briquetes. Ao concluir cada teste, a amostra reduzida foi armazenada em um saco plástico e encaminhada para um dessecador para evitar oxidação até a realização dos testes de caracterização.

Durante os testes de redução da poeira de aciaria LD, foi utilizado o espectrômetro de massa Netzsch QMS aëlos 403C, a fim de analisar a evolução dos gases liberados durante a análise. Para os briquetes de poeira de aciaria elétrica e ferrita de zinco não foi possível utilizar este equipamento devido a presença de zinco. Nas temperaturas utilizadas, o zinco volatiliza-se e posteriormente ao atingir temperaturas menores o metal condensa e acaba obstruindo a saída de gás do equipamento.

4.3.2 Cálculos cinéticos

Os cálculos cinéticos foram feitos utilizando os dados de perda de massa procedentes dos briquetes contendo 50% de excesso de carbono fixo. Com os dados de perda de massa, foi calculada a fração reagida α aplicando a Equação 26.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Equação 26}$$

Onde m_0 é a massa inicial da amostra;

m_t é a massa da amostra em um dado instante t na temperatura T ;

m_f é a massa final da amostra.

Em seguida, foram obtidos os fatores de correlação (R^2) da relação $f(\alpha) \times d\alpha/dt$ para cada isoterma, onde $f(\alpha)$ é o resultado das possíveis funções controladoras. No caso deste trabalho, foram utilizadas funções (

Tabela 6) que descrevem os mecanismos de difusão, reação química e limites de fase. (Chen et al. (1998) e Pérez-Maqueda et al. (1996)) Somente foram aceitas as funções que apresentaram R^2 maior ou igual a 0,90.

Tabela 6. Modelos cinéticos para reações do tipo gás/sólido adotados neste estudo.

Mecanismo	Símbolo	Função $f(\alpha)$
Reação química	F1	$1 - \alpha$
Reação controlada por limite de fases	R2	$2 * (1 - \alpha)^{1/2}$
Reação controlada por limite de fases	R3	$3 * (1 - \alpha)^{2/3}$
Difusão unidimensional	D1	$1/\alpha$
Difusão bidimensional	D2	$\frac{1}{-\ln(1 - \alpha)}$
Difusão tridimensional (Equação de Jander)	D3	$\frac{(3/2) * (1 - \alpha)^{2/3}}{(1 - \alpha)^{1/3} - 1}$

Difusão tridimensional (Equação de Ginstling- Brounshtein)	D4	$\frac{3/2}{[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]}$
---	----	---

Em seguida, foram calculados os valores da energia de ativação aparente (E_a) apenas para as funções pré-selecionadas. Para isso, foram plotados os gráficos $\ln f(\alpha) \ln d\alpha/dt$ para cada isoterma, onde os valores do coeficiente linear representam o valor de $\ln K$. Assim, foi possível plotar a curva de Arrhenius para cada isoterma. Ressalta-se que para uma função ser a controladora, esta deve apresentar um valor de R^2 maior/igual a 0,90 para as curvas de Arrhenius, uma vez que está sendo considerado que todas as reações seguem as leis de Arrhenius.

Deste modo, o modelo cinético proposto neste trabalho segue as seguintes regras:

- Valores de R^2 da relação $\ln f(\alpha)$ versus $\ln d\alpha/dt$ devem ser maiores ou iguais a 0,90.
- Deve seguir a lei de Arrhenius, ou seja, apresentar um valor de R^2 maior ou igual a 0,90 para a relação $1/T$ versus $\ln k$.
- Valores de E_a entre 40 e 600kJ/mol.
- Comparação dos resultados com dados da literatura.

É importante mencionar alguns critérios de escolha das etapas de reação e limitações da modelagem cinética adotada. Quanto aos critérios para a escolha das etapas da reação, propõe-se que a análise seja feita avaliando a fração reagida em função do tempo. Para isso, a mudança de mecanismo controlador somente é adotada quando se notar uma alteração na inclinação das curvas. Um exemplo desta interpretação é apresentado na Figura 9, onde o ponto destacado simboliza o ponto considerado como alteração no mecanismo controlador.

Figura 9. Exemplificação do método de interpretação de alteração de mecanismo controlador adotado neste trabalho.

Com relação às limitações deste trabalho, a análise cinética foi elaborada de modo a abordar entre 2-95% da fração reagida. Esta medida se deve ao fato de que, no início de qualquer reação, há uma variação dos dados coletados. Partindo do mesmo princípio, os três primeiros e últimos pontos de cada isoterma também foram desconsiderados na interpretação.

4.3.3 Caracterização dos produtos reagidos

Esta etapa foi realizada por difração de raios X tendo como objetivo correlacionar a mudança de mecanismo controlador com as microestruturas/fases presentes nos briquetes. Desta forma, para cada ponto de alteração de mecanismo controlador, foram feitas duas análises extras para obter amostras para realização dos testes. No exemplo dado na Figura 9, foi mostrado que a alteração do mecanismo ocorreu no fim da isoterma de 850°C. Para a caracterização, foi feita uma análise (com as mesmas condições) com interrupção no fim da isoterma pré-estabelecida e no fim da isoterma subsequente (900°C).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Poeira de aciaria LD

5.1.1 Composição química da poeira LD

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise química da PLD.

Tabela 7. Análise química em porcentagem mássica dos elementos presentes da poeira de aciaria LD utilizada na confecção de briquetes autorredutores.

Elemento	Composição (%)
Al	0,06
Ca	4,64
Fe	52,97
Mg	1,17
Mn	1,11
P	0,05
Pb	0,03
Si	0,51
Zn	0,52
C	1,96
S	0,09

Nota-se que a PLD é constituída por 52,97% de Fe e 4,64% de Ca. Outros elementos, tais como Al (0,06%) Mg (1,17%), Mn (1,11%), P(0,05%), Pb (0,03%), Si (0,51%) e Zn (0,52%) também foram encontrados. Além disso, para determinar o valor de ferro metálico presente na poeira, foi realizado um procedimento titulométrico e o valor encontrado foi igual a 10,6%. Resultados similares foram encontrados por Cantarino et al. (2012), onde os autores

determinaram que a poeira de aciaria LD é composta principalmente por 50,65% de Fe e 4,18% de Ca.

5.1.2 Difração de raios X da poeira LD

A Figura 10 apresenta o espectro de difração de raios X da PLD e a Tabela 8 mostra o resultado da análise por Rietveld do difratograma da PLD.

Figura 10. Difratograma da poeira de aciaria LD utilizada na confecção dos briquetes autorredutores.

Observa-se a partir do difratograma de raios X da amostra de PLD analisada que o ferro está presente na forma de Fe_3O_4 , FeO e Fe metálico. Além das fases contendo ferro, foram identificados picos de SiO_2 e CaCO_3 . Andrade *et al.* (2006) afirmam que o ferro pode aparecer como wustita, magnetita e também na forma metálica.

Tabela 8. Composição da PLD obtida pela quantificação de fases pelo método Rietveld

Fase	Porcentagem (%)
Fe_3O_4	61,0
FeO	17,0
Fe	10,6
SiO_2	2,9
CaCO_3	8,8

As principais fases contendo ferro presentes poeira de aciaria LD são a magnetita (61%), wustita (17%) e ferro (10,6%). Yi *et al.* (2009) também mencionam que as principais fases contendo ferro na PLD são a magnetita, wustita e ferro. Em adição, os resultados também mostram 8,8% de calcita e 2,9% de sílica. Mikhail e Turcotte (1998); Sammut *et al.* (2008) e Trung *et al.* (2011) também encontraram calcita na composição da PLD.

5.1.3 Análise térmica da poeira LD

A Figura 11 ilustra a análise térmica realizada para a poeira de LD. Para comprovar a liberação de CO_2 a partir da decomposição do carbonato, a análise foi realizada utilizando um espectrômetro de massas.

A PLD apresentou uma perda de massa total de 6,28% entre as temperaturas de 30 a 1200°C. Além disso, foi observado 3 regiões de perda de massa. A primeira foi entre 30 e 400°C com uma perda de massa de aproximadamente 2,56%, sendo reportada como perda de água estrutural (Mikhail; Turcotte (1998)). A segunda região, entre 525 a 750°C, apresentou uma perda de massa de 1,78% decorrente da reação de calcinação da calcita contida na PLD. A terceira zona identificada, perdeu 1,92% em massa e pode ser atribuído a evaporação de zinco da poeira, que ocorre após os 900°C. Resultado similar foi encontrado por Junca (2014), onde o autor menciona que a poeira de aciaria LD apresentou uma perda de massa total de 8,8% entre as temperaturas de 30 a 1100°C. O autor ainda relata que a perda de massa ocorreu em duas

etapas, a primeira entre 50 e 280°C associada à perda de água da amostra do hidróxido de cálcio presente na amostra e da água procedente da umidade atmosférica, e a segunda entre 490 a 700°C devido à decomposição do carbonato de cálcio presente na poeira.

Figura 11. Análise termogravimétrica da PLD.

5.1.4 Análise granulométrica e superfície específica

A Figura 12 mostra o resultado obtido para a análise granulométrica da poeira de aciaria LD.

Os resultados da análise granulométrica mostraram que a PLD está na faixa de 0,18 a 208,93 μ m, com 90% abaixo de 73,69 μ m, 50 % menor que 6,23 μ m e 10% menor que 0,68 μ m. Resultados similares foram encontrados por Junca *et al.* (2015), onde os autores encontraram que 50% da PLD está abaixo de 10,08 μ m. A análise de superfície específica pelo método BET mostrou que a poeira apresenta uma área superficial de 23,32m²/g.

Figura 12. Análise granulométrica da poeira LD realizada no espectrômetro a Laser Malvern Mastersizer 2000.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura da poeira LD

A Figura 13 mostra uma imagem da PLD obtida por microscópio eletrônico de varredura, onde é possível notar a predominância de partículas menores que 10µm, o que corrobora com os resultados da análise granulométrica. Além disso, é possível notar partículas esféricas no interior da PLD. O espectro de EDS da região 1 indica que o principal constituinte destas partículas é ferro que são gotículas de aço removidas junto com as poeiras geradas no convertedor LD. Em adição, o espectro de EDS de uma 2ª região da PLD mostra como principais picos o ferro e oxigênio, demonstrando a presença de óxidos de ferro na PLD.

Figura 13. Imagens de microscópio eletrônico de varredura da PLD; com dois espectros de EDS das partículas esféricas e de uma segunda região.

5.2 Caracterização da Poeira de aciaria elétrica

5.2.1 Composição química da PAE

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise química da PAE.

Tabela 9. Análise química da poeira de aciaria elétrica utilizada na confecção de briquetes autorredutores.

Elemento	Composição (%)
Al	0,26
Ca	3,38
Cu	0,16
Fe	31,1
Mg	1,41
Mn	1,45
P	0,14
Pb	1,41
Si	1,23
Zn	19,3
C	2,71
S	0,34

Nota-se que a PAE é constituída por 31,11% de Fe e 19,25% de Zn. Outros elementos, tais como Al (0,26%) Mg (1,41%), Mn (1,45%), P (0,14%), Pb (1,41%), Si (1,23%), C (2,71) e S (0,34) também foram encontrados. Além disso, para determinar o valor de ferro metálico presente na poeira, foi realizado um procedimento titulométrico e o valor encontrado foi igual a 0,5%

Da Silva *et al.* (2008) encontrou 42% de Fe e 13,4% de Zn na composição da poeira de aciaria elétrica. Os mesmos autores ainda encontram 4,3% de Ca e 1,3% de Pb na composição. Já Yakornov *et al.* (2017) encontrou um teor de Fe de 19,57% e zinco de 21,46 mostrando que a composição da poeira varia consideravelmente em cada processo industrial.

5.2.2 Difração de raios X da PAE

A Figura 14 apresenta o espectro de difração de raios X da PLD.

Figura 14. Difração de raios X da poeira de aciaria elétrica

O difratograma de raios X da amostra de poeira de aciaria elétrica ilustra a presença de Fe_3O_4 (magnetita), ZnFe_2O_4 (ferrita de zinco), ZnO (zincita) além de traços de SiO_2 (sílica), Fe (ferro metálico) e PbO_2 (óxido de chumbo). O ferro, portanto, está na forma de ferro metálico, magnetita e franklinita. Além disso, nota-se que o zinco está na forma de zincita e franklinita.

Brehm (2004) em seu trabalho mostra que todos os trabalhos encontrados até então, apresentavam a franklinita na composição da PAE. No trabalho de Da Silva *et al.* (2008) foi encontrado o zinco na forma de zincita e franklinita e o ferro como franklinita, magnetita e hematita.

O método de refinamento de Reiteveld foi aplicado para quantificar as proporções das fases encontradas na análise de DRX. A Tabela 10 mostra o resultado obtido para esta caracterização.

Tabela 10. Composição da PAE obtida pela quantificação de fases pelo método Rietveld.

Fase	Porcentagem (%)
ZnFe_2O_4	39,6%
Fe_3O_4	32,5%
SiO_2	0,5%
ZnO	25,8%
Fe	0,5%
PbO_2	1,0%

As principais fases contendo ferro presentes na poeira de aciaria elétrica são a ferrita de zinco, também chamada de franklinita com 39,6%, a magnetita com 32,5% e a zincita com 25,8%. Menad *et al.* (2003) cita em seu trabalho que de 50 a 80% do zinco em massa contido na poeira está na forma de zincita.

Já Yakornov *et al.* (2017) encontraram a partir do refinamento Reiteveld que a composição em fases da PAE analisada era de 51,1% ZnFe_2O_4 , 30% ZnO , 2,9% Fe_3O_4 , 7,6% $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 1,9% NaCl , 1,2% KCl , 2,5% C , 0,4% PbO e 2,4 Mn_2O_3 . Os mesmos autores por meio de espectrometria de mössbauer chegaram à conclusão que do total de ferro presente, 66% estava na forma de ZnFe_2O_4 e 34% como Fe_3O_4 .

5.2.3 Análise térmica da PAE

A Figura 15 apresenta o resultado obtido da perda de massa na análise térmica da poeira de aciaria elétrica.

Figura 15. Análise térmica da PAE mostrando uma perda de massa entre 30 e 1200°C de 14,69%.

A caracterização por análise térmica da poeira de aciaria elétrica apresentou uma perda de massa entre as temperaturas de 30 a 1200°C sob atmosfera de gás inerte de 14,69%

Junca (2014) encontrou em sua caracterização da poeira de aciaria elétrica em atmosfera inerte 30 a 1100°C uma perda de massa de 11,5%.

Pelino *et al.* (2002) encontrou em seu trabalho uma perda de massa de 6% entre 30 e 1000°C. O autor relata que a perda de massa na faixa de 600 a 800°C é devido a decomposição do CaCO_3 presente em sua amostra e a perda de massa acima desta temperatura é devido a volatilização de zinco e chumbo.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura da PAE

A Figura 16 mostra uma imagem geral da poeira de aciaria elétrica obtida por microscópio eletrônico de varredura.

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica com o EDS acoplado.

A microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica mostrou partículas de formato esférico. O espectro de EDS do ponto 1 ilustra uma região com 75,6% de Fe e 7,9% de Zn. No ponto 2 do espectro de EDS observa-se uma variedade maior de elementos presentes, logo conclui-se que haja nessa região além da ferrita de zinco, óxidos de ferro, manganês, magnésio e cálcio presentes na amostra.

Nela é possível observar partículas esféricas típicas do mecanismo de geração de poeiras Grillo *et al.* (2013). Este formato arredondado indica que o principal mecanismo de formação da PAE acontece por ejeção de partículas do metal líquido e da escória(Mantovani *et al.* (2004) e Telles (2010))

5.2.5 Análise granulométrica e superfície específica da poeira de aciaria elétrica

A Figura 17 mostra o resultado obtido para a análise granulométrica da poeira de aciaria elétrica.

Figura 17. Análise granulométrica da poeira de aciaria elétrica realizada no espectrômetro a Laser Malvern Mastersizer 2000.

Os resultados da análise granulométrica mostraram que a PAE está na faixa de 0,18μm a 158,45μm, com 90% abaixo de 34,90μm, 50 % menor que 3,04μm e 10% menor que 0,61μm.

A análise de superfície específica pelo método BET mostrou que a poeira de aciaria elétrica apresenta uma área superficial de 11,51m²/g.

Telles (2010) afirma que em seu trabalho que 10% das partículas possuíam granulometria menor de 0,67μm, 50% menor de 1,78μm e 90% menor de 8,21μm. Em outros trabalhos (Mantovani *et al.*,2004 e Nolasco Sobrinho e Tenório,2005) granulometria semelhante foi encontrada.

5.3 Caracterização da ferrita de zinco sintética

5.3.1 Difração de raios X

A Figura 18 mostra o espectro de difração de raios X da amostra de ferrita de zinco sintética analisada.

Figura 18. Difratoograma de raios X da ferrita de zinco sintética

Observa-se no espectro de difração de raios X que a amostra apresenta apenas a fase de ferrita de zinco. Fase esperada segundo o procedimento adotado

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 19 mostra o resultado obtido para a microscopia eletrônica de varredura da amostra de ferrita de zinco sintética.

Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura da ferrita de zinco sintética obtida por meio de calcinação a 1000°C por 4 horas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ proporção 2:1 em massa.

Na microscopia eletrônica de varredura da ferrita de zinco observa-se partículas esféricas aglomeradas em uma espécie de cachos constituídas principalmente de ferro e zinco.

5.3.3 Análise granulométrica e superfície específica da ferrita de zinco

A Figura 20 mostra o resultado da análise granulométrica obtido para a amostra de ferrita de zinco sintetizada.

Figura 20. Análise granulométrica da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) sintética produzida.

A ferrita de zinco apresentou um d_{10} de $2,03\mu\text{m}$, um d_{50} de $32,5\mu\text{m}$ e um d_{90} de $97,692\mu\text{m}$. As partículas variaram de $1,44\mu\text{m}$ até $181,97\mu\text{m}$. A análise de área superficial pelo método BET resultou em um valor de $1,64\text{m}^2/\text{g}$.

Marroquín (2008) encontrou para a ferrita de zinco obtida em laboratório um $d(50)$ de $3,9\mu\text{m}$. A autora afirma que devido a sintetização do material a altas temperaturas (1000°C) e tempos de aquecimentos longos pode haver sinterização do material o que pode mascarar a análise granulométrica.

5.4 Caracterização dos carvões de resíduo de palma, de casca de eucalipto e vegetal

5.4.1 Carbono fixo, cinzas e materiais voláteis dos carvões estudados

A Tabela 11 apresenta os teores de carbono fixo, cinzas e materiais voláteis dos carvões estudados.

Tabela 11. Valores de carbono fixo, voláteis e cinzas presentes nas biomassas utilizadas nos experimentos de redução carbotérmicas.

	Carvão vegetal	Carvão de palma	Carvão de eucalipto
% carbono fixo	76,8	72,6	80,1
% cinza	4,0	15,3	4,6
% voláteis	19,2	12,1	15,3

Nota-se que os teores de carbono fixo dos três carvões estudados foram muito próximos (76,8%, 72,6% e 80,1% para o carvão vegetal, carvão de palma e carvão de eucalipto, respectivamente). Observa-se também que o teor de cinza do carvão de palma foi de 15,3%, o mais alto teor dentre os carvões analisados.

5.4.2 Avaliação da reatividade ao CO₂ dos carvões

A Figura 21 mostra a reatividade em min⁻¹ dos carvões de resíduo de palma, casca de eucalipto e carvão vegetal.

Figura 21. Reatividade ao CO₂ dos carvões de casca de eucalipto, resíduo de palma e vegetal estudadas.

Observa-se a partir dos resultados obtidos que o a taxa máxima de reatividade para o carvão vegetal é de $0,0698\text{min}^{-1}$, para o carvão de palma de $0,0595\text{min}^{-1}$ e para o carvão de casca de eucalipto $0,0663\text{min}^{-1}$.

Machado et al. (2011) em seu experimento de gaseificação em balança termogravimétrica utilizando a isoterma de 1050°C , obteve valores de reatividade máxima de $0,22\text{min}^{-1}$ para o carvão vegetal e $0,16\text{min}^{-1}$ para uma amostra de carvão mineral da região sul do Brasil.

No trabalho de Pohlmann (2014), a autora utiliza o valor da taxa de reação para 50% de conversão, obtendo valores entre $0,007\text{min}^{-1}$ a $0,029\text{min}^{-1}$ e conclui que o a incorporação de biomassas em carvões minerais aumenta a reatividade da mistura.

A Figura 22 mostra uma segunda maneira de se mostrar o resultado do experimento de reatividade ao CO_2 dos carvões provenientes das biomassas. Nele os dados são mostrados em tempo para a conversão, ou seja, o tempo que demora para que o carbono seja gaseificado.

Figura 22. Conversão dos carvões ao CO_2 em minutos.

Os 3 carvões apresentaram um comportamento semelhante nos tempos de conversão. Para o carvão vegetal e para o carvão de casca de eucalipto o tempo obtido para 20% de conversão foi de 5,5min, para o carvão de palma 6,0min. Já para 50% de conversão o tempo obtido para o carvão vegetal e o carvão de palma foi de 11,5min e para o carvão de casca de eucalipto 10,5min.

O carvão vegetal e a casca de eucalipto tiveram um tempo de conversão de 100% de 20,5min e o carvão de resíduo de palma de 27,5min.

5.4.3 Análise granulométrica e de superfície específica

A Tabela 12 mostra a análise de área superficial dos carvões de resíduo de palma, casca de eucalipto e vegetal.

Tabela 12. Análise de área superficial dos carvões de resíduo de palma, casca de eucalipto e vegetal.

	Carvão vegetal	Resíduo de palma	Casca de eucalipto
Área superficial (m ² /g)	236,0	155,0	283,0

A Figura 23 mostra o resultado obtido para a análise granulométrica dos carvões estudados.

Figura 23. Análise granulométrica dos carvões utilizados para confecção dos briquetes autorredutores.

A análise realizada para o carvão vegetal apresenta um d10 de 4,4 μ m, um d50 de 20,3 μ m e um d90 de 83,1 μ m. Observa-se ainda que, a análise possui partículas variando de 0,55 μ m até 239,0 μ m.

O resíduo de palma por sua vez apresenta um d10 de 2,6 μ m, um d50 de 26,9 μ m e um d90 de 82,3 μ m. A variação granulométrica encontrada foi de 0,3 μ m no limite inferior até 208,9 μ m no limite superior.

No caso da casca de eucalipto, a granulometria observada foi de 6,9 μ m para o d10, 43,1 μ m para o d50 e 148,9 μ m para o d90. A variação observada foi de 0,7 μ m até 363,1 μ m.

5.5 Análise termogravimétrica dos briquetes autorredutores

A Figura 24 mostra os resultados das análises termogravimétricas realizadas com a poeira de aciaria LD com variação na proporção de carvão.

Figura 24. Influência da porcentagem de carvão na redução de briquetes de poeira de aciaria LD.

As siglas PLDCV indicadas na Figura 24, indicam que o briquete autorredutor foi confeccionado com poeira de aciaria LD (PLD) e com carvão vegetal (CV). Os números que variam de 1,0x a 1,5x indicam a quantidade de carvão utilizado em cada mistura em relação a quantidade estequiométrica.

Nota-se que a partir de 10% de excesso de carvão não houve uma variação significativa na taxa de reação. Entretanto, pode-se notar que os briquetes contendo maior percentagem de carvão apresentaram a maior taxa de reação. Assim, a análise cinética foi efetuada com misturas contendo 50% de excesso de carvão.

5.6 Briquetes autorredutores contendo poeira de aciaria LD

5.6.1 Análise cinética

A Figura 25 mostra a variação da fração reagida em função do tempo de reação.

Figura 25. Variação da fração reagida em função do tempo para os briquetes autorredutores com poeira de aciaria LD.

Pode-se notar que houve uma mudança nas inclinações das curvas a 800°C, indicando uma provável mudança no mecanismo controlador nesta temperatura. Assim, a avaliação cinética foi dividida em duas faixa de temperatura, a primeira entre 700-800°C e a segunda entre 850-950°C. Desta forma, a

Tabela 13, Tabela 14 e a Tabela 15 apresentam os valores de R^2 da relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ para os possíveis mecanismos controladores da redução de redução dos briquetes (entre a faixa de temperatura de 700 a 800°C contendo carvão vegetal, biomassas de casca de eucalipto e palma, respectivamente.

Tabela 13. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,98	0,90	0,99	0,97	0,97	0,97	0,98
750	0,97	0,92	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97
800	0,90	0,93	0,96	0,93	0,93	0,93	0,89

Tabela 14. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,99	0,93	1,0	0,97	0,97	0,97	0,98
750	0,90	0,95	0,89	0,98	0,98	0,98	0,97
800	0,93	0,91	0,93	0,93	0,93	0,93	0,89

Tabela 15. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
750	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97
800	0,91	0,90	0,90	0,91	0,92	0,92	0,88

Nota-se que a equação D4 apresentou valores de fatores de correlação menores que 0,90 em pelo menos uma temperatura da faixa selecionada para todos os carvões. Desta forma, o mecanismo controlador descrito por esta função não pode ser considerada para a análise cinética para a faixa de temperatura entre 700-800°C. Em adição, a Tabela 16, Tabela 17 e a Tabela 18 apresentam os valores de R^2 da relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ para os possíveis mecanismos controladores da redução de redução dos briquetes (entre a faixa de temperatura de 850-950°C) contendo carvão vegetal, biomassas de casca de eucalipto e palma, respectivamente.

Tabela 16. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal entre 850-950°C.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
850	0,95	0,93	0,94	0,98	0,98	0,98	0,93
900	0,98	0,96	0,96	0,99	0,99	0,99	0,94
950	0,92	0,95	0,99	0,97	0,98	0,97	0,98

Tabela 17. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto entre 850-950°C.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
850	0,95	0,96	0,96	0,99	0,99	0,99	0,95
900	0,96	0,96	0,97	0,99	0,99	0,99	0,95
950	0,99	0,98	0,98	0,93	0,95	0,93	0,99

Tabela 18. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma entre 850-950°C.

	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
850	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,97
900	0,99	0,96	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99
950	0,91	0,99	0,99	0,96	0,98	0,96	0,94

Notou-se que todas as funções apresentaram um fator de correlação maior que 0,90 para todas as temperaturas na faixa de 850-950°C. Assim, a Figura 26, Figura 27 e a Figura 28 mostram as curvas de Arrhenius obtidas com os dados da redução do briquete de poeira de aciaria LD contendo carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto para a faixa de temperatura de 700-1100°C.

Figura 26. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de PLD com carvão vegetal.

Figura 27. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de PLD com carvão de palma.

Figura 28. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de PLD com carvão de casca de eucalipto.

As curvas de Arrhenius demonstram que a E_a da redução dos briquetes de PLD com carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto foram de 62,0kJ/mol, 138,6kJ/mol e 120,6kJ/mol, respectivamente. Para todos os testes, o mecanismo controlador foi F1. Desta forma, pode-se concluir que a reação química é o mecanismo controlador da primeira etapa. El-Hussiny e Shalabi (2011) relatam que a reação de redução de óxidos de ferro com carbono sólido é limitada pela reação de gaseificação do carvão. Em complemento, Guo *et al.* (2016) chegaram à conclusão que a gaseificação do carvão foi controlada por reação química na interface com uma E_a de 104,76kJ/mol.

Os resultados obtidos pelas curvas de Arrhenius sugerem que na segunda etapa de reação de redução dos briquetes de PLD contendo carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto estão a faixa de 334,4-450kJ/mol, 333,4-380,0kJ/mol e 352-411,4kJ/mol, respectivamente, sendo controlada pelas funções D2, D3 e D4, indicando que apenas a difusão está presente.

De acordo com Liu *et al.* (2014) e Qu *et al.* (2019) na redução da wustita para ferro, uma camada de ferro é formada, afetando a difusão dos íons de oxigênio para a superfície do ferro, onde reagira com o CO. Conforme demonstrado na Figura 29, a partir de 850°C foi notado um aumento na intensidade dos sinais de CO durante a redução dos briquetes, indicando um ambiente com CO, indicando que a reação de Boudouard aparentemente já não é a etapa limitante. Portanto, pode-se sugerir que na última etapa de reação a difusão dos íons de oxigênio pode ser a etapa limitante.

Figura 29. Evolução dos gases liberados durante a reação de redução briquetes autorredutores de poeira de aciaria LD contendo carvão vegetal.

5.6.2 Caracterização dos produtos reagidos

A Figura 30 mostra os difratogramas dos briquetes reduzidos até 800, 900°C e após a completa redução.

Figura 30. Evolução dos constituintes durante a reação de autorredução de briquetes contendo carvão vegetal. A) reduzido até 800°C; B) Reduzido até 900°C; C) Após completa redução.

Nota-se que no fim da isoterma de 800°C (Figura 30A) a principal fase do briquete é a wustita (FeO). Observou-se também a ausência dos picos de magnetita presentes na PLD. Isso indica que na primeira etapa da reação foi predominante a redução da magnetita para a wustita. O difratograma da Figura 30B mostra um aumento na intensidade dos picos de ferro, indicando que na segunda etapa da reação ocorreu a redução da wustita para ferro. Após a completa redução (Figura 30C) é possível observar a predominância de picos de ferro, e apenas um pico de baixa intensidade de FeO, indicando que mesmo após o fim da reação, a redução não foi completa.

5.7 Briquetes autorredutores contendo poeira de aciaria elétrica

5.7.1 Análise cinética

A Figura 31 mostra a variação da fração reagida em função do tempo para as três fontes de carbono utilizadas nos briquetes de PAE.

Figura 31. Variação da fração reagida em função do tempo para os briquetes autorredutores com poeira de aciaria elétrica.

Nota-se que houve uma variação na inclinação da fração reagida a 850°C, indicando que nesta temperatura houve mudança no mecanismo controlador. Em adição, nota-se uma estabilidade nas curvas na temperatura de 1100°C, indicando que nesta temperatura já não há mais redução acontecendo. O valor de 95% de fração reagida foi alcançada no decorrer do patamar de 1050°C, sendo possível a remoção dos pontos iniciais e inclusão deste patamar nos cálculos cinéticos. Desta forma, a reação de redução da PAE foi analisada em duas etapas, entre 700-800°C e 850-1050°C.

A Tabela 19, Tabela 20 e a Tabela 21 apresentam os valores de R^2 para a relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ para as funções mencionadas na literatura como possíveis

mecanismos controladores para a faixa de temperatura de 700-800°C para o carvão vegetal, carvão de palma e biomassa de eucalipto, respectivamente.

Tabela 19. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão vegetal.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,903	0,9608	0,9001	0,9008	0,9468	0,9468	0,9468
750	0,9784	0,9768	0,9768	0,9772	0,9974	0,9974	0,9974
800	0,992	0,9983	0,8506	0,4922	0,3284	0,3279	0,3284

Tabela 20. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de palma.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,9275	0,9905	0,8124	0,8135	0,9523	0,981	0,981
750	0,986	0,9842	0,9844	0,9848	0,9995	0,9995	0,9995
800	0,9726	0,9771	0,9776	0,9669	0,9952	0,9952	0,9952

Tabela 21. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de casca de eucalipto.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,9509	0,9511	0,7565	0,7574	0,9581	0,9581	0,9581
750	0,99	0,9884	0,9886	0,989	0,9986	0,9986	0,9986
800	0,9685	0,9735	0,974	0,9664	0,9592	0,9591	0,9592

Para os briquetes contendo carvão vegetal, as funções F1 e R2 apresentaram valores de R^2 maiores que 0,90 para todas as temperaturas na primeira etapa. Já para os briquetes confeccionados com carvão de palma, as funções F1, R2, D2, D3 e D4 apresentam R^2 acima de 0,90 para todas as

isotermas analisadas. Por fim, para os briquetes feitos com carvão de casca de eucalipto, as funções F1, R2, D2, D3 e D4 apresentaram R^2 superior a 0,90 para a faixa de temperatura analisada. Desta forma, essas funções podem ser as controladoras para a faixa de temperatura entre 700-800°C para suas respectivas misturas.

Em complemento, a Tabela 22, Tabela 23 e a Tabela 24 apresentam os valores de R^2 para a relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ para as funções mencionadas na literatura como possíveis mecanismos controladores para a faixa de temperatura de 850-1000°C para o carvão vegetal, carvão de palma e biomassa de eucalipto, respectivamente.

Tabela 22. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão vegetal.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
850	0,8228	0,9345	0,9364	0,94	0,9669	0,9674	0,967
900	0,9584	0,9691	0,9693	0,9686	0,9598	0,9569	0,9595
950	0,9652	0,9449	0,9477	0,9527	0,9551	0,9583	0,9555
1000	0,9693	0,9361	0,9404	0,9485	0,9451	0,9516	0,9461

Tabela 23. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de palma.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
850	0,9729	0,9613	0,9628	0,9656	0,9828	0,983	0,9828
900	0,985	0,9957	0,9959	0,9953	0,987	0,9842	0,9867
950	0,9691	0,925	0,9308	0,9419	0,9441	0,9516	0,9452
1000	0,9918	0,9523	0,9585	0,9696	0,9605	0,9703	0,9622

Tabela 24. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores de PAE contendo carvão de casca de eucalipto.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
850	0,9516	0,9285	0,9314	0,937	0,9694	0,9699	0,9695
900	0,9844	0,9913	0,9922	0,9927	0,9867	0,984	0,9864
950	0,9298	0,8834	0,8894	0,9007	0,9019	0,9099	0,9031
1000	0,9804	0,9381	0,9441	0,9551	0,9458	0,9557	0,9475

Para os briquetes contendo carvão vegetal, as funções R2, R3, D1, D2, D3 e D4 apresentaram valores de R^2 maiores que 0,90 para todas as temperaturas na primeira etapa. Já para os briquetes confeccionados com carvão de palma, as funções F1, R2, R3, D1, D2, D3 e D4 apresentam R^2 acima de 0,90 para todas as isotermas analisadas. Por fim, para os briquetes feitos com carvão de casca de eucalipto, as funções F1, D1, D2, D3 e D4 apresentaram R^2 superior a 0,90 para a faixa de temperatura analisada. Desta forma, essas funções podem ser as controladoras para a faixa de temperatura entre 850-1000°C para suas respectivas misturas.

A Figura 32, Figura 33 e a Figura 34 mostram as curvas de Arrhenius para as funções pré-selecionadas dos briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto, respectivamente, visando determinar o mecanismo controlador e a energia de ativação de cada etapa da reação de redução.

Figura 32. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão vegetal entre 700-1100°C.

Figura 33: Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão de palma entre 700-1100°C.

Figura 34. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de poeira de aciaria elétrica contendo carvão de casca de eucalipto entre 700-1100°C.

Os resultados demonstraram que na primeira etapa da reação de redução (700-800°C) apenas a função R2 seguiu a lei de Arrhenius. Para o briquete de PAE com carvão vegetal foi determinada uma E_a de 137,6kJ/mol. Para o briquete contendo carvão de palma, a E_a foi de 193,7kJ/mol. Já o briquete contendo carvão de casca de eucalipto, a E_a foi de 200,3kJ/mol. Na segunda etapa da reação de redução (850-1000°C) foi observado que apenas a função D2 apresentou um valor de R^2 acima de 0,90 para as três misturas. Desta forma, conclui-se que na etapa final da redução apenas o mecanismo de difusão está presente. Em complemento, as E_a foram de 378,8kJ/mol para o briquete com carvão vegetal, 360,5kJ/mol para o briquete com carvão de palma e 372,6kJ/mol para o briquete com carvão de casca de eucalipto. Junca *et al.* (2015) realizou a redução de PAE com mistura de H_2 e CO entre 500-1100°C. Os autores mencionam que a redução da wustita e do ZnO foram controlados por difusão.

5.7.2 Caracterização dos produtos

A Figura 35 mostra o difratograma realizados com briquetes com a redução interrompida a 800°C, 850 °C e após a completa redução.

Figura 35. Difratogramas obtidos em testes de redução interrompidos. A) 800°C; B) 850°C; C) após completa redução.

O difratograma do briquete reduzido até 800°C (Figura 35A) mostra uma predominância de picos de wustita. Observa-se também a presença de picos de ZnO. Tal fato indica que na primeira etapa de reação ocorreu a redução dos óxidos de ferro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) para FeO. Em complemento, o difratograma obtido no briquete reduzido até 850°C (Figura 35B) indica uma diminuição da intensidade dos picos de wustita e um aumento da intensidade do pico de Fe, indicando que nesta última etapa está ocorrendo a redução da wustita para Fe. Além disso, nota-se um decréscimo na intensidade dos picos de ZnO, indicando que a redução do óxido de zinco também está ocorrendo nesta fase da reação. Após a completa redução (Figura 35C), o difratograma mostra a predominância de picos de Fe, mostrando que este é o principal constituinte do briquete. Entretanto, nota-se também a presença de picos de wustita, indicando que a reação não foi completa.

5.8 Briquetes autorredutores contendo ferrita de zinco

5.8.1 Análise cinética

A Figura 36 mostra a variação da fração reagida com o tempo de análise.

Figura 36. Variação da fração reagida com o tempo para a redução da ferrita de zinco com carvão vegetal, biomassa de eucalipto e carvão de palma.

Nota-se que houve uma variação na inclinação da fração reagida a 900°C, indicando que nesta temperatura houve mudança no mecanismo controlador. Em adição, nota-se uma estabilidade nas curvas na temperatura de 1050°C. O valor de 95% de fração reagida foi alcançada no início da temperatura de 1050°C. Como foi adotado a eliminação dos pontos iniciais de cada isoterma para realizar os cálculos cinéticos, o patamar de 1050°C foi eliminado. Desta forma, a reação de redução da ferrita de zinco foi analisada em duas etapas, entre 700-850°C e 900-1000°C.

Para Tong (2001), a reação de redução da ferrita de zinco por CO ocorre em duas etapas, onde a primeira é a conversão rápida de ferrita de zinco para

wustita. Já o segundo estágio é uma lenta reação envolvendo a redução da wustita.

A Tabela 25, Tabela 26 e a Tabela 27 apresentam os valores de R^2 para a relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ para as funções mencionadas na literatura como possíveis mecanismos controladores para a faixa de temperatura de 700-850°C para o carvão vegetal, carvão de palma e biomassa de eucalipto, respectivamente.

Tabela 25. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,9423	0,9919	0,9426	0,9425	0,9776	0,9256	0,9776
750	0,9766	0,9395	0,9758	0,976	0,9941	0,9941	0,9941
800	0,9928	0,9533	0,99 211	0,9919	0,9963	0,9963	0,9963
850	0,926	0,9568	0,8561	0,8575	0,9093	0,9094	0,9093

Tabela 26. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,9638	0,9635	0,9635	0,9636	0,9779	0,9779	0,9779
750	0,9656	0,9644	0,9646	0,9648	0,9887	0,9887	0,9887
800	0,9946	0,9878	0,988	0,9938	0,9858	0,9858	0,9858
850	0,9071	0,858	0,8587	0,8572	0,9101	0,9103	0,9101

Tabela 27. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto.

Mecanismos controladores							
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
700	0,9946	0,9946	0,9946	0,9946	0,9878	0,9878	0,9878
750	0,9802	0,9946	0,9795	0,9797	0,9959	0,9959	0,9959
800	0,9986	0,9985	0,9985	0,9983	0,9873	0,9873	0,9873
850	0,9436	0,9403	0,8437	0,8453	0,8978	0,8979	0,8978

Para os briquetes contendo carvão vegetal, as funções F1, R2, D2, D3 e D4 apresentaram valores de R^2 maiores que 0,90 para todas as temperaturas. Já para os briquetes confeccionados com carvão de palma, as funções F1, D2, D3 e D4 apresentam R^2 acima de 0,90 para todas as isotermas analisadas. Por fim, para os briquetes feitos com carvão de casca de eucalipto, as funções F1 e R2 apresentaram R^2 superior a 0,90 para a faixa de temperatura analisada. Desta forma, essas funções podem ser as controladoras para suas respectivas misturas.

Em complemento, a Tabela 28, Tabela 29 e a Tabela 30 apresentam os valores de R^2 para a relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ para as funções mencionadas na literatura como possíveis mecanismos controladores para a faixa de temperatura de 900-1000°C para o carvão vegetal, carvão de palma e biomassa de eucalipto, respectivamente.

Notou-se que as F1, R2, R3, D1, D2, D3 e D4 apresentaram R^2 maior que 0,90 em todas as isotermas analisadas. Desta forma, a escolha do mecanismo controlador deve ser complementada com a análise da curva de Arrhenius, uma vez que as mesmas devem seguir a lei para ser o mecanismo controlador. A Figura 37, Figura 38 e a Figura 39 apresentam as curvas de Arrhenius para as funções mencionadas na literatura para a reação de redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto, respectivamente.

Tabela 28. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão vegetal.

	Mecanismos controladores						
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
900	0,964	0,948	0,9561	0,9581	0,9891	0,9892	0,9891
950	0,9972	0,9762	0,9924	0,9946	0,9889	0,9878	0,9888
1000	0,9283	0,9984	0,9918	0,9838	0,9794	0,9671	0,9778

Tabela 29. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de palma.

	Mecanismos controladores						
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
900	0,9886	0,9786	0,9799	0,9823	0,9986	0,9986	0,9986
950	0,9789	0,9388	0,9444	0,9548	0,9871	0,9889	0,9873
1000	0,9059	0,999	0,9961	0,9835	0,9881	0,9731	0,9862

Tabela 30. Valores de R^2 para as funções mencionadas na literatura com prováveis mecanismos controladores da reação de redução dos briquetes autorredutores contendo carvão de casca de eucalipto.

	Mecanismos controladores						
	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
900	0,9786	0,9712	0,9721	0,9738	0,9953	0,9954	0,9953
950	0,9986	0,991	0,9925	0,9949	0,9926	0,9918	0,9926
1000	0,9958	0,9699	0,9773	0,9886	0,9963	0,9982	0,9967

Figura 37. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão vegetal entre 700-1100°C.

Figura 38. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão de palma entre 700-1100°C.

Figura 39. Curvas de Arrhenius para a redução de briquetes de ferrita de zinco contendo carvão de casca de eucalipto entre 700-1100°C.

As curvas de Arrhenius para a redução dos briquetes de ferrita de zinco com carvão vegetal (Figura 37) demonstraram que das funções pré-selecionadas (F1, R2, D2, D3 e D4) para a primeira etapa da reação (700-850°C), as funções F1 e D4 seguiram a lei de Arrhenius, apresentando um R^2 de 0,9705 e 0,9518, indicando um controle misto entre reação química e difusão com E_a variando de 85,8kJ/mol a 538,2kJ/mol. Para os briquetes de ferrita de zinco com carvão de palma (Figura 38), as funções pré-selecionadas foram F1, D2, D3 e D4, onde todas as funções também apresentaram linearidade acima de 0,90 para as curvas de Arrhenius, e E_a iguais a 172,2kJ/mol, 387,6kJ/mol, 664kJ/mol e 652,7kJ/mol, respectivamente. Pelas condições de contorno apresentadas na metodologia, as E_a acima de 600kJ/mol não são consideradas para este processo.

Desta forma, pode-se dizer que a reação de redução da ferrita de zinco com carvão de palma apresentou um controle misto entre reação química e difusão na primeira etapa de reação, com uma E_a entre 172,2 e 387,6kJ/mol. Os briquetes com carvão de casca de eucalipto (Figura 39), somente a função F1 apresentou R^2 superior a 0,90 para as curvas de Arrhenius para a primeira etapa de reação, indicando que apenas a reação química está presente. O valor da E_a foi de 166,2kJ/mol.

Junca *et al.* (2016) avaliou a redução de ferrita de zinco com mistura gasosa contendo H_2 e CO. Os autores encontraram que na etapa inicial de redução a energia de ativação foi na ordem de 71,5kJ/mol. Desta forma, valores da ordem de 300kJ/mol não parecem refletir corretamente as energias de ativação do processo de redução, e tão pouco o mecanismo controlador. Assim, pode-se dizer que a primeira etapa da redução da ferrita de zinco pelas fontes de carbono foi controlada por reação química. Valores de E_a iguais a 85,8kJ/mol, 172,2kJ/mol e 166,2kJ/mol para o carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto podem ser consideradas nesta primeira etapa de reação.

Para a segunda etapa da reação (900-1000°C), as curvas de Arrhenius demonstraram que os mecanismos de reação química, limite de fase e difusão podem estar controlando a reação. Valores de E_a entre 143,5 a 538,2kJ/mol, foram encontrados para a redução de briquete de ferrita de zinco com carvão vegetal. A redução dos briquetes com carvão de palma também apresentou a

reação química, limite de fase e difusão como possíveis mecanismos controladores. Nestes testes, a E_a variou entre 214,3kJ/mol a 500,2kJ/mol. Já a redução com biomassa com casca de eucalipto apresentou somente os mecanismos de reação química e difusão como seguidoras da lei de Arrhenius, com E_a entre 166,2 a 343,6kJ/mol para carvão de casca de eucalipto. Junca *et al.* (2016) também encontrou que o limite de fases pode ser o mecanismo controlador na redução de pelotas de ferrita de zinco. Entretanto, os valores de E_a encontradas foram da ordem de 113,2kJ/mol, diferente dos valores de 497,0kJ/mol e 556,1kJ/mol encontrados neste trabalho. Assim, induz-se a eliminar estes valores de E_a bem como este mecanismo controlador.

Em adição, Tong (2001) menciona que no final do processo de redução da ferrita de zinco, há uma diminuição na taxa de redução devido a camada densa de ferro que pode se formar ao redor do óxido de ferro, o que impede o contato direto do gás redutor com o óxido de ferro. Portanto, a redução é limitada por difusão no estado sólido de oxigênio através da densa camada de ferro. Assim, e mais plausível afirmar que a difusão é o mecanismo controlador do processo de redução da ferrita de zinco na etapa final.

5.8.2 Caracterização dos produtos reagidos

A Figura 40 mostra a evolução das fases no decorrer do processo de redução dos briquetes de ferrita de zinco reduzidas com carvão vegetal. Nota-se que até 850°C (Figura 40A) a existência das fases ZnO, FeO e um pico de baixa intensidade de Fe, indicando que na primeira etapa da reação descreve a dissociação da ferrita de zinco em ZnO e Fe_2O_3 , e a redução do Fe_2O_3 para FeO. Já o difratograma da Figura 40B (900°C) mostra um aumento da intensidade do pico de Fe, indicando que o principal fenômeno desta etapa é a reação da wustita para ferro e ainda a redução do ZnO. A Figura 40C demonstra apenas picos de ferro.

Figura 40. Difratoograma dos briquetes de ferrita de zinco com carvão vegetal interrompidas. A) 850°C; B) 900°C; C) após completa redução.

Tais resultados corroboram com os resultados encontrados por Tong (2001) Segundo o autor, a redução de ZnFe_2O_4 com CO puro prossegue por meio de uma fase intermediária de wustita e não diretamente para a fase de ferro. Ainda segundo o autor, a redução de ferrita de zinco para ferro com misturas de CO-CO_2 e CO-N_2 , para temperaturas acima de 570°C ocorre em dois estágios. O primeiro estágio é a conversão rápida de ferrita de zinco para wustita. O segundo estágio é uma lenta reação envolvendo a redução da wustita.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com a caracterização das poeiras de aciaria elétrica, LD e da ferrita de zinco sintética, conclui-se que:

1. A poeira de aciaria LD apresentou composição química de 53,0% de Fe, 4,6% de Ca, 1,1% de Mn, 1,2% de Mg e ainda 05% de Zn, 0,03% de Pb. Além de 1,9% de C e 0,09% de S. O teor de ferro metálico encontrado foi de 10,6%. O difratograma de raios X apresentou fases de Fe_3O_4 , FeO , Fe , SiO_2 e CaCO_3 . A granulometria do material analisado teve um d_{50} de $6,2\mu\text{m}$ e a perda de massa entre 30 e 1200°C foi de 6,3%. A análise de área superficial apresentou um valor de $23,3\text{m}^2/\text{g}$. A microscopia eletrônica de varredura apresentou partículas com morfologia esférica típicas do mecanismo de formação de poeiras.
2. A poeira de aciaria elétrica é composta por 31,1% de Fe e 19,2% de Zn. Além de outros elementos, tais como Al (0,26%) Mg (1,41%), Mn (1,45%), P (0,14%), Pb (1,41%), Si (1,23%), C (2,71) e S (0,34). A poeira apresentou partículas de formato arredondado. Sua difração de raios X apresentou fases de franklinita (39,6%), zincita (25,8%) e magnetita (32,5%) majoritariamente. Além disso, a perda de massa na análise térmica foi de 14,69%. O material estudado possui 50% das partículas abaixo de $3,04\mu\text{m}$ e uma área superficial de $11,51\text{m}^2/\text{g}$.
3. A ferrita de zinco sintetizada a partir da calcinação de Fe_2O_3 e ZnO a 1000°C apresentou a franklinita como única na difração de raios X. A análise granulométrica do material mostrou que 50% das partículas estão abaixo de $32,5\mu\text{m}$ e a área superficial obtida foi de $1,64\text{m}^2/\text{g}$. Já a microscopia eletrônica de varredura apresentou assim como as poeiras partículas arredondadas.

A caracterização dos carvões de casca de eucalipto, resíduo de palma e vegetal:

4. O carvão de resíduo de palma apresentou teor de material volátil de 12,1%, cinzas de 15,3% e carbono fixo de 72,6%. Sua granulometria d(50) apresentou um valor de 20,3 μ m e 155m²/g de área superficial. O tempo para 50% de conversão foi de 11,5min e a taxa máxima de reatividade de 0,0595min⁻¹.
5. O carvão de casca de eucalipto apresentou teor de material volátil de 15,3%, cinzas de 4,6% e carbono fixo de 80,1%. Sua granulometria d(50) apresentou um valor de 43,1 μ m e 283m²/g de área superficial. O tempo para 50% de conversão foi de 10,5min e a taxa máxima de reatividade de 0,0663min⁻¹.
6. O carvão vegetal apresentou teor de material volátil de 19,2%, cinzas de 4,0% e carbono fixo de 76,8%. Sua granulometria d(50) apresentou um valor de 20,3 μ m e 236m²/g de área superficial. O tempo para 50% de conversão foi de 11,5min e a taxa máxima de reatividade de 0,0698min⁻¹.

A análise cinética dos briquetes autorredutores estudados permitiu concluir que:

7. Os briquetes utilizando a poeira de aciaria LD apresentaram a reação química (função F1) como etapa controladora na faixa de 700°C a 800°C. Nesta etapa a energia de ativação aparente encontrada para o carvão vegetal foi 62,0kJ/mol para o carvão de palma foi 138,6kJ/mol e para o carvão de casca de eucalipto foi 120,6kJ/mol. Na segunda etapa entre 850°C e 950°C foi identificado um controle por difusão das funções D2, D3 e D4. As energias de ativação encontradas estão a faixa de 334,4kJ/mol-450kJ/mol (carvão vegetal), 333,4kJ/mol-380,0kJ/mol (carvão de palma) e 352kJ/mol-411,4kJ/mol (casca de eucalipto).
8. A redução da poeira de aciaria elétrica (PAE) apresentou na primeira etapa entre 700°C e 800°C o limite de fase (função R2) como etapa controladora para os três carvões estudados. As energias de ativação aparente foram 137,6kJ/mol (carvão vegetal), 193,7kJ/mol (carvão de

palma) e 200,3kJ/mol (carvão de casca de eucalipto). Na segunda etapa estudada entre 850°C e 1000°C o mecanismo de controle da reação identificado foi a difusão (função D2). As energias de ativação aparente encontradas foram 378,8kJ/mol o carvão vegetal, 360,5kJ/mol para o carvão de palma e 372,6kJ/mol para o carvão de casca de eucalipto.

9. A ferrita de zinco, em sua primeira etapa da reação de redução, entre 700 e 850°C, teve como etapa controladora a reação química para as três fontes de carbono. Os valores da energia de ativação aparente encontrados foram 85,8kJ/mol, 172,2kJ/mol e 166,2kJ/mol para o carvão vegetal, carvão de palma e carvão de casca de eucalipto respectivamente. Na segunda etapa de redução, entre 900°C e 1000°C, obteve-se um controle misto entre reação química e difusão como etapas controladoras da reação. A energia de ativação aparente para o carvão vegetal variou de 143,5kJ/mol a 538,2kJ/mol, já para o carvão de palma 214,3kJ/mol a 500,2kJ/mol e para o carvão de casca de eucalipto de 166,2kJ/mol a 343,6kJ/mol.

REFERÊNCIAS

AGRA, A. A.; FERREIRA, F. B.; FLORES, B. D.; VILELA, A. C. F. Avaliação Da Autorredução De Misturas De Pó De Aciaria Elétrica E Coque De Petróleo Por Perda De Massa E Difração De Raios X. **16º Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Met**

alúrgica, de Materiais e de Minas, set 2016, p. 1698–1708, 2016.

AKTINS, P.; DE PAULA, J. The rates of chemical reactions. In: **Physical Chemistry**. 8a edição, Oxford, 2006.

ANDRADE, P. M.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; VERNILLI JR., F. Recycling of Steel Sludge into Red Ceramic. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 544–549, 2006.

BREHM, F. A. **Adição de óxido de Zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**, 2004. 90p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2004.

BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco**, 2009. 137p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

CANTARINO, M. V. Estudo Da Remoção De Zinco E De Álcalis Contidos Em Lamas de Aciaria LD. 2001. 97p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011.

CANTARINO, M. V.; DE CARVALHO FILHO, C.; BORGES MANSUR, M. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. **Hydrometallurgy**, v. 111–112, n. 1, p. 124–128, 2012.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do Plano Siderurgia. 2015 150p. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2015.

CHEN, F.; SØRENSEN, O. T.; MENG, G.; PENG, D. Thermal decomposition of $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ studied by stepwise isothermal analysis and non-isothermal thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, n. 1, p. 397–410, 1998.

CUNHA, A. F. DA; ARAÚJO FILHO, G. DE; MARTINS JÚNIOR, Á.; GOMES, O. C. B.; ASSIS, P. S. Aspectos Técnicos Da Utilização Da Carepa Gerada Em Processos Siderúrgicos E Tratada Por Desagregação Ultra-Sônica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 2, p. 1–5, 2006.

DING, Y. GUI; WANG, J. SONG; SHE, X. FENG; WANG, G.; XUE, Q. GUO. Reduction Characteristics and Kinetics of Bayanobo Complex Iron Ore Carbon Bearing Pellets. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 20, n. 5, p. 28–33, 2012.

EL-HUSSINY, N. A.; SHALABI, M. E. H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. **Powder Technology**, v. 205, p. 217–223, 2011.

Embrapa. **Dendê: fonte de óleo para biodiesel**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1487572/dende-fonte-de-oleo-para-biodiesel>> Acesso em: 01/05/2019 .

Embrapa. **Dendê é opção para plantio em 30 milhões de hectares da Amazônia**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/14817957/dende-e-opcao-para-plantio-em-30-milhoes-de-hectares-da-amazonia>. Acesso em: 01/05/2019.

EVESTEDT, M.; MEDVEDEV, A. Model-based slopping warning in the LD steel converter process. **Journal of Process Control**, v. 19, n. 6, p. 1000–1010, 2009.

FARDIN GRILLO, F.; SOBRINHO, V. DE P. M.; OLIVEIRA, J. R.; ESPINOSA, D. C.R. Adição De Poeira De Aciaria Elétrica Em Ferro-Gusa Líquido. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2013.

FERNANDES, I. DE O. L. **Avaliação energética e ambiental da produção de óleo de dendê para biodiesel na região do baixo sul, Bahia**. 2009. 151p.

Dissertação (Mestrado) Prodem. Univsersidade Estadual de Santa Cruz Ilhéus 2009.

FOELKEL, C. Casca da árvore do eucalipto: Aspectos morfológicos , fisiológicos, florestais , ecológicos e industriais , visando a produção de celulose e papel. **Eucalyptus Online Book e Newsletter**, p.109, 2010. Disponível em: http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf. Acesso em: 01/03/2019

GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. **Iron making and steelmaking: Theory and practice**. Ed. 1 Nova Deli, Ed. PHI Learning. 2008.

GRILLO, F. F.; TENÓRIO, J. A. S.; OLIVEIRA, J. R. DE. Caracterização e adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 301–307, 2013.

GUO, D.; ZHU, L.; GUO, S.; CUI, B. Direct reduction of oxidized iron ore pellets using biomass syngas as the reducer. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 276–281, 2016.

HAY, S. M. e RANKIN, W. J. Recovery of iron and zinc from blast furnace and basic oxygen furnace dusts: A thermodynamic evaluation. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 8, p. 985–1001, 1994.

HUSUM, P. L.; SORENSEN, O. T. Computer controlled forced stepwise isothermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 114, n. 1, p. 131–138, 1987.

IAB - Instituto aço Brasil. **Produção 2018, Estatística preliminar**. 2019. Disponível em: www.acobrasil.org.br. Acesso em: 10/05/2019.

IBÁ - Indústria brasileira de árvores. **Relatório anual 2017**. 2018. 80p.. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf. Acesso em: 15/04/2019.

ICHIKAWA, H.; MORISHIGE, H. Effective use of steelmaking dust and sludge by use of rotary hearth furnace. **Nippon steel Technical report**, v. 86, n. July, p. 35–38, 2002.

JARDINE, J. G.; BARROS, T. D. **Dendê**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3valo63n.html>. Acesso em: 7/9/2019.

JUNCA, E. **Reciclagem de poeira de aciaria : estudo da redução da poeira de aciaria LD , elétrica e ferrita de zinco**. 2014. 143p. Tese (Doutorado) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2014.

JUNCA, E.; RESTIVO, T. A. G.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Application of stepwise isothermal analysis method in the kinetic study of reduction of basic oxygen furnace dust. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 3, p. 1913–1919, 2015.

JUNCA, E.; RESTIVO, T. A. G.; DE OLIVEIRA, J. R.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Reduction of electric arc furnace dust pellets by simulated reformed natural gas. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, n. 3, p. 1889–1897, 2016.

KABIR, G.; MOHD DIN, A. T.; HAMEED, B. H. Pyrolysis of oil palm mesocarp fiber catalyzed with steel slag-derived zeolite for bio-oil production. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 42–48, 2018. .

KASAI, E.; MAE, K.; SAITO, F. Effect of Mixed-grinding on Reduction Process of Carbonaceous Material and Iron Oxide Composite. **ISIJ International**, v. 35, n. 12, p. 1444–1451, 1995.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006.

KIM, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of zinc ferrite from zinc oxide and α -Fe₂O₃. **Powder Technology**, v. 114, n. 1–3, p. 12–16, 2001.

KUILA, S. K.; CHATTERJEE, R.; GHOSH, D. Kinetics of hydrogen reduction of magnetite ore fines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 9256–9266, 2016.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. R. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 615–632, 2015.

LAN, W.; CHEN, G.; ZHU, X.; WANG, X. Research on the characteristics of biomass gasification in a fluidized bed. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 3, p. 613–620, 2019.

LEE, J. J.; LIN, C. I.; CHEN, H. K. Carbothermal reduction of zinc ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 32, n. 6, p. 1033–1040, 2001.

LIN, Q.; LIU, R.; CHEN, N. Kinetics of direct reduction of chrome iron ore. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 317–322, 1999.

LIU, W.; LIM, J. Y.; SAUCEDO, M. A.; HAYHURST A. N. Kinetics of the reduction of wüstite by hydrogen and carbon monoxide for the chemical looping production of hydrogen. **Chemical Engineering Science**, v. 120, p. 149–166, 2014.

MACHADO, J.; OSÓRIO, E.; CEZAR, A.; VILELA, F. Avaliação da Reatividade do Carvão Vegetal , Carvão Mineral Nacional e Mistura Visando a Injeção em Altos-Fornos. **III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, p. 1–5, 2011.

MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C.; BÜCHLER, P. M. EAF and secondary dust characterisation. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 31, n. 4, p. 325–332, 2004.

MAROUFI, S.; MAYYAS, M.; MANSURI, I; O'KANE P. Study of Reaction Between Slag and Carbonaceous Materials. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 48, n. 5, p. 2316–2323, 2017.

MARROQUÍN, M. C. G. **Caracterização e cinética da redução de ferrita de zinco presente em poeiras de aciaria, por misturas CO-CO₂**, 2008. 230p Tese (Doutorado) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.

MENAD, N.; AYALA, J. N.; GARCIA-CARCEDO, F.; RUIZ-AYÚCAR, E.;

HERNÁNDEZ, A. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. **Waste Management**, v. 23, n. 6, p. 483–491, 2003.

MENDES, J. J. **Influência da adição da lama fina de aciaria a oxigênio nas características físicas e microestruturais de pelotas queimadas de minério de ferro**, 2009. 79p. Dissertação (Mestrado). Redemat - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2009.

MIKHAIL, S. A.; TURCOTTE, A. M. Thermal reduction of steel-making secondary materials - i. Basic- oxygen-furnace dust. **Thermochimica Acta**, v. 311, p. 113–119, 1998.

MOURÃO, M. B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. 1988. 191p. Tese (Doutorado) Escola Politécnica Universidade de São Paulo. São Paulo. 1988.

MULLER, A. A. **A Cultura do dendê**. Belém, Embrapa, Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido (CPATU), 1980. 24p.

NOLASCO SOBRINHO, P. J.; TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 2, p. 121–127, 2005.

NOLDIN JÚNIOR, J. H. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**, 2002. 143p. (Dissertação) Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro 2002.

NOLDIN JÚNIOR, J. H.; D'ABREU, J. C.; MARCHEZE, E. S.; COSTA, P. H. C. **Flexibilidade de matérias-primas no processo TecnoRed**. 61º Congresso Anual da ABM, 4º Seminário de Auto-redução e Aglomeração a Frio. Rio de Janeiro. 2006.

OLIVEIRA, L. C. P. **Reaproveitamento do Pó de Aciaria LD gerado no Sistema de Despoeiramento Primário à seco**, 2016. 134p. (Dissertação) Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro 2016.

PELINO, M.; KARAMANOV, A.; PISCIELLA, P.; CRISUCCI, S.; ZONETTI, D. Vitrification of electric arc furnace dusts. **Waste Management**, v. 22, n. 8, p. 945–949, 2002.

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; ORTEGA, A.; CRIADO, J. M. The use of master plots for discriminating the kinetic model of solid state reactions from a single constant-rate thermal analysis (CRTA) experiment. **Thermochimica Acta**, v. 277, n. 1–2, p. 165–173, 1996.

PICKLES, C. A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1030–1042, 2009.

POHLMANN, J. G. **Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com bistas à injeção em altos-fornos**, 2014. 154p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2014.

PRAKASH, S.; RAY, H. S. Prediction of reduction kinetics of iron ore under fluctuating temperature conditions. **ISIJ International**, v. 30, n. 3, p. 183–191, 2008.

QU, Y.; XING, L.; SHAO, L.; LUO, Y.; ZOU, Z. Microstructural characterization and gas-solid reduction kinetics of iron ore fines at high temperature. **Powder Technology**. Accepted Manuscript. 2019.

RATH, S. S.; RAO, D. S.; TRIPATHY, A.; BISWAL, S. K. Biomass briquette as an alternative reductant for low grade iron ore resources. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, n. October 2017, p. 447–454, 2018.

RESTIVO, T. A. G. **Redução carbotérmica de óxidos de urânio assistida por banho solvente**, 2003. 106p. Tese (Doutorado) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo 2003.

RIZZO, E. M. DA S. **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos convertedores a oxigênio**. 2006 118p. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo. 2006.

SAFARIAN, S.; UNNÞÓRSSON, R.; RICHTER, C. A review of biomass gasification modelling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, n. May, p. 378–391, 2019.

SAMMUT, M. L.; ROSE, J.; MASION, A.; FIANI, E. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy. **Chemosphere**, v. 70, n. 11, p. 1945–1951, 2008.

SANTOS, D. M. DOS. **Auto-redução&fusão - Redução de pelotas contendo óxido de ferro**, 2002. 169p. Tese (Doutorado) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.

SEIXAS, F.; BAUCH, S. C.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, E. D. Balanço energético e econômico de duas alternativas de descascamento de madeira de eucalipto. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 67, n. abril, p. 37–43, 2005.

SILVA, C. L.; ROLDÃO, B. DE C.; SANTOS, L. D. T.; HEIN, P. R. G. Lenho e casca de Eucalyptus e Acacia em plantios monoespecíficos e consorciados. **Floresta e Ambiente**, v. 25, n. 1, p. 1–8, 2018.

DA SILVA, M. C.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Characterisation of electric arc furnace dust generated during plain carbon steel production. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 35, n. 4, p. 315–320, 2008.

SORENSEN, O. T. Thermogravimetric studies of non-stoichiometric cerium oxides under isothermal and quasi-isothermal conditions. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, n. 3, p. 429–437, 1979.

SORENSEN, O. T. Thermogravimetric and dilatometric studies using Stepwise Isothermal Analysis and related techniques. **Journal of Thermal Analysis**, v. 38, n. 1-2, p. 213-228, 1992.

DE SOUZA, E. L. **Estudo e Desenvolvimento De Um Processo De Tratamento De Resíduos Siderúrgicos** 2006. 110p. Tese (Doutorado) Redemat Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2006.

SRINIVASAN, N. S. Reduction of iron oxides by carbon in a circulating fluidized bed reactor. **Powder Technology**, v. 124, n. 1, p. 28–39, 2002.

SU, F.; LAMPINEN, H.-O.; ROBINSON, R. Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing. **ISIJ International**, v. 44, n. 4, p. 770–776, 2008.

SUN, K.; LU, W. K. Mathematical modeling of the kinetics of carbothermic reduction of iron oxides in ore-coal composite pellets. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 40, n. 1, p. 91–103, 2009.

TAKANO, C.; CAPOCCHI, D. T.; NASCIMENTO JUNIOR, R. DA C. DO. A **Reciclagem De Resíduos Sólidos**. Seminário nacional sobre reuso/reciclagem de resíduos sólidos industriais. Secretaria do meio ambiente do estado de São Paulo. São Paulo 2000.

TELLES, V. B. **Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco**. 2010. 91p. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

TONG, L. F. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite—Part 1: pure ZnFe_2O_4 . **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 110, n. 1, p. 14–24, 2001.

TONG, L. F.; HAYES, P. Mechanisms of the reduction of zinc ferrites in H_2/N_2 gas mixtures. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 28, n. 2, p. 127–157, 2007.

TRUNG, Z. H.; KUKURUGYA, F.; TAKACOVA, Z. ORAC, D. Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1100–1107, 2011.

TYMOSZUK, M.; MROCZEK, K.; KALISZ, S.; KUBICZEK, H. An Investigation Of Biomass Grindability. **Energy**, v. 183, p. 116–126, 2019.

UBANDO, A. T.; CHEN, W.-H.; ONG, H. C. Iron oxide reduction by graphite and

torrefied biomass analyzed by TG-FTIR for mitigating CO₂ emissions. **Energy**, v. 180, p. 968–977, 2019.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O Uso De Carvão Vegetal Na Indústria Siderúrgica Brasileira E O Impacto Sobre As Mudanças Climáticas. **Revista Brasileira de Energia**, v. 14, n. 2, p. 67–85, 2008.

VISWANATH, R. P.; VISWANATHAN, B.; SASTRI, M. V. C. Kinetics and mechanism of reduction of ferric oxide by hydrogen. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 18, n. 3, p. 149–154, 1977.

WANG, G.; ZHANG, J.; ZHANG, G.; WANG, H.; ZHAO, D. Experiments and Kinetic Modeling for Reduction of Ferric Oxide-biochar Composite Pellets. **ISIJ International**, v. 57, n. 8, p. 1374–1383, 2017.

WEI, M.; YU, Q.; DUAN, W.; YANG, F.; WU, T. CO₂ desorption kinetics for waste ion-exchange resin-based activated carbon by model-fitting and model-free. **Thermochimica Acta**, v. 655, n. 11, p. 52–62, 2017.

WSA - World Steel Association. **Steel Statistical Yearbook 2018**. 2019 126p. Disponível em: <http://www.worldsteel.org>. Acesso em: 05/03/2019.

XU, G.; LI, M.; LU, P. Experimental investigation on flow properties of different biomass and torrefied biomass powders. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. July 2018, p. 63–75, 2019.

XU, R.; DAI, B.; WANG, W.; SCHENK, J.; XUE, Z. Effect of iron ore type on the thermal behaviour and kinetics of coal-iron ore briquettes during coking. **Fuel Processing Technology**, v. 173, n. January, p. 11–20, 2018.

YAKORNOV, S. A.; PAN'SHIN, A. M.; GRUDINSKY, P. I.; DYUBANOV, V. G. Thermodynamic Analysis of Zinc Ferrite Decomposition in Electric Arc Furnace Dust by Lime. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 58, n. 6, p. 586–590, 2017.

YALLICO, Y. G. P. **Reatividade Comparativa de Coque , Carvão mineral , Carvão Vegetal e Coque Verde de Petróleo** 2011. 108p. Dissertação

(Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro 2011.

YI, C.; ZHU, R.; CHEN, B.; WANG, C.; KE, J.X. Experimental Research on Reducing the Dust of BOF in CO₂ and O₂ Mixed Blowing Steelmaking Process. **ISIJ International**, v. 49, n. 11, p. 1694–1699, 2009.

YUAN, P.; SHEN, B.; DUAN, D.; ADWEK, G. Study on the formation of direct reduced iron by using biomass as reductants of carbon containing pellets in RHF process. **Energy**, v. 141, p. 472–482, 2017.

YUNUS, N. A.; ANI, M. H.; SALLEH, H. M.; ABD RASHID R. A. Reduction of Iron Ore/Empty Fruit Bunch Char Briquette Composite. **ISIJ International**, v. 53, n. 10, p. 1749–1755, 2013.