VICTOR BRIDI TELLES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO NA REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO

São Paulo 2015 VICTOR BRIDI TELLES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO NA REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO

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

São Paulo 2015 VICTOR BRIDI TELLES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO NA REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO

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

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo 2015 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 fevereiro de 2015.

Assinatura do autor _ Victor Brich Telles

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Telles,	Victor Bridi
Estu	ido da influência da sinterização de minérios de ferro na
reduçã	o por hidrogênio / V.B. Telles versão corr
São Pa	ulo, 2015.
112	p.
Tes	e (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Pa	ulo. Departamento de Engenharia Química.
1.Re	dução 2.Hidrogênio 3.Sinterização I.Universidade de
São Pa	ulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Químic	all.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Sebastião e Romildes, por todas as atitudes de carinho, por cada centavo gasto na minha educação e por todo amor que me foi dado. Aos meus irmãos, Gustavo e Aline, pelo companheirismo, amizade e por todos os momentos que passamos juntos. À minha avó Maria, pelas orações e carinho.

À minha orientadora, Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa, por toda a ajuda, conselhos e disponibilidade durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por todos os ensinamentos, conversas, tempo e oportunidades concedidas.

Aos Professores membros da banca, Prof. Dr. José Roberto de Oliveira, Dr. Jean Carlo Camasmie de Paola e Prof. Dr. Claudio Parra de Lazzari, pela disponibilidade em avaliar o trabalho e colaboração para a melhoria do mesmo.

Ao Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo, pela colaboração durante a qualificação.

Aos amigos do LAREX, Adriana, Aninha, Carlos, Dani, Dênis, Eduardo, Felipe, Fernando, Flávia, Girley, Hugo, Jorge, Joner, Luciana, Marcos, Monica, Solange, Tati e Vivi, por todo o apoio, carinho, incentivo e amizade.

Aos técnicos e amigos de outros laboratórios, Danilo, Rubens, Lívio, Veríssimo, Rafa e Alexander, pela colaboração em diversos momentos.

Ao aluno de iniciação científica, André, pela ajuda durante os experimentos.

À Universidade de São Paulo.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos do projeto n 156979/2010-7.

À todos os meus amigos e familiares, que me acompanham sempre.

À Mariana, por me fazer feliz, estando ao meu lado em todos os momentos. Além de sua família, Gilberto, Regina e Jéssica, por todo apoio e carinho.

À todos que colaboraram direta ou indiretamente no decorrer deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo estudar a redução por hidrogênio de sínteres produzidos com coque e carvão vegetal. Para isso, foram realizadas sinterizações utilizando 3 tipos de sinter feeds hematíticos. Os sinter feeds foram caracterizados através de análise granulométrica, análise química, difração de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os primeiros ensaios de sinterização visaram a produção de sínter de retorno para as sinterizações posteriores. Misturas adicionando o sinter feed resíduo do processo de pelotização de minérios (SFRP) foram sinterizadas para avaliar o efeito da adição deste subproduto no processo de sinterização. Um teste foi realizado para verificar o efeito da redução de finos presentes no sínter de retorno no processo de sinterização. Foram realizados 6 ensaios de sinterização substituindo o coque por carvão vegetal como combustível do processo. As substituições foram de 0%, 8%, 16%, 25%, 50% e 100%. As amostras com substituições de 0%, 50% e 100% foram reduzidas em termobalança, durante 6 horas, em temperatura de 1000°C, utilizando uma mistura de gases contendo Argônio - 10% Hidrogênio. As amostras que apresentaram a melhor e a pior redutibilidade foram estudadas através de cálculos cinéticos, a fim de determinar os mecanismos de reação envolvidos durante a redução dos óxidos. A etapa de caracterização microscópica dos sínteres e reduzidos foi realizada de modo que tornou possível comparar a amostra de sínter antes e após o processo de redução. Os resultados mostraram que, para as misturas produzidas, o sínter fabricado com carvão vegetal diminuiu os índices de produção da sinterização e de resistência do sínter. Contudo, o sínter produzido utilizando somente carvão vegetal como combustível, apresentou maior redutibilidade. Os cálculos cinéticos indicaram, tanto para o sínter produzido com carvão vegetal quanto para o sínter produzido com coque, que o mecanismo controlador nos primeiros instantes (entre 50 e 55 minutos) é a reação química. No sínter produzido com carvão vegetal, o mecânismo muda para o controle misto. No sínter produzido com coque, o mecânismo muda para a difusão. Ensaios interrompendo o tempo de redução em 40min, 80min e 120min (40min + 40min + 40min), foram realizados com a amostra de sínter produzido com 8% de carvão vegetal. Nesta etapa, foi possível identificar os fenômenos de nucleação e crescimento da fase de ferro metálico sobre a estrutura do sínter.

Palavras chave: Redução, hidrogênio, sinterização.

ABSTRACT

This work aimed to study the sinter reduction by hydrogen produced with charcoal and coke breeze. Three kinds of hematitic sinter feeds were used. The materials were characterized by particle size analysis, chemical analysis, X-ray diffraction optical and scanning electron microscopy. The inicial sintering tests aimed to produce return fines for subsequent sintering. Mixtures adding the sinter feed residue from the pellets process were sintered to evaluate the addition effect of this product in the process of sintering. A test was conducted to verify the effect of elimination of fines present in the sinter return sintering process. Six sintering tests were conducted replacing coke breeze by charcoal as process fuel. The replacements were 0%, 8%, 16%, 25%, 50% and 100%. The samples with substitutions of 0%, 50% e 100% were reduced in thermobalance for 6 hours at a temperature of 1000°C using a blend of gases containing Argon – 10% Hydrogen. The samples which presented the best and the worst reducibility were studied through kinect calculations to determine the reaction mechanisms involved during the reduction of oxide. The step of microscopic characterization of reduced sinters was carried out in a way that made possible to compare the sinter sample before and after the process of reduction. The results showed the sinter made with charcoal decrease the sinter rates of production and resistance. However, the sinter made using only charcoal as fuel presented better reducibility. The kinect calculation denotes both for the sinter made with charcoal and sinter made with coke breeze the controlling mechanism in the initial stages (between 50 and 55 minutes) is the chemical reaction. For the sinter produced with charcoal the controlling mechanism switches for mixed control. The sinter produced with coke breeze, the mechanism switches for diffusion. Tests interrupting the reduction time for 40min. 80min e 120min (40min + 40min + 40min) were produced with sinter sample produced with 8% with charcoal. At this stage it was possible to identify the phenomena of nucleation and growth phase of metallic iron on the sinter structure.

Keywords: Reduction, hydrogen, sintering process.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema mostrando a zona de combustão em um leito fixo de
sinterização6
Figura 2: Distribuição granulométrica ideal de um sinter feed
Figura 3: Classificação das partículas de minérios de ferro em relação a
capacidade de microaglomeração10
Figura 4: Velocidade da frente térmica na sinterização em função da
reatividade do combustível
Figura 5: Temperatura do leito de sinterização em função do tempo de misturas
com adicões de carvão vegetal em substituição ao coque.
Figura 6: Redutibilidade em função do teor de FeO para sinteres com diferentes
basicidades
Figura 7: Produção mundial de aco bruto nos últimos anos (10 ³ toneladas) 20
Figura 8: Produção mundial de aco bruto em 2009 (10 ³ toneladas)
Figura 9: Equação cinética para interface de reação química em função do
tempo para a redução de pelotas contendo zinco em diferentes
temperaturas (950°C 1000°C 1050°C e 1100°C) 23
Figura 10: Equação cinética para interface de reação química em função do
tempo para a redução de pelotas contendo estanho em diferentes
temperaturas (950°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C)
Figura 11: Relação entre o mecanismo de reação química e de difusão interna
de dás em temperaturas de 1050°C e 1100°C
Figura 12: Fluxograma simplificado da metodología
Figura 12: Sinter feed hematítico (SEH1)
Figura 14: Sinter feed hematítico (SEH2)
Figura 15: Sinter feed resíduo da pelotização (SERP)
Figura 16: Quarteamento em pilhas de uma amostra de sinter feed
Figura 17: Metodología para a determinação da umidade ótima 40
Figura 18: Misturador utilizado no processo de micropelitização 41
Figura 19: Esquema do sinterizador utilizado nos experimentos 45
Figura 20: Balanca termogravimétrica utilizada nos ensaios de redução 49
Figura 21 : Difração de raios-X do sinter feed SEH1
Figura 22: Difração de raios-X do sinter feed SEH2
Figura 23: Difração de raios-X do sinter feed SFRP
Figura 24: Imagem de microsconia óntica mostrando o aspecto geral sinter feed
SFH1 57
Figura 25: Imagens de elétrons retro-espalhados do SEH1, hematita (Hem)
sílica (Si) e noro (P) 57
Figura 26: Espectro EDS do contaminante que aparece como uma fase cinza
Accuro
Figura 27: Imagem de microscopia óntica mostrando o aspecto getal do sinter
food SEH2
Figura 28: Imagens de elétrons retro-espalhados do SEH2 Hematita (H) Si-Al
(silicato de alumínio) 50
Figura 20: Espectro de EDS mostrando picos de ALe Si presente no gança do
SEH2
Figure 30: Imagem de microsconia óntica mostrando o asporto goral do sintor
food SERD

 Figura 31: Imagens de elétrons retro-espalhados do SFRP
Figura 36: Rendimento das sinterizações com adições de SFRP nas misturas. 67
Figura 37: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto geral dos sínteres SFRP
Figura 38: Evolução da temperatura de saída de gases das sinterizações com substituição de coque por carvão vegetal
Figura 39: Evolução da pressão negativa dos gases durante as sinterizações com substituição de coque por carvão vegetal
Figura 40: Rendimento do bolo de sinterização em função do teor de carvão vegetal
Figura 41: Produtividade das sinterizações variando o teor de carvão vegetal.74 Figura 42 : Difratograma da amostra de sínter CVzero
Figura 43: Difratograma da amostra de sínter CV100%
Figura 45: Perda de massa em função do tempo das amostras CVzero, CV50% e CV100%. Temperatura: 1000°C, tempo: 6horas, atmosfera: Argônio- 10%H ₂
Figura 46: Imagens de elétrons retro-espalhados mostrando a base e o topo da amostra CV50% reduzida. À direita, esquematização mostrando a posição
Figura 47: Amostra de CV8% após 40min e 80min de redução
Figura 49: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a parte inferior da amostra CV8% após 80min de redução
Figura 50: Espectros EDS das regiões escuras identificadas nas microestruturas da amostra CV8% em 40, 80 e 120min
Figura 51: Espectro EDS das regiões claras identificadas nas microestruturas da amostra CV8% em 40. 80 e 120min
Figura 52: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a parte superior da amostra CV8% reduzida após 40min
Figura 53: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto geral da amostra, lixada, de CV8% após 120min
Figura 54: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a camada de Fe metálico (Fe) e silicatos (Si) envolvendo a wustita (W)
Figura 55: Curva d(alpha)/dt x tempo para amostra CV 100% reduzida por mistura contendo hidrogênio em temperatura de 1000°C
Figura 56: Aplicação da equação cinética de reação química para a primeira etapa de redução (entre 0 e 50min) do sinter CV 100%
Figura 57: Aplicação da equação cinética de difusão interna de gás para a primeira etapa de redução (entre 0 e 50min) do sinter CV 100%

Figura 58: Aplicação da equação cinética de controle misto para a segunda etapa de redução do sinter CV 100%.	89
Figura 59: Curva d(alpha)/dt x tempo para amostra CV zero reduzida por	00
Figura 60: Aplicação da equação cinética de reação química para a primeira	90
etapa de redução do sinter CV zero	91
primeira etapa de redução do sinter CV zero	92
Figura 62: Aplicação da equação cinética de reação química para a segunda etapa de redução do sinter CV zero	93
Figura 63: Aplicação da equação cinética de difusão interna gasosa para a segunda etapa de redução do sinter CV zero.	93
Figura 64: Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por microscópio	
hidrogênio.	94
eletrônica de varredura do sinter CV100% reduzida por mistura contendo hidrogênio.	о 95
Figura 66: Curvas obtidas para controle misto entre reação química e difusão para amostra CV zero.) 96
Figura 67: Imagem de elétrons retro-espalhados das amostras de sínter Cvz e CV100%. Hematita primária (H _p), magnetita (M), silicato (Si)	ero 97
Figura 68: Imagem de elétrons retro-espalhados da amostra CVzero reduzid	a. 97
Figura 69: Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra CV100% reduzida.	98
Figura 70: Imagem de microscopia óptica da amostra de sínter CV100%	99
Figura /1: Imagem de eletrons retro-espalhados da região periferica da amostra de sínter CV100% antes e após a redução por hidrogênio	00
Figura 72: Difratograma da amostra CVzero reduzida mostrando os picos de	00
Figura 73: Difratograma da amostra CV100% mostrando os picos de Fe 7	01

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Emissões de CO ₂ utilizando a rota do alto forno	. 19
Tabela 2: Composição dos gases aplicados nos principais processos de	
redução direta	. 21
Tabela 3: Equações cinéticas e mecanismos para reações sólido-gás	. 28
Tabela 4: Composição química do SFH2	. 35
Tabela 5: Composição química do SFRP.	. 36
Tabela 6: Misturas de sinterização iniciais: (SFH1, SFH2 e SFRP) sinter feed	ls,
(SR) sinter de retorno, (F) fundente, (Cq) coque, (Cv) carvão vegetal, (A)
teor de água	. 42
Tabela 7: Misturas de sinterização com adições de SFRP: (SFH1, SFH2 e	
SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F) fundente, (Cq) coque, (Cv	v)
carvão vegetal, (A) teor de água	. 42
Tabela 8: Mistura de sinterização com seleção granulométrica do sínter de	
retorno (SFH1, SFH2 e SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F)	
fundente, (Cq) coque, (Cv) carvão vegetal, (A) teor de água	. 43
Tabela 9: Misturas de sinterização com substituição de coque: (SFH1, SFH2	е
SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F) fundente, (Cq) coque, (Cv	v)
carvão vegetal, (A) teor de água	. 44
Tabela 10: Equações cinéticas utilizadas para determinação dos mecanismo	S
controladores envolvidos na redução de diferentes tipos de sinteres por	
mistura gasosa contendo hidrogênio	. 51
Tabela 11: Distruibuição granulométrica dos sinter feeds.	. 53
Tabela 12: Composição química dos sinter feeds.	. 54
Tabela 13: Distribuição granulométrica do sínter de retorno.	. 65
Tabela 14: Indices de sinterização.	. 70
Tabela 15: Porcentagem de partículas acima de 6,3 mm dos sínteres após o	S
teste de tamboreamento.	. 75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO	3
2.2 SINTER FEED	7
2.3 COMBUSTÍVEIS	11
2.4 FUNDENTES	15
2.5 PROPRIEDADES DO SÍNTER 2.5.1. Resistência mecânica 2.5.2. Redutibilidade (RI) 2.5.3. Degradação sob redução (RDI)	16 16 16 18
2.6 EMISSÕES DE CO2 NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	18
 2.7 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE FERRO 2.7.1 – O processo MIDREX 2.7.2 – O processo HyL III	19 22 22 23 26
3- OBJETIVOS	32
4- MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. MATÉRIAS PRIMAS	34
4.1.1. Sinter feeds	34
4.1.2. Combustiveis, fundente e sinter de retorno	38
4.2. MICROPELOTIZAÇÃO	38
4.2.1. Determinação do teor de umidade (umidade otima) 4.2.2. Produção das misturas (micropelotização)	39 40
4.2.3. Misturas para obtenção de sínter de retorno	41
4.2.4. Misturas com adições de resíduos de pelotização	42
4.2.5. Mistura com seleção granulométrica dos finos de retorno	43
4.2.6. Misturas com substituição de coque por carvão vegetal	43
4.3. SINTERIZAÇÃO	44
4.3.1. Processo de produção do sinter 4.3.2. Rendimento e produtividade da sinterização	44 46
4.3.3. Teste de tamboreamento	47
4.3.4. Caracterização química e morfológica do sínter	47
4.4. REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO	48
4.4.1. Ensaios termogravimétricos	49
4.4.4. Caracterização do reduzido	52
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	53

5.1.1. Sinter feeds 5.1.2. Combustíveis 5.1.3. Sinter de retorno	. 53 . 62 . 64
5.2. UMIDADE ÓTIMA	. 65
5.3. TESTES PARA PRODUÇÃO DE SÍNTER DE RETORNO	. 67
5.4. ADIÇÕES DE SINTER FEED DA PELOTIZAÇÃO (SFRP)	. 67
5.5. CONTROLE GRANULOMÉTRICO DOS FINOS DE RETORNO	. 69
5.6. SUBSTITUIÇÃO DO COQUE POR CARVÃO VEGETAL 5.6.1. Sinterização 5.6.2. Rendimento do bolo de sinterização 5.6.3. Produtividade 5.6.4.Tamboreamento 5.6.5. Difração de raios-X (DRX) dos sínteres 5.6.6. Microscopia óptica	69 69 73 74 74 74 75 77
5.7. REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO 5.7.1. Termogravimetria 5.7.2. Ensaios interrompendo a redução 5.7.3. Estudo cinético 5.7.4. Caracterização os sínteres e reduzidos	. 78 . 78 . 80 . 86 . 96
	102
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	104

1 INTRODUÇÃO

O coque é o combustível mais utilizado na indústria metalúrgica. Porém, as emissões de gás CO₂ geradas pelas indústrias tem se tornado motivo de estudo para a utilização de novas alternativas. Os produtores de ferro e aço são responsáveis por aproximadamente 6,7% das emissões globais de gases causadores do efeito estufa. Por sua vez, as plantas de sinterização são responsáveis por aproximadamente 18% dos gases poluentes gerados na indústria ^(1,2).

Para cada tonelada de aço produzido, são gerados 218kg de CO_2 nos fornos de coque e 261kg de CO_2 são emitidos na produção de sínter de minério de ferro. Deste modo, o processo de sinterização consiste em parte do problema ⁽¹⁾.

O estudo de alternativas para diminuição das emissões de CO₂ tornou-se uma iniciativa importante no mundo. Dentre essas alternativas, figura o uso de carvão vegetal em substituição ao coque nas sinterizações, e de hidrogênio como substituição parcial do coque em altos-fornos.

A geração de CO₂ pela indústria de aço decorre, principalmente, da interação entre o carbono e o minério de ferro em altos-fornos, durante o processo de redução que produz ferro gusa. O CO₂ é um dos gases causadores do efeito estufa, e nos últimos anos, a discussão sobre a emissão de gases que causam este problema tem aumentado. Com isso surgem propostas de metas de redução das emissões dos gases.

Na indústria siderúrgica, para que haja a redução da emissão de CO_2 , é necessário o conhecimento, domínio e implementação de novas tecnologias que permitam a obtenção do ferro metálico, com redução nas emissões de CO_2 . Considerando este ponto de vista, o gás hidrogênio (H₂) pode ser uma alternativa de agente redutor do minério de ferro, sendo que os produtos desta reação de redução serão o ferro metálico e H₂O (água) na forma de vapor. Consequentemente, os níveis de emissões de CO_2 na obtenção de ferro diminuem.

Para a aplicação de H₂ como agente redutor de minério de ferro é necessário o entendimento das etapas da reação gás-sólido, os mecanismos da redução e as diferentes morfologias das etapas de redução.

Deste modo, este trabalho propõe o estudo de uma rota de produção de ferro metálico mais sustentável se comparado ao processo tradicional utilizando coque.

Para isso, o coque utilizado no processo de sinterização foi substituído por carvão vegetal. A vantagem do carvão vegetal em comparação ao coque, se deve ao sequestro de CO₂ durante o crescimento da biomassa utilizada na produção do combustível ⁽¹⁾.

Durante o processo de redução do sínter de minério de ferro, foi utilizado H₂ como agente redutor.

Assim, este trabalho visa contribuir com o estudo de alternativas que diminuem as emissões de CO₂ na indústria metalúrgica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

O sínter de minério de ferro é o aglomerado mais utilizado nas indústrias metalúrgicas. O processo de obtenção do sínter é definido como uma aglomeração a quente de uma mistura de minérios de ferro, fundentes e combustíveis. A sinterização é um processo de reciclagem, uma vez que reaproveita diversos resíduos das usinas. Após os avanços tecnológicos na etapa de mistura, é permitido que se utilize uma gama de materiais reciclados. São utilizados constantemente nas sinterizações, pós, lamas, carepas e principalmente sínter de retorno (sínter fora das especificações granulométricas para o alto-forno)⁽³⁾.

O processo pode ocorrer em bateladas (utilizado geralmente em equipamentos laboratoriais ou de escala piloto) ou contínuo (através de uma esteira constantemente carregada pela mistura à sinterizar. O principal componente da mistura é o minério de ferro.

Os materiais são previamente misturados em uma etapa denominada de microaglomeração à frio, ou micropelotização. Nesta etapa os materiais são misturados de modo a se obter aglomerados formados pela aderência das partículas mais finas da mistura sobre as mais grossas. As micropelotas resultates do processo são carregadas na esteira ou câmara de sinterização, que possui o fundo na forma de grelhas e permite a passagem de ar por um sistema de exaustão. O processo inicia quando o combustível começa a reagir e termina quando a frente térmica avança através de todo o leito ⁽³⁾.

A participação do sinter feed na mistura a sinterizar é de aproximadamente 60% ^(4,5). Uma das principais características que o minério deve possuir é granulometria entre 0,10mm e 6,35mm, antigamente determinada pela curva Astier ⁽⁴⁾. A composição química do minério deve apresentar um máximo de 0,05% de fósforo e um máximo de 0,01% de enxofre para atender as especicações do alto forno.

Sobre a mistura, é necessário efetuar a ignição por meio da queima de combustíveis gasosos ou líquidos. A temperatura de ignição é importante para

a qualidade final do sínter ⁽⁶⁾. Devido às condições de temperatura e resfriamento, a parte superior do leito de sinterização é geralmente mais frágil, denominada soft sinter ⁽⁴⁾.

Através de um sistema de exausão localizado sob o leito de sinterização, o ar é forçado a passar através da mistura.

Assim, inicia-se a queima do combustível no topo da mistura. Zonas térmicas são formadas devido às diferenças de temperaturas na secção transversal do leito. A zona de temperatura mais alta (geralmente entre 1200 até 1400°C) é chamada frente de combustão.

A velocidade e a temperatura da frente de reação/combustão depende da vazão de ar no interior da mistura. Uma vez formada, a frente de reação desce através do leito, consumindo o combustível.

O sínter de minério de ferro deve possuir granulometria entre 5mm e 40mm, alta redutibilidade (RI) e baixa degradação durante a redução em baixa temperatura (Reduction Degradation Index-RDI). Deste modo, as indústrias buscam fabricar sínteres que reúnam todas estas características com o máximo de produtividade e o mínimo de consumo de combustível ⁽⁷⁾.

O processo em bateladas, Greenwalt, foi utilizado em décadas passadas e hoje é utilizado basicamente em escalas piloto. No processo industrial, a sinterização é feita através do processo Dwight Lloyd, neste a carga move-se sobre uma esteira tornando o processo contínuo e mais produtivo, em comparação com o processo Greenwalt. O processo semi-contínuo SKP, ou mini sinterização, foi projetado para atender usinas que possuem flutuações nas demandas de produção. No Brasil, algumas indústrias de menor porte utilizam este processo, em que panelas dispostas em arranjo do tipo carrossel, são alimentadas, processadas e descarregadas, sucessivamente ⁽⁸⁾.

Todas as usinas integradas no Brasil produzem sínter através do processo Dwight Lloyd, o combustível utilizado é o coque. O sínter é responsável por cerca de 75% da fonte de ferro em seus altos-fornos ⁽⁷⁾. Além do sínter, os altos-fornos são carregados por pelotas e minério granulado.

Os fenômenos presentes no processo de sinterização são:

- a combustão do combustível;
- a transferência de calor da camada superior para a camada inferior do leito, causado pela passagem de ar.

Instantes após a formação da zona de combustão, o leito é dividido na seguinte forma ^(3, 4,6):

Zona úmida: tendo como limite superior a temperatura de 100°C, constitui a base do leito de mistura a sinterizar. Nesta etapa ocorrem as reações de hidratação da cal e a condensação da água, como mostrado nas Equações 1 e 2.

$$\begin{array}{ll} \mbox{CaO}_{(s)} + \mbox{H}_2 \mbox{O}_{(l)} & \rightarrow \mbox{Ca}(\mbox{OH})_{2(s)} & (\mbox{Equação 1}) \\ \mbox{H}_2 \mbox{O}_{(g)} & \rightarrow \mbox{H}_2 \mbox{O}_{(l)} & (\mbox{Equação 2}) \end{array}$$

Zona de secagem: região onde ocorre principalmente a vaporização da umidade da mistura e depois a desidratação dos hidróxidos de cálcio. Compreendida entre 100 e 500°C. Ambas as reações diminuem a temperatura do leito de sinterização e podem ser observadas nas Equações 3 e 4.

$$\begin{array}{ll} H_2 O_{(l)} & \rightarrow H_2 O_{(g)} & (Equação \ 3) \\ Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + H_2 O_{(g)} & (Equação \ 4) \end{array}$$

Zona de reação: compreende toda a região térmica no aquecimento acima de 500°C, quando se inicia a queima do combustível, passando pelo ponto de temperatura máxima do processo (1200°C a 1400°C) e chegando até 900°C, quando se inicia o resfriamento do sínter. As principais reações que ocorrem nesta zona são: combustão do combustível (exotérmica), decomposição dos carbonatos (endotérmica), reações na fase sólida, reações na fase líquida, redução e reoxidação dos óxidos de ferro.

As Equações 5 e 6 mostram as possíveis reações de combustão do coque, que pode formar CO e CO₂ durante a queima.

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	(Equação 5)
$C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	(Equação 6)

A decomposição do carbonato de cálcio (fundente mais utilizado na sinterização) pode ser observada na Equação7. Esta reação pode ocorrer a

partir de 600°C, porém reage violentamente em temperaturas entre 800 e 900°C.

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 (Equação 7)

Zona de resfriamento: nesta fase do processo, ocorre o resfriamento do sínter e é nela que aparecem os primeiros cristais que, conforme o seu desenvolvimento, irão conferir ao sínter propriedades de resistência ao impacto e à abrasão. Tem início abaixo de 900°C, quando termina a reação.

Basicamente, estas zonas ocorrem devido à movimentação da zona de reação (causada pelo fenômeno de combustão), que parte da região superior do leito em direção ao fundo do mesmo, conforme o combustível é consumido ⁽⁴⁾.

A Figura 1 mostra um esquema indicando como se dá a movimentação da zona de combustão no interior de um leito fixo.



Figura 1: Esquema mostrando a zona de combustão em um leito fixo de sinterização.

A interação entre a zona de reação e o fenômeno físico de transferência de calor promove a formação da zona de secagem. Esta zona é formada, pois o ar quente que provém da região superior da mistura aquece as regiões inferiores do leito. Sendo assim, o sínter formado no topo da mistura praticamente não sofre o processo de secagem, o resultado é a formação de um produto mais frágil, denominado soft sinter ⁽⁴⁾.

A zona de resfriamento é formada após a passagem da zona de reação, ou seja, o combustível deixa de ser consumido em um determinado local da mistura e é queimado na região logo abaixo, passada a zona de reação o ar frio entra em contato com a mistura resfriando o sínter ⁽⁴⁾.

No processo contínuo Dwight Lloyd, a zona de reação atravessa o leito diagonalmente, as zonas térmicas são fixas, pois a carga está em constante movimento. O contrário ocorre no processo em bateladas, no qual a carga está localizada sobre uma grelha fixa e a zona de reação percorre toda a mistura (da camada superior até a inferior)^(3, 4).

A velocidade de propagação da zona de reação depende basicamente da permeabilidade, umidade e vazão de ar na mistura ^(3, 4).

Uma vez finalizada a etapa de aglomeração a quente, o sínter obtido necessita passar por um tratamento mecânico no qual é feita a britagem e peneiramento, ajustando a granulometria do material para as exigências dos altos-fornos. Esta faixa granulométrica, normalmente situa-se entre 5,0mm e 40,0mm de diâmetro dos aglomerados. Os equipamentos utilizados nesta etapa, bem como a implementação de um sistema de resfriamento dependem de cada empresa ^(3, 4).

O sínter com granulometria abaixo de 5,0mm é devolvido para o processo de sinterização. Quando adicionadas na etapa de aglomeração a frio, as partículas do sínter de retorno favorecem a micropelotização da mistura, pois possuem formato irregular e maior área específica ^(3, 4).

2.2 SINTER FEED

A principal característica analisada nos minérios de ferro para sinterização (sinter feed) é a distribuição granulométrica. Por vários anos, a referência de granulometria ideal de um sinter feed era a curva Astier ⁽⁹⁾, que limitava o tamanho máximo do minério em 6,35mm e o mínimo em 0,106mm (150mesh). Entretanto, fatores como o surgimento de novas tecnologias na preparação das misturas e a necessidade de se trabalhar com uma mistura de

minérios ao invés de somente um tipo, possibilitaram a utilização de uma faixa granulométrica mais ampla e flexível ^(3, 4).

A Figura 2⁽⁴⁾ mostra a distribuição granulométrica conforme a curva Astier e a faixa granulométrica aceitável nas sinterizações atuais.

A distribuição granulométrica do sinter feed deve conter ⁽⁴⁾:

- 0% de partículas maiores do que 9,5mm;
- 5 a 7% no máximo de partículas maiores que 6,35mm;
- 45 a 60% de partículas entre 1,0 e 6,35mm;
- 10 a 25% no máximo de partículas abaixo de 0,106mm (150mesh)



Figura 2: Distribuição granulométrica ideal de um sinter feed ⁽⁴⁾.

As partículas de minérios de ferro podem ser classificadas quanto à capacidade de micropelotização. A Figura 3 mostra a classificação adotada pela Nippon Steel ^(10,11).

As partículas situadas no intervalo entre 0,7 e 6,3mm são consideradas como nucleantes. As partículas situadas entre 0,2 e 0,7mm são consideradas intermediárias e acima de 0,105mm (150mesh) até 0,2mm são denominadas como aderentes ⁽¹⁰⁾.

1	Pai	tículas do <i>sinter feed</i>	Estrutura ideal do microaglomerado (a frio)
Ì	Não apresenta mais finas a fenômeno de minimizadas	Supergrossas am a capacidade de aderir as partículas to seu redor e não contribuem para o e microaglomeração a frio. Devem ser na composição da mistura a sinterizar.	
6,3 mm 3,0 mm	Nucleantes 2 Nucleantes 1 São os nucleantes ideais, pois são mais efetivos com relação a capacidade de	Nucleantes Apresentam a capacidade de aderir as partículas mais finas ao seu redor e constituem-se nos núcleos dos aglomerados. São partículas policristalinas anidras ou hidratadas e não devem participar efetivamente no fenômeno de formação de líquido durante a queima. Deve-se controlar a quantidade de partículas nucleantes goethíticas (altos valores de PPC e de P) de modo a evitar a alta contratação e formação de grandes trincas no bolo de sinterização e aumento do teor de fósforo no sínter e no gusa. Podem apresentar diferentes tipos de tramas, constituintes mineralógicos, tamanhos de cristais, graus de porosidade e tipos de superfícies. Essas características influenciam os parâmetros de redutibilidade, degradação durante redução e de amolecimento e fusão do sínter.	 Partículas Aderente Partículas Aderente<
1,0 mm ou	camada aderente.	oclusa na sua estrutura ou mesmo na forma liberada.	
0,7 mm	Intermediárias		Tipologia das Particulas Aderentes e Nucleantes:
0,3 mm	Essas partículas não se comportam nem como nucleantes e nem como aderentes. Devem ser minimizadas na composição da mistura a sinterizar.		Especularísticas (Ex. Minas de Cauê, Andrade, etc.). Martíticas (Ex. Minas da Mutuca, C. Feijão, etc.). Granulares (Ex. Mina do Pico, etc.). Microgranulares (Ex. Mina de Carajás). Magnetíticas (Ex. Mina de C. Feijão, etc.). Goethíticas (Ex. Minas de Alegria, Capanema, etc.).
ou 0,2 mm		Adere	ntes
0,105 mm	São partículas que formam a camada aderente ao redor do núcleo no microaglomerado. Podem apresentar diferentes características mineralógicas de modo a influenciar fortemente os fenômenos de aglomeração a frio e de formação da fase líquida durante a queima e na qualidade intrínseca do sínter formado.		
,	Sao partículas de <i>pellet feed</i> . Sua participação no <i>sinter feed</i> deve ser minimizada. Contribuem fortemente para diminuir permeabilidade do leito a sinterizar. A alumina nessa fração aumenta O RDI (<i>Reduction Degradation Index</i>) do sínter.		

Figura 3: Classificação das partículas de minérios de ferro em relação a capacidade de microaglomeração ⁽¹⁰⁾.

A composição química do *sinter feed* na mistura a sinterizar depende da quantidade de sínter presente na carga metálica do alto-forno, da quantidade e tipo de escória que se deseja obter na fabricação do ferro gusa e da qualidade do sínter ⁽³⁾.

A preocupação com limites de natureza química dos minérios resume-se aos teores de fósforo, sílica e alumina. Em geral, os minérios de ferro brasileiros possuem baixos teores de enxofre, titânio e álcalis ⁽⁴⁾.

Evita-se a utilização de minérios que possuam concentrações de sílica nas frações mais grossas, pois neste caso nem toda a sílica participa das reações, diminuindo o volume de escória e tornando o sínter mais frágil ⁽¹⁰⁾.

Nas reações de sinterização, a participação da alumina localizada nas frações mais grossas é quase nula. O problema ocorre quando a alumina concentrada nas frações mais finas participa intensamente nas reações de sinterização, dissolvendo-se na rede da hematita secundária. Estas reações fragilizam o sínter através do aumento do RDI, gerando mais finos durante redução ⁽¹⁰⁾.

Adições de magnetita, MgO e CaO no leito de sinterização, podem amenizar os efeitos negativos da alumina. Estas adições melhoram as propriedades do sínter durante a redução. Ou seja, o diminui o RDI do sínter, consequentemente, diminui a geração de finos durante a redução ⁽¹²⁾.

Devido aos problemas causados pelo fósforo nos altos-fornos, este elemento também é restrito no sínter. O fósforo possui taxa de eliminação através da escória do alto-forno extremamente baixa e prejudica a fabricação de aços mais nobres ⁽⁴⁾.

2.3 COMBUSTÍVEIS

O combustível mais utilizado nas plantas de sinterização é a moinha de coque (finos de coque) ^(13, 1, 16).

Os combustíveis são utilizados no processo de sinterização com a finalidade de fornecer energia para sustentar a frente de queima no leito de sinterização e para efeturar a ignição do processo ^(3, 4).

Nas usinas de pequeno porte, que utilizam altos fornos a carvão vegetal, sobram finos do combustível. Deste modo, é feito um reaproveitamento destes finos com a finalidade de substituir o coque ⁽¹⁶⁾.

Na ignição da máquina de sinterizar, geralmente são utilizados combustíveis líquidos ou gasosos. Muitas vezes são aproveitados combustíveis provenientes de processos industriais paralelos como o gás de coqueria ou de alto-forno, também podem ser empregados óleo e gás natural ^(3, 4).

O combustível que faz parte da mistura tem objetivo de fornecer calor para o processo. Com esta finalidade são utilizados combustíveis sólidos como a moinha de coque, carvão vegetal, antracito e coque de petróleo ⁽⁴⁾.

O coque é o principal combustível utilizado no processo de sinterização. Os combustíveis para sinterização devem possuir granulometria entre 1,0 e 3,0mm, poder calorífico e reatividade suficientes para fornecer energia durante o processo ^(1,13).

O tamanho das partículas do combustível influencia na porosidade, nas fases formadas e na redutibilidade e resistência do sínter ^(3, 4, 13).

Segundo Umadevi et al. ⁽¹³⁾, tamanhos maiores das partículas de coque aumentaram os índices de degradação sob redução (RDI) do sínter, devido ao maior tamanho de poros formados. Ou seja, o sínter gerou finos com mais facilidade durante a sua redução. Em contrapartida, o aumento do número e tamanho dos poros aumenta a redutibilidade (RI) do sínter. Deste modo, o combustível não deve ser nem tão fino, para evitar a produção de sínteres com baixo RI, nem tão grosso, para não formar sínteres extremamente frágeis ⁽¹³⁾.

Além disso, as reservas de coque são escassas, consequentemente o preço do coque aumenta. Deste modo, devido a estes fatores ambientais e econômicos, alguns estudos estão sendo realizados com o objetivo de substituir o coque pelo carvão vegetal ⁽¹⁴⁾.

O coque é um insumo mineral e sua extração causa danos permanentes no solo. Por outro lado, o carvão vegetal é obtido através da carbonização da madeira. Deste modo, os danos causados pela a extração podem ser minimizados através de técnicas de remediação e reflorestamento ^(14, 1).

A combustão de coque nas plantas de sinterização contribui para a geração de gases causadores do efeito estufa, e ainda SO_x e NO_x. Já o carvão vegetal é um combustível pobre em enxofre e nitrogênio, o que reduz as

emissões dos gases associados a estes elementos durante o processo de combustão. Este combustível também possui a vantagem de ser renovável, fazendo com que as emissões de CO₂ geradas durante sua produção sejam sequestradas durante o ciclo de vida da biomassa.

A Figura 4 mostra que existe uma correlação linear entre a velocidade de frente de queima na sinterização e a reatividade do combustível ^(15, 16).



Figura 4: Velocidade da frente térmica na sinterização em função da reatividade do combustível.

Combustíveis mais reativos aumentam a velocidade de propagação da frente de combustão, aumentando a produtividade. Porém, combustíveis mais reativos diminuem a resistência à frio do sínter ⁽¹⁶⁾.

De acordo com Lovel, o carvão vegetal diminui em 10% a quantidade necessária de combustível se comparado com uma mistura típica contendo 100% de coque. A Figura 5 mostra a diferença das temperaturas durante a sinterização de misturas com adições de carvão vegetal ⁽¹⁵⁾.



Figura 5:Temperatura do leito de sinterização em função do tempo de misturas com adições de carvão vegetal em substituição ao coque.

A substituição de coque por carvão vegetal diminui os picos de temperatura no processo de sinterização. Combustíveis mais reativos que o coque aumentam a relação CO/CO2 no interior do leito de sinterização ^{(6, 17).}

Além disso, o carvão vegetal possui menor quantidade de carbono fixo e uma maior quantidade de materiais voláteis ⁽¹⁵⁾.

2.4 FUNDENTES

Os fundentes facilitam a escorificação das impurezas presentes nos minérios de ferro da mistura de sinterização e nos combustíveis ⁽¹⁸⁾.

Os principais fundentes utilizados na sinterização são o calcário, cal, dolomita, serpentinito, quartzito, e olivina ^(3, 4, 13).

A granulometria dos fundentes utilizados no processo de sinterização, principalmente do calcário, é fonte de estudos. A distribuição granulométrica do fundente pode alterar a composição química no leito de sinterização. Deste modo, controlando a granulometria do fundente, é possível tornar a composição química da escória no sínter mais homogênea ^(4,18, 19).

Geralmente, a olivina e serpentinito são adicionados no processo como fonte de MgO no sínter. Essas adições podem ser feitas por motivos econômicos, para atender as especificações de MgO na escória do alto-forno. Porém, estas adições podem piorar a resistência mecânica do sínter, pois ocorre a diminuição da fase de ferrita de cálcio e o aumento da proporção de escória primária vítrea, que possui resistência menor ^(4, 20).

Outra fonte de MgO é a dolomita (carbonato de magnésio). A dolomita possui menor reatividade, desta forma, necessita de mais energia para sua decomposição ^(4, 19, 20).

2.5 PROPRIEDADES DO SÍNTER

2.5.1. Resistência mecânica

A resistência mecânica do sínter está ligada principalmente à resistência individiual dos minerais, índice de vazios, formação de fase líquida durante a sinterização, superfície específica e composição química do sínter.

Estudos mostram que, dentre as principais fases presentes no sínter, a hematita primária possui maior resistência à fratura. Em sequência, seguem as fases hematita secundária, magnetita, ferro silicatos de cálcio e alumínio e fase vítrea ⁽¹⁶⁾.

Vários autores estudaram o efeito da basicidade na resistência mecânica do sínter de minério de ferro. Os estudos mostram que existe um ponto mínimo de resistência, geralmente situado em basicidades próximas de 1,4⁽¹⁶⁾.

Os principais testes para determinar a resistência à frio do sínter são os testes de impacto (Shatter Test) e de tamboreamento (Tumbler Test) ^(13, 20).

O teste de impacto avalia a resistência do sínter quando jogado de uma determinada altura, fato comum durante o carregamento dos altos-fornos. Os finos gerados com o impacto do sínter na carga prejudicam o processo de redução, pois estes diminuem a percolação dos gases no interior do alto forno.

Através do teste de tamboareamento pode-se verificar a geração de finos decorrentes da abrasão. Isto ocorre devido o contato do sínter com a carga e com as paredes do forno ⁽²⁰⁾.

2.5.2. Redutibilidade (RI)

A redutibilidade é a propriedade que determina a facilidade que o sínter possui para remover o oxigênio quando em contato com um redutor.

O principal fator que controla a redutibilidade do sínter é a porosidade. Os macro e micro-poros presentes no sínter favorecem a reação de redução pois aumentam o contato de superfície entre o sólido e o gás.

Durante a sinterização, a hematita e a magnetita reduzem para a wustita (FeO) em um tempo relativamente curto. Contudo, a cinética da reação de

redução da wustita para ferro metálico a partir da magnetita pode ser mais lenta. Devido ao caráter topoquímico da reação, os grãos de wustita são cercados por ferro metálico, dificultando as reações de redução da fase presente no interior da estrutura. A hematita primária possui redutibilidade maior que a hematita secundária devido à porosidade intrínseca ⁽¹⁶⁾.

A basicidade também possui influência na redutiblidade. Geralmente, a redutibilidade do sínter é maior em faixas de basicidade de aproximadamente 1,5 e 2,3 ⁽¹⁶⁾.

O teor de ferro silicatos de calcio e alumínio (SFCA) podem influenciar na redutibilidade de diferentes formas. A temperatura na qual o SFCA é formado determina o tipo de estrutura cristalina da fase, consequentemente, forma uma fase com maior ou menor suscetibilidade à redução. SFCA formado em temperaturas de sinterização abaixo 1100°C possuem redutibilidade maior que estruturas formadas em temperaturas superiores ⁽¹⁶⁾.

A quantidade de FeO presente no sínter também atua como indicador da redutibilidade ^(16, 6).

Através da Figura 6, pode-se observar a redutibilidade do sínter em função do teor de FeO para misturas com diferentes basicidades.



Figura 6: Redutibilidade em função do teor de FeO para sinteres com diferentes basicidades.

Nota-se que a redutibilidade do sínter de minério de ferro é favorecida pelo aumento da basicidade. Por outro lado, o aumento no teor de FeO diminui a redutibilidade.

2.5.3. Degradação sob redução (RDI)

O RDI avalia a susceptibilidade do sínter gerar finos durante a redução. O fator predominante é a quantidade de hematita presente no sínter, uma vez que esta fase é reduzida em temperaturas mais baixas que as demais fases presentes.

A porosidade do sínter favorece a diminuição do RDI, pois os poros diminuem a propagação de trincas durante a redução. De mesmo modo, a presença de MgO atua na redução do RDI. Isto deve-se ao fato do MgO favorecer a geração de magnetita no sínter. Uma vez que a magnetita possui temperatura de redução maior que a hematita, ocorre um menor nível de tensões durante a redução.

A formação de algumas fases aumentam o RDI, um exemplo é a hematita secundária romboédrica esqueletiforme. A relação Al₂O₃/SiO₂ atua de forma similar. De acordo com alguns autores, a presença de Al₂O₃ na hematita gera tensões na magnetita presente no sínter. Assim, o aumento de tensões favorece a propagação de trincas, tornando o sínter mais frágil durante a redução.

2.6 EMISSÕES DE CO2 NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

A indústria siderúrgica é considerada uma das principais fontes de emissão de CO₂, um dos gases causadores do efeito estufa. Segundo Capros; Kouvaritakis e Mantzos ⁽²¹⁾, houve um aumento de 647 milhões de toneladas na produção de aço entre 1950 e 2001, e esta produção está crescendo principalmente em países em desenvolvimento como China, Índia e Brasil ⁽²¹⁾.

A Tabela 1 ⁽²²⁾ apresenta dados das emissões de CO₂ em várias etapas da produção de aço pela rota mais tradicional nas industrias siderúrgicas (alto forno).

Processo	Emissões ^a	Emissões ^b	
	(kg CO ₂ / t de aço bruto)	(kg CO ₂ / t de aço bruto)	
Alto-forno	1.537	1.505	
Produção de coque	103	100	
Sinterização	285	272	
Pelotização	52	43	
Fabricação de aço	250	220	
Total	2.227	2.140	

Tabela 1: Emissões de CO_2 utilizando a rota do alto forno ⁽²²⁾.

^a geração baseada em carvão, ^b geração baseada em gás

Conforme a Tabela 1 ⁽²²⁾, os valores de emissões totais de CO_2 utilizando-se carvão ou gás são superiores a 2.000kg CO_2 /t aço, e ainda, a indústria siderúrgica está emitindo cerca de 650 milhões de toneladas de CO_2 por ano ⁽²²⁾.

Segundo Gretz ⁽²³⁾, para cada kg de aço liquido produzido, cerca de 2,2kg de dióxido de carbono são gerados.

Sendo assim, novas tecnologias que permitam a produção de ferro metálico sem a utilização de alto forno são alternativas que devem ser estudadas. Pielke Jr; Wigley e Green ⁽²⁴⁾ relatam sobre os desafios que surgem para conseguir a redução na emissão dos gases que causam o efeito estufa, em especial o CO₂, e afirmam que não há dúvida sobre a necessidade de inovação tecnológica.

Friedlingstein ⁽²⁵⁾ explica que para estabilizar o CO₂ na atmosfera, as emissões teriam de ser reduzidas em cerca de 5,5 bilhões de toneladas, o que equivale a uma redução imediata de 45% nas emissões globais de CO₂.

2.7 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE FERRO

A produção de ferro está relacionada com a demanda e produção de aço. A Figura 7 mostra a produção de aço dos últimos anos.



Figura 7: Produção mundial de aço bruto nos últimos anos (10³ toneladas) ⁽²⁶⁾.

Pode-se observar que a produção de aço está crescendo. Contudo, a fabricação de aço é influenciada pela movimentação do mercado financeiro. Em 2009 houve uma queda na produção mundial de aço, possivelmente, reflexo da crise econômica que ocorreu em 2008.

A Figura 8 mostra a evolução da produção de aço bruto em 2009. Em relação ao primeiro semestre, houve um crescimento nos últimos meses. Isso pode ser interpretado como uma recuperação das indústrias siderúrgicas após a crise econômica ocorrida no ano anterior.



Figura 8: Produção mundial de aço bruto em 2009 (10³ toneladas)⁽²⁶⁾.

Dentre os vários processos de obtenção de ferro para a produção de aço utilizados industrialmente estão o alto-forno, que é o processo convencional, e os processos de redução direta.

A produção mundial de ferro através do processo de redução direta alcançou o valor de 65,8 milhões de toneladas no ano de 2008. Isso significa um aumento em mais de 27 milhões de toneladas em relação ao ano de 1999.⁽²⁶⁾

Os processos industriais para a redução direta podem ser divididos em processos que utilizam reatores verticais e os processos em leito fluidizado. No primeiro caso, os principais processos são o MIDREX e o HyL III. Já no caso dos reatores em leito fluidizado, os principais processos são o FIOR e o Finmet. Porém, os processos MIDREX e HyL III são os métodos mais utilizados, sendo responsável por aproximadamente 98% da produção por redução direta ⁽²⁷⁾.

Nos processos MIDREX e HyL III, o gás redutor utilizado é composto principalmente por H₂ e CO que são obtidos a partir da reforma do gás natural ⁽²⁸⁾. A Tabela 2 ⁽²⁸⁾ apresenta a composição dos gases em alguns processos de redução.

Componentes	HyL %	Armco %	Midrex %	Purofer %
H ₂	71,3	68,3	53,0	49,2
CO	13,3	20,2	34,5	43,3
CH ₄	2,6	1,1	4,0	2,5
CO ₂	7,6	2,0	2,5	1,1
H ₂ O	5,0	8,4	5,0	1,4

Tabela 2: Composição dos gases aplicados nos principais processos de redução direta ⁽²⁸⁾.

Nos processos de redução que utilizam o H₂ como agente redutor, este geralmente é obtido através do gás natural (CH₄) em um processo denominado reforming. Para a geração do gás redutor (H₂ e CO), o gás natural pode reagir com vapor de água, ar, oxigênio ou CO₂ de acordo com as Equações de 8 a $10^{(28)}$:

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	(Equação 8)
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	(Equação 9)
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	(Equação 10)

2.7.1 – O processo MIDREX

O processo Midrex utiliza como gás redutor uma mistura de CO e H₂, permitindo a utilização desde H₂ puro até CO puro. Porém, geralmente é utilizado uma mistura desses gases (53% de H₂ e 34,5% de CO) ⁽²⁸⁾. Para Mourão ⁽²⁹⁾, o gás redutor deve conter acima de 95% de CO e H₂, com uma relação de H₂/CO de 1,5 a 1,6. Já para Cheeley ⁽³⁰⁾, é desejável que a razão entre H₂/CO seja maior que 0,5.

Ao sair do forno, o gás de topo (gás de goela) é misturado com gás natural, aquecido a uma temperatura de aproximadamente 400°C e encaminhado até a unidade de reforming, onde por intermédio de um catalisador (pentóxido de vanádio e catalisadores de níquel) é convertido novamente em CO e H₂, conforme as Equações 11 e 12 ⁽²⁸⁾:

$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	(Equação 11)
$CH_4 + H_2 \leftrightarrow CO + 3 H_2.$	(Equação 12)

Alguns parâmetros devem ser considerados para a redução no processo Midrex, tais como a razão H₂/CO, a quantidade de inertes (N₂, por exemplo), o valor de fuligem/particulados e a pressão do gás.

2.7.2 – O processo HyL III

O HyL III é um processo responsável por 14,5% da produção mundial pelo método de redução direta ⁽²⁷⁾. É um método designado para a redução direta de minério de ferro utilizando como gás redutor o H₂ e CO.

O gás redutor pode ser gerado a partir do gás natural e água com a utilização de um catalisador de níquel de acordo com a Equação 13⁽²⁸⁾:
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3$	H ₂ (Equa	cão	13)	
			T	/	

O gás obtido na unidade de reforming tem como principais constituintes o H₂ (74-76%), CO (13-16%), CH₄ (4-5%) e CO₂ (7-8%).

O redutor, contendo principalmente H₂ e CO, é injetado no forno a uma temperatura entre 900 a 950°C, sob uma pressão acima de 6,5 atmosferas. Este gás atravessa o forno em contracorrente à carga removendo o oxigênio, formando H₂O e CO₂ de acordo com as reações das Equações 14 e 15 ⁽²⁸⁾.

$Fe_2O_3 + 3 H_2O \leftrightarrow 2 Fe + 3 H_2O$	(Equação 14)
$Fe_2O_3 + 3 CO \leftrightarrow 2 Fe + 3 CO_2$	(Equação 15)

Após deixar o reator, o gás sai a uma temperatura de aproximadamente 400°C, posteriormente sendo despoeirado e resfriado para condensar a água e passando por um separador de CO₂. Após o despoeiramento, resfriamento e remoção do CO₂, parte do gás retorna a unidade de reforming onde é misturado com um novo gás redutor. A outra parte dos gases é utilizada para o aquecimento da unidade de reforming do processo.

2.7.3 - Processo de redução por H₂

Segundo Heck ⁽³¹⁾, redução direta é um tratamento químico de redução de uma substância mineral (normalmente um óxido) para a produção de um metal, por meio de um agente redutor que não inclua os metais e o carbono sólido. Não há, nesse processo, fusão de nenhum material, seja da carga, seja o próprio metal produzido.

O processo industrial de redução por hidrogênio geralmente utiliza uma mistura de gases, como por exemplo, o CO e H₂⁽³²⁾.

Os trabalhos que visam estudar os mecanismos da redução direta utilizando como redutor o H₂ puro tem como objetivo o conhecimento das variáveis envolvidas no processo de redução.

Uma diferença importante entre a redução direta e o processo convencional no alto-forno é que, no primeiro caso, se produz ferro sólido, enquanto que, no alto-forno, se produz ferro no estado fundido. Por isso, as temperaturas no alto-forno são consideravelmente mais altas.

Um importante marco na compreensão da cinética de redução da hematita com hidrogênio puro foi fornecido por vários autores ^(33,34,35) que em uma série de artigos relataram as medidas realizadas. Eles examinaram a cinética de redução das partículas obtidas pela trituração do minério de hematita e encontraram que a taxa global de redução pode ser considerada como a queda entre os dois casos limitantes, ou seja, especialmente taxa de redução uniforme correspondente ao agente químico redutor e uma abordagem para encolher o tipo de comportamento, que controla a difusão. Este trabalho também investigou as características dos materiais que reagiram parcialmente, dando ênfase nas características da difusão nos poros do sistema. Os trabalhos de Turkdogan e co-autores foram importantes para proporcionar uma melhor compreensão do mecanismo de reação.

Outro trabalho importante foi realizado por Towhidi e Szekeli ⁽³⁶⁾ em que fizeram medidas experimentais de redução com pelotas de hematita contendo baixos teores de sílica utilizando hidrogênio e misturas de monóxido de carbono e hidrogênio. Essas medidas foram seguidas por caracterização estrutural das amostras sólidas que foram parcialmente e totalmente reagidas.

Towhidi e Szekeli ⁽³⁶⁾ comentam ainda que nos ensaios em que se utilizou hidrogênio puro, para taxas de conversões do óxido em ferro entre 0,5 e 0,9 o processo que predomina sobre o controle da reação é a difusão, sendo que a temperatura e o tamanho das partículas também influenciam nas taxas de conversões. Nos ensaios onde foram utilizadas misturas de CO e H₂, relatam que as taxas de conversões são mais rápidas quando se utiliza somente hidrogênio puro, e que em temperaturas abaixo de 780°C houve a deposição de carbono, principalmente nas misturas com altos teores de monóxido de carbono.

Adedeji e Sale ⁽³⁷⁾ estudaram a redução através de hidrogênio puro do sínter de minério de ferro com adições de coque com temperaturas variando entre 800°C a 1100°C. Concluíram que a redutibilidade dos sínters varia com o teor de carbono, sendo que os aglomerados com menor quantidade de coque

são mais porosos e possuem maior redutibilidade do que os que apresentam maior quantidade de coque.

Ahmad ⁽³⁸⁾ discute em seu trabalho sobre a utilização de hidrogênio obtido através de eletrólise da água como gás redutor de óxidos de ferro, utilizando uma planta adaptada do processo de redução direta com tecnologia HyL em escala de laboratório. O hidrogênio é mais reativo que o monóxido de carbono quando se utilizam as mesmas condições, pois a molécula de hidrogênio é menor que a molécula de monóxido de carbono. Além do mais, o hidrogênio se dissocia em hidrogênio atômico. No caso do hidrogênio puro, não há chance da reação de redução ser reversível como pode ocorrer no caso do uso de CO e CO₂, pois o produto da redução H₂O pode ser retirado do sistema por desumidificadores.

Astier; Krug e Pressigny ⁽³⁹⁾ fizeram um resumo sobre os vários métodos de produção de ferro e aço, comentaram sobre as possibilidades de uso do hidrogênio como gás redutor e as barreiras que deveriam ser enfrentadas para a utilização do hidrogênio na industria siderúrgica. Os autores chegaram à conclusão que a utilização do hidrogênio puro deve ser tecnicamente viável na indústria do ferro e do aço. Dizem ainda que no caso de redução direta, o uso de hidrogênio apresenta algumas vantagens, vindo de baixo custos de investimento (em comparação com redução direta convencional), mas que alguns estudos mais detalhados são necessários para determinar com precisão as condições em que as suas utilizações seriam econômicas.

Chakraborty ⁽⁴⁰⁾ comenta em seu artigo sobre a cinética de redução da hematita para magnetita próxima a transição de Curie, no qual usou hidrogênio como gás redutor. Este experimento permitiu observar uma anomalia próxima à transição de Curie de contração relacionada com a energia magnética.

Choi e Sohn⁽⁴¹⁾ relatam que o processo de redução de óxidos de ferro com partículas menores que 400 mesh (0,038mm) em suspensão por hidrogênio em temperaturas acima de 1200°C alcançou taxas de redução variando de 90% a 99% em um tempo muito rápido, da ordem de 1 a 7 segundos.

Colombo; Gazzarrini e Lanzavecchia ⁽⁴²⁾ relatam sobre as fases observadas durante a redução de óxidos de ferro em temperaturas menores que 400ºC utilizando mistura de gases contendo hidrogênio e hélio. Fruehan et al ⁽⁴³⁾ faz observações sobre a taxa de redução de óxidos de ferro, comentando que até a taxa de 70% a 90% de redução, as reações ocorrem rapidamente. Posteriormente, ocorre uma diminuição na taxa de redução, pois é formada uma camada de ferro metálico densa em volta do núcleo de wustita, exigindo-se difusão atômica do oxigênio através da camada de ferro metálico. Estes resultados indicam que a etapa final da redução deve ser estudada para uma melhor compreensão da taxa de redução global dos óxidos de ferro.

Barreto; Makihiraa e Riahi ⁽⁴⁴⁾ comentam sobre a importância e as possibilidades do uso do hidrogênio em substituição aos combustíveis fósseis. O hidrogênio tem um potencial excelente para ser um fator chave na condução do sistema energético global para as trajetórias sustentáveis.

Substituir o carbono pelo hidrogênio para reduzir as emissões de gases de CO₂ é uma alternativa. O hidrogênio é um excelente e limpo redutor, emitindo vapor de água em vez de CO₂ e não introduz impurezas extras como enxofre presente no coque.

Kundak; Lazi e Crnko ⁽⁴⁵⁾ mencionam que a maior parte do CO₂ gerado pela indústria de aço vem da interação entre o carbono e o minério de ferro em altos-fornos. E que reduções nas emissões do CO₂ não serão alcançadas com tecnologias convencionais, visto que o processo convencional já atingiu a maturidade e a eficácia convencional operando perto dos limites termodinâmicos, e sugere que a maneira de reduzir as emissões seria pelo aumento da produção utilizando fornos a arco elétrico, mas que nesse caso a demanda por sucata de aço será muito maior do que a oferta. Sendo assim, os autores sugerem uma maior investigação do uso de hidrogênio na redução do minério de ferro.

2.7.4. Estudo cinético das reações

A cinética de reação dos óxidos de ferro pode estar envolvida com diversos fatores que controlam a velocidade do processo de redução. Ou seja, as reações entre o gás e o sólido podem ser controladas por diferentes mecanismos, dentre eles ^(46,47,48,49,50):

- 1. Difusão (unidimensional, bidimensional, tridimensional);
- 2. Reação química;
- Transferência de massa do produto por convecção através do filme de gás em torno da pelota sólido no fluxo de gás;
- 4. Transferência de massa do gás redutor para o aglomerado.

Deste modo, existem diversas técnicas para determinar a velocidade de uma determinada reação. Além da cinética de reação, podem ser determinados os mecanismos envolvidos durante a reação e a energia de ativação ^(46, 47).

Nas reações do tipo sólido-gás dos óxidos de ferro, são encontrados diferentes valores de energia de ativação e dos mecanismos. Estes valores podem ser influenciados pelo tipo de material a ser reduzido, gás redutor e temperatura utilizada durante a reação ⁽⁵¹⁾.

Estudos demonstraram que em uma mistura de H₂ e CO, o aumento da proporção de monóxido de carbono diminui a cinética de reação para a redução do óxido de ferro em ferro metálico ⁽⁴⁹⁾.

Dentre as reações de redução para os óxidos de ferro, a transformação de wustita (FeO) para ferro metálico é a que possui menor taxa de reação. A mudança alotrópica durante a reação FeO para Fe_{metálico} causa uma desaceleração no processo de redução ⁽⁵²⁾. Conforme o processo ocorre, a estrutura do sólido se torna mais densa, prejudicando a difusão do gás redutor.

Em uma cadeia de reações simples, a hematita (Fe₂O₃) é reduzida para magnetita (Fe₃O₄), seguido de wustita (FeO) e por fim, ferro metálico. Contudo essas reações podem ocorrer ao mesmo tempo ⁽⁵³⁾.

Os mecanismos mais comumente encontrados para a redução dos óxidos de ferro através de reações sólido-gás são: difusão, interface de reação topoquímica e nucleação ^(53,54,55,56).

Junca (2014) estudou a cinética de redução de pelotas através do gás hidrogênio. De acordo com o autor, cada mecanismo de reação possui uma cinética diferente. Para investigar a cinética de reação são empregados os métodos diferencial e integral.

O autor ⁽⁵³⁾ ainda compilou uma lista de equações cinéticas para determinar os mecanismos em reações do tipo sólido-gás. Estas equações podem ser observadas na (Tabela 3), tanto para o método diferencial ($f(\alpha)$) quanto para o método integral ($g(\alpha)$).

Mecanismo	Símbolo	f(a)	g(a)
Reação controlada por limite de fases	R2	(1-x) ^{1/2}	$\frac{-1}{2(1-\alpha)^{1/2}}$
Reação controlada por limite de fases	R3	(1-x) ^{1/3}	$\frac{-2}{3(1-\alpha)^{1/3}}$
Difusão unidimensional	D1	$\frac{1}{\alpha}$	$\frac{\alpha^2}{2}$
Difusão bidimensional	D2	$\frac{1}{-ln(1-\infty)}$	$(1-\alpha)ln(1-\alpha)+\alpha$
Difusão tridimensional (equação de Jander)	D3	$\frac{(1-\alpha)^{2/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}$	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusão tridimensional (equação de Ginstling- Brounshtein)	D4	$\frac{1}{[(1-\alpha)^{-1/2}-1]}$	$3/2[(1-2/3 \propto) - (1-\alpha)^{2/3}]$
Crescimento de núcleo bidimensional	A2	$(1-\infty)[-ln(1-\infty)]^{1/2}$	$2[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Crescimento de núcleo tridimensional	A3	$(1-\infty)[-ln(1-\infty)]^{2/3}$	$3[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$

Tabela 3: Equações cinéticas e mecanismos para reações sólido-gás ⁽⁵³⁾.

Zhang et. al. (2013) ⁽⁵⁷⁾ realizou um estudo para investigar a cinética de redução de pelotas feitas a partir da ganga do minério de ferro contendo SnO₂ e ZnO. Foram considerados três mecanismos controladores: Interface de reação química, difusão interna gasosa e controle misto. As temperaturas estudas foram de 950°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C.

Analisando as curvas obtidas para as diferentes equações em função do tempo de reação, o autor determinou os mecanismos de reação. Estes mecanismos foram determinados comparando as curvas. Os resultados que apresentaram maior linearidade, indicavam o mecanismo envolvido. Quando houve mudança na inclinação da curva, o autor concluiu que houve mudança no mecanismo de reação, indicando um controle misto (combinação entre o mecanismo de reação química e de difusão interna de gás).

A Figura 9 mostra um caso estudado por Zhang et. al. (2013) ⁽⁵⁷⁾ para determinar o mecanismo de reação durante a redução sólido-gás de pelotas de ganga de minério de ferro contendo zinco.



Figura 9: Equação cinética para interface de reação química em função do tempo para a redução de pelotas contendo zinco em diferentes temperaturas (950°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C)⁽⁵⁷⁾.

Pode-se observar que, para a redução do zinco, existe uma linearidade nas curvas para todas as temperaturas estudadas. Neste caso, o autor ⁽⁵⁷⁾ afirma que pode-se considerar a interface de reação química como o mecanismo de reação envolvido.

Em outro caso, que pode ser observado na Figura 10, o autor estuda a aplicação da mesma equação na redução sólido-gás da ganga de minério de ferro contendo estanho.



Figura 10: Equação cinética para interface de reação química em função do tempo para a redução de pelotas contendo estanho em diferentes temperaturas (950°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C)⁽⁵⁷⁾.

Neste caso, houve relação linear durante toda a reação para as temperaturas de 950°C e 1000°C, indicando o mecanismo de interface de reação química durante a redução para estas temperaturas.

Porém, para as temperaturas de 1050°C e 1100°C, a curva apresentou comportamento linear em um primeiro estágio. Em seguida, houve uma mudança de inclinação na curva. Esta mudança de inclinação indica uma mudança de mecanismo de reação. Sendo assim, o autor plotou uma curva considerando o mecanismo misto para ambas as temperaturas (Figura 11).



Figura 11: Relação entre o mecanismo de reação química e de difusão interna de gás em temperaturas de 1050°C e 1100°C ⁽⁵⁷⁾.

Pode-se observar que a relação entre o mecanismo de reação química e de difusão interna de gás, em temperaturas de 1050°C e 1100°C, apresentou comportamento linear. De acordo com o autor ⁽⁵⁷⁾, isto indica a presença dos dois mecanismos simultaneamente durante a reação nestas temperaturas.

3- OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência do processo de sinterização de minérios de ferro na redução por hidrogênio. Para isto, o presente trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência das matérias primas no processo de micropelotização, no rendimento e produtividade da sinterização,
- Produzir sínteres de minérios de ferro utilizando dois tipos de combustívieis (coque e carvão vegetal),
- Estudar o efeito da substituição de coque por carvão vegetal nas sinterizações,
- Reduzir amostras de sínter em balança termogravimétrica através de mistura redutora contendo Ar – 10%H₂.
- Determinar o mecanismo cinética do redução.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

Para simplificar a visualização da metodologia proposta neste estudo, o fluxograma descritivo das principais etapas é apresentado na Figura 12:



Figura 12: Fluxograma simplificado da metodologia.

Inicialmente, as principais matérias primas (*sinter feeds,* combustíveis, calcário e sínter de retorno) de sinterização foram quarteadas. Os materiais foram caracterizados através de análise granulométrica, análise química por espectroscopia de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de cor do traço (somente para os sinter feeds). Finos de retorno, calcário e combustíveis foram classicados granulometricamente para os ensaios de sinterização.

Foram produzidos diferentes tipos de misturas de sinterização variando a proporção das matérias primas. Os resultados dos primeiros ensaios ajudaram a determinar os parâmetros utilizados nos ensaios seguintes. Deste modo, o trabalho é dividido em 4 grupos de sinterizações: 1) testes para produção de sínter de retorno, 2) testes adicionando sinter feed resíduo da pelotização, 3) teste controlando a faixa granulométrica do sínter de retorno, 4) testes substituindo coque por carvão vegetal.

O rendimento e a produtividade das sinterizações foram calculados. Os sínteres foram caracterizados através de EDX, DRX, MO, MEV e tamboreamento.

Amostras do grupo principal, substituindo coque por carvão vegetal, foram reduzidas em termobalança por uma mistura de Argônio (Ar) e 10% de hidrogênio (H₂).

Por fim, o material reduzido foi caracterizado e analisado através de estudos cinéticos.

4.1. MATÉRIAS PRIMAS

Os principais materiais utilizados neste estudo foram as matérias primas utilizadas para a fabricação dos sínteres:

- sinter feed (fonte metálica),
- carvão vegetal e coque (combustíveis),
- calcário (fundente),
- sínter de retorno (carga de recirculação).

4.1.1. Sinter feeds

Neste estudo foram coletados três tipos de sinter feeds. Estes materiais consistem na fonte metálica para o processo de sinterização.

O primeiro tipo será denominado neste estudo como SFH1. Consiste em um sinter feed hematítico doado por uma siderúrgica de São Paulo. Trata-se de um minério de ferro com predominância de partículas finas. Os dados sobre a mina de origem e a composição química deste sinter feed não foram fornecidos. Deste modo, além da análise granulométrica, o material foi submetido à análises químicas por espectroscopia de raios-X (EDX) e por difração de raios-X (DRX). O material pode ser observado na Figura 13.



Figura 13: Sinter feed hematítico (SFH1).

O segundo tipo de sinter feed será descrito no trabalho como SFH2. Trata-se de um minério de ferro hematítico, doado por uma siderúrgica situada no estado do Espírito Santo. A mina de origem do minério é localizada em Itabira – Minas Gerais. A composição química foi determinada no laboratório do fornecedor (Tabela 4).

O material foi caracterizado através de difração de raios-X (DRX) e análise granulométrica. Na Figura 14, pode ser observada uma amostra do SFH2.

Material	Fe total	SiO ₂	AI_2O_3	CaO	MgO	Р	S	
SFH2	66,1	3,99	0,57	0,03	0,02	0,015	0,004	



Figura 14: Sinter feed hematítico (SFH2).

O terceiro tipo de sinter feed foi coletado em uma indústria, situada também no estado do Espírito Santo.

Este material é um resíduo do processo de pelotização e será designado no trabalho pela sigla SFRP. De acordo com o fornecedor, as pelotas queimadas são classificadas por tamanho. O passante da malha 6,3mm é descartado e considerado como sinter feed.

O SFRP foi caracterizado através de difração de raios-X e análise granulométrica.

A composição química foi fornecida pela empresa que fez a doação do material e pode ser vista na Tabela 5. Na Figura 15, pode-se observar o aspecto do SFRP.

Tabela 5. Composição química do SFRP.							
Material	Fe total	SiO ₂		CaO	MgO	Р	
SFRP	67,9	1,28	0,51	0,75	0,08	0,041	

Tabela 5: Composição química do SFRP.



Figura 15: Sinter feed resíduo da pelotização (SFRP).

Para garantir a representatividade das amostras, todos os sinter feeds foram quarteados em pilhas alongadas ⁽⁵⁸⁾ (Figura 16). O processo consistiu em espalhar o material sobre uma superfície plana em movimentos de ida e volta. Feito isso, as pontas da pilha foram retiradas e novamente espalhadas sobre a mesma. Em seguida, foram retiradas alícotas das seções transversais da pilha. As amostras foram identificadas e separadas para os ensaios de sinterização e de caracterização.



Figura 16: Quarteamento em pilhas de uma amostra de sinter feed.

Os três tipos de sinter feeds foram submetidos a um teste simples de cor do traço, para confirmar o tipo de óxido presente. O teste consistiu em riscar os minérios em uma superfície abrasiva, no caso, porcelana não polida. A cor do traço indica se o minério é hematítico, magnetítico ou goethitico.

4.1.2. Combustíveis, fundente e sínter de retorno

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de combustívies para sinterização: carvão vegetal e coque. Ambos os materiais foram cominuídos em almofariz e classificados por peneiramento. As aberturas de peneiras utilizadas foram: 4,0mm, 2,83mm, 2,0mm e 1,0mm. Para as misturas de sinterização, foram selecionados os materiais situados na faixa entre 2,0mm e 2,83mm.

O fundente utilizado nas misturas de sinterização foi o calcário. O calcário foi submetido a peneiramento com abertura de 150mesh, com o intuito de retirar o excesso de finos.

O sínter de retorno utilizado consistiu nos finos produzidos após sinterizações de testes iniciais. Desta forma, foi garantida a procedência do material, evitando a contaminação por elementos desconhecidos nos ensaios posteriores. O sinter de retorno foi quarteado e caracterizado por análise granulométrica. Foi utilizado o sínter de retorno sem tratamento granulométrico nos primeiros testes de sinterização, posteriormente, foram realizados testes selecionando finos de retorno com faixa granulométrica entre 2,0 e 4,0mm.

4.2. MICROPELOTIZAÇÃO

Antes da processo de sinterização, foi necessário uma etapa de mistura das matérias primas com água, para permitir um aumento da permeabilidade do leito de sinterização. No decorrer do estudo, foram produzidos diversos tipos de misturas, afim de avaliar a influência da composição da carga na sinterização/qualidade do sínter.

As misturas de sinterização foram compostas pelos diferentes tipos de sinter feed, sínter de retorno, fundente (calcário), combustíveis (coque e carvão vegetal) e água. As proporções destes materiais foram escolhidas com base nas informações da literatura e em testes durante o andamento do trabalho.

Para evitar a absorção de umidade durante a estocagem, os sinter feeds foram armazenados em estufa a aproximadamente 30°C, durante um mínimo de 48 horas antes da fabricação das misturas de sinterização.

Antes de efetuar as misturas de sinterização, foram feitos testes em amostras de 1kg para determinar a quantidade de água na mistura de sinterização (umidade ótima). Posteriormente, as misturas contendo 6kg foram micropelotizadas, para em seguida serem sinterizadas.

4.2.1. Determinação do teor de umidade (umidade ótima)

O teor de água das misturas foi determinado pela construção das curvas de umidade ótima. Este parâmetro é definido como a quantidade de água necessária para se obter a menor densidade aparente da mistura, ou seja, o maior volume específico aparente ⁽⁶⁾.

O método consistiu em fazer sucessivas adições de água, com variações de 0,5% ou 1,0% (dependendo da mistura), em 2,5kg de mistura seca.

Inicialmente, a amostra sem umidade era inserida no misturador. Misturava-se durante 10 minutos, neste intervalo de tempo a água era adicionada através de um pulverizador. Finalizado o tempo de mistura, a amostra era vertida em um recipiente até transbordar. Posteriormente, o excesso de mistura era raspado com espátula e tomava-se a medida da massa da amostra. Feito isto, a mesma amostra (desta vez com umidade) era carregada novamente no misturador. Repetia-se o processo até se obter um ponto mínimo de densidade aparente da mistura. Durante todo o procedimento, tomou-se o cuidado de evitar vibrações em torno do recipiente para não compactar a amostra antes de cada medição.

Deste modo, foram construídas curvas de densidade aparente em função do teor de umidade para as diferentes misturas produzidas. O ponto mínimo das curvas determina a umidade ótima. A Figura 17 mostra um esquema da metodologia aplicada neste teste.



Figura 17: Metodologia para a determinação da umidade ótima.

4.2.2. Produção das misturas (micropelotização)

Todas as misturas foram processadas durante 10 minutos em um misturador adaptado em uma betoneira (Figura 18).



Figura 18: Misturador utilizado no processo de micropelitização.

A permeabilidade da mistura de sinterização pode ser afetada por diversos fatores relacionados ao método empregado na micropelotização. A velocidade de rotação e a inclinação do tambor, a quantidade da carga e a umidade são alguns dos pricipais fatores.

No misturador utilizado, a velocidade de rotação era fixa, aproximadamente 27rpm.

O movimento desejável da carga no misturador é aquele que permite maior contato entre as partículas aderentes e nucleantes. Neste caso, as partículas sobem pelas paredes do disco e descem delizando sobre a própria carga.

Deste modo, a inclinação do tambor foi o parâmetro utilizado para controlar o regime de mistura.

A quantidade de carga utilizada nos experimentos de sinterização foi de 6kg. Assim como no teste de umidade, a água foi adicionada de forma progressiva através de um pulverizador.

4.2.3. Misturas para obtenção de sínter de retorno

A Tabela 6 mostra os tipos de misturas produzidas para os testes de sinterização para produzir finos de retorno.

Mistura			Co	ompos	ição (%)		
mistara	SFH1	SFH2	SFRP	SR	F	Cq	Cv	Α
SR1	65	-	20,5	-	9,0	1,5	4,0	5,5
SR2	60	-	10	16	8,5	1,5	4,0	5,5
SR3	55	-	10	22	7,5	1,5	4,0	5,5

Tabela 6: Misturas de sinterização iniciais: (SFH1, SFH2 e SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F) fundente, (Cq) coque, (Cv) carvão vegetal, (A) teor de água.

Estas misturas foram produzidas com o objetivo principal de se obter finos de retorno para as sinterizações. O sínter de retorno é comumente utilizado nas plantas de sinterização com o objetivo de reciclar os materiais produzidos na indústria. Os finos de retorno produzidos na sinterização da primeira mistura foram utilizados para as sinterizações posteriores. Deste modo, estes ensaios foram realizados com a finalidade de produzir um sínter de retorno com qualidade química conhecida.

Nestes ensaios, foram avaliados somente a influência da composição da mistura no rendimento da sinterização.

4.2.4. Misturas com adições de resíduos de pelotização

Foram produzidas misturas com adições de sinter feed SFRP, procedente do processo de pelotização. Estes testes tiveram por objetivo, availar a influência deste material no rendimento de sinterização. A Tabela 7 mostra a composição das misturas fabricadas durante esta etapa.

	, ()	0						
Mistura	_		C	ompos	ição (%	b)		
motara	SFH1	SFH2	SFRP	SR	F	Cq	Cv	А
SFRP2,5	64,5	-	2,5	24	3,0	6,0	-	4,5
SFRP5,0	62,0	-	5,0	24	3,0	6,0	-	4,5
SFRP7,5	59,5	-	7,5	24	3,0	6,0	-	4,5

Tabela 7: Misturas de sinterização com adições de SFRP: (SFH1, SFH2 e SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F) fundente, (Cq) coque, (Cv) carvão vegetal, (A) teor de água.

SFRP10 57,0 - 10 24 3,0 6,0	- 4,5	5
---	-------	---

Os sínteres produzidos nestes ensaios foram caracterizados através de microscopia óptica e DRX.

4.2.5. Mistura com seleção granulométrica dos finos de retorno

Aproximadamente 50% do sínter de retorno utilizado nos testes era composto por finos abaixo de 2,0 mm. Com isso, optou-se por fazer um tratamento granulométrico deste material, uma vez que, partículas abaixo desta granulometria tendem a diminuir a permeabilidade do leito de sinterização.

Neste ensaio, os finos de retorno foram classificados por peneiramento. A faixa granulométrica utilizada situa-se entre 2,0mm e 4,0mm. Para efeito comparativo, foi escolhida a mistura com 10% de adição de SFRP.

A Tabela 8 mostra a composição da mistura escolhida para este teste.

Tabela 8: Mistura de sinterização com seleção granulométrica do sínter de	Э
retorno (SFH1, SFH2 e SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F)	
fundente, (Cq) coque, (Cv) carvão vegetal, (A) teor de água.	

Mistura	Composição (%)								
Mistura	SFH1	SFH2	S FRP	SR	F	Cq	Cv	Α	
SFRP10*SR	57,0	-	10	24	3,0	6,0	-	4,5	

Com base nos resultados deste teste, foi escolhida faixa granulométrica dos finos de retorno utilizados nas experiências de sinterização substituindo coque por carvão vegetal.

4.2.6. Misturas com substituição de coque por carvão vegetal

Na Tabela 9, pode-se observar a composição das misturas produzidas nesta etapa.

Mistura	Composição (%)								
motura	SFH1	SFH2	SFRP	SR	F	Cq	Cv	Α	
Cvzero%	46,0	10,0	11,0	24	3,0	6,0	-	5,5	
Cv8,0%	46,0	10,0	11,0	24	3,0	5,5	0,5	5,5	
Cv16%	46,0	10,0	11,0	24	3,0	5,0	1,0	5,5	
Cv25%	46,0	10,0	11,0	24	3,0	4,5	1,5	5,5	
Cv50%	46,0	10,0	11,0	24	3,0	3,0	3,0	5,5	
Cv100%	46,0	10,0	11,0	24	3,0	-	6,0	5,5	

Tabela 9: Misturas de sinterização com substituição de coque: (SFH1, SFH2 e SFRP) sinter feeds, (SR) sinter de retorno, (F) fundente, (Cq) coque, (Cv) carvão vegetal, (A) teor de água.

Um dos objetivos principais deste estudo é simular uma rota de redução de minérios de ferro mais sustentável, comparado com o modelo atual. Deste modo, foram produzidas misturas de sinterização substituindo coque por carvão vegetal. Estas substituições foram feitas gradativamente, desde misturas utilizando 100% coque como combustível, até misturas com 100% de carvão vegetal.

4.3. SINTERIZAÇÃO

Após o processo de micropelotização, as misturas foram submetidas ao processo de sinterização. Nesta etapa, foi avaliada a influência das diferentes misturas no processo e no sínter produzido.

4.3.1. Processo de produção do sínter

A Figura 19 mostra um esquema do sinterizador utilizado nos experimentos.



Figura 19: Esquema do sinterizador utilizado nos experimentos.

O sinterizador utilizado pertence ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. O equipamento foi projetado por Takano ⁽⁶⁾ durante sua pesquisa de doutorado.

Existem três entradas para a inserção de termopares na câmara de sinterização. Deste modo, pode-se conhecer a temperatura em três alturas diferentes do leito. Além destas entradas, existe uma outra abertura situada abaixo da grelha para detectar a temperatura de saída de gases. Esta última, foi utilizada nos experimentos.

O sinterizador também possui uma válvula gaveta que permite alterar o fluxo de ar através da variação de sua abertura.

A depressão foi determinada através de um manômetro de coluna de água (em U). O ponto de medida fica situado no interior da caixa de vendo, logo abaixo da grelha.

O equipamento é resfriado por um sistema que envolve a câmara com água (sem contato com a carga). Este sistema diminui a sinterabilidade das partículas situadas próximas das paredes da câmara. Apesar deste problema, o sinterizador simula de forma satisfatória as condições de sinterização.

Antes de inserir a carga no equipamento, a grelha foi recoberta com uma camada de sínter. Esta camada não reage no processo e possui duas finalidades; sustentação da carga e proteção da grelha.

A junção da base da câmara com a caixa de vento foi vedada com uma combinação de bentonita e água. Isto foi feito para evitar a entrada de ar falso no sistema de exaustão.

A câmara de sinterização foi preenchida com 6kg de carga (mistura de sinterização úmida). Posteriormente, a mistura foi coberta por uma camada com aproximadamente 30g de carvão vegetal e álcool.

Feito isto, deu-se a ignição ao processo queimando o carvão e o álcool. O exaustor foi acionado, iniciando o fenômeno físico de transferência de calor da camada superior para a inferior da câmara.

Foi considerado como término da sinterização, o instante no qual a temperatura de saída dos gases atingiu o valor máximo. Ou seja, quando a frente térmica produzida por este fenômeno consumiu todo o combustível através do leito de sinterização.

O exaustor era desligado quando a temperatura de saída de gases atingia 60°C.

4.3.2. Rendimento e produtividade da sinterização

Finalizado o processo de sinterização, o bolo de sínter foi retirado cuidadosamente da câmara.

Em seguida, foram separadas cerca de 500g de amostras de sínter localizadas na região central do bolo (da altura e do diâmetro). Estas amostras foram utilizadas nas etapas de caracterização do sínter e no processo de redução por hidrogênio. O restante do bolo foi quebrado sobre uma placa de aço, deixando-o cair de uma altura aproximada de 50cm.

Em seguida, o sínter foi classificado por peneiramento utilizando as seguintes aberturas: 5,66mm, 7,93mm e 9,52. O material situado na faixa inferior de 5,66mm foi considerado como sínter de retorno. Desta forma, o rendimento da sinterização foi calculado com base na porcentagem de sínter produzido com tamanho maior que 5,66mm.

A Equação 16 mostra o cálculo da produtividade, determinada em função do rendimento, pela a área da grelha (166cm²) e tempo de sinterização.

 $P = \frac{R}{Agrelha \cdot t}$

Onde: P = Produtividade (t/m²h) R = Rendimento (t) A_{grelha} = área da grelha (m²) t = tempo de sinterização (h)

4.3.3. Teste de tamboreamento

O sínter retido nas peneiras com aberturas de 7,93mm e 9,52 foram utilizados para o ensaios de tamboreamento. O tamboreamento (tumbler test) é utilizado para determinar a resistência à abrasão do sínter. Na literatura, existem algumas normas que padronizam o teste de tamboreamento ⁽⁴⁾. Contudo, estas normas exigem quantidades de sínter (aproximadamente 20kg) em faixas granulométricas específicas (geralmente entre 5 a 50mm). Estas quantidades são maiores que a capacidade total do sinterizador utilizado. Desta forma, foi empregado um método específico, com o objetivo principal de comparar a resistência à abrasão das amostras produzidas.

Para o teste, foi utilizado o mesmo misturador do processo de micropelotização. Uma carga contendo 1kg de sínter com granulometria entre 7,93mm e 9,52mm foi carregada no misturador. A inclinação do misturador foi determinada em um teste anterior. No teste, fixou-se o misturador na inclinação que permitia o movimento constante da carga de sínter (semelhante ao regime ideal de micropelotização). Após 200 voltas no misturador, a carga foi classificada em peneira com abertura de 6,3mm. Assim, o resultado do teste de tamboreamento foi expresso na porcentagem de material retido na peneira 6,3mm.

4.3.4. Caracterização química e morfológica do sínter

O sínter consiste em um material de formato irregular e heterogêneo. Sua composição química, porosidade, fases e condições de formação dessas fases, influenciam direta e indiretamente nas suas propriedades. Assim, tentouse ao máximo padronizar as operções envolvidas na produção, tratamento e caracterização deste material.

Os sínteres foram caracterizados através de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para as análises de DRX, o sínter foi previamente processado em um almofariz de ágata. A preparação das amostras para o MEV demandou maiores cuidados.

Devido a heterogeneidade do sínter, este trabalho propôs identificar as mudanças que ocorrem na microestrutura do material após o processo de redução por hidrogênio. Para isso, as micrografias dos sínteres foram comparadas antes e após a redução por hidrogênio.

Foi empregada uma metodologia que permitiu analisar exatamente a mesma região microestrutural. As amostras de sínter foram lixadas na base e no topo. A base foi lixada com o intuito de permitir a sustentação do sínter sobre o amostrador do MEV. Para a superfície analisada, foi utilizada a seguinte sequência de lixas: 100, 200, 320, 400, 600 e 1200.

Micrografias das diferentes amostras foram registradas, tomando como referência as extremidades da amostra, poros e trincas. Foram feitos desenhos da posição das amostras de sínter no amostrador do MEV.

Durante as análises, foram anotadas e desenhadas as regiões que estavam sendo verificadas. Com base nestas informações, foi possível analisar as mesmas regiões (em nível microestrutural) das amostras de sínter antes e após o processo de redução.

Foi utilizada tensão de trabalho de 15kV e detector de retro-espalhamento de elétrons (BSE). Também foi utilizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para caracterização química semi-quantitativa pontual das amostras. O material não foi embutido e não necessitou de recobrimento com ouro. O microscópio utilizado também possui um modo óptico, no qual foram estudadas imagens das amostras de sínter.

4.4. REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO

Nesta etapa do trabalho, foram estudadas as curvas de perda de massa em função do tempo dos sínteres CVzero, CV50% e CV100%. Estas amostras foram escolhidas, uma vez que composições muito próximas poderiam sobrepor as curvas de perda de massa devido a heterogeneidade do sínter.

4.4.1. Ensaios termogravimétricos

Para os ensaios de redução, foi utilizada uma balança termogravimétrica da marca Netzsch, modelo Jupiter STA 449 F1. Um esquema da termobalança utilizada nos ensaios de redução pode ser visto na Figura 20.





Foram analisadas as amostras CVzero, CV50% e CV100%. Foi empregado como gás redutor uma mistura de gás contendo Ar–10%H₂ (argônio com 10% de hidrogênio).

O fluxo de gás redutor foi de 200mL/min ⁽⁶⁰⁾. Também foi utilizado 20mL/min de nitrogênio como gás de proteção da termobalança durante todo o tempo de análise, inclusive durante o aquecimento e resfriamento. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o resfriamento ao forno. O gás redutor foi inserido no forno no momento inicial da isoterma de 1000°C, durante 6 horas.

Neste equipamento, o cadinho de alumina com a amostra fica sobre uma haste que é conectada à balança. A haste possui sensores termopares que detectam a temperatura da amostra. Foi utilizado um cadinho em forma de prato, que permite maior contato dos gases com a área da amostra a ser reduzida.

Os gases redutores entram através de conexões no equipamento. Estes gases podem ser misturados no interior do forno e o fluxo gasoso pode ser controlado através de um controlador de fluxo mássico interno. A programação do perfil de temperatura e da atmosfera redutora são inseridas no software do equipamento.

Para os ensaios, foram selecionadas amostras com medidas próximas de 10mm. Cada ensaio foi realizado com 3 amostras sobre o cadinho, uma amostra para ser analisada no MEV após a redução e o restante para caracterizações de DRX. Devido ao formato irregular do sínter, não foi possível padronizar o tamanho das amostras.

4.4.2. Ensaio com interrupção da redução

Para verificar o aspecto do sínter nos momentos iniciais da redução, foi realizado um ensaio com a amostra CV8%, interrompendo a análise de 40 em 40 minutos, durante 3 etapas.

Na primeira etapa, a amostra de sínter foi lixada (lixa 200) até a obtenção da forma aproximadada de um cubo. Uma das faces laterais do cubo seguiu a ordem de lixas utilizada nas caracterizações do sínter (100, 200, 320, 400, 600 e 1200). A amostra foi apoiada no cadinho e a face lateral foi posicionada no sentido perpendicular do forno. Esta amostra foi reduzida através da mistura de Ar – 10%H₂, a 1000° C, durante 40 minutos. Em seguida, a amostra foi caracterizada através de microscopia óptica.

Posteriormente, a mesma amostra foi reduzida por mais duas vezes. Na etapa final, a amostra foi lixada para verificar o aspecto macro e microestrutural no interior da amostra.

4.4.3. Análise Cinética

A partir dos dados obtidos nos ensaios termogravimétricos, iniciaram-se as análises cinéticas. Com os dados de perda de massa, foi possível efetuar o cálculo da fração reagida (α) para cada análise. Para efetuar este cálculo, foi adotada a Equação 17^(61,62).

$$\label{eq:alpha} \begin{split} \alpha &= \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} & \mbox{Equação 17} \\ \mbox{Onde:} \\ \alpha &: \mbox{Fração reagida;} \\ m_o &: \mbox{Massa inicial da amostra;} \end{split}$$

mt : Massa da amostra no tempo t;

m_f: Massa final da amostra.

Com os valores da fração reagida, foram esboçadas as curvas d(α)/dt em função do tempo. Esta etapa teve por objetivo avaliar possíveis mudanças na taxa de reação durante a análise. A mudança da taxa de reação pode ser observada através da variação da inclinação da curva, ou seja, o coeficiente angular.

O modelamento cinético foi desenvolvido seguindo os passos descritos no trabalho de Zhang et. al. (2013) ⁽⁵⁷⁾. O autor descreveu este método para investigar a cinética de redução de pelotas feitas a partir da ganga do minério de ferro que contém SnO_2 e ZnO.

A investigação cinética foi realizada considerando três mecanismos controladores: Interface de reação química, difusão interna gasosa e controle misto. Tabela 10 apresenta as equações cinéticas para estes três mecanismos controladores.

Tabela 10: Equações cinéticas utilizadas para determinação dos mecanismos controladores envolvidos na redução de diferentes tipos de sinteres por mistura gasosa contendo hidrogênio ⁽⁵⁷⁾.

Mecanismo de controle	Equações cinéticas		
Interface de reação química	$t = a[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$		
Difusão interna de gás	$t = b[1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}]$		

Controle misto entre reação	$\frac{1}{1}$	2α (1) $\frac{2}{3}$
química e difusão	$t = a_1 [1 - (1 - \alpha)^3]$	$+ b_1 [1 - \frac{1}{3} - (1 - \alpha)^3]$

Foram esboçadas as curvas das equações cinéticas descritas na Tabela 10 para cada amostra em função do tempo.

A determinação dos mecanismos controladores foi realizada através da análise dos fatores de correlação (R²). A função controladora é aquela que apresenta maior linearidade ⁽⁶³⁾. Além da análise dos fatores de correlação, também foi feita a comparação dos mecanismos obtidos neste trabalho com os resultados de outras pesquisas.

4.4.4. Caracterização do reduzido

De modo análogo ao sínter, as amostras reduzidas foram caracterizadas por DRX e MEV. Para evitar oxidação, as amostras foram guardadas em dessecador sob vácuo.

Parte das amostras foram cominuídas em um almofariz de agáta para as análises de DRX.

Para o MEV, foram utilizadas as mesmas amostras analisadas na etapa de caracterização do sínter. Para verificar as mudanças que ocorreram na superfície, as amostras foram analisadas da mesma forma que saíram do processo de redução, sem nenhum tipo de tratamento.

Também foram realizadas análises lixando levemente a superfície das amostras com uma lixa 1200. Em alguns casos, foi feito um lixamento penetrando ainda mais o interior das amostras, com o objetivo de verificar se havia óxido de ferro remanescente nas regiões centrais.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.1.1. Sinter feeds

Quando as plantas de sinterização utilizavam no máximo dois tipos de minérios na mistura, a faixa granulométrica dos sinter feeds era definida pela curva Astier. Estabelecia-se um tamanho máximo de 6,35mm e um mínimo de 0,106mm (150mesh). De acordo com a curva, os minérios devem possuir 50% de partículas abaixo de 1mm ⁽⁴⁾.

Atualmente, são utilizados mais tipos de minérios e materiais reciclados (pós, lamas, carepas e finos de retorno). Contudo, as melhorias nas técnicas de mistura tornaram a faixa granulométrica dos sinter feeds menos restrita ^(4,10).

Na Tabela 11, pode-se comparar o tamanho das partículas dos diferentes tipos de sinter feeds utilizados com a faixa granulométrica estabelecida pela literatura ⁽¹⁰⁾.

Tipos de partículas ⁽¹⁰⁾	Tamanho das partículas (mm)	SFH1 (%)	SFH2 (%)	SFRP (%)	Literatura ⁽¹⁰⁾ (%)
Supergrossas	+6,35	-	6,68	24,6	0 – 5
Nucleantes	-6,35 +2,83	23,9	26,38	71 5	45 60
	-2,83 +1,0	23,4	29,42	71,5	45 - 60
Intermediárias	-1,0 +0,3	12,9	10,96	0,1	-
Aderentes	-0,3 +0,15	13,0	5,62	0.2	-
	-0,15 +0,10	8,1	5,30	0,2	
Superfinas	-0,10	18,7	15,64	3,6	10 – 25

Tabela 11: Distruibuição granulométrica dos sinter feeds.

Para SFH1, a porcentagem de partículas abaixo de 1,0mm é de 52,7%. Por outro lado, SFH2 é composto por 37,52% de partículas menores que 1,0mm. SFRP apresentou somente 3,9% de partículas abaixo de 1mm devido ao processo de pelotização. Os finos presentes em SFRP são gerados basicamente pelo transporte e manuseio do material. Desta forma, os resultados confirmam que os minérios SFH1 e SFH2 possuem granulometrias muito próximas da faixa granulométrica dos sinter feeds determinada pela literatura ^(4,10,64).

O sinter feed SFRP passou por um processo de aglomeração (pelotização) antes de ser coletado. Deste modo, o material procedente da pelotização é composto em sua maioria (71,5%) por partículas nucleantes.

As partículas supergrossas são prejudiciais na micropelotização pois não possuem a capacidade de aderir partículas. Não foi necessário eliminar estas partículas na etapa de mistura. Uma vez que foram produzidas misturas com os 3 tipos de minérios, as granulometrias dos sinter feeds SFH1 e SFH2 balancearam o efeito negativo das partículas supergrossas presentes em SFRP (24,6%).

A Tabela 12 mostra a composição química dos três tipos de sinter feeds. É importante lembrar que SFH1 foi analisado por EDX. As composições químicas das amostras SFH2 e SFRP foram dadas pelos fornecedores.

Material	Fe _{total} (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	MgO(%)	P(%)	S(%)
SFH1	61,26	4,25	2,37	0,04	-	0,09	-
SFH2	66,1	3,99	0,57	0,03	0,02	0,015	0,004
SFRP	67,9	1,28	0,51	0,75	0,08	0,041	-

Tabela 12: Composição química dos sinter feeds.

As amostras se diferenciam basicamente pelo teor de impurezas. SFH1 possui maior quantidade de SiO₂ (4,25%) e alumina (2,37%), o que torna o seu teor de ferro menor. SFH2 de SFRP possuem teores de ferro próximos, 66,1% e 67,9% respectivamente.

O sinter feed SFRP é proveniente do processo de pelotização. O material somente é descartado do processo devido à granulometria estar situada abaixo da específica (6,3mm). De acordo com o fornecedor, apesar da composição química ser a mesma das pelotas, este material não é misturado com o pellet feed (finos de minério para pelotização) na tentativa de reaglomeração.

Na Figura 21, pode-se observar os resultados da análise de DRX da amostra de SFH1.



Figura 21 : Difração de raios-X do sinter feed SFH1.

Os resultados indicaram a presença de hematita e sílica. A sílica é encontrada principalmente nas frações mais finas dos minérios de ferro. Devido a isto, o beneficiamento de minérios das frações mais finas demanda maior número de operações, como flotação e concentração magnética. O processo é mais simples para as frações mais finas, envolvendo operações básicas como a britagem. ^(10, 65)

Durante o quarteamento e análises granulométricas, partículas de sílica foram encontradas com frequência em SFH1.

A Figura 22 mostra os resultados de DRX referentes ao sinter feed SFH2.



Figura 22: Difração de raios-X do sinter feed SFH2.

Ao contrário de SFH1, os resultados não mostraram picos de sílica. Conforme foi mostrado na análise química dos minérios, SFH1 possui a maior quantidade de SiO₂ (4,25%) A amostra de SFH2 não apresentou quantidade suficiente da impureza para ser detectada durante a difração.

A Figura 23 mostra os resultados obtidos através da análise de DRX do sinter feed SFRP.



Figura 23: Difração de raios-X do sinter feed SFRP.

Da mesma forma que SFH2, somente foram verificados picos de hematita.

A Figura 24 mostra imagens do sinter feed SFH1, obtidas no microscópio óptico do MEV.



Figura 24: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto geral sinter feed SFH1.

Pode-se observar que o SFH1 possui cor cinza de brilho metálico e superfície oxidada de cor vermelho ocre. Estas características são encontradas em minérios hematíticos ⁽⁶⁵⁾. Na Figura 25, pode-se observar a microestrutura do sinter feed SFH1 obtida através do MEV. O espectro EDS da fase contaminante (sílica) pode ser visto na Figura 26.



Figura 25: Imagens de elétrons retro-espalhados do SFH1. hematita (Hem), sílica (Si) e poro (P).



Figura 26: Espectro EDS do contaminante que aparece como uma fase cinza escuro.

As micrografias mostram uma matriz composta basicamente por hematita, além de sílica. Na sinterização, o silício forma fases quando associado com elementos como o Ca, Fe e Al^(66,).

Através da Figura 27, pode-se observar a macroestrutura do sinter feed SFH2.



Figura 27: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto getal do sinter feed SFH2.
A amostra de sinter feed SFH2 apresentou coloração cinza grafite e brilho metálico, confirmando mais uma vez a natureza hematítica do material. (66)

A microestrutura da amostra SFH2 pode ser observada na Figura 28 e o espectro EDS da fase de silício e alumínio na Figura 29.



Figura 28: Imagens de elétrons retro-espalhados do SFH2. Hematita (H), Si-Al (silicato de alumínio)



Figura 29: Espectro de EDS mostrando picos de AI e Si presente na ganga de SFH2.

Pode-se observar a presença de hematita e sílicato de alumínio. Quando o silício se associa com o cálcio durante a sinterização, pode ocorrer a absorção destas impurezas formando silicatos de ferro cálcio e alumínio (SFCA). As propriedades destas fases podem influenciar nos índices de qualidade do sínter ^(18, 67, 68).

Na Figura 30, pode-se observar a macroestrutura do sinter feed proveniente do processo de pelotização.



Figura 30: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto geral do sinter feed SFRP.

As imagens mostram que SFRP possui coloração e brilho similares ao sinter feed SFH2. Em geral, as amostras possuiam formato esférico, uma vez que este material foi submetido ao processo de pelotização.

A micrografia da amostra de SFRP pode ser observada através da Figura 31. O espectro EDS da região pode ser visto na Figura 32.



Figura 31: Imagens de elétrons retro-espalhados do SFRP.

É possível observar a presença de poros dispersos por toda a amostra, característico do processo de pelotização.



Figura 32: Espectro de EDS mostrando pico de ferro na amostra SFRP.

Assim como nos sinter feeds SFH1 e SFH2, o ferro foi o elemento predominante.

Quando riscados sobre porcelana não polida, todos os três tipos de sinter feeds apresentaram cor de traço vermelho ocre. Esta cor é característica dos minérios hematíticos ⁽⁶⁵⁾. Quando moídos, os materiais apresentaram a mesma propriedade.

5.1.2. Combustíveis

As Figura 33 e Figura 34 mostram as micrografias das amostras de coque e carvão vegetal analisadas em MEV.



Figura 33: Imagens de elétrons retro-espalhados das amostras de coque.



Figura 34: Imagens de elétrons retro-espalhados das amostras de carvão vegetal.

Através das imagens, pode-se observar que o coque possui menor quantidade de poros se comparado ao carvão vegetal. Geralmente, quando comparado com o carvão vegetal, o coque possui maior densidade, menor quantidade de poros e menor área de superfície específica. ⁽¹⁾.

5.1.3. Sinter de retorno

Os resultados da análise granulométrica do sínter de retorno podem ser observados na Tabela 13.

Tamanho das partículas (mm)	(%)
+ 5,66	18,23
-5,66 +4,0	11,65
-4.0 +2,83	13,31
-2,83 +2,0	7,87
-2,0	48,94

Tabela 13: Distribuição granulométrica do sínter de retorno.

Através da análise granulométrica, nota-se que cerca de 50% do sínter de retorno é composto por partículas abaixo de 2mm. O sinter de retorno possui influência no processo de micropelotização. Devido ao formato irregular, este material possui maior área de superfície específica, comparado por exemplo com os sinter feeds. Devido a estas características, os finos de retorno atuam como nucleantes e favorecem a aderência de partículas menores ao seu redor. Consequentemente, facilitam a microaglomeração a frio e melhoram peremeabilidade do leito. Micropelotas formadas nestas condições possuem resistência a frio maior do que as micropelotas constituídas somente por minério ^(4, 10).

5.2. UMIDADE ÓTIMA

Os resultados de umidade ótima não apresentaram diferenças significativas nas misturas pertencentes ao mesmo grupo. Para a maioria das misturas, foram encontrados valores próximos de 5,5% de umidade. Para as misturas com adições de SFRP, a quantidade de água necessária diminuiu ligeiramente, passando para 4,5% na maioria dos casos.

Geralmente, a granulometria dos combustíveis não gera alterações na permeabilidade da mistura, uma vez que a maioria dos combustíveis utilizados no processo de sinterização estão situados em uma faixa granulométrica mais restrita (geralmente entre 1,0 e 3,0mm)⁽⁶⁾.

Para os minérios, as frações mais grossas necessitam de menores quantidades de água. Por outro lado, minérios mais finos precisam de uma quantidade maior para favorecer a micropelotização ⁽⁴⁾.

A Figura 35 exemplifica o efeito do tempo de micropelotização no índice de granulação de diferentes minérios, além de coque e calcário⁽⁴⁾.



Figura 35: Efeito do tempo de mistura no índice de aglomeração de diferentes materiais ⁽⁴⁾.

A granulometria, textura, porosidade e tipos de impurezas presentes nos minérios interferem no processo de aglomeração a frio. As partículas devem conter uma quantidade mínima de partículas intermediárias (entre 0,2 e 0,7mm), estas partículas não aderem nem nucleiam durante a microaglomeração. Além disso, a mistura deve conter uma relação de partículas aderentes/nucleantes que possibilite a permeabilidade dos gases no interior do leito ⁽¹⁰⁾.

O tempo de mistura também é importante, alguns materiais necessitam de um tempo maior para aglomerar. Outros pioram sua capacidade de aglomeração com o tempo (por exemplo, o minério E da Figura 35).

A variedade de materiais presentes nas misturas e os diversos fatores influenciadores, dificultam a existência de testes confiáveis para determinar a capacidade de aglomeração de uma mistura ^(4, 6).

Para as experiências realizadas neste trabalho, foram utilizados os teores de água indicados pelos testes de umidade ótima. Contudo, em alguns casos foi necessário ajustar o teor de água visualmente. A própria umidade relativa do ar pode influenciar na quantidade de água da mistura ⁽⁶⁾.

5.3. TESTES PARA PRODUÇÃO DE SÍNTER DE RETORNO

O principal objetivo das primeiras sinterizações foi produzir finos de retorno para os experimentos posteriores.

O rendimento das sinterizações foi de 18% para SR1, 30% para SR2 e 29% para SR3. Estes valores permitiram a coleta de sínter de retorno para as sinterizações posteriores.

A produção de finos de retorno foi feita para garantir que os sínteres produzidos não fossem contaminados com elementos de sinterizações anteriores.

5.4. ADIÇÕES DE SINTER FEED DA PELOTIZAÇÃO (SFRP)

A Figura 36 mostra o rendimento das sinterizações em função do teor de SFRP na mistura.



Figura 36: Rendimento das sinterizações com adições de SFRP nas misturas.

Inicialmente, adições de SFRP aumentaram o rendimento de sinterização. SFRP7,5% obteve 69,10% de rendimento. Porém, o rendimento diminuiu na adição de 10% de SFRP (68,55%). Visualmente, durante a etapa de micropelotização, o sinter feed SFRP aumentou a granulação da mistura para os ensaios SFRP5,0% e SFRP7,5%. Contudo, a formação de micropelotas diminuiu durante a micropelotização de SFRP10%.

A Figura 37 mostra imagens obtidas através de microscopia óptica das amostras de sínter produzidas com adições de SFRP.



Figura 37: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto geral dos sínteres SFRP.

Nas amostras analisadas por microscopia óptica, pode-se observar que o aumento da adição de SFRP aumentou o tamanho e a quantidade de poros nos sínteres.

Considerando que as adições acima de 7,5% diminuíram o rendimento do processo de sinterização. A utilização deste material nas misturas de sinterização do grupo principal de experiências (substituindo coque por carvão vegetal) foi limitada em 11%.

5.5. CONTROLE GRANULOMÉTRICO DOS FINOS DE RETORNO

Para melhorar o rendimento das sinterizações, foi realizado um teste com a mistura SFRP10%. Neste caso, os finos de retorno foram classificados antes de serem misturados (entre 2,0 e 4,0mm).

O tratamento granulométrico do sínter de retorno indicou uma melhoria nos índices de produção do sínter. A sinterização utilizando finos de retorno sem tratamento produziram 68,5% de sínter acima de 5,66mm. Por outro lado, a sinterização utilizando sínter de retorno na faixa de 2,0 e 4,0mm produziu um rendimento de 74,2%.

Desta forma, a faixa granulométrica dos finos de retorno foi mantida entre 2,0 e 4,0mm nas experiências com substituições de coque por carvão vegetal.

5.6. SUBSTITUIÇÃO DO COQUE POR CARVÃO VEGETAL

5.6.1. Sinterização

A Tabela 14 mostra os principais resultados obtidos nas sinterizações das misturas com substituição de coque por carvão vegetal. O tempo de sinterização equivale ao instante em que a frente de reação atingiu o fundo do leito, ou seja, tempo até atingir a temperatura máxima de saída de gases.

Sinterização	Tempo	Depressão	Depressão	T _{máx. saída de}
	(min)	inicial (mbar)	final (mbar)	_{gases} (°C)
Cvzero%	6	87	59	659,3
Cv8,0%	6	89	58	703,9
Cv16%	7	89	57	765,8
Cv25%	7	90	56	387,7
Cv50%	7	92	60	388,8
Cv100%	7	94	67	442,2

Tabela 14: Índices de sinterização.

A substituição de coque por carvão vegetal influenciou no tempo de sinterização. Considerando todos os ensaios, houve variação máxima de um minuto.

Os valores de depressão indicam a dificuldade que os gases possuem de atravessar o leito de sinterização ^(4, 6). Ou seja, a pressão negativa, ou depressão, é inversamente proporcional à permeabilidade. A maior variação ocorreu entre a mistura utilizando somente coque como combustível (87mbar) e a mistura utilizando 100% carvão vegetal (94mbar). Deste modo, a substituição de coque por carvão vegetal diminuiu progressivamente a permeabilidade do leito de sinterização.

O carvão vegetal possui maior área de superfície específica e porosidade comparado ao coque. Contudo, o coque é mais denso e resistente. O coque possui resistência mecânica de aproximadamente 170kgf/cm², enquanto que o carvão vegetal possui valores da ordem de 70kgf/cm². Assim, a permeabilidade da mistura pode ser influenciada pela geração de finos de combustível durante a etapa de micropelotização ⁽⁶⁹⁾.

Os picos de temperatura foram maiores nos testes utilizando maiores quantidades de coque, 442,2°C utilizando 100% carvão vegetal e 659,3°C utiliando 100% coque. A substituição de coque por carvão vegetal diminui a temperatura no processo de sinterização. A reatividade do carvão vegetal aumenta a relação CO/CO₂ dos gases no interior do leito. Assim, combustíveis mais reativos que o coque apresentam menores temperaturas durante as sinterizações ^(6,17).

A Figura 38 mostra o efeito das substituições de coque por carvão vegetal, na evolução da temperatura de saída de gases durante o processo de sinterização.



Figura 38: Evolução da temperatura de saída de gases das sinterizações com substituição de coque por carvão vegetal.

A temperatura dos gases de exaustão diminuiu com o aumento do teor de carvão vegetal na mistura de sinterização. Consequentemente, houve menor formação de fase líquida nas misturas com maiores teores deste combustível.

Nota-se que o carvão vegetal também atuou no sentido de tornar o resfriamento do sínter mais lento. O tempo resfriamento na sinterização de CV100% foi de 11 minutos, enquanto os outros ensaios apresentaram tempo de resfriamento de 3 a 5 minutos. Misturas menos permeáveis dificultam a troca de calor do ar com a carga. A sinterização utilizando 100% de carvão vegetal apresentou 67mbar de depressão final, a menor dentre todos os ensaios.

Nas sinterizações de CV50% e CV100%, o bolo de sínter ainda queimava o combustível, mesmo após o término da sinterização. Isto é causado pela reatividade do carvão vegetal ⁽⁷⁰⁾. Por ser muito alta, comparada

ao coque, a frente de combustão avançou mais rápido que a queima completa do combustível.

A Figura 39 mostra a depressão dos gases em função do tempo de sinterização das misturas com substituição de coque por carvão vegetal.



Figura 39: Evolução da pressão negativa dos gases durante as sinterizações com substituição de coque por carvão vegetal.

Geralmente ocorre uma redução da permeabilidade nos instantes iniciais, causada pela formação da frente de combustão. Nesta zona do leito, inicia-se a formação de fase líquida, que é menos permeável comparada ao restante do leito. Em seguida, a permeabilidade aumenta conforme o sínter vai sendo formado e a frente de reação vai descendo. Por último, a permeabilidade dos gases no leito permanece constante após o término da sinterização.

A mistura de sinterização CVzero apresentou 87mbar de depressão no instante inicial, a menor dentre todas. De forma geral, as sinterizações com maiores teores de carvão vegetal apresentaram maiores valores de depressão ⁽⁴⁾, ou seja, menor permeabilidade. As misturas com maior permeabilidade permitiram maior vazão de ar no interior da câmara de

sinterização, aumentando os picos de temperatura e diminuindo o tempo do processo.

5.6.2. Rendimento do bolo de sinterização

A Figura 40 mostra o rendimento do bolo de sinterização em função da substituição de coque por carvão vegetal.



Figura 40: Rendimento do bolo de sinterização em função do teor de carvão vegetal.

Devido à diminuição da formação da fase líquida, o aumento do teor de carvão vegetal nas misturas diminuiu o rendimento do bolo de sinterização. Neste trabalho, a posição da válvula gaveta que controla o fluxo de ar no interior do leito foi fixa.

Em geral, nos equipamentos de escala laboratorial, a produtividade é 10 a 15% menor comparada à obtida na indústria. Isso ocorre devido à relação entre área da superfície do leito e a capacidade do sinterizador.^(6, 71)

5.6.3. Produtividade

As produtividades dos sínteres produzidos com aumento gradual do carvão vegetal na mistura podem ser visualizadas na Figura 41.





Os resultados mostraram que o aumento do teor de carvão vegetal diminuiu a produtividade das sinterizações. Os valores variaram de 0,97t/m²h para CV100% e 2,30 t/m²h para CVzero. Isto já era esperado, uma vez que a produtividade depende do rendimento e do tempo de sinterização.

Normalmente, os valores de produtividades para as sinterizações estão situadas entre 0,9 e 2t/m²h ⁽⁶⁾.

5.6.4.Tamboreamento

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos através do teste de tamboreamento dos sínteres.

% > 6,3mm
94,75
93,11
92,89
91,40
91,40
-

Tabela 15: Porcentagem de partículas acima de 6,3 mm dos sínteres após os teste de tamboreamento.

Os resultados mostraram que o aumento do teor de carvão vegetal nas misturas diminuiu a resistência à abrasão dos sínteres. Contudo, estes valores estão próximos para todas as amostras analisadas. O sínter que apresentou maior resistência foi CVzero, 94,75% de partículas acima de 6,3mm. Os produtos da sinterização de CV25% e CV50% apresentaram o menor valor de resistência, 91,40% de partículas acima de 6,3mm para ambos os materiais.

Combustíveis que possuem reatividades maiores que o coque tendem a diminuir a resistência do sínter ^(15, 16).

5.6.5. Difração de raios-X (DRX) dos sínteres

A Figura 42 mostra os resultados de DRX das amostras de sínter sem carvão vegetal.



Figura 42 : Difratograma da amostra de sínter CVzero.

Foram identificados principalmente picos de magnetita e alguns picos de hematita.

Conforme o coque foi sendo substituído por carvão vegetal, os picos de hematita surgiram com maior frequência nos difratogramas. Isto pode ser explicado pela temperatura mais baixa atingidas nestes úlltimos ensaios.

Quando produzido em temperaturas mais baixas (próximas de 1100°C), o sínter tende a formar magnetita e manter os núcleos de hematita primária. Algumas vezes, a hematita é cercada pelas fases escorificantes e praticamente não reage durante a sinterização. Este tipo de sínter possui melhores índices de redutibilidade ⁽¹⁶⁾.

A Figura 43 mostra o difratograma da amostra de sínter CV100%.



Figura 43: Difratograma da amostra de sínter CV100%.

Antes da obtenção dos resultados de DRX já era indicada a presença de hematita nos sínteres fabricados com maiores teores de carvão vegetal. Quando moídas, estas amostras eram mais vermelhas comparadas com as outras. Além de sílica e magnetita, o resultado confirma o aumento da quantidade de picos de hematita nos sínteres com maiores quantidades de carvão vegetal.

5.6.6. Microscopia óptica

Os resultados obtidos através de microscopia óptica podem ser observados na Figura 44.



Figura 44: Imagem de microscopia óptica dos sínteres CV. Hematita primária (Hp).

Analisando as macroestruturas, percebe-se que a amostra CVzero possui menor quantidade de poros dispersos sobre a matriz.

Na imagem do sínter CV100%, é possível visualizar uma amostra composta por uma parte fundida e outra com o minério não fundido (hematita primária). Com o passar dos anos, deixou-se de produzir o sínter completamente fundido. Atualmente, cerca 40% ou mais do aglomerado corresponde ao minério não fundido. A hematita primária melhora a redutibilidade dos aglomerados de minério de ferro. Por possuir porosidade intrínseca, a hematita primária favoreceu as reações sólido-gás no interior das amostras ⁽¹⁰⁾.

5.7. REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO

5.7.1. Termogravimetria

As amostras de sínter CVzero, CV50% e CV100% foram reduzidas em termobalança utilizando uma mistura de Ar - 10%H₂, durante 6 horas, em temperatura de 1000°C. A Figura 45 mostra os resultados de perda de massa dos sínteres CVzero, CV50% e CV100%.



Figura 45: Perda de massa em função do tempo das amostras CVzero, CV50% e CV100%. Temperatura: 1000°C, tempo: 6horas, atmosfera: Argônio-10%H₂.

Através da inclinação das curvas de perda de massa, pode-se observar que as amostras de sínteres produzidos com maiores teores de carvão vegetal apresentaram maior taxa de redução.

Na amostra CV100%, observa-se que a partir de aproximadamente 80min a perda de massa se manteve constante, indicando que o sínter atingiu redução completa. O valor total da perda de massa foi de 27,75%, o maior entre as três amostras. Por outro lado, as amostras CV50% e CVzero não reduziram totalmente durante as 6 horas de redução. O sínter CV50% perdeu 24,76% de massa e CVzero perdeu 23,32%. Ambas amostras apresentaram inclinação nas curvas até o fim do ensaio, indicando redução incompleta.

Na Figura 46, podem ser observadas as microestrururas visualizadas no MEV a base e o topo de uma amostra reduzida. Na mesma figura, observa-se uma esquematização (fora de escala) mostrando a posição da amostra no cadinho e o efeito do gás redutor. Nesta esquematização, a imagem foi obtida através de microscopia óptica.



Figura 46: Imagens de elétrons retro-espalhados mostrando a base e o topo da amostra CV50% reduzida. À direita, esquematização mostrando a posição da amostra no cadinho da termobalança e o efeito do gás redutor.

Através da análise dos resultados, pode-se afirmar que o cadinho na forma de prato permitiu o contato da amostra com o gás redutor. Foi verificado que a reação ocorreu no sentido do fluxo do gás redutor.

As reações na base da amostra são mais intensas devido ao maior contato com o gás redutor na termobalança. Contudo, as reações também ocorrem da periferia para o interior da amostra, devido à influência das reações sólido-gás.

5.7.2. Ensaios interrompendo a redução

A Figura 47 mostra imagens de microscopia óptica da amostra CV8% após 40 e 80min de reação.



Figura 47: Amostra de CV8% após 40min e 80min de redução.

Através das imagens obtidas por microscopia óptica, verificou-se que após 40min ocorreu uma concentração da fase de silicato vítreo na região inferior da amostra e de ferro na região superior. O mesmo ocorreu após 80min, porém o silicato concentrava-se somente no canto inferior esquerdo da amostra. Na Figura 48 e na Figura 49, podem ser observadas as imagens de microscopia eletrônica das amostras nos diferentes tempos.



Figura 48: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a parte inferior da amostra CV8% após 40min de redução.



Figura 49: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a parte inferior da amostra CV8% após 80min de redução.

Através dos resultados, é possível verficar o surgimento de núcleos de ferro sobre uma a superfície da amotra de sínter. Este fenômeno é conhecido como mecanismo de nucleação e crescimento. O núcleo de Fe metálico pode crescer individualmente ou em conjunto com outros núcleos. A nucleação pode ser favorecida por alguns elementos químicos, dentre eles estão: o cálcio, enxofre e álcalis ^(60,72).

Na Figura 50 e na Figura 51, podem ser vistos exemplos dos espectros EDS obtidos na amostra CV8%.



Figura 50: Espectros EDS das regiões escuras identificadas nas microestruturas da amostra CV8% em 40, 80 e 120min.



Figura 51: Espectro EDS das regiões claras identificadas nas microestruturas da amostra CV8% em 40, 80 e 120min.

Os picos das fases de tonalidade cinza apresentaram Si, Fe, Ca e Al. Devido à heterogeneidade do sínter, a proporção dos elementos variou dependendo da região em que a análise foi feita. Nas fases de tonalidade branca, foram encontrados os picos de Fe, indicando a presença de Fe metálico.

As temperaturas nas quais estas fases são formadas também podem influenciar na redutibilidade. Silicoferritas de cálcio e alumínio possuem maior redutibilidade quando formadas em temperaturas próximas de 1100°C, considerada baixa para sinterizações. As análises de EDS indicaram picos de Fe, Si, Al e Ca nas diferentes regiões dos sínteres. O SFCA pode estar presente na forma de agulhas e na forma maciça ⁽⁷³⁾.

A Figura 52 mostra a microestrutura da região superior da amostra CV8% após 40min.



Figura 52: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a parte superior da amostra CV8% reduzida após 40min.

Observa-se que existem duas regiões distintas, uma com a nucleação em estado avançado, já com a camada de Fe espalhada sobre a superfície, e outra em fase de crescimento. Analisando todas as imagens (do microscópio óptico e do eletrônico de varredura), percebe-se que as reações tiveram início no topo da amostra e foram descendo conforme a nucleação foi se expandindo.

A Figura 53 mostra o aspecto da amostra de sínter cv8% após 120min de redução por Ar – 10%H₂.



Figura 53: Imagem de microscopia óptica mostrando o aspecto geral da amostra, lixada, de CV8% após 120min.

Analisando a macroestrutura da amostra após 120min de reação, percebe-se a redução preferencial ao redor dos poros do sínter. As partes mais claras e brilhantes da amostra correspondem à fração reagida (ferro metálico). A forma como estes poros estão distribuídos gera diferentes pontos preferenciais para a redução. Devido à isto, a redução nas amostras de sínter não possui um sentido único de reação.

A Figura 54 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra após 120 minutos.



Figura 54: Imagem de elétrons retro-espalhados mostrando a camada de Fe metálico (Fe) e silicatos (Si) envolvendo a wustita (W).

Observando a Figura 54, nota-se a presença de wustita, envolvida por uma camada de ferro metálico e silicatos. Por ser mais densa, quando esta camada envolve a wustita totalmente, dificulta o contato do gás redutor com o óxido, tornando a reação mais lenta.

5.7.3. Estudo cinético

5.7.3.1.CV 100%

Inicialmente, foi levantada a curva dα/dt em função do tempo dos dados de perda de massa obtidos no ensaio de redução da amostra CV 100%, conforme pode ser visto na Figura 55.



Figura 55: Curva d(alpha)/dt x tempo para amostra CV 100% reduzida por mistura contendo hidrogênio em temperatura de 1000°C.

Analisando a Figura 55, pode-se observar que a reação de redução da amostra CV100% estabilizou em aproximadamente 80 minutos de análise. Após este tempo, não foi verificada perda de massa. Além disso, foi notado que em aproximadamente 50 minutos de análise, ocorreu provavelmente uma mudança no mecanismo de reação, uma vez que foi observado uma variação no coeficiente angular da reta.

Deste modo, para realizar a investigação cinética seguindo o modelo descrito no capítulo de metodologia, a análise foi realizada em duas etapas: entre 0 e 50 minutos de reação e entre 50 e 80 minutos de reação.

O primeiro passo para a determinação dos mecanismos foi traçar as relações $1-(1-\alpha)^{(1/3)} \times t = 1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{(2/3)} \times t$. Onde a primeira relação descreve o mecanismo de reação química (Figura 56) e o segundo descreve o mecanismo de difusão (Figura 57).



Figura 56: Aplicação da equação cinética de reação química para a primeira etapa de redução (entre 0 e 50min) do sinter CV 100%.



Figura 57: Aplicação da equação cinética de difusão interna de gás para a primeira etapa de redução (entre 0 e 50min) do sinter CV 100%.

Conforme pode ser observado na Figura 56 e na Figura 57, o modelo por reação química apresentou um coeficiente de correlação de 0,996, enquanto que o modelo por difusão, o coeficiente de correlação encontrado foi de 0,941. Desta forma, é possível afirmar que o modelo que descreve reação química é mais linear, sugerindo que na etapa inicial, a reação é controlada por esse mecanismo.

O sinter CV 100% é composto principalmente por hematita. Pineau, Kanari e Gaballah (2007) realizaram uma compilação de mecanismos que estão envolvidos na redução de óxidos de ferro. Na redução por H₂ e CO de minérios de ferro contendo principalmente hematita, entre 700 a 1150°C, o mecanismo controlador foi a reação química ⁽⁷⁴⁾.

Em seguida, foi feita a análise para os tempos de reação entre 50 a 80 minutos. A Figura 58 apresenta a aplicação da equação que descreve o controle misto entre reação química e difusão.



Figura 58: Aplicação da equação cinética de controle misto para a segunda etapa de redução do sinter CV 100%.

Como pode ser observado na Figura 58, o controle misto apresentou um coeficiente de correlação de 0,975.

As amostras de sinter CV 100% são compostas por hematita primária. Esta hematita primária apresentou uma estrutura porosa, o que facilita a difusão interna do gás. Com o passar da reação, existe a tendência da formação de uma camada densa de ferro. Esta camada densa dificulta a difusão gasosa no produto não reagido, o que pode justificar o controle misto ^(75,76,77).

5.7.3.2. CV ZERO

Previamente, foi esboçada a curva $d(\alpha)/dt x t$ a partir dos dados obtidos na análise termogravimétrica da amostra CV zero, conforme pode ser visto na Figura 59.



Figura 59: Curva d(alpha)/dt x tempo para amostra CV zero reduzida por mistura contendo hidrogênio.

Foi observado que, do mesmo modo que ocorreu para a amostra CV 100%, a reação de redução ocorreu em duas etapas. A primeira entre 0 a 55 minutos, e a segunda entre 55 a 360 minutos.

Partindo deste conhecimento, foram levantadas as curvas para os mecanismos de reação química (Figura 60) e difusão (Figura 61) para a primeira etapa.



Figura 60: Aplicação da equação cinética de reação química para a primeira etapa de redução do sinter CV zero.



Figura 61: Aplicação da equação cinética de difusão interna de gás para a primeira etapa de redução do sinter CV zero.

Conforme pode ser observado na Figura 60 e na Figura 61, a equação que descreve o mecanismo por reação química (R²=0,999) apresentou maior linearidade do que a equação que descreve o mecanismo de difusão (R²=0,944). Portanto, de acordo com os resultados, o mecanismo que prevalece na primeira etapa da redução é a reação química.

O sinter obtido nesta análise é predominantemente composto por Fe_3O_4 . Estudos têm mostrado que na redução de magnetita por hidrogênio, a reação química é o mecanismo controlador ^(78,79).

Por fim, foram esboçadas as curvas para os mecanismos de reação química (Figura 62) e para difusão (Figura 63), considerando a segunda etapa da reação de redução (entre 55 a 360 minutos).



Figura 62: Aplicação da equação cinética de reação química para a segunda etapa de redução do sinter CV zero.



Figura 63: Aplicação da equação cinética de difusão interna gasosa para a segunda etapa de redução do sinter CV zero.

Pode-se observar que, aplicando a equação para o mecanismo de difusão, uma maior linearidade foi obtida. Além disso, é possível observar na Figura 62 que no final da reação, há uma tendência de inclinação, o que indica que este mecanismo não está agindo neste ponto.

Foi observado que as amostras de sinter CV zero (Figura 64) apresentaram menos poros do que as amostras CV 100% (Figura 65). Deste modo, a difusão interna do gás é prejudicada.



Figura 64: Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por microscópio eletrônica de varredura do sinter CVzero reduzida por mistura contendo hidrogênio.


Figura 65: Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por microscópio eletrônica de varredura do sinter CV100% reduzida por mistura contendo hidrogênio.

Junca (2014) ⁽⁵³⁾ estudou a redução de poeira de aciaria LD por mistura contendo 10% de hidrogênio para temperaturas entre 500 a 1100°C. A poeira de aciaria em estudo é composta por 62,6% de magnetita. O autor observou que para temperaturas entre 900 a 1000°C, o mecanismo controlador foi por difusão.

Foi esboçada também a curva para controle misto, conforme pode ser visto na Figura 66.



Figura 66: Curvas obtidas para controle misto entre reação química e difusão para amostra CV zero.

Pode ser visto na Figura 66 que na aplicação da equação para controle misto, não foi observado uma linearidade.

5.7.4. Caracterização os sínteres e reduzidos

A metodologia aplicada na caracterização dos sínteres e dos reduzidos permitiu estudar as microestruturas dos sínteres e comparar a mesma região microestrutural após a etapa de redução. Em alguns casos, devido às mudanças na microestrutura, foi escolhida uma região próxima.

Na Figura 67, podem ser observadas as microestruturas das amostras de sínter CVzero e CV100%. Na Figura 68, pode-se observar a amostra CVzero após a redução e na Figura 69, a amostra reduzida de CV100%.



Figura 67: Imagem de elétrons retro-espalhados das amostras de sínter Cvzero e CV100%. Hematita primária (H_p), magnetita (M), silicato (Si).



Figura 68: Imagem de elétrons retro-espalhados da amostra CVzero reduzida.



Figura 69: Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra CV100% reduzida.

Na Figura 67, pode-se observar que a amostra de sínter CVzero apresentou hematita primária cercada por grãos de magnetita e silicato. Na amostra CV100%, observa-se somente a presença de hematita primária e poros.

A quantidade de hematita primária diminui em temperaturas de sinterização maiores que 1250°C ^(16,80). Desta forma, uma vez que o aumento de carvão vegetal diminuiu os picos de temperatura de sinterização, ocorreu um aumento da quantidade de hematita primária nos sínteres produzidos com este combustível.

A hematita primária possui maior redutibilidade se comparada com a magnetita e com a hematita neoformada (hematita proveniente da reoxidação) Apesar de não ter sido encontrada nas micrografias, a hematita neoformada pode surgir ao redor dos grãos de hematita primária. Durante a sinterização, as partículas mais finas reagem mais rápido. Por outro lado, as partículas

grosseiras reagem mais lentamente, resultado nas relíquias de minérios não reagidos (hematita primária) ^(81,82,83).

A porosidade aumenta a permeabilidade do gás redutor favorecendo as reações sólido-gás.

Desta forma, a amostra CV100% apresentou maior redutibilidade, devido à predominância de hematita primária e maior porosidade. No caso da amostra CVzero, o silicato ficou disperso sobre a matriz de ferro metálico.

Na Figura 70, é possível observar a amostra de sínter CV100% vista através de microscópia óptica.



Figura 70: Imagem de microscopia óptica da amostra de sínter CV100%

Pode-se notar que a hematita primária está presente em cerca de 50% da área da amostra. A região que envolve a partícula de hematita primária é porosa, o que favoreceu as reações de redução.

A Figura 71 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da região periférica da amostra CV100% antes e após a redução.



Figura 71: Imagem de elétrons retro-espalhados da região periférica da amostra de sínter CV100% antes e após a redução por hidrogênio.

Pode-se observar que o produto de redução não apresentou silicato ocupando os poros, como foi observado na amostra reduzida de CVzero (Figura 68). Apesar de comum nos sínteres, o silicato é a fase de menor redutibilidade ⁽¹⁶⁾. Desta forma, a menor quantidade de silicato encontrada nas amostras com carvão vegetal favoreceu o aumento da redutibilidade.

A Figura 72 e a Figura 73 mostram os difratogramas obtidos nas amostras de sínter CVzero e CV100%, após a redução por mistura de Ar – H_2 .



Figura 72: Difratograma da amostra CVzero reduzida mostrando os picos de ferro e wustita.



Figura 73: Difratograma da amostra CV100% mostrando os picos de Fe.

Os resultados confirmam a presença de ferro metálico em ambas as amostras. Contudo, foram encontrados picos de wustita no difratograma da amostra reduzida de CVzero. Uma vez que esta amostra obteve 23,32% de perda de massa, a presença de wustita indica que não houve tempo suficiente para completar a redução. Durante a redução, o ferro metálico forma uma camada ao redor da wustita, diminuindo o contato do gás redutor com o óxido, tornando a cinética mais lenta ⁽⁶⁰⁾.

Para a amostra reduzida de CV100%, foram obtidos somente picos de ferro, indicando a redução completa.

6- CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1. O sinter feed do processo de pelotização (SFRP) aumentou a granulação da mistura durante a micropelotização, para as misturas com 5% e 7,5% de SFRP houve aumento de rendimento e produtividade. Na sinterização com adição de 10% de SFRP, o rendimento diminuiu (de 69,1% em SFRP7,5% para 68,5% em SFRP10%). Desta forma, devido à quantidade de partículas nucleantes, a utilização de SFRP é recomendável para misturas com excesso de partículas abaixo de 1,0mm.
- 2. A utilização de sínter de retorno nas faixas entre 2,0 e 4,0mm, proporcionou melhora no rendimento e produtividade das sinterizações. O rendimento de sinterização para a mistura SFRP10%, sem tratamento granulométrico, foi de 68,55%. O rendimento da mesma mistura utilizando sínter de retorno na faixa entre 2,0 e 4,0mm foi de 74,2%.
- 3. Os ensaios com substituição de coque por carvão vegetal diminuiram a permeabilidade da mistura, o rendimento e a produtividade da sinterização. Para a mistura utilizando 100% de coque como combustível, a produtividade foi de 2,3t/m²h. Para a mistura utilizando somente carvão vegetal como combustível, a produtividade caiu para 0,97t./m²h.
- 4. Os sínteres produzidos com carvão vegetal apresentaram maior redutibilidade nos ensaios em termobalança. A amostra de sínter produzida com 100% de carvão vegetal como combustível, apresentou 27,75% de perda de massa. Com 50% de utilização de carvão vegetal, o valor de perda de massa foi de 24,76% e com 100% de coque foi de 23,32%. A porosidade da amostra e a presença de hematita primária foram os fatores colaboradores para o aumento da redutibilidade.

- 5. Para a amostra de sínter produzida com carvão vegetal, reduzida a 1000°C e por uma mistura de Ar 10%H₂. Os estudos cinéticos mostraram que durante os primeiros 50 minutos, o mecanismo controlador foi o de reação química, após este tempo houve mudança para o controle misto (reação química e difusão). Para a amostra de sínter produzida com coque nas mesmas condições de ensaio, a primeira etapa de redução foi controlada pela reação química e durou aproximadamente 55 minutos. Após este tempo o mecanismo controlador foi a difusão.
- 6. A fase silicato foi encontrada em maior quantidade nas sinterizações utilizando maiores teores de coque. Quando presente entre os poros da amostra CVzero, diminuiu a redutibilidade. Desta forma, o silicato diminuiu a cinética de reação juntamente com o ferro metálico, ambos atuando como barreira entre a wustita e o gás redutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Steel's contribution to a low carbon future**. Disponível em < http://www.worldsteel.org/publications/bookshop/productdetails.~Steel-s-Contribution-to-a-Low-Carbon-Future-2013~PRODUCT~Steels-Contribution-to-a-Low-Carbon-Future~.html > Acesso em 12/10/2014.

² LOVEL, R. Iron ore sintering with charcoal. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**. Vol. 116. n.2. p. 85 – 92, 2007.

³ MOURÃO, M. B. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007, 428p.

⁴ HONORATO, E. P. Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sínter para os altos-fornos. 2005. 114p. Dissertação (Mestrado). Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2005. p. 6, 7, 9-11, 15, 16, 18, 21, 22.

⁵ SAMARCO MINERAÇÃO. **Finos: Pellet Feed e Sinter Feed**. Disponível em: <<u>http://www.samarco.com.br/modules/system/viewPage.asp?P=1117&VID=def</u> <u>ault&SID=419894991373945&S=1&A=closeall&C=6439></u>, Acesso em: 25/07/2009.

⁶ TAKANO, C. **Estudo da influência de alguns combustíveis na sinterização de minério de ferro**. 1970. 101p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970. p.13, 14, 29-33.

⁷ PADULA, V. P. **Caracterização tecnológica de um sinter feed hematítico contendo diferentes proporções e tipos de sílica nas frações aderentes, intermediárias e nucleantes**. 2009. 93p. Dissertação (Mestrado), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009. p.12

⁸ MINITEC. Perfil de equipamento. Disponível em: <<u>http://www.minitecnologias.com.br/downloads/msp-pt_16-07-09.pdf</u>>, Acesso em : 03 mar. 2009.

⁹ ASTIER, J. Standartization of tests of physical resistence of sinter. Centre Doc. Sider. Circ. n.6, p. 1493 – 1499, 1964.

¹⁰ ISHIKAWA, Y. Recent progress in the sintering technology – high reducibility and improvement of fuel consumption. **Ironmaking Conference Proceedings, AIME**, v. 41, p. 80-89, 1982.

¹¹ VIEIRA, C. B; ROSIÈRE, C. A; PENA, E. Q; SESHADRI, V; ASSIS, P. S. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: Uma análise crítica. **REM**, Escola de Minas de Ouro Preto, 56(2), 97-102, 2003.

¹² LU, L; HOLMES, R. J; MANUEL, J. R. Effects of Alumina on Sintering Performance of Hematite Iron Ores. **ISIJ Internacional**, v. 47, n.3, p. 349-358, 2007.

¹³ UMADEVI, T; DEODHAR, A. V; KUMAR, S; GURURAJ, P. C. S, RANJAN, M. Influence of coke breeze particle size on quality of sinter. **Ironmaking and Steelmaking**, v.35, n.8, p.567-574, 2008.

¹⁴ OOI, T. C. The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. **Combustion and Flame**. n.158, p. 979 – 987, 2011.

¹⁵ LOVEL, R. The influence of fuel reactivity on iron ore sinter. **ISIJ International**. v.49, n.2, p. 195-202, 2009.

¹⁶ LOPES, M. V. Caracterização do sínter para uso em altos fornos a carvão vegetal. 2012. 80p. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em Eng. de Materiais, Itajubá, 2012. P. 14-25.

¹⁷ DIXON, K. G. Alternative fuels for sintering. Journal of the iron and stell institute, v.200, p. 120-125, fev. 1962.

¹⁸ SILVA, M. S. S. Sinterização em escala de bancada de minério goethítico calcinado. 2014. 145p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

¹⁹ NATAL, L. F. G; PEREZ, F. A; SILVA, M. H. R. T; SILVA, A. L; SERRA, A. R. Utilização de olivina como fundente na sinterização da Cosipa. SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS SIDERÚRGICAS, 26, 1995, São Paulo, **Anais...** São Paulo, ABM, 1995, p. 185-197.

²⁰ TELLES, V. B. Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco. 2010. 104p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

²¹ CAPROS, P.; KOUVARITAKIS, N.; MANTZOS, L. Top-down Analysis of Green house Gas Emission Reduction Possibilities in the EU. National Technical University of Athens, 2001. 102 p. Disponivel em http://ec.europa.eu/environment/enveco/climate_change/pdf/top_down_analysis.pdf Acesso em 05/03/2010.

²² ORTH, A.; ANASTASIJEVIC, N.; EICHBERGER, H. Low CO₂ emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production.
 Minerals Engineering. n.20, p.854–861, 2007. Disponivel em < http://www.sciencedirect.com/science> Acesso em 05/03/2010.

²³ GRETZ, J.; KORF, W.; LYONS, R. Hidrogen in the steel industry. J.
 Hydrogen Energy. V. 16, n. 10, p. 691-693, 2003. Disponivel em
 http://www.sciencedirect.com/science Acesso em 06/03/2010.

²⁴ PIELKE Jr, R.; WIGLEY, T.; GREEN, C. Dangerous assumptions How big is the energy challenge of climate change? The technological advances needed to stabilize carbon-dioxide emissions may be greater than we think. **Nature**, v. 452, p. 531-532, 2008. Disponivel em < http://www.nature.com/nature/journal/v452/n7187/pdf/452531a.pdf> Acesso em 10/04/2010.

²⁵ FRIEDLINGSTEIN, P. A. Steep road to climate stabilization. Nature, v. 451, p. 297-298, 2008. Disponivel em http://www.nature.com/nature/journal/v451/n7176/pdf/nature06593.pdf Acesso em 10/04/2010.

²⁶ STEEL STATISTICAL YEARBOOK 2014, WorldSteel Association, Disponível em <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/yearbook-archive.html> Acesso em 10/11/2014.

²⁷ MIDREX 2008. World Direct Reduction Statistics. Disponível em
 http://www.acobrasil.org.br/ > Acesso em 08/04/2010.

²⁸ ARAUJO, L. A. de. **Manual de Siderurgia**: Produção. São Paulo: Editora Arte & Ciências, 1997. v.1.

²⁹ MOURÃO, M. B. Redução de minério de ferro: Redução direta e processos emergentes. In: GENTILE, E. F. et al. **Siderurgia para não siderurgistas**. São Paulo: ABM. Cap. 5, p.71- 86.

³⁰ CHEELEY, R. Gasification and the Midrex direct Reduction Process. In: Gasification Technologies Conference. San Francisco. Artigo. California, 1999. Disponivel em <http://www.gasification.org/Docs/Conferences/1999/GTC99260.pdf> Acesso em 23/03/2010.

³¹ HECK, N. C. **Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A**. Rio Grande do Sul: UFRGS. P. 31-34. Disponível em http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Reddir.pdf Acesso em 09/03/2010.

³² COSTA, A. R.; WAGNER. D.; PATISSON, F. Modelização de um Forno de Redução Direta do Mineral de Ferro Operado por H2 Puro. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCE IN CLEANER PRODUCTION, 2., São Paulo. **Paper**. São Paulo, 2005. Disponivel em http://www.advancesincleanerproduction.net Acesso em 15/03/2010.

³³ TURKDOGAN, E. T., VINTERS, J. V. Gaseous Reduction, of Iron Oxides: Part I. Reduction of Hematite in Hydrogen. **Metallurgical transactions**, v. 2, p. 3175-3188, 1971.

³⁴ TURKDOGAN, E. T.; GLOSSON, R. G.; VINTERS, J. V. Gaseous Reduction of Iron Oxides: Part II. Pore Characteristics of Iron Reduced from Hematite in Hydrogen. **Metallurgical transactions**, v. 2, p. 3189-3196, 1971.

³⁵ TURKDOGAN, E. T.; VINTERS, J. V. Gaseous Reduction of iron Oxides: Part. III. Reduction-Oxidation of Porous and Dense Iron Oxides and Iron. Metallurgical transactions, v. 2, p. 1561-1574, 1972.

³⁶ TOWHIDI, N.; SZEKELY, J. Reduction kinectics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H₂ mixtures over temperature range 600°-1234°C. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 6, p. 237-249, 1981.

³⁷ ADEDEJI. F.A.; SALE, F.R. The Hydrogen Reduction of Iron Ore Sinters. **Thermochimica Acta**, n. 103, p. 181-186, 1986.

³⁸ AHMAD, J. K. UsingWater Hydrogen Instead of Reducing Gas in the Production of Direct Reduced Iron (DRI). J. Adv. Oxid. Technol, Babylon, v. 13, n. 1, p. 124-129, 2010.

³⁹ ASTIER, J.; KRUG, J. C.; PRESSIGNY, Y. L. Technico-Economic Potentialities of Hydrogen Utilization for Steel Production. Int. 1. **Hydrogen Energy**, v. 7, n. 8, pp. 671-679, 1982.

⁴⁰ CHAKRABORTY, A. Kinetics of the reduction of hematite to magnetite near its Curie transition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 204, p.57-60, 1999.

⁴¹ CHOI, M. E.; SOHN, H. Y. Development of green suspension ironmaking technology based on hydrogen reduction of iron oxide concentrate: rate measurements. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 37, n. 2, 2010.

⁴² COLOMBO, U.; GAZZARRINI, F.; LANZAVECCHIA, G. Mechanisms of Iron Oxides Reduction at Temperatures below 400°C. **Materials Science and Engineering**, n. 2, p.125-135, 1967.

⁴³ FRUEHAN, R. J.; Li, Y.; BRABIE, L.; KIM, E.J. Final stage of reduction of iron ores by hydrogen. **SCANDINAVIAN JOURNAL OF METALLURGY**, v. 34, n. 3, p. 205–212, 2005.

⁴⁴ BARRETO, L.; MAKIHIRAA, A.; RIAHI, K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.28, p. 267–284, 2003.

⁴⁵ KUNDAK, M.; LAZI, L.; CRNKO, J. CO₂ emissions in the steel industry.
Metalurgija,
v. 48, n. 3, p. 193-197, 2009.

⁴⁶ 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. p.18. ⁴⁷ AKTINS, P.; DE PAULA, J. Physical Chemistry, eight edition, 2006, W. H. Freeman and Company, New York. Cap 22: The rates of chemical reactions.

⁴⁸ SRINIVASAN, N.S. Reduction of iron oxides by carbon in a circulating fluidized bed reactor. **Powder Technology**, v. 124, p. 28–39, 2002.

⁴⁹ VISWANATH, R. P.; VISWANATHAN, B. kinetics and Mechanism of reduction of ferric oxides by Hydrogen. **Trans. JIM**., v. 18, p. 149-154, 1977.

⁵⁰ VALIPOUR, M. S.; HASHEMI, M. Y. M.; SABOOHI, Y. Mathematical modeling of the reaction in an iron ore pellet using a mixture of hydrogen, water vapor, carbon monoxide and carbon dioxide: an isothermal study. **Advanced Powder Technol**, v. 17, n. 3, p. 277–295, 2006.

⁵¹ PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H2 Part I: Low temperature reduction of hematite. **Thermochimica Acta**, n. 447, p. 89–100, 2006.

⁵² MOUKASSI, M.; STEINMETZ, P.; DUPRE, B.; GLEITZER, C. Mechanism of Reduction With Hydrogen of Pure Wustite Single Crystals, **Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy**, n. 14B, v.1, p. 125-32, 1983.

⁵³ JUNCA, E. Reciclagem de poeira de aciaria: estudo da redução da poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco. 2014. 143 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. p. 85.

⁵⁴ LINA, H. Y., CHENA, Y. W.; LI, C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. **Thermochimica Acta**, n. 400, p. 61–67, 2003.

⁵⁵ SOHN I.; S. JUNG, M. Effect of Metal Additions to the Reduction of Iron Oxide Composite Pellets with Hydrogen at Moderate Temperatures. **Steel Research Int**. v. 82, n. 12, p.1345-1354, 2011.

⁵⁶ K. S. Abdel-Halim, M. I. Nasr and A. A. El-Geassy. Developed model for reduction mechanism of iron ore pellets under load. Ironmaking and Steelmaking 2011 VOL 38 NO 3, 189-196.

⁵⁷ ZHANG, Y. B.; SU, Z. J.; ZHOU, Y. L.; LI, G. H.; JIANG, T. Reduction kinetics of SnO2 and ZnO in the tin, zinc-bearing iron ore pellet under a 20%CO–

80%CO2 atmosphere. International Journal of Mineral Processing, v. 124, p. 15–19, 2013.

⁵⁸ CHAVES, A. P; PERES, A. E. C.; **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Britagem, Peneiramento e Moagem**. São Paulo: Signus editora, 2006, v.3.

⁵⁹ NETZSCH. **STA 449 F1 Jupiter**. Disponível em: < http://www.netzschthermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/analise-simultanea-determogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial/sta-449-f1jupiter.html#!tabs/dados_tecnicos>, Acesso em : 03 mar. 2009.

⁶⁰ JUNCA, E. Reciclagem de poeira de aciaria: Estudo da redução da poeira de aciaria LD, elétrica, e ferrita de zinco. 2014. 146p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2014. p. 41, 42, 59, 80.

⁶¹ RODUIT, B.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Influence of experimental conditions on the kinetic parameters of gas-solid reactions -parametric sensitivity of thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 282-283, p. 101-119, 1996.

⁶² JANKOVIĆ, B., SMIČIKLAS, I., STAJIĆ-TROŠIĆ, J., ANTONOVIĆ, D. Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. **International Journal of Mineral Processing**, v.123, p. 46-59, 2013.

⁶³ HUSUM, P. L.; SORENSEN, O. T. Computer controlled forced stepwise isothermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.114, p. 131 – 138, 1987.

⁶⁴ FURUIT, T. Technology for preparation of raw materials to be sintered. Nippon Steel Technical Report Overseas, n 10, p. 36, 1977.

⁶⁵ HENRIQUES, A. B. Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita. 2012. 208p. Tese (Doutorado) -Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2009. p.1. ⁶⁶ HENRIQUES, A. B. Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do quadrilátero ferrífero. 2009. 145p. Dissertação (Mestrado) -Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2009.

⁶⁷ DAWSON, P. R; OSTWALD, J; HAYES, K. M. Influence of alumina on development of complex calcium ferites in iron ore sinters. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C – Mineral Processing and Extractive Metallurgy 94, p.C71-C78. 1985.

⁶⁸ SCARLETT, N. V. Y; POWNCEBY, M. I; MADSEN, I. C; CHRISTENSEN. A. N. Reaction sequences in the formation of silico ferrites of calcium and aluminium iron ore sinter. Metallurgical and Materials Transactions B. 929 – 936. 2004.

⁶⁹ ARAÚJO, T.P; VIEIRA, J.S.C; ARAÚJO, J.A; ANJOS, D.F Análise imediata do carvão vegetal produzido na região do alto-turi/ MA e sua possível aplicação em alto-forno para a produção de ferro-gusa, 2010. Acessado em 05 abr. 2014

⁷⁰ BROUCRAUT, M; RICHAS, R. Choise des caracteristiques d' agglomeration pour les minerais lorrains. **Revue de Metallurgie**, 62, n 7-8, p. 631-634. 1965.

⁷¹ CZAICO, C. A; MORAES SARMENTO, A. C. Ensaio de sinterização na instalação piloto da COSIPA. **ABM Metalurgia**, v. 25, n 145, p. 911 – 922, 1969.

⁷² CHANG, M; DE JONGHE, L.C. Whisker growth in reduction of oxides. Metallurgical Transactions B. v. 15B, p. 685-694, 1984.

⁷³ PEREIRA, H. C. Avaliacao em escala piloto do comportamento dos produtos pellet feed, pellet screenings e micro pellet em substituicao ao sinter feed em uma mistura de sinterizacao. 2004. 131p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. p. 107- 12.

⁷⁴ PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H2 Part I: Low temperature reduction of hematite. **Thermochimica Acta**, v. 447, p. 89–100, 2006.

⁷⁵ WEISS, B.; STURN, J.; VOGLSAM, S.; STROBL, S.; MALI, H.; WINTER, F.; SCHENK, J. Structural and morphological changes during reduction of hematite

to magnetite and wustite in hydrogen rich reduction gases under fluidised bed conditions. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 38, n. 1, p. 65 – 73, 2011.

⁷⁶ LIN, H. Y.; CHEN, Y. W.; LI, C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. **Thermochimica Acta**, v. 400, p. 61–67, 2003.

⁷⁷ SZEKELY, J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y. **Gas-solid reaction**. Academic Press, 1976, New York, Capitulo 2: The elements of gas-solid Reaction systems involving single particles.

⁷⁸ BAHGAT, M.; KHEDR, M.H. Reduction kinetics, magnetic behavior and morphological changes during reduction of magnetite single crystal. **Materials Science and Engineering B**, v. 138, 251–258, 2007.

⁷⁹ VISWANATH, R.P.; VISWANATHAN, B.; SASTRI, M.V.C. Kinetics and Mechanism of Reduction of Ferric Oxide by Hydrogen.**Trans. JIM**, v 18, p. 149 – 154, 1977.

⁸⁰ DAWSON, P. R. Recent developments in iron ore sintering – part 2 Research studies on sintering and sinter quality. **Ironmaking and Steelmaking**, v.20, n2, p. 137-143, 1993.

⁸¹ NYEMBWE, M. **Study of sinter reactions when fine iron ore is replaced with coarse ore, using an infrared furnace and sinter pot tests**. 2011. 135p. Dissertação (Mestrado) University of Petroria. Pretoria, 2011.

⁸² LV, X; BAI, C; DENG, Q; HUANG, X; QIU, G. Behaviour of liquid phase formation during iron ores sintering. ISIJ International, vol.5, n. 5, p. 722-727, 2011..

⁸³ YANG, L. X; MATTHEWS, E. Sintering reactions of magnetite concentrates under various atmospheres, **ISIJ International**, vol. 37. n 11. p. 1057 – 1065,1997.