Cyro Takano

ASPECTOS FUNDAMENTAIS E TECNOLÓGICOS DOS EFEITOS DOS AGLOMERANTES NA CURA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Professor Livre Docente junto ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

São Paulo - 1997

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado graças ao auxílio financeiro da FAPESP (Processo 94/2876-8).

Ao CNPq, pelo apoio fornecido através da Bolsa de Produtividade Científica

Ao Professor Dr. Renato Rocha Vieira, pelas valiosas discussões, pelas sugestões, pela revisão do texto, pelo incentivo e amizade.

À Tecnored, pela discussão, apoio às caracterizações, fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho e apoio com as Bolsas de RHAE de Iniciação Científica.

À COSIPA, pelo fornecimento dos pós gerados na sinterização de minério de ferro.

Aos César Gomes da Silva, Antonio Carlos Zanchetta, Gilberto Alvarez Giusepone Jr., Rafael Correa Sobral Caetano da Silva e Eduardo Takashi. Atsumi, que auxiliaram na parte experimental do trabalho.

À JICA (Japan International Cooperation Agency) por ter fornecido Bolsa de Aperfeiçoamento que permitu a realização de uma parte do trabalho na Universidade de Tohoku, no Japão.

À Tereza, minha esposa, e aos Caio e César, meus filhos, pela compreensão nas horas mais atribuladas durante a elaboração deste trabalho.

RESUMO

Estão descritos neste trabalho os fundamentos de hidratação de cimentos que são as bases das reações de endurecimento a frio de pelotas. A análise realizada mostra que para acelerar a cura de pelotas há necessidade de utilizar, como aglomerantes, materiais contendo componentes que apresentam altas velocidades de hidratação, os quais são principalmente os aluminatos, os silicatos tricálcicos e os ferro-aluminato tetracálcicos.

Foram realizadas experiências, em escala de laboratório, utilizando-se como aglomerante cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) contendo 68% de silicato tricálcico no mesmo e outros diluentes (cal hidratada e escória moída de alto forno). Os resultados mostraram que realmente o teor de silicato tricálcico é uma das variáveis mais importantes na velocidade de cura das pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento.

No exame das microestruturas resultantes da cura contendo teores crescentes de cimento verificou-se que a morfologia dos produtos de reação de hidratação são parcialmente dependentes desses teores. Comparando a evolução da resistência à compressão a frio com o tempo nas referidas microestruturas nota-se que com teores baixos de cimento ARI (menores que 5%) predomina a presença de fases hidratadas de morfologias longas e grandes. Para teores maiores que 6% de cimento ARI predomina-se a presença de um produto fino e de forma entrelaçada (gel de silicato de cálcio hidratado). Este tipo de produto é o que apresentou melhores propriedades de ligação entre as partículas. Propriedades estas medidas pela resistência à compressão das pelotas.

Sob ponto de vista tecnológico, utilizou-se os conceitos acima para obtenção de pelotas auto-redutoras com aglomerantes com teores variáveis de cimento ARI e escória de alto-forno, para duas misturas básicas: a) minério de ferro + carvão vegetal; e b) pós de exaustão da planta de sinterização de minério de ferro + carvão mineral.

Para minério de ferro + carvão vegetal há uma necessidade de teor mínimo de 5% de cimento ARI para que o efeito sinérgico da escória de alto-forno fique evidente, e há necessidade de teor total de aglomerante da ordem de 8% contra 6%

para a mistura básica de minério de ferro + carvão mineral, para se obter resultados semelhantes no comportamento de cura.

Os resultados obtidos com pós de exaustão de sinterização mostraram que o material é factível de ser pelotizado na forma de pelotas auto-redutoras, utilizando-se cimento ARI e escória de alto-forno, e apresenta uma resistência à compressão a frio da ordem de 200 N/pelota para pelotas com diâmetro de 18 mm, após 10 dias de cura, com adição de 6% de aglomerantes. Os aglomerantes podem ser alternativamente 6% de cimento ARI ou mistura de 3% de cimento ARI + 3% de escória de alto-forno. O sinergismo com a escória de alto-forno torna-se evidente para teores acima de 3% de cimento ARI. Essas pelotas apresentaram excelente comportamento a quente. Não apresentaram crepitação ou inchamento e as mesmas mostraram uma redutibilidade comparável às pelotas auto-redutoras com minério de ferro. A resistência à compressão, após o aquecimento a 950°C, mostrou ser relativamente baixa (da ordem de 110 N/pelota de 18 mm de diâmetro) porém satisfatória, dependendo do processo de auto-redução. Os resultados acima indicam que este resíduo (pós coletados no exaustor da usina de sinterização) pode ser aproveitado por processos de auto-redução para produção de ferro primário, como alternativa para a sua destinação.

ABSTRACT

In this work the fundamentals of the cement hydration, which are the basic reactions for the curing of cold-bonded pellets are described. The analysis showed that for increasing the curing speed of cold-bonded pellets it is necessary to use, as binder, materials containing components that present high speed of hydration. These components are mainly the aluminates, tricalcium silicates and ferro-aluminate calcium.

The experiences, in laboratory scale, were made using Portland cement of high initial strength containing 68% of the tricalcium silicate and others additives (hydrated lime and Blast Furnace slag) as binder. The results showed that the content of tricalcium silicate is one of most important variables for speeding the curing time of self-reducing pellets bonded with cement.

In the microstructure, after curing, of pellets containing increasing amount of cement showed that the morphologies of the hydration reaction products are partially dependent on these contents. The comparison of the microstructures with compression strength evolution with curing time showed that: i) for low content of cement (less than 5%) the hydrated products present more morphology large and long needles; and ii) for cement contents higher than 6% the presence of more fine needles interconnecting (gel of hydrated calcium-silicate). This type of product presented better proprieties for inter-bonding the particles. These properties were measured by compression strength of the pellets.

Under technological view, these concepts were used for making self-reducing pellets with different contents of cement and blast furnace slag, for two basic mixtures: a) iron ore + charcoal; and b) iron ore sintering dust + mineral coal.

For the mixture of iron ore + charcoal the minimum content (5%) of cement is necessary to present benefits of adding blast furnace slag, and the total content of the binder should be around 8% in comparison with 6% for the mixture of iron ore + mineral coal, to obtain similar results during the curing of pellets.

The results obtained with iron ore sintering dust showed that this dust can be agglomerated as self-reducing pellets, using cement plus blast furnace slag. The pellets presented compression strength around 200 N/pellet, for 18mm diameter,

after 10 days of curing and with 6% of binder. The binder can be either 6% of cement or the mixture of 3% cement plus 3% blast furnace slag. The benefits from the blast furnace slag are better for cement content above 3%. These pellets presented excellent behaviour at high temperatures. No decreptation or swelling was presented and showed reduction behaviour similar to self-reducing pellets of iron ore. The compression strength, after heating up to 950°C, was low (around 110 N/pellet) but enough for some special self-reducing processes. These results show that this material (dust collected at the bag house of iron ore sintering plant) may be used by Self-Reducing Processes for hot metal production, as an alternative route for this dust destination.

ÍNDICE

Resumo iii

Abstract v

Índice vii

Índice de Figuras ix

Índice de tabelas xiv

I. Introdução 1

II. Análise dos processos de produção de ferro e aço 4

III. Análise dos parâmetros do processo produçãode pelotas auto-redutoras 13

IV. Aspectos fundamentais de cura de pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento 16

V. Aglomerantes para cura acelerada de pelotas auto-redutoras 27

VI. Variáveis que afetam na cura das pelotas auto-redutoras 29

VII. Objetivos e justificativas 36

VIII. Materiais e métodos 37

Materiais 37

Composições avaliadas 40

Métodos Utilizados 42

IX. Resultados obtidos 49

Cura das pelotas auto-redutoras 49

Aspectos estruturais 63

Comportamento a quente das pelotas auto-redutoras de pó de de exaustão de sinterização 63

X. Discussão dos resultados 64

Cura das pelotas auto-redutoras 64

Reprodutividade dos resultados e os devios padrões 64

Efeito da cal hidratada na cura 66

Aspectos fundamentais da cura 67

Efeito do teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) em pelotas auto-redutoras com minério de ferro e carvão mineral.. 67

Aspectos microestruturais da cura com cimento de alta resistência inicial (ARI) + cal hidratada na mistura básica e minério de ferro e carvão mineral 72

Aspectos tecnológicos de pelotas auto-redutoras 92

Efeito dos aglomerantes na cura de pelotas auto-redutoras de minério de ferro com carvão vegetal 92

Efeito dos aglomerantes (cimento de alta resistência inicial (ARI) + escória de alto forno (EAF)) na cura de pelotas auto-redutoras de pós de exaustão da sinterização, com carvão mineral 99

Comportamento a quente das pelotas auto-redutoras de pó de exaustão da usina de sinterização de minério de ferro 105

I. Conclusões. 111

Referências bibliográficas 114

Anexo 119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.a. Principais características do forno de auto-redução da TECNORED 9

Figura 1. Área de composições dos cimentos 19

Figura 2. Pseudo Estruturas de silicato tricálcico:$3CaO.SiO_2$ [23]. 24

Figura 3. Estrutura de silicato dicálcico: $2CaO.SiO_2$ [24]. 25

Figura 4. Sitema $CaO-SiO_2$.Instabilidade de$3CaO.SiO_2$ para temperaturas abaixo de 1250°C. [25]. 25

Figura 5. Evolução da resistência a compressão com teores diferentes de silicato tricálcico (C_3S) [38]. 26

Figura 6. Grau de hidratação de beta-silicato dicálcico (C_2S) com o tempo e a diferentes temperaturas[28]. 31

Figura 7. Grau de hidratação de silicato tricálcico (C_3S) com o tempo e a diferentes temperaturas[29]. 31

Figura 8.Relação aproximada entre temperatura de cura, resistência a compressão e tempo de cura em concretos de baixa velocidade de hidratação[30]. 32

Figura 9.Relação entre teor de água e pressão de vapor[31]. 34

Figura 10 Efeito do Fe_2O_3 no campo de estabilidade do Ca_3SiO_5 (C_3S) [34]. . 35

Figura 11.Misturador de bolas 43

Figura 12 Disco pelotizador utilizado 45

Figura 13 Detalhe da operação de pelotização 45

Figura 14 Máquina de ensaio resistência à compressão utilizada para pelotas. . . 46

Figura 15 Esquema do sistema termogravimétrico utilizado para ensaios a quente 47

Figura 16. Evolução da RCF de PAR (Newton por pelota). Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Ensaio de reprodutividade. Pelota com ϕ = 18 mm. RCF: resistência à compressão a frio; PAR: pelotas auto-redutoras; ARI = cimento de alta resistência inicial. 65

Figura 17 - Evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota), com 3 a 10% do cimento de alta resistência incial (ARI). Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm. 65

Figura 18 - Efeito o teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução de resistência à compressão a frio (Newton por pelota), de pelotas para tempos de cura até 7 dias. Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm. 68

Figura 19 Efeito do teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução da resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota), de pelotas auto-reduoras (PAR), para tempos de cura de 7 a 30 dias. Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm. 68

Figura 20 Carbonato de cálcio formado em pelota auto-redutora contendo como aglomerante: 3% de cal hidratada e 3% do cimento ARI. Presença maior na periferia das pelotas. 70

Figura 21 Silicato de cálcio hidratado de morfologia fina.(gel). Pelota Auto-redutora contendo 6,5% do cimento de alta resistência inicial (ARI). 71

Figura 22 Silicato de cálcio hidratado de morfologia "entrelaçada". Pelota Auto-Redutora contendo 10% do cimento de alta resistência inicial (ARI). 71

Figura 25. Produto do tipo prismático longo.Feixe de cristais longos e grandes observado em vazios entre as partículas 73

Figura 26. Produto longo formando feixe 74

Figura 27. Produto na forma de longas placas. Presença de sílica, óxido de cálcio e enxofre 74

Figura 28. Produto longo na forma cilíndrica 75

Figura 29. Cristal contendo Cálcio, Alumínio e Cloro. Possivelmente um cloro-aluminato de cálcio 75

Figura 30 Produto de cristalização bem definida na forma cúbica. Identificado como carbonato de cálcio($CaCO_3$) 76

Figura 31. O mesmo tipo da Figura 30, porém obtido por carbonatação e identificado como carbonato de cálcio 77

Figura 32. Forma fina e entrelaçada de gel de silicato de cálcio hidratado. 78

Figura 33. Gel de silicato de cálcio hidratado. 78

Figura 34. Superfície de gel de silicato de cálcio hidratado. 79
Figura 35. O mesmo da Figura 34, mostrando cristal longo adjacente à partícula de minério de ferro. Este cristal (perpendicular à superfície do minério) é típico de hidróxido de cálcio. 80
Figura 36. Produtos longos e finos entrelaçados 80
Figura 37. Ligação entre partículas pequenas .Partículas encobertas por aglomerante e os produtos de hidratação interligando as partículas 82
Figura 38. O mesmo da Figura 37. Ligação das partículas pelo gel de silicato de cálcio hidratado. 83
Figura 39. Partículas grandes ligadas pelo auxílio das pequenas. Produto de ligação entre as partículas: gel de silicato de cálcio hidratado. 84
Figura 40. Ídem a Figura 39. Partículas pequenas contribuindo para ligação das grandes. 85
Figura 41. Superfícies entre partículas ligadas por entrelaçamento de produtos finos e longos. 85
Figura 42. Produtos longos interconectando as superfícies entre partículas. 86
Figura 43. Tipo de ligação predominante entre partículas de pelotas auto-redutoras contendo 10% de cimento ARI. (silicato de cálcio hidratado de forma fina e entrelaçada, presentes em aproximadamente mais de 80% das ligações de toda seção fraturada da pelota de 18 mm de diâmetro). 87
Figura 44. Ligação típica entre partículas das pelotas contendo 6,5% do cimento ARI. Gel de silicato de cálcio hidratado de morfologia densa.. 88
Figura 45. Ligação típica entre partículas em pelotas contendo 3% de cimento ARI e 3% de cal hidratada, após longo tempo de exposição ao ar atmosférico.. 89
Figura 46. Variação da resistência à compressão a frio, para cura durante 30 dias, de pelotas auto-redutoras com minério de ferro e carvão mineral, em função do teor do cimento de alta resistência inicial(ARI). 91
Figura 47. Evolução da resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota) de pelotas auto-redutoras (PAR) com teores variáveis do cimento de alta resistência inicial (ARI). Mistura básica: minério de ferro – carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm. 93

Figura 48. Efeito do tipo de redutor (carvões mineral e vegetal) na evolução da resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota), de pelotas auto-redutoras (PAR) de minério de ferro aglomeradas com cimento de alta resistência inicial (ARI). Pelotas com ϕ = 18 mm. 93

Figura 49. Efeito da substituição do cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na resistência à compressão a frio de pelotas auto-redutoras (PAR). Total de aglomerante: 6%. Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelota com ϕ = 18 mm. 94

Figura 50. Efeito da substituição do cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na resitência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Total de aglomerante: 7%. Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. 94

Figura 51. Efeito da substituição do cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto-forno (EAF) na resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Total de aglomerante: 8%. Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm. 96

Figura 52. Efeito do teor de escória de alto forno (EAF) adicionada a 4% do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução da resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm. 96

Figura 53. Efeito do teor de escória de alto forno (EAF) adicionada a 3% do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução da resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm. 98

Figura 54. Efeito do teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) adicionado a 4% de escória de alto forno (EAF), na resitência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm. 98

Figura 55. Efeito do teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) adicionado a 3% de escória de alto forno (EAF), na resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutopras (PAR). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm. 100

Figura 56. Efeito da substituição parcial do cimento de alta resist6encia inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na evolução da resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Total de aglomerante: 6%. Mistura básica: pó de exaustão sinterização + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm. 102

Figura 57. Efeito da substituição parcial do cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na evolução da resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas auto-redutoras (PAR). Total de aglomerante: 7%. Mistura básica: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm. 102

Figura 58. Comparação na evolução da resistência à compressão a frio (RCF) na cura de pelotas auto-redutoras (PAR) entre Minério de ferro e Pó do exaustor de sinterização . Mesmos teores de carvão mineral e de cimento de alta resistência inicial (ARI). Pelotas com ϕ = 18 mm. 103

Figura 59. Resistência à compressão de pelota D-IV (pó de exaustão da sinterização + carvão mineral + 4% cimento de alta resistência inicial (ARI) + 3% de escória de alto forno (EAF)) após aquecimento à temperatura do ensaio seguido de resfriamento a 25°C. Pelota com 18 mm de diâmetro inicial.. 108

Figura 60. Fração reagida em função do tempo para pelotas auto-redutoras de pó de exaustão da sinterização Pelota com carvão mineral + 4% cimento de alta resistência inicial (ARI) + 3% de escória de alto forno (EAF). Pelotas com 18 mm de diâmetro.... 110

Figura 61. Fração reagida em função do tempo para ensaio isotérmico. Pelota auto-redutora (pó de exaustão da sinterização + carvão mineral + 4% cimento de alta resistência inicial (ARI) + 3% escória de alto-forno). Pelota com 18 mm de diâmetro.... 111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I_0 Visualização geral dos processos emergentes de produção de ferro e aço..... 9

Tabela I. Principais componentes dos cimentos Portland..... 18

Tabela II. Composições (%) de alguns cimentos Portland britânicos [21]..... 21

Tabela III. Composições (%) de alguns cimentos Portland Americanos [22]..... 21

Tabela IV. Efeito de temperatura na resistência de concretos com diferentes cimentos[27]..... 28

Tabela V. Efeito da alta pressão de vapor na cura[32]..... 33

Tabela VI. Composições químicas das matérias primas. (% base seca)..... 38

Tabela VII. Distribuição granulométrica das matérias primas (% retida)..... 39

Tabela VIII. Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (A)** : finos de minério de ferro + finos de carvão mineral + cimento de alta resistência inicial (ARI) + cal hidratada..... 41

Tabela IX. Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (B)** : finos de minério de ferro + finos de carvão vegetal + cimento de alta resistência inicial (ARI)..... 41

Tabela X. Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (C)** : finos de minério de ferro +finos de carvão vegetal + cimento de alta resistência inicial (ARI) + escória de alto-forno..... 41

Tabela XI. Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (D)** : pó de exaustão da sinterização + finos de carvão mineral + cimento de alta resist6encia inicial (ARI) + escória de alto-forno..... 42

Tabela XII. Valores médios obtidos de resitência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota), para composições A- I, A- Ia, A- II, A-IIa e A- III . Pelotas com diâmetros próximos de 18 mm. Mistura base: minério de ferro + carvão mineral. 50

Tabela XIII. Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas auto-redutoras (PAR), em Newton por pelota (N/pelota), para composições A-II a A-VI. Pelotas com diâmetro de 18 mm. Mistura base: minério de ferro + carvão mineral.. 51

Tabela XIV. Variação da resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota) de pelotas com teores de cimento de alta resistência inicial (ARI) (Alguns valores foram obtidos por interpolação). Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério ferro + carvão mineral.. 52

Tabela XV. Resistência à compressão a frio (valores médios), em Newon por pelota (N/pelota), com o tempo de cura e com variações dos teores de cimento de alta resistência inicial (ARI.) Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal. 53

Tabela XVI. Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota), de pelotas auto-redutoras (PAR), para composições D-I a D-IV. Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal. 54

Tabela XVII. Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas auto-redutoras (PAR) em Newton por pelota (N/pelota), para composições C-V a C-VII. Pelotas com 18mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.. 55

Tabela XVIII Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas auto-redutoras (PAR), em Newton por pelota (N/pelota), para composições C-VIII a C-XI. Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal. 56

Tabela XIX. Evolução de resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota), para teor fixo de 4% de cimento de alta resist6encia inicial (ARI) e variações de % escória de alto forno (EAF). Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal. 57

Tabela XX. Evolução de resistência à compressão a frio (RCF), em Newton por pelota (N/pelota), para teor fixo de 3% de cimento de alta resistência inicial (ARI) e variações de % de escória de alto forno (EAF). Pelotas com 18mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal 58

Tabela XXI. Evolução de resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota), para teor fixo de 4% de EAF e variações de % de cimento de alta resistência inicial (ARI). Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal. 59

Tabela XXII. Evolução de resistência à compressão a frio (RCF) para 3% de escória de alto forno (EAF) e variações de % de cimento de alta resistência inicial (ARI). Pelotas com diâmetro de 18 mm. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal. 60

Tabela XXIII. Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota) de pelotas com pó de exaustão da sinterização. Composições D-I a D-III. Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral.. 61

Tabela XXIV. Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio, em Newton por pelota (N/pelota) de pelotas com pó de exaustão da sinterização. Composições D-IV a D-VI. Pelotas com 18mm de diâmetro. Mistura. Base: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral. 62

Tabela XXV. Crepitação e inchamento de pelotas auto-redutoras de pó de exaustão da sinterização + carvão mineral, aglomeradas com cimento de alta resistência inicial + escória de alto forno (EAF). 106

I-INTRODUÇÃO

Os processos de auto-redução não são novos. Nesses processos, as matérias primas a serem reduzidas necessariamente precisam ser aglomeradas e curadas a frio. Foi no início da década de 1950 que começaram a ser publicados trabalhos com estudo sobre o comportamento das pelotas com finos de minérios de ferro, com aglomerantes que resultassem em elevada resistência mecânica sem necessidade de queima a altas temperaturas. Para obtenção de pelotas que desenvolvessem altas resistências durante a cura, a temperaturas não superiores a 100°C, os trabalhos foram direcionados aos estudos das reações de carbonatação e hidratação, principalmente dos componentes contidos no cimento Portland. Assim, em 1954, surge o primeiro processo de aglomeração a frio baseado na carbonatação de hidróxido de cálcio pelo dióxido de carbono (Carbonate Bond Process). Em 1960, a Universidade Tecnológica de Michigan (MTU) [1] , baseando-se na termodinâmica das reações de hidratação, utilizou como aglomerante cimento + cal + sílica, e propôs a cura em vapor d'água sob pressão (autoclave) . Neste processo já se utilizou pelotas auto-redutoras. São também da mesma época os trabalhos desenvolvidos pelo Royal Institute of Technology, também utilizando os mesmos aglomerantes (cimento + cal + sílica) e com cura em autoclave, porém em pelotas normais, sem redutor (Processo COBO). O Processo Grangcold, desenvolvido pela Grangsberg Company, Suecia (1968), mostrou a possibilidade de utilizar escória moída de alto-forno como aglomerante. O Processo CHOR, Obenchain Corporation, baseia-se no cimento como aglomerante. Mais

recentemente (1991) os trabalhos da Nippon Steel [2] mostram os bons resultados obtidos com mistura de cal + escória moída de alto-forno como aglomerante para cura a frio. Esta empresa utiliza o processo para reciclagem de pós gerados na usina siderúrgica, aglomerando-os na forma de pelotas e carregando-as como parte da carga de Alto-Forno[3]

É também da década de 1960 os primeiros trabalhos em pelotas auto-redutoras, no Brasil. São desta época os trabalhos de Brosch[4]; Brsoch, Pinto, Silva[5]; e Takano, Brosch[6], desta Universidade. No Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, os trabalhos nesta área tiveram continuidade e geraram teses de doutorado ou dissertações de mestrado de Rizzo[7], Mourão[8], Nascimento[9,10], Marcheze[11], Ishii[12] e Mantovani[13]. Foi também desenvolvido um projeto conjuntamente com a CVRD [14]. Os trabalhos que inicialmente tinham uma abordagem mais empírica evoluiram para aspectos fundamentais, tais como o entendimento dos fenômenos de inchamento, crepitação, cura e dos mecanismos de redução. Atualmente o Departamento abriga um Grupo de Pesquisa em Auto-Redução, contando com 4 professores orientadores, 1 pós-doutorando, 2 doutorandos, e bolsistas de iniciação científica.

Alguns dos processos desenvolvidos nas décadas de 60 e 70 continuam sendo utilizados parcialmente para preparo de cargas em fornos convencionais, como alto-forno [3] e cubilô[15]. Os desenvolvimentos de pelotas curadas a frio tiveram pouco sucesso para utilização das mesmas em fornos convencionais. Necessitava-se de altos teores de aglomerantes (mais de 10% de cimento Portland) para se atingir resistência

a frio compatível para a carga nesses fornos. Outro ponto crítico sempre foi de que, as pelotas aglomeradas a frio perdem resistência a quente e, portanto, podendo-se degradar durante a redução. Isto ocorre porque as reações de hidratação que ocorrem durante a cura a frio sofrem reversão na faixa de temperaturas de 600 a 900°C.

Somente na década de 80 é que recomeçaram os estudos em auto-redução, com os desenvolvimentos de processos especiais que não exigissem resistência elevada a altas temperaturas, tais como o Processo Tecnored[16], no Brasil, e INMETCO[17] , nos Estados Unidos. Além disso, é dessa época que surge a necessidade ambiental de recilar cada vez mais as poeiras geradas nos processos metalúrgicos. Nos processos de reciclagem a aglomeração por pelotização convencional não seria econômica, por ser muito sensível ao fator escala; o mesmo não ocorrendo com os processos de cura a frio, auto-redutora ou não. Assim, a aglomeração a frio, dos rejeitos (pós) industriais, surgiu como processo alternativo para reciclagem dos mesmos[18] .

Por outro lado, na tecnologia convencional de produção de gusa em altos-fornos, alguns problemas estão se tornando cada vez mais relevantes, tais como: problemas ambientais gerados pelos processos de coqueificação; escassez de carvões coqueificáveis; elevados custos de capital para novos empreendimentos para produção de ferro primário; elevados custos de capital para implantacões de unidades de pelotização convencional ; e outros. Assim novos processos alternativos (processos ditos emergentes) de produção de ferro primário começaram a ser desenvolvidos, entre eles os de auto-redução, dentro do novo enfoque, com fornos especiais, os quais

estão se tornando alternativas competitivas. Pode-se citar como vantagens do processo de auto-redução, entre outros, os seguintes fatores: altíssima velocidade de redução (10 a 20 minutos) em relação a redução em alto-forno(6 horas), significando alta produtividade do forno e portanto baixo custo de capital; utilização de rejeitos (finos) gerados na mineração e nos processos industriais; utilização de carvões não coqueificáveis; e versatilidade na utilização de combustíveis[16] .

II. ANÁLISE DOS PROCESSOS EMERGENTES DE PRODUÇÃO DE FERRO E AÇO

Atualmente cerca de 60% da produção mundial de aço é produzido pelas usinas integradas com alto forno, coqueria e sinterização (quando não usam pelotas). Os outros 40% são produzidos em fornos elétricos a arco, conhecidos internacionalmente como "mini mills". As matérias primas principais dos "mini mills" são as sucatas, os pré-reduzidos (Direct Reduced Iron (DRI) ou Hot Briquetted Iron (HBI) ou mais recentemente carboneto de ferro (Iron Carbide)) e ainda em pequena escala de gusa ou ferro líquido de alto carbono.

O processo tradicional, baseado em usinas integradas com alto forno, coqueria e sinterização, apesar de significar um custo elevado de capital (para novas unidades), necessidade de carvão coqueificável e minério dentro de certa granulometria (sinter feed), ainda continuará por aproximadamente mais uma década sendo o processo mais importante na produção de gusa[43]. Para isso contam com as melhorias introduzidas nos altos fornos, principalmente com injeção de carvão

pulverizado pelas ventaneiras, diminuindo substancialmente a necessidade de coque. Outro fator na continuidade da hegemonia do alto forno é a vida das maiorias das coquerias japonesas (mais 10 anos)[43]. Portanto, para as instalações já amortizadas os custos de produção de gusa em altos fornos garantem a competitividade.

Já, para novas instalações há de se considerar rotas alternativas, sejam de fusão/redução ou auto-redução, para que sejam econômicamente competitivas e ambientalmente sadias.

A posição dos "mini mills" baseados em fornos elétricos a arco é bastante diferente. Os desenvolvimentos dos processos de lingotamento contínuo para produção de produtos longos e bobinas a quentes, complementados com o encarecimento em transporte, abriu novas perspectivas para o setor. As iniciativas da NUCOR, nos Estados Unidos, com usinas nas diversas regiões, com desenvolvimentos na produção de bobinas a quente e na produção de carboneto de ferro[44] como matéria prima alternativa da sucata, são exemplos de novos rumos do setor. A expetativa do setor de aumentar a fatia, para mais de 45% da produção de aços, nos próximos 5 a 10 anos, conduz a uma demanda maior de sucata, pré-reduzidos ou ferro primário líquido produzido por processos alternativos emergentes.

Assim, os processos emergentes de produção de ferro e aços apresentam as seguintes características: uso de carvão não coqueificável ou gás natural como redutor e combustível; uso de finos de minério de ferro; normalmente uso intensivo de

oxigênio; e ambientalmente mais sadio. A Tabela I_o permite visualizar os processos dentro do enfoque de combustível/redutor, tipo de produto e minério.

Tabela I_o -Visualização geral dos processos emergentes de produção de ferro e aço[40]

Combustível - Redutor	Gás Natural	Carvão	
Produto	DRI/ HBI	DRI/HBI	Metal Líquido
Minério bitolado ou Pelotas	Midrex HyL	SLRN	Alto Forno COREX AISI TECNORED
Finos de minério de ferro	FINMET (FIOR-II) Carboneto de ferro	FASTMET INMETCO	DIOS ROMELT HI SMELT AUSMELT FINEX CCF

Os principais processos emergentes de produção de ferro e aço são:

a) Processo COREX[41] Este é entre os emergentes o único processo consolidado industrialmente, com usina de produção de 300.000 t/ano, na África do Sul. Está em construção uma usina de 600.000 t/ano, na Coréia do Sul e em projeto uma com capacidade de 1.000.000 t/ano (COREX modificado: FINEX), também na Coréia do Sul. O processo consiste basicamente na pré-redução em grau elevado

de metalização (maior que 90%) de pelotas ou minério de ferro bitolado pelos gases provenientes do reator de fusão/gaseificação, num leito fluidizado. No reator de fusão/gaseificação são alimentados os pré-reduzidos, o carvão de granulometria maior que 5 mm e oxigênio pelas ventaneiras. O grau de oxidação do gás, definido pela relação ($CO_2 + H_2O$)/ ($CO + CO_2 + H_2 + H_2O$) , é baixo (da ordem de 3 a 5%. O produto é um ferro líquido primário contendo 4 a 4,7%C, 0,3 a 0,7%Si, 0,04 a 0,15%P e menor que 0,045%S. A quantidade de escória, com basicidade binária da ordem de 1,1 (semelhante a da escória do alto forno), é de 450 kg/t metal líquido. Os consumos de oxigênio de 610 Nm^3/t metal líquido e de 1.180 kg de carvão/ t metal líquido conduzem a um excesso de gás contendo 30 a 40% CO + 20 a 25% de H_2. A viabilidade econômica do processo está condicionada à venda deste excesso de gás . Para minimizar a desvantagem, de utilizar pelotas ou minério bitolado no processo, está sendo desenvolvido o processo modificado para utilização de finos de minério (Processo FINEX).

b) Processo DIOS[40] (Direct Iron Ore Smelting). É um processo desenvolvido no Japão, envolvendo iniciativas governamental e de 8 principais empresas siderúrgicas. Após o COREX é o que está em estágio mais avançado de desenvolvimento, tendo sido realizado testes na escala piloto de 500 t/dia, nas instalações da NKK, em 1995. O processo consiste nas seguintes operações: pré-aquecimento dos finos de minério; uma leve pré-redução (grau de metalização de apenas 30%) pelos gases provenientes do reator de fusão/redução; fusão/redução propriamente dita num reator (tipicamente uma panela LD), com injeções pelo topo de 600 Nm^3/t metal e pela soleira de 70Nm^3/t metal. O grau de oxidação do gás é de 32%, sendo a pós-combustão de 45 a 55% e com rendimento de

transferência de calor na pós-combustão de 85 a 90%. O consumo de carvão é da ordem de 1000 kg/t metal. O metal pode conter 1 a 4%C, dependendo do teor do carvão desvolatilizado na escória, e 0,2 a 0,4%S. É um processo cujas vantagens em relação ao alto forno são: redução de 35% no investimento; redução de 19% no custo de produção; consumo energético inferior em 3 a 4%; e diminuição de 4 a 5% na emissão de CO_2. Em relação ao processo COREX a principal vantagem é a utilização direta de finos de minérios de ferro, porém com a desvantagem de ainda não ser um processo industrialmente consolidado.

c) Outros processos baseados em fusão/redução, com injeção de oxigênio são todos semelhantes ao como descrito no processo DIOS. As principais diferenças estão: no tipo de reator de pré-redução, no tipo de reator de fusão/redução; no grau de metalização durante a pré-redução; na granulometria do minério; e no grau de oxidação dos gases. Entre estes processos os principais são: ROMELT (URSS), testado na escala de 100 a 500 t/dia, utiliza um reator retangular; HI SMELT (EEUU - ALEMANHA - AUSTRÁLIA), operou por 14 dias numa unidade de 100 t/dia, utiliza um reator horizontal; AISI (EEUU), utiliza pelotas; AUSMELT (AUSTRÁLIA - INDONÉSIA), muito semelhante ao DIOS; e CCF (Cyclone Converter Furnace) (ITÁLIA), com injeção tangencial de oxigênio.

d) Processo TECNORED[16]. É um processo desenvolvido no país pela TECNORED (Grupos CAEMI e LOGOS) e consolidado numa escala piloto de 24t/dia, em Joinville, S.C.. O desenvolvimento industrial iniciou-se no Centro de pesquisa da Fundição Tupy, na década de 1980, baseando-se nos trabalhos do Prof. Carlos Dias Brosch (IPT e este Departamento). Contribuiu para este desenvolvimento, além de outros, o Eng. Henrique Perota Rizzo (1985 a 1989), na época docente deste

Departamento e o próprio autor entre 1989 e 1992. O processo distingue-se dos já descritos anteriormente por utilizar pelotas auto-redutoras e que toda redução e fusão ocorre num único reator. O processo exige uma operação apurada porém com a vantagem inerente de alta velocidade de redução, a altas temperaturas, das pelotas auto-redutoras. Apresenta alto rendimento energético, alta produtividade (~15 t/h.m^3) e baixo investimento. Permite utilização bastante flexível das matérias primas, tanto de redutores como dos combustíveis. O processo baseia-se num forno (Figura 1.a), especialmente projetado para ser alimentado por pelotas auto-redutoras, tipo cuba, contendo três regiões: cuba superior onde é alimentado

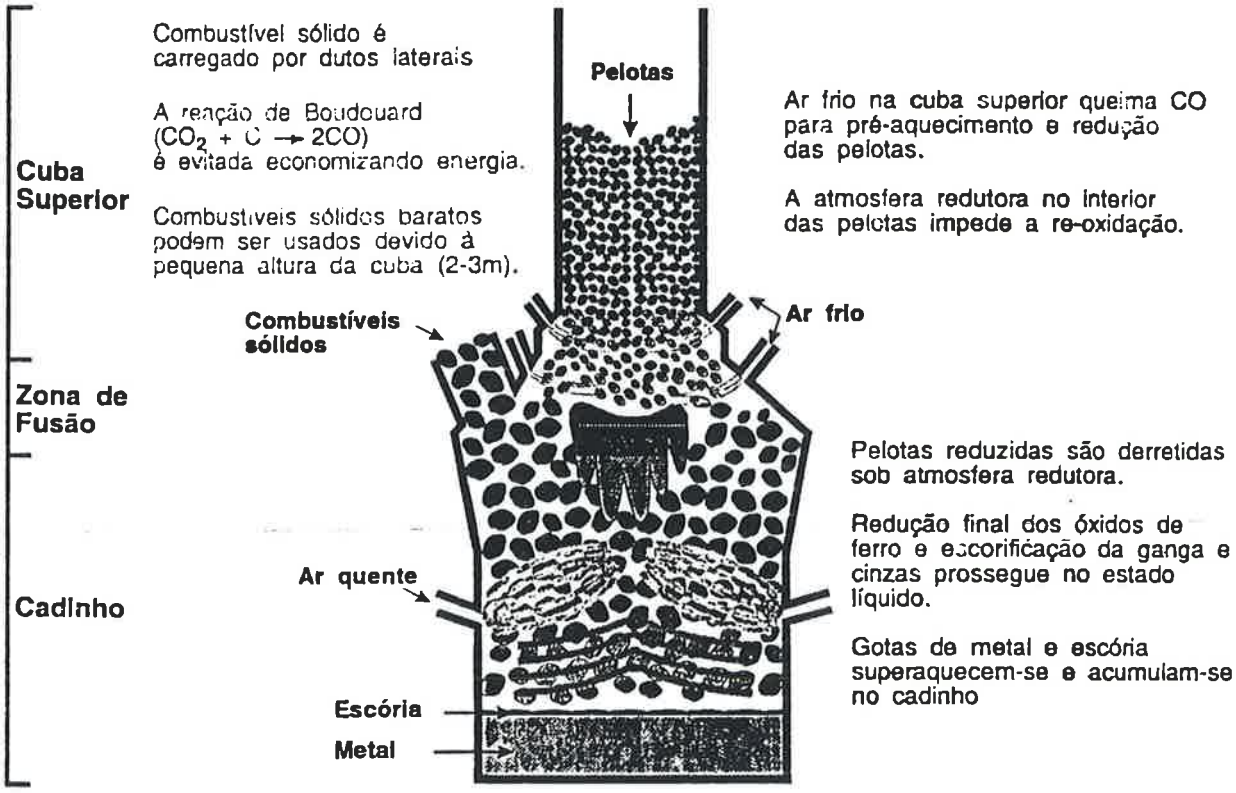


Figura 1.a. Principais características do forno de auto redução da TECNORED[16]

as pelotas auto-redutoras e ocorrem o pre-aquecimento e alguma pre-redução; região de redução propriamente dita, onde pelas ventaneiras secundárias é injetado ar frio que reage com o CO proveniente da cuba inferior e parcialmente do CO gerado durante a redução, e fornece energia necessária para as reações endotérmicas de redução; e cuba inferior, onde o combustível sólido é alimentado diretamente, evitando-se perdas pela reação de Boudouard na cuba superior. Na cuba inferior é injetado ar preaquecido e na combustão gera temperaturas e energias necessárias para fusão e super-aquecimento do metal líquido e da escória. Quanto maior for o grau de combustão do CO proveniente da pelota menor é o consumo de combustível sólido. É um forno com altura de carga de pelotas de 2 a 3 metros o que permite trabalhar com pelotas de menor resistência mecânica que as utilizadas no alto forno. A usina piloto, com operação contínua durante 7 dias consolidou o processo com os seguintes resultados, tendo como base 1 tonelada de metal líquido; 520 kg de C de coque ou 525 C de carvão como redutor na pelota; 281 kg de carvão grosso ou 232 kg de coque siderúrgico como combustível sólido; ~1000 Nm3 de ar primário quente; 730 Nm3 de ar frio secundário; ~300 kg de escória; e metal líquido contendo 3 a 4%C e baixo Si . O custo de investimento está orçado em US$ 100/t.ano e os custos operacionais da ordem de US$ 100/ t, com possibilidades de diminuição durante a consolidação industrial.

e) Processo FASTMET. Este processo baseia-se também em pelotas auto-redutoras, como no processo TECNORED. A diferença é que no processo FASTMET o produto é um pré-reduzido briquetado a quente (HBI : Hot Briquetted Iron). A redução é feita num forno circular de esteira onde é alimentada duas a três

camadas de pelotas auto-redutoras (a redução ocorre em 10 minutos). O Processo pertence a MIDREX-KOBE STEEL[42].

A produção de aços em fornos elétricos a arco (usinas conhecidas como "mini mills"), com as evoluções dos processos de lingotamento contínuo não só para produtos longos mas também para produção de bobinas a quente, está-se tornando mais competitiva e expandindo de maneira bem maior que a pelas usinas ditas integradas. A consequência dessa expansão é uma maior demanda de sucata de boa qualidade, isto é, com baixos teores de elementos residuais. Para compensar esta necessidade, atualmente está em construção uma série de usinas para produção de pré-reduzidos (DRI -Direct Reduced Iron, e HBI -Hot briquetted Iron), com aumento de capacidade da ordem de 30 milhões de toneladas até o ano 2.000[42] , principalmente utilizando o processo MIDREX. Os processos de produção de pré-reduzidos utilizando gás natural baseiam-se na redução de minério de ferro pelos gases gerados pela reforma do gás natural. A diferença nos processos são basicamente nas temperaturas de redução e no processo de reforma do gás. A localização das grandes usinas de redução direta está em regiões onde há abundância de gás natural (Oriente Médio, Ásia, América Central etc.). A primeira instalação para produção de carboneto de ferro (Iron Carbide) está localizada em Trinidade Tobago, devido ao suprimento de gás natural, embora utilize o minério brasileiro.

O carboneto de ferro, como matéria prima alternativa para sucata, se beneficia sobre os pré-reduzidos (DRI e HBI) pelo alto teor de carbono contido, economizando o consumo de energia elétrica.

A vantagem de alimentar o forno elétrico com gusa líquido ou ferro líquido de alto carbono é ainda maior do que a utilização de carboneto de ferro. O ferro líquido de alto carbono conduz a uma produtividade maior em forno elétrico, menor consumo de energia elétrica e gera menor quantidade de escória, se comparado com outras matérias primas alternativas da sucata, tais como pré-reduzidos e carboneto de ferro. No Japão um alto forno que estava desativado está produzindo gusa para um forno elétrico a arco[43]. Portanto, os processos emergentes de produção de ferro líquido alto carbono, contendo baixos teores de elementos residuais, de baixo custo, em escala não muito grande, apresentam um grande potencial para ser instalado nos ditos "mini mills".

No caso brasileiro, onde não há disponibilidade de gás natural e sucata de qualidade, fica evidente a importância do processo de auto-redução, tal como o processo TECNORED, para aumentar a produtividade das "mini mills".

Resumindo, a análise qualitativa dos processos emergentes de produção de ferro e aço mostra que as vantagens de um ou outro processo depende das particularidades de cada região. Onde há abundância de gás natural , os processos de redução direta para produção de ferro-esponja pode ser apropriada. Em regiões onde não há alternativas de geração de energia barata, o processo como o COREX pode ser viável, dada uma geração excessiva de gás (para exportação). O processo de auto-redução, como o da TECNORED, apresenta vantagens como um dos de menor consumo combustível + redutor, menor investimento e de menor custo operacional.

Este processo é também vantajoso para produção de ferro líquido de alto carbono para aciarias elétricas.

III. ANÁLISE DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS

As propriedades a frio e a quente de pelotas auto-redutoras são funções de diversas variáveis. Entre as principais destacam-se: composição granulométrica das matérias primas (minérios ou resíduos, carvão ou coque, aglomerantes e fundentes); porosidade das matérias primas; composições químicas das matérias primas; composição da pelota propriamente dita; processo de mistura; processo de pelotização e tamanho das pelotas.

A composição granulométrica das matérias primas é uma das variáveis mais sensíveis ao processo. A faixa granulométrica desejada é de 0% > 70 "mesh", 95% < 100 "mesh" e 80% < 200 "mesh". Na pelotização convencional deseja-se partículas a mais fina possível (90% < 325 mesh) pois necessitam de alta resistência após a queima e isto é obtido por mecanismo de sinterização de partículas de óxidos. Estas pelotas podem ser relativamente compactas e mesmo assim não sofrerem degradação a quente. Nas pelotas auto-redutoras, no entanto, é importante controlar-se as porosidades inter-conectadas para facilitar a eliminação das águas de hidratação e também para permitir a liberação de enorme quantidade de gases por unidade de tempo, consequente de alta velocidade de reação de redução, inerente ao Processo de Auto-Redução.

Quanto maior a porosidade intríseca das partículas, maiores serão as chances de adesão entre as mesmas pelas forças de capilaridade, significando facilidade na pelotização e conferindo boa resistência a verde. É menor também a sensibilidade ao aumento exagerado da resistência com o tempo de cura das pelotas (envelhecimento). Diminui-se também a tendência ao inchamento e à crepitação.

Se de um lado as forças de capilaridade conferem resistência mecânica a verde, elas vão diminuindo com o tempo e são substituídas pelas ligações químicas de hidratação . Essas ligações (mais fortes) são as que conferem resistência após a cura a frio das pelotas. Assim, verifica-se a importância da composição química e das fases presentes nas matérias primas, principalmente dos materiais que servem de ligantes.

A composição química também afeta a resistência a quente de pelotas auto-redutoras, pois esta é conferida pelas ligações do tipo cerâmico. A faixa crítica de temperatura está entre 700 e 900°C. Nessa faixa ocorre a decomposição por calcinação, com perdas das ligações químicas devidas a H_2O, e ao mesmo tempo sem conferir resistência por sinterização. Componentes que servem de fundentes, e que facilitariam a sinterização a baixas temperaturas, podem ser danosos por fluidificarem os componentes das pelotas antes de se completar a redução. Pequenos teores de fundentes de baixa temperatura "líquidus" poderiam ser experimentados, de preferência aqueles fundentes que formam compostos intermediários com altas temperaturas de início de fusão, ou de aditivos que difundem nas superfícies das

partículas gerando defeitos cristalinos, e acelerando a sinterização no estado sólido[19].

O teor de redutor na pelotas tem-se mostrado também de importância fundamental nos processos de auto-redução. Os estudos já realizados mostraram que teores em excesso ao estequiométrico facilitam as reduções nos estados sólido e líquido, inclusive com maior incorporação de carbono no banho líquido. De outro lado, o mesmo teor elevado de redutor apresenta efeito deletério à resistência mecânica das pelotas, além de diminuir a densidade da pelota. Assim, os resultados têm indicado que o compromisso está na faixa que apresenta a relação estequiométrica entre o carbono fixo necessário para reduzir os óxidos formando como produto de reação o CO.

Uma mistura homogênea e íntima deverá ser conferida aos componentes presentes. Normalmente isto é obtido utilizando-se misturador de alta intensidade (durante 3 minutos) ou do tipo de mós (durante 5 minutos). A umidade poderá ser adicionada parcialmente ou totalmente durante a mistura. O trabalho de Marcheze [11] mostra , dentro de uma mesma pelota, regiões onde as partículas não estão cobertas por aglomerantes.

A pelotização em sí consiste na nucleação e crescimento das pelotas. Componentes hidrofílicos conferem uma melhor adesão entre partículas e consequentemente maior resistência a verde das pelotas. Portanto, técnicas de pelotização envolvem controle e distribuição apurada da adição de água. Quando a

mistura é feita com umidade total há necessidade da mesma ser desintegrada, na medida certa, antes de alimentá-la ao disco pelotizador, para proporcionar o número de núcleos condizente com o tamanho final desejado das pelotas. Mantovani [13] concluiu que o excesso de umidade na pelotização pode conduzir a bolsões de água e que resultam na formação de porosidades grandes na pelota seca. A presença dessa porosidade grande confere menor resistência durante a cura.

IV. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CURA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS AGLOMERADAS COM CIMENTO.

Além dos custos da mistura básica (finos de minério/resíduo + finos de redutor) , o custo devido ao aglomerante (teor e natureza) e o tempo necessário para cura a frio são fatores sensíveis na economia do processo de auto-redução.

Os conhecimentos dos aspectos fundamentais da cura podem auxiliar a delinear melhor as experiências para otimização do teor , da natureza e como acelerar a cura com aglomerantes a base de em cimento.

A CURA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS AGLOMERADAS COM CIMENTO.

Nas reações de cura a frio de pelotas auto-redutoras os principais mecanismos são semelhantes às das reações de endurecimento dos concretos ou agregados contendo cimento Portland.

Segundo estes mecanismos as principais reações que afetam a resistência à compressão, nas primeiras 4 semanas após a pelotização, são as de HIDRATAÇÃO. A reação de carbonatação, também presente, é praticamente desprezível dentro do período desejável de cura a frio de pelotas (menor que 28 dias), quando a cura é feita na atmosfera normal (baixa pressão parcial de CO_2).

MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS

Os cimentos Portland consistem essencialmente de vários compostos de cálcio (silicatos, aluminatos, ferratos etc) e de outros compostos oxidados ou sulfatados, dos quais os principais estão listados a seguir na tabela I.

Tabela I: Principais componentes dos cimentos Portland

Óxido	Abreviação	Composto	Abreviação
CaO	C	$3CaO.SiO_2$	C_3S
SiO_2	S	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$3CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_3AF
MgO	M	$4CaO.3Al_2O_3.SO_3$	C_4A_3S'
SO_3	S'	$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	$C_3S_2H_3$
H_2O	H	$CaSO_4.2H_2O$	$CS'H_2$

A Figura 1 mostra no diagrama ternário as principais composições dos cimentos.

Sendo o cimento Portland composto por uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação é bastante complexo e consiste na ocorrência simultânea de inúmeras reações dos compostos com a água. Entretanto, todos os compostos não se hidratam com a mesma velocidade. Sabe-se que os aluminato tricálcico , silicato tricálcico e ferro-aluminato tretacálcico reagem mais rapidamente que o silicato dicálcico.

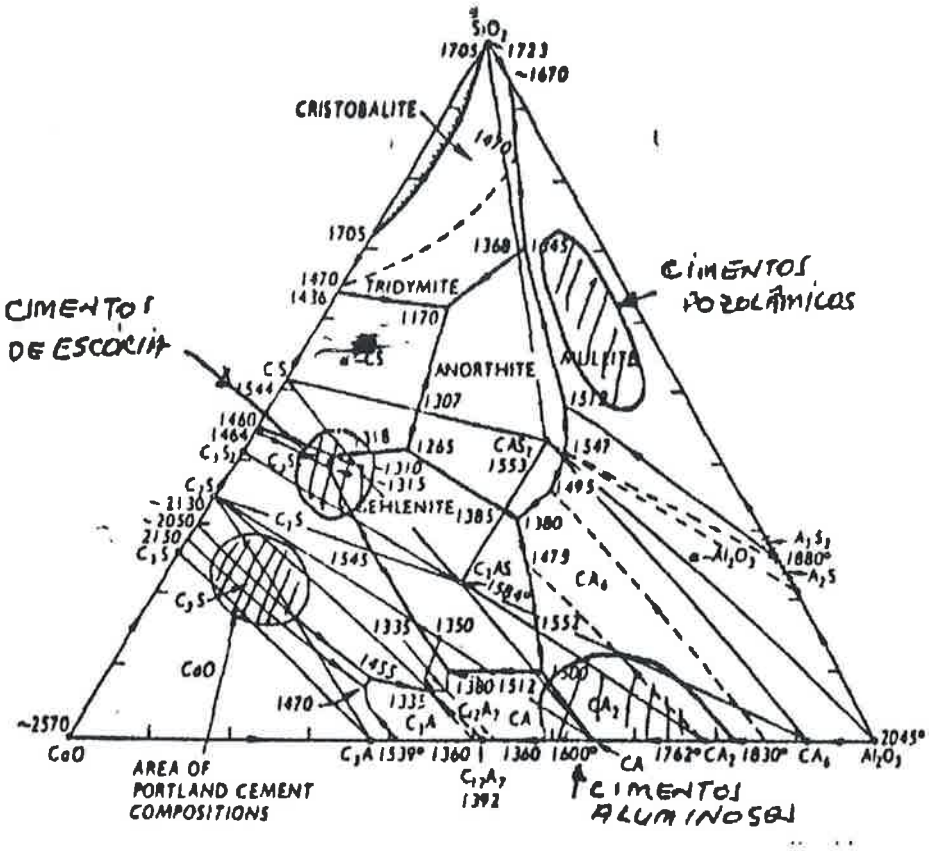


Fig. 1 . Áreas de composições dos cimentos (2).

A reação de hidratação dos aluminatos, principalmente do aluminato tricálcico (C_3A), é extremamente rápida e bastante exotérmica, com formação de compostos hidratados tais como C_3AH_6, C_4AH_{19} e C_2AH_{18}. Assim para evitar uma pega em alguns minutos após a adição de água, adiciona-se durante a produção de cimentos o gesso (componente principal é o $CaSO_4$), o qual tem a função de retardar a reação de pega. O teor de aluminatos em cimentos Portland é da ordem de 5 a 15%

de aluminato tricálcico (C_3A) e mais 5 a 15% de ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF). Logo os componentes com alta velocidade de hidratação já são parcialmente neutralizados durante a produção de cimento, porém passível de ocorrer alguma reação logo nos primeiros minutos após a adição de água. Assim sendo, o silicato tricálcio fica sendo um dos componentes mais importantes de cimento na aceleração de cura.

Os silicatos nos cimentos Portland são da ordem de 75%, sendo de 40 a 65% de silicato tricálcico (C_3S) e 10 a 35% de silicato dicálcico (C_2S)[21 e 22]. Estes silicatos participam ativamente no mecanismo de endurecimento dos cimentos, através das reações de hidratação do silicato tricálcico (C_3S) e, para tempos longos de cura, do silicato dicálcico (C_2S).

As reações de hidratação quando completas podem ser representadas pelas seguintes equações:

$$2C_3S + 6H = C_3S_2H_3 + 3CH$$

$$2C_2S + 4H = C_3S_2H_3 + CH$$

Embora haja divergências quanto aos complexos produtos de hidratação admite-se segundo a teoria coloidal que a coesão é resultante da precipitação de uma massa gelatinosa coloidal a qual endurece a medida que ela perde água pela secagem externa ou pela "sucção interna" causada pela hidratação dos núcleos centrais não hidratados.

Tabela II -Composições (%) de alguns cimentos Portland britânicos [21].

	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	K_2O	SO_3	Free CaO	C_4AF	C_3A	C_3S	C_2S
Ordinary	65·6	0·70	4·31	2·55	23·73	0·24	0·31	0·66	1·00	1·0	8	7	47	32
	65·5	1·23	5·90	1·59	22·76	0·33	0·43	0·50	1·60	1·4	5	13	41	34
	64·4	0·89	5·36	3·27	21·19	0·34	0·36	0·58	2·53	1·9	10	9	45	27
	64·6	0·56	7·64	3·30	19·09	0·34	0·25	0·57	2·19	0·6	10	15	53	15
	65·5	0·97	6·85	2·30	20·54	0·35	0·16	0·76	1·54	2·0	7	14	48	22
	63·1	0·82	6·28	3·59	20·56	0·37	0·27	0·58	2·59	1·7	11	11	39	30
Rapid-hardening	64·5	1·28	5·19	2·91	20·66	0·30	0·08	0·70	2·66	2·0	9	9	50	21
	65·4	0·51	5·00	4·31	20·04	0·42	0·48	0·78	1·47	1·4	13	6	64	9
	63·0	1·46	6·07	2·67	20·21	0·33	0·12	0·94	2·10	1·5	8	12	46	23
	64·3	1·27	4·74	2·15	22·37	0·36	0·18	0·53	1·82	2·3	7	9	42	32
Sulphate-resisting	63·8	0·92	4·07	4·65	21·09	0·28	0·13	0·67	2·56	2·9	14	3	58	17
	64·5	0·89	3·13	5·23	22·14	0·21	0·18	0·45	2·08	1·5	16	0	54	22
Low-heat	61·8	1·69	4·60	2·07	25·08	0·25	0·19	0·77	2·57	0·7	6	9	17	59
	62·0	1·59	4·54	2·06	25·80	0·23	0·20	0·65	1·87	0·9	6	9	15	63

Tabela III - Composições (%) de alguns cimentos Portland Americanos [22].

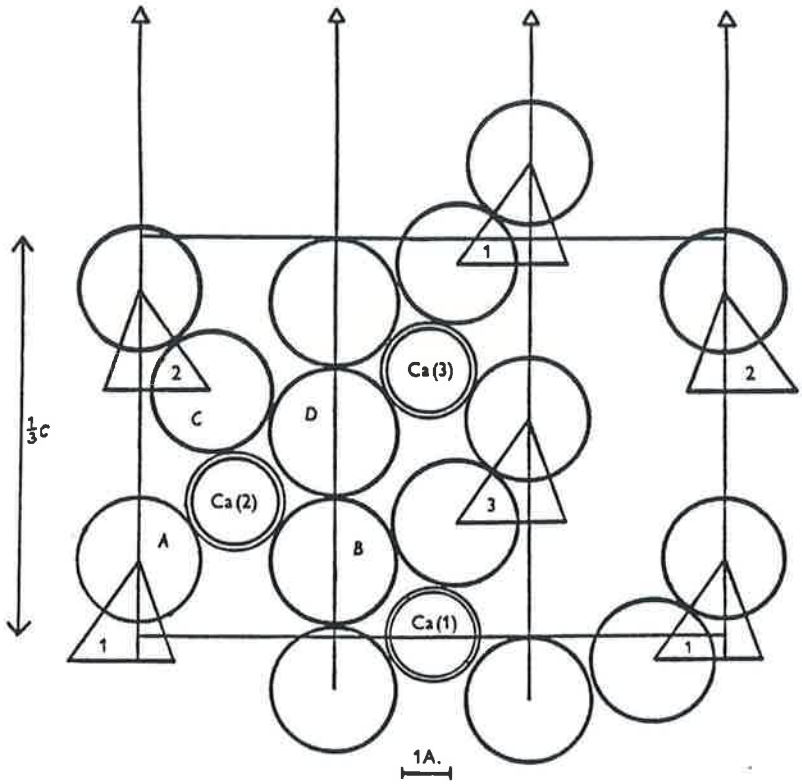
ASTM type	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	K_2O	SO_3	Free CaO	C_4AF	C_3A	C_3S	C_2S
I	63·8	3·7	5·6	2·4	20·7	0·23	0·21	0·51	1·6	0·4	7	11	55	18
	63·1	2·5	4·7	3·0	22·1	0·21	0·06	1·30	1·7	0·2	9	7	47	28
	65·8	1·1	4·7	2·1	22·2	0·30	0·04	0·19	1·6	1·6	6	9	54	23
	62·8	1·7	6·7	2·5	21·1	0·39	0·95	0·51	1·8	2·0	8	14	33	35
II	61·4	3·1	4·8	4·8	20·8	0·21	0·06	1·30	1·8	0·9	15	5	44	26
	64·9	1·9	4·0	2·1	24·0	0·23	0·23	0·55	1·7	1·5	6	7	41	38
III	65·6	1·4	5·2	2·5	20·0	0·27	0·21	0·44	2·3	1·8	8	10	63	10
	63·3	4·3	5·1	2·0	20·3	0·21	0·19	0·28	2·5	1·9	6	10	51	19
IV	59·6	3·0	4·6	5·0	22·9	0·23	0·06	1·19	1·3	0·4	15	4	25	47
	53·6	1·1	3·7	3·1	25·2	0·19	0·33	0·01	1·9	0·4	9	5	31	49
V	64·3	1·7	3·1	3·3	24·4	0·19	0·08	0·22	1·4	0·5	10	3	45	36
	64·2	2·5	1·9	1·3	26·1	0·12	0·10	0·15	2·0	1·8	4	3	35	48
	63·3†	1·2	3·3	4·7	23·1	—	0·08	0·37	1·7	—	14	1	49	30

† Corrected for free CaO.

Resumidamente[20], pode-se dizer que, num cimento corretamente aditivado com gesso, há uma rápida reação inicial nos primeiros poucos minutos seguido por um período de indução caracterizado por uma reação vagarosa, normalmente com duração de meia a duas horas. Durante este período películas de produtos de hidratação formam-se sobre os grãos de cimento e há uma formação vagarosa de produtos de hidratação de dimensões coloidais na pasta. O prosseguimento da reação se dá pelo rompimento das películas devido a pressão osmótica que é proveniente da diferença entre a concentração de íons na solução imediatamente em contato com o cimento e a solução adjacente ao filme de gel. O desenvolvimento subsequente de resistência e de dureza é devido à formação de novos cristais e recristalização de silicatos hidratados provenientes da solução supersaturada e pelo preenchimento de espaços estruturais por estes produtos de hidratação. O gel possui uma estrutura porosa e termodinâmicamente tende a mudar para uma forma mais estável, inclusive com a diminuição da superfície específica. Este processo é muito acentuado durante a secagem.

Com relação à hidratação dos silicatos dicálcico e tricálcico merecem ser destacadas algumas diferenças fundamentais. A estrutura cristalina do silicato tricálcico (C_3S) (Figura 2) é mais aberta que a do silicato dicálcico (C_2S) (Figura 3) e é um composto termodinâmicamente metaestável a temperatura ambiente (Figura 4). Isto explica a velocidade muito mais rápida de solubilização e hidratação do C_3S com consequente endurecimento maior na primeira semana de cura dos cimentos contendo maior teor deste componente (Figura 5). Por outro lado a estequiometria das respectivas reações

de hidratação mostra que o C_3S produz 61% de $C_3S_2H_3$, enquanto que o C_2S produz 82% do mesmo produto de hidratação. Assim, como pode ser visto na Figura 5, para tempos longos de cura (acima de 90 dias), a resistência final atingida com cimentos contendo teores elevados de silicato tricálcico é mais baixa comparativamente aos que contêm porcentagens maiores de silicato dicálcico.



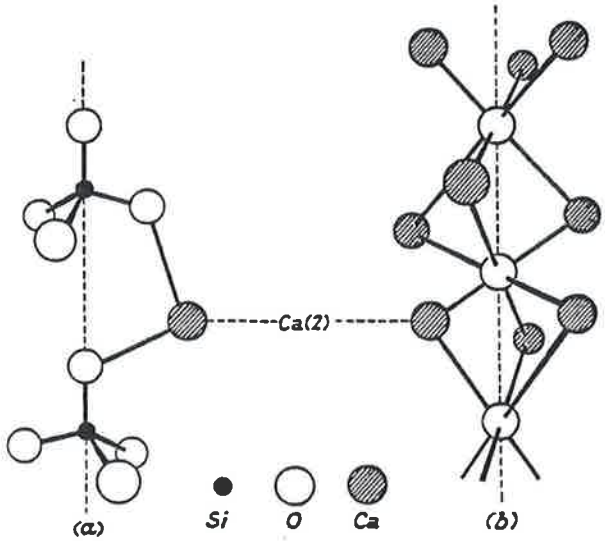


Figura 2. Pseudo Estruturas de silicato tricálcico :$3CaO.SiO_2$ [23] (C_3S)

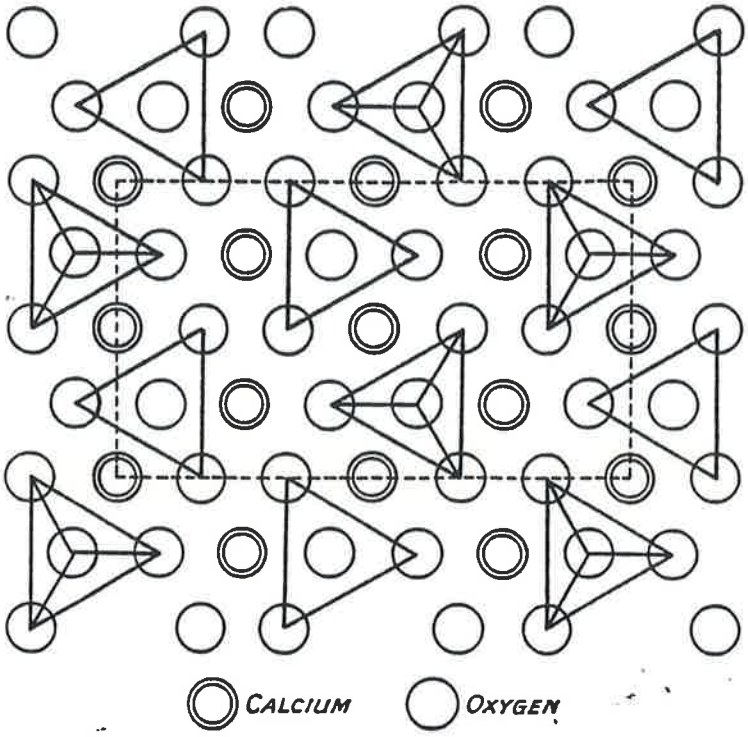


Figura 3. Estrutura de silicato dicálcico :$2CaO.SiO_2$ [24]. (C_2S)

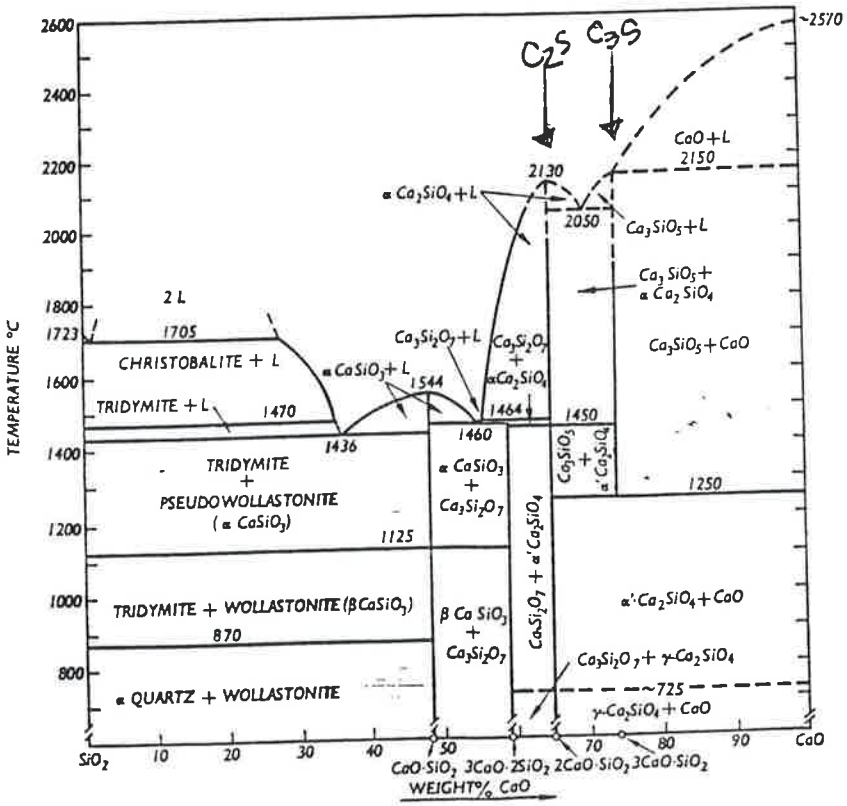
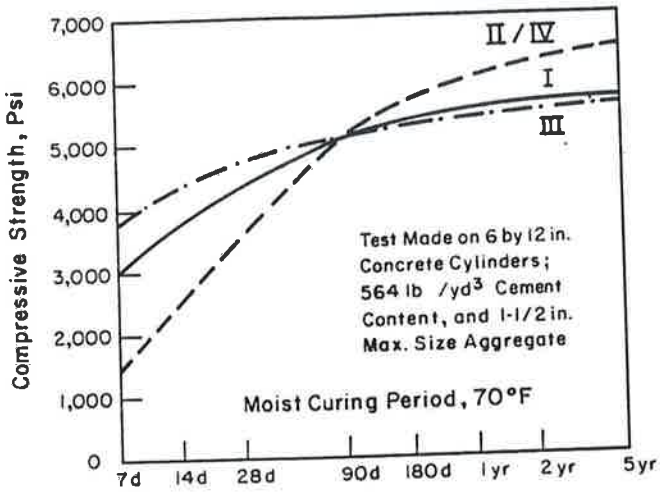


Figura 4. Sitema $CaO-SiO_2$.Instabilidade de$3CaO.SiO_2$ (C_3S) para temperaturas abaixo de 1250°C. [25].



Cement No.	COMPOUND COMPOSITION			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
I	49	25	12	8
II*	30	46	5	13
III	56	15	12	8

*Cement No. II corresponds to the ASTM Type IV portand cement.

Figura 5. Evolução da resistência a compressão com teores diferentes de silicato tricálcico (C_3S) [38].

V. AGLOMERANTES PARA CURA ACELERADA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS

Pode-se inferir, a partir dos aspectos fundamentais relatados no capítulo anterior, que a cura de pelotas auto-redutoras pode ser acelerada com a utilização de aglomerantes que contenham intrinsecamente teores elevados de silicato tricálcicos e possivelmente ferro-aluminato tetracálcicos. Os teores de aluminatos precisam ser controlados e corretamente aditivados para que não haja endurecimento muito rápido a ponto de prejudicar a pelotização. Os aluminatos parecem também atuar nos mecanismos de coesão das partículas conferindo maior resistência a verde às pelotas, desde que devidamente controlados (o assunto merece ser melhor estudado).

Os cimentos Portland normais (contendo 40 a 45% de silicato tricálcico (C_3S)) e os especiais (contendo 60 a 70% de silicato tricálcico (C_3S)) são portanto os aglomerantes mais recomendados sob o ponto de vista de se conseguir uma resistência aceitável das pelotas auto-redutoras num prazo de cura de 1 a duas semanas. É necessário, no entanto, verificar também o efeito destes tipos de aglomerantes nas demais propriedades, principalmente a quente, das pelotas (inchamento, crepitação e resistência a quente).

Aglomerante tal como escória moída de alto forno por conter principalmente metasilicato de cálcio (CS); disilicato tricálcico (C_3S_2); e silicato-aluminato dicálcico (C_2AS) provavelmente podem conduzir a uma resistência elevada das pelotas porém necessitaria de tempo mais longo de cura, se comparada com cimento Portland. A cal

hidratada, por outro lado, confere a plasticidade à massa a pelotizar e por sí só não confere resistência mecânica, nas primeiras semanas de cura [36]. Porém, quando misturada com escória de alto-forno parece apresentar propriedades boas de endurecimento porém com tempo longo de cura [2].

O cimentos aluminosos também apresentam características de endurecimento acelerado e com vantagem de que as reações de hidratação ocorrem mesmo a temperaturas baixas (2° C) (Tabela IV). A desvantagem está no seu alto custo.

Tabela IV - Efeito de temperatura na resistência de concretos com diferentes cimentos[27].

Type of cement	Age (days)	Compressive strength (lb/in²) Low temperature 2°	Normal temperature 18°	High temperature 35°
Normal Portland	1	—	460	1450
	3	420	1640	2450
	7	1040	2680	3200
	28	3820	4150	4190
	56	4480	4570	4650
Rapid-hardening Portland	1	—	790	1970
	3	490	2260	3200
	7	1230	3300	3940
	28	4620	4920	5020
	56	5310	5410	5310
High-alumina	1	2130	5710	4260
	3	6300	7330	5110
	7	7330	7670	2560
	28	8090	8520	2130
	56	8690	8950	2130

VI. VARIÁVEIS QUE AFETAM A CURA DAS PELOTAS AUTO-REDUTORAS

Além dos componentes dos aglomerantes e sua proporção total, as principais variáveis que afetam na velocidade de cura das pelotas auto-redutoras são: composição dos componentes, distribuição granulométrica, homogeneidade da mistura a pelotizar, temperatura de cura, pressão parcial de vapor d'água e adição de componentes especiais (aditivos).

EFEITO DA COMPOSIÇÃO

A influência da composição dos componentes presentes nos aglomerantes já foi analisada.

EFEITO DA GRANULOMETRIA

Pelos mecanismos de hidratação, já analisados, percebe-se que quanto mais finos forem os grãos do aglomerante mais rápidamente são atingidas as condições de hidratação completa. Aliás, uma das características dos cimento de alta resistência inicial é a sua granulometria mais fina que a do cimento comum.

EFEITO DA HOMOGENEIZAÇÃO

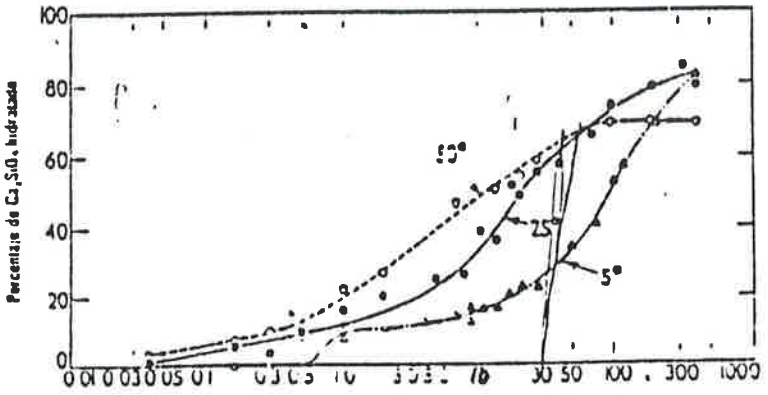
Todos os processos, em que são adicionados (pequenos teores) materiais de natureza diferentes numa mistura, dependem de uma boa homogeneização para uma melhor distribuição das fases presentes. Técnicas como a de pré-mistura dos

aglomerantes e/ou parte do material são importantes. Aglomerantes solúveis em água também podem conduzir a uma melhor homogeneização. Mesmo com toda precaução há regiões de uma mesma pelota onde as partículas não estão cobertas por aglomerantes [11].

EFEITO DA TEMPERATURA DE CURA

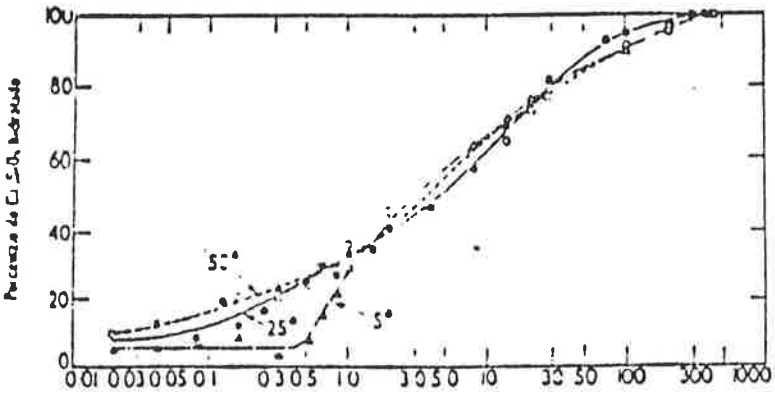
A Tabela IV mostra o efeito marcante da temperatura de cura na resistência compressiva dos concretos, principalmente para as primeiras semanas, para cimentos Portland normal e de Alta Resistência Inicial (ARI). Este comportamento se deve às baixas velocidades de hidratação do silicato dicálcico (C_2S) e do silicato tricálcico (C_3S) a temperaturas baixas (0 e 5°C) (Figuras 6 e 7). Estas figuras mostram que, a 5°C, os aglomerantes que dependem das reações de hidratação do silicato dicálcico (C_2S) podem necessitar de 3 vezes mais tempo de cura do que quando expostos a 25°C; e para os primeiros 10 dias também apresenta uma diferença sensível (2 vezes) entre temperaturas de 25°C e de 50°C. Já para silicato tricálcico (C_3S) praticamente não se nota o efeito da temperatura para tempos de cura acima de 3 dias. A Figura 8 mostra que nos concretos com baixa velocidade de hidratação inicial, portanto provavelmente com baixo teor de silicato tricálcico (C_3S) no cimento, após 7 dias, a 5°C, a resistência atingida foi de 76% daquela atingida a 20°C. Nota-se que a diferença não é alarmante devido a contribuição do silicato tricálcico (C_3S) presente nos cimentos Portland. Poderá sê-la nas pelotas com aglomerantes à base de escória e cal hidratada. Comportamento totalmente adverso ocorre com os cimentos

aluminosos: são pouco sensíveis a temperaturas entre 2 a 18°C, e a 35°C perdem sensivelmente a resistência à compressão, após 3 dias de cura, além de que a resistência atingida nestes 3 dias é bastante inferior se comparada com a obtida à temperatura de 18°C (tabela IV).



tempo (dias)

Figura 6. Grau de hidratação de beta-silicato dicálcico (C_2S) com o tempo e a diferentes temperaturas[28].



tempo (dias)

Figura 7. Grau de hidratação de silicato tricálcico (C_3S) com o tempo e a diferentes temperaturas[29].

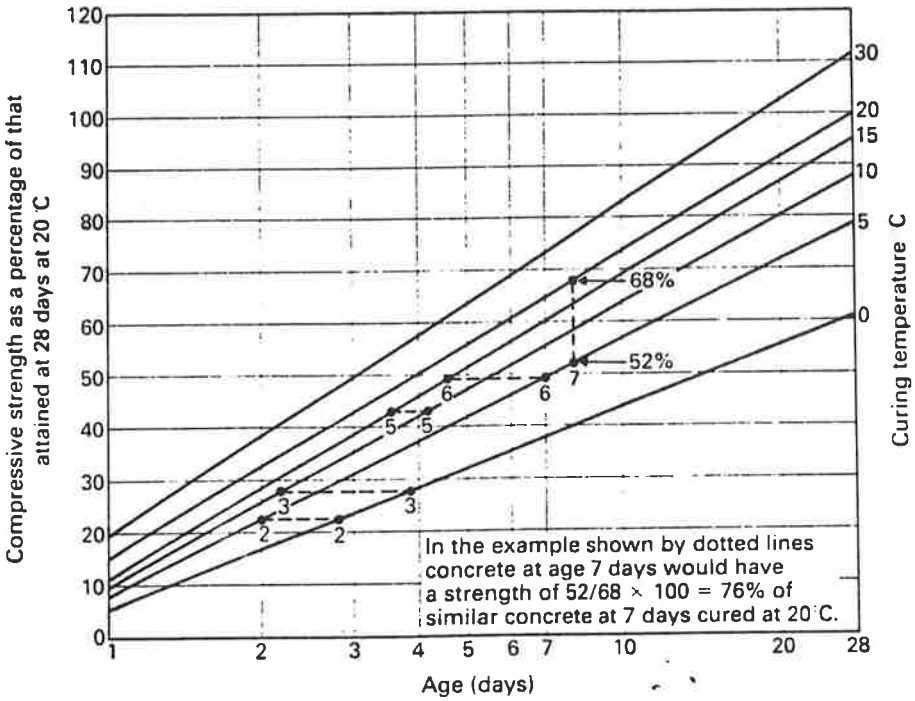


Figura 8. Relação aproximada entre temperatura de cura, resistência a compressão e tempo de cura em concretos de baixa velocidade de hidratação[30].

EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DE VAPOR D'ÁGUA

A água necessária para hidratação completa de cimento Portland é da ordem de 28% [31]. A Figura 9 mostra o efeito da umidade relativa do ar nos teores de água não evaporável (corresponde na Figura 9 ao teor de água para umidade relativa igual a zero) e o total. Como a umidade total na pelota verde é da ordem de 10 a 15% da massa total e como o teor de aglomerante é de aproximadamente 6 a 10%, conclue-se que a pelota verde contêm teor de água 50 vezes maior que o necessário para

completa hidratação do aglomerante. Assim, a umidade relativa, sob este ponto de vista, não parece ser uma variável muito importantel. Aliás, segundo o mecanismo de hidratação, após a formação de gel coloidal a pressão menor de vapor d'água favoreceria a velocidade de precipitação de cristais por facilitar a secagem. Por outro lado, analisando a reação de hidratação verifica-se que ela é termodinâmicamente favorecida pela alta pressão de vapor, propriedade esta que é utilizada no processo em que a cura é feita em autoclave. A Tabela V mostra que o teor de água não evaporável, da ordem de 16%, é obtido em 28 dias de cura, a temperatura ambiente e em 6 horas, quando um cimento anidro é submetido ao vapor a 215°C. Nota-se, também, a baixa capacidade de adsorção de água do material endurecido em autoclave.

Tabela V. Efeito da alta pressão de vapor na cura[32].

Relative vapour pressure	Evaporable water content (g/g) Anhydrous cement	
	Cured 73° F 28 days	Autoclaved at 420° F for 6 hours
0·04	0·022	0·0015
0·53	0·069	0·0038
0·70	0·097	0·0052
0·81	0·128	0·0081
0·88	0·162	0·0131
0·96	0·223	0·0300
1·00	0·437	0·3010
Non-evaporable water content	0·154	0·162

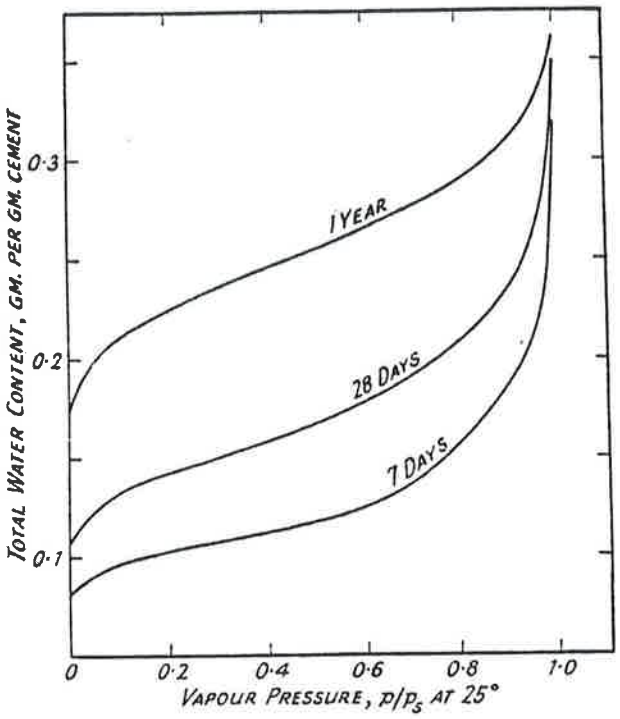


Figura 9. Relação entre teor de água e pressão de vapor[31].

EFEITO DE ADITIVOS

Alguns sais, normalmente adicionados na água, podem agir como agentes que aceleram a pega dos aglomerantes a base de cimento Portland. É citado[33] que cloreto de cálcio quando adicionados em teores maiores que 1% apresenta este efeito. Já o cloreto de sódio [33] apresenta um comportamento errático podendo acelerar para alguns cimentos Portland e retardar a pega para outros. Os carbonatos alcalinos com teores de 1 a 2% produzem uma forte aceleração da pega. O carbonato de amônia é

menos ativo. Os cloretos de alumínio e de magnésio apresentam considerável efeito de ação aceleradora de pega. Os cloretos de amônia, ferrosos, férricos e cobaltosos quando em teores acima de 2% podem acelerar a pega. Óxidos de potássio e de sódio presentes na composição do cimento agem como aceleradores de pega.

O óxido ferrico, também como constituinte dos cimentos, em teores de 0,5 a 6%, conjuntamente com teores de alumina age como estabilizador de C_3S (Figura 10) e diminui o teor inconveniente de CaO livre [35] e portanto auxiliaria a cura.

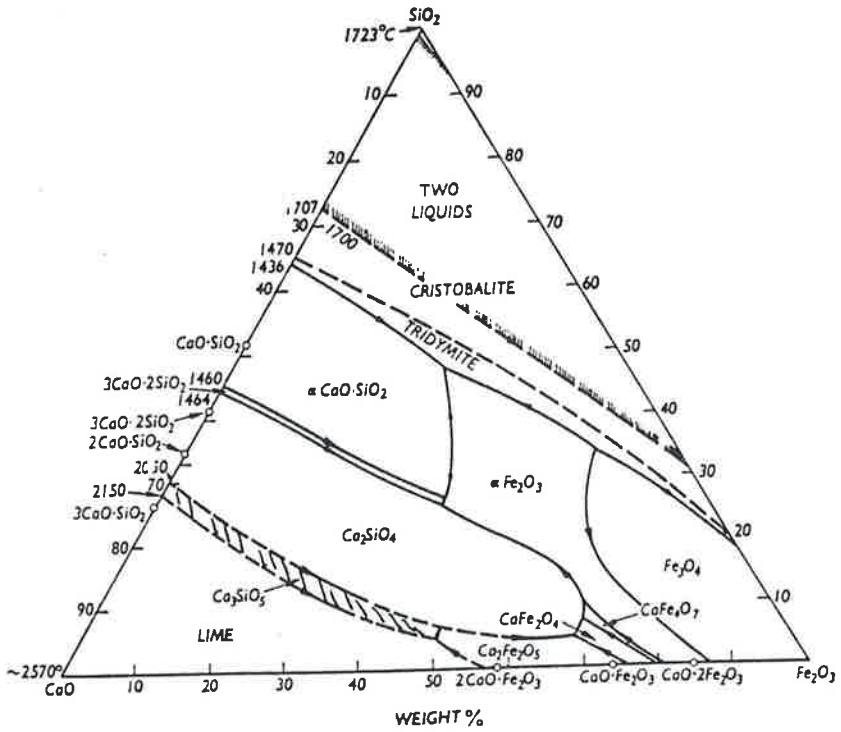


Figura 10. Efeito do Fe_2O_3 no campo de estabilidade do Ca_3SiO_3 (C_3S) [34].

VII. OBJETIVOS e JUSTIFICATIVAS.

Este trabalho visa contribuir para entender melhor os aspectos fundamentais da cura de pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento Portland e utilizar os conceitos gerados para definir os teores de aglomerantes para o estudo da pelotização auto-redutora com finos de minério de ferro e em particular de pó de exaustão da sinterização de minério de ferro hematítico.

Para a otimização dos processos de auto-redução, sob ponto de vista técnico e econômico, necessita-se conhecer os fenômenos envolvidos durante a cura de pelotas auto-redutoras e principalmente os efeitos dos aglomerantes nas propriedades a frio e a quente dessas pelotas. A tecnologia de auto-redução, desenvolvida com sucesso no país, está-se tornando uma realidade industrial no contexto internacional. No caso específico brasileiro, com abundância de minério de ferro porém com carências de gás natural e sucata, o processo de auto-redução torna-se uma opção vantajosa principalmente para suprimento de metal líquido para aciaria elétrica.

Por outro lado, a tecnologia do processo de auto-redução está, em grande parte, em saber produzir pelotas auto-redutoras com boas propriedades a frio e a uente, com baixos teores de aglomerantes.

VIII MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental consistiu na preparação de pelotas auto-redutoras de diferentes composições (teores crescentes de cimento de alta resistência inicial (ARI), ou seja, de aglomerante contendo componentes que se hidratam com facilidade - silicato tricálcico(C_3S)) e avaliou-se a evolução da resist6encia à compressão a frio das pelotas em função das matérias primas utilizadas e do tempo de cura. Avaliou-se também as microestruturas formadas durante a cura com teores crescentes de cimento Portland de alta resistência inicial (ARI). Para as pelotas auto-redutoras com pó de exaustão da sinterização de minério de ferro + carvão mineral + cimento e/ou escória de alto-forno foram também ensaiadas as propriedades a quente (crepitação, resistência a quente, inchamento e redução).

MATERIAIS

Para a produção das pelotas foram usados os seguintes materiais cuja composição e distribuição granulométrica são mostrados nas Tabelas VI e VII a seguir.

Tabela VI - Composições químicas das matérias primas (%-base seca)

Componentes	Pó Exaustão de Sinterização	Minério Fino de Ferro MBR	Escória de Alto-Forno	Carvão Antracitoso Sul Africano	Cal Hidratada	Cimento Portland ARI	Carvão vegetal
Fe_2O_3	72,14*	97,29				2,78	
SiO_2	6,28	0,82	34,08	6,67	0,10	19,05	
FeO		-	1,89	1,94	-	-	
P		0,042	-	-	-	-	
S	-	-	-	0,22	-	-	
CaO	12,94	-	41,50	1,35	17,84	64,3	
Al_2O_3	1,47	0,35	10,50	4,10	0,62	4,92	
MgO	5,46	-	6,50	0,20	-	0,55	
MnO	0,81	0,47	2,00	0,08	-	-	
C_{fixo}	0,80	-	-	70,51	-	-	72,12
CO_2							
H_2O		-	-	-	25,45	-	
CO				1,40			
CH_4				4,20			
N_2				1,40			
H_2				6,93			
SO_2						2,63	
K_2O						0,73	
Na_2O						0,04	
CaO(livre)						1,01	
Cinzas							5,32
Voláteis							22,56
outros		1,03	3,53	-	1,99	3,99	

* Fe total convertido. Análise por R-X mostrou presença de magnésio-ferrita.

Tabela VII Distribuição granulométrica das matérias primas (% retida)

Peneira no. ASTM	Pó Exaustão de Sinterização	Minério Fino de Ferro MBR	Escória de Alto-Forno	Carvão Antracitoso	Cal Hidratada	Cimento ARI	Carvão Vegetal
40		0,20					
70		1,46		1,38			0,6
100	0,72	6,83		6,20			0,9
140	1,54	9,00		8,23			0,9
200	2,69	24,79	10,10	12,41			3,7
270	11,61	9,56	30,90	11,06			3,7
325	4,40	5,81		5,60			9,2
<150					100	100	
<325	79,03	42,53	69,00	55,12			80,1

Observações:

1. A superfície específica do minério de ferro MBR é cerca de 1160 cm^2/g (Blaine) e 2,35 m^2/g (BET)

2. A % de silicato tricálcico (C_3S) no cimento de alta resistência inicial (ARI) é de aproximadamente 68% .

COMPOSIÇÕES AVALIADAS

Com base nos resultados da literatura, iniciou-se experimentos variando-se os teores do cimento de alta resistência inicial (ARI), portanto com teores variáveis de silicato tricálcico (C_3S), para definir o nível de referência do valor de resistência à compressão a frio (RCF) com o tempo (da ordem de 200 Newton por pelota), e então avaliar as outras variáveis, seja de aglomerantes , de redutores ou finos de minério/rejeito. O conjunto das composições foram agrupadas em 4 séries diferentes. Os teores dos redutores foram calculados baseados na relação unitária de C_f/O; onde C_f corresponde ao carbono fixo do redutor, e O é o total de oxigênio disponível no minério ou rejeito e que seja redutível pelo carbono a temperaturas até 1200°C. Na série (A) foram produzidas pelotas com: finos de minério de ferro hematítico (MBR) + finos de carvão mineral antracítoso + teores variáveis de aglomerantes a base de cimento ARI (alta resistência inicial) e cal. Na série (B) utilizou-se o mesmo minério de ferro e carvão vegetal como redutor, e variou-se o teor de cimento ARI. Na série (C) utilizou-se os mesmos minério e redutor da série (B) e como aglomerante utilizou-se misturas variáveis de cimento ARI + escória moída de alto-forno (EAF). Na série (D) as pelotas auto-redutoras foram produzidas com: resíduos gerados durante a sinterização de minérios de ferro (pó dos sacos filtrantes) + carvão antracítoso + cimento ARI + escória moída de alto-forno (EAF). As tabelas VIII, IX, X e XI apresentam as composições ensaiadas.

Tabela VIII - Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (A)** : finos de minério de ferro + finos de carvão mineral + cimento de alta resistência inicial (ARI) + cal hidratada.

Designação	Minério Ferro	Carvão Mineral	Cimento ARI	Cal hidratada.
A-I	72,3	22,7	1	4
A-II	71,6	22,4	3	3
A-III	70,8	22,2	6	1
A-IV	68,6	21,4	10	0
A-V	70,8	22,2	7	0
A-VI	71,2	22,3	6,5	0

Tabela IX - Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (B)** : finos de minério de ferro + finos de carvão vegetal + cimento de alta resistência inicial (ARI).

Designação	Min. Ferro	Carvão Vegetal	Cimento ARI
B-I	71,7	22,3	6
B-II	70,2	21,8	8
B-III	68,7	21,3	10

Tabela X- Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (C)** : finos de minério de ferro +finos de carvão vegetal + cimento ARI + escória de alto-forno.

Designação	Min. Ferro	Carv. Vegetal	Cimento ARI	Esc.A-Forno
C-I	71,7	22,3	6	0
C-II	71,7	22,3	4	2
C-III	71,7	22,3	3	3
C-IV	71,7	22,3	2	4
C-V	70,8	22,2	4	3
C-VI	70,8	22,2	3	4
C-VII	70,8	22,2	2	5
C-VIII	70,2	21,8	8	0
C-IX	70,2	21,8	5	3
C-X	70,2	21,8	4	4
C-XI	70,2	21,8	3	5

Tabela XI - Composição das pelotas produzidas (% em peso) . **Série (D)** : pó de exaustão da sinterização + finos de carvão mineral + cimento de alta resistência inicial (ARI) + escória de alto-forno.

Designação	Pó Sinteriz.	Carv. Mineral	Cim. ARI	Esc. A-Forno
D-I	75,4	18,6	6	0
D-II	75,4	18,6	3	3
D-III	75,4	18,6	2,5	3,5
D-IV	74,6	18,4	4	3
D-V	74,6	18,4	3	4
D-VI	74,6	18,4	2	5

METODOS UTILIZADOS

PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Os finos de minério de ferro, pó do coletor de sinterização, carvão mineral , carvão vegetal e os aglomerantes foram previamente secos e classificados para eliminar frações maiores que 70 "mesh".

MISTURA DOS COMPONENTES

Foram preparadas cargas de 2 kg de cada composição. Numa primeira etapa misturou-se finos de minério ou de pó de exaustor da sinterização com o redutor (carvão mineral ou carvão vegetal) para se preparar a "mistura base". Esta mistura foi feita num misturador cilíndrico durante 2 horas. Simultâneamente, com o mesmo

procedimento, misturavam-se os aglomerantes (cal, cimento, escória de alto-forno). (cilindros 1 e 2, Figura 11) preparando-se assim a "mistura dos aglomerantes".

Da "mistura base" separava-se cerca de 500 g e misturava-se com a "mistura dos aglomerantes" durante 2 horas. A esta última mistura adicionava-se o restante da "mistura base" e deixava-se homogeneizando por mais 2 horas.

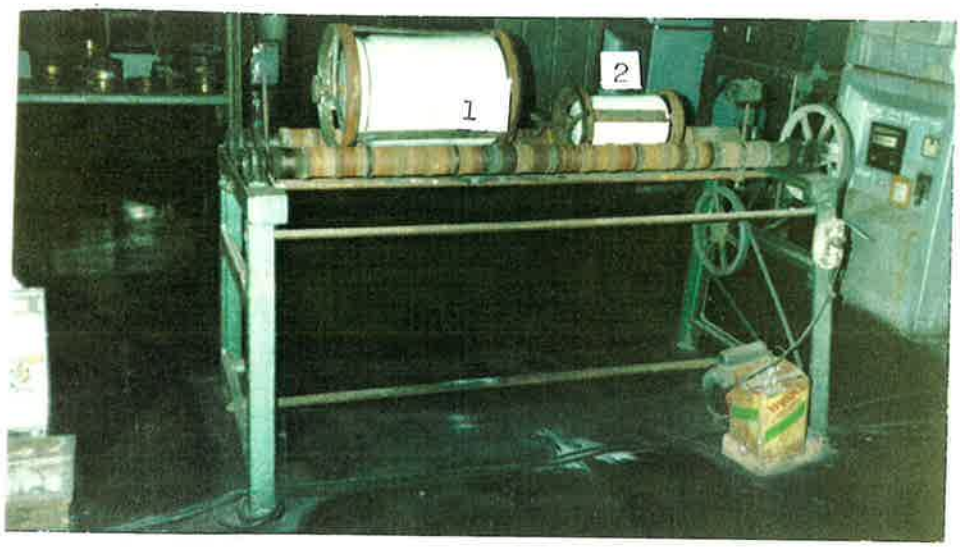


Figura 11. Misturador de bolas

MÉTODO DE PELOTIZAÇÃO

O disco pelotizador usado para as experiências é na realidade um prato de bordas cilindricas (disco) acoplada a uma betoneira (Figura 12). O disco possui um diâmetro interno de 50 cm, altura de plataforma de 17 cm e velocidade de rotação de 27,70 rpm. O ângulo de inclinação é variável, no entanto, foi utilizado valores entre 30-45°.

O processo consiste em colocar uma porção da mistura no disco iniciando-se o rolamento. Para a nucleação das pelotas pulveriza-se água. Para o crescimento das pelotas foi realizada uma pulveriza-se periódicamente junto com adição de mistura seca.

O tempo para crescimento das pelotas (da ordem de 15 minutos) não foi padronizado, utilizando-se no entanto o necessário para que se obter pelotas de diâmetros aproximados entre 15 e 19 mm, classificadas manualmente através de duas peneiras. As pelotas menores que 15 mm eram recirculadas.

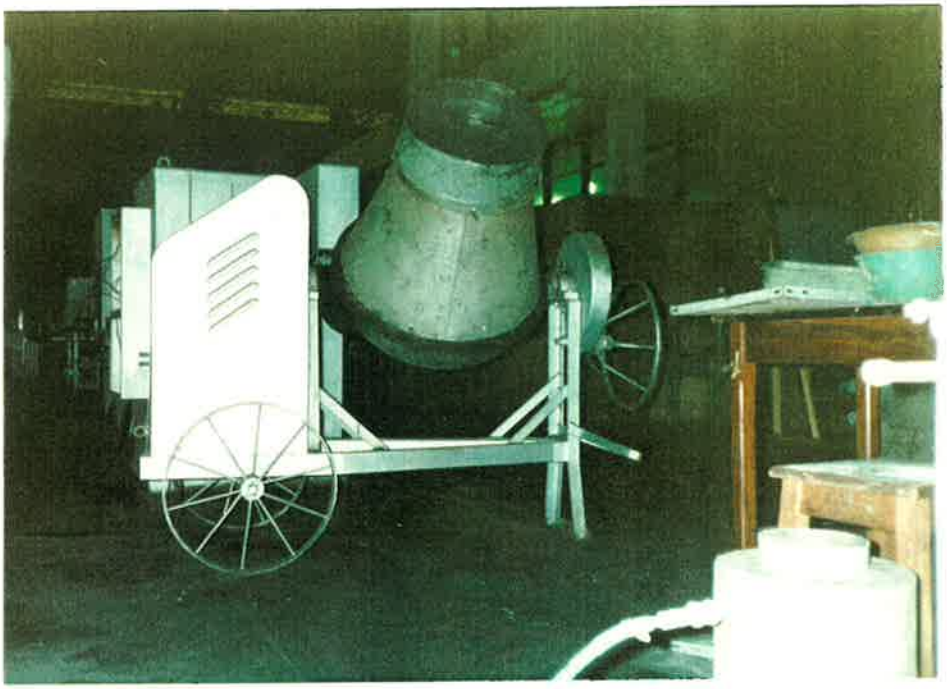


Figura 12 - Disco pelotizador utilizado

Figura 13 - Detalhe da operação de pelotização

MÉTODO DE AVALIACÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PELOTAS

A avaliação da resistência à compressão das pelotas foi realizada em uma máquina (DIETER) destinada a medir a resistência a verde de corpos de prova cilíndricos de areia e que foi adaptada para o uso de pelotas (Figura 14). As pelotas, com diâmetro ao redor de 18 mm, foram ensaiadas logo após o término da pelotização bem como durante o período de cura de cerca de 30 dias. Para cada composição foram ensaiadas 5 a 6 pelotas de onde se obtinha um valor médio de resistência à compressão. A partir da composição A-IV (inclusive) os diâmetros das pelotas ensaiadas foram medidos e os resultados foram normalizados para o diâmetro de 18 mm, considerando-se que a resistência à compressão de uma esfera é proporcional ao quadrado do seu diâmetro .

Figura 14 - Máquina de ensaio resistência à compressão utilizada para pelotas

ENSAIOS A QUENTE

Para a série de ensaios a quente, foram selecionadas apenas algumas pelotas produzidas com pó de exaustão da sinterização e com composições que indicaram, nos ensaios de resistência a frio, propriedades satisfatórias e que também representassem menores custos. Para estes ensaios (crepitação, resistência após aquecimento, inchamento e avaliação da redução) foi utilizado o sistema constituído de balança termogravimétrica acoplado ao forno, com controle de atmosfera (Figura 15).

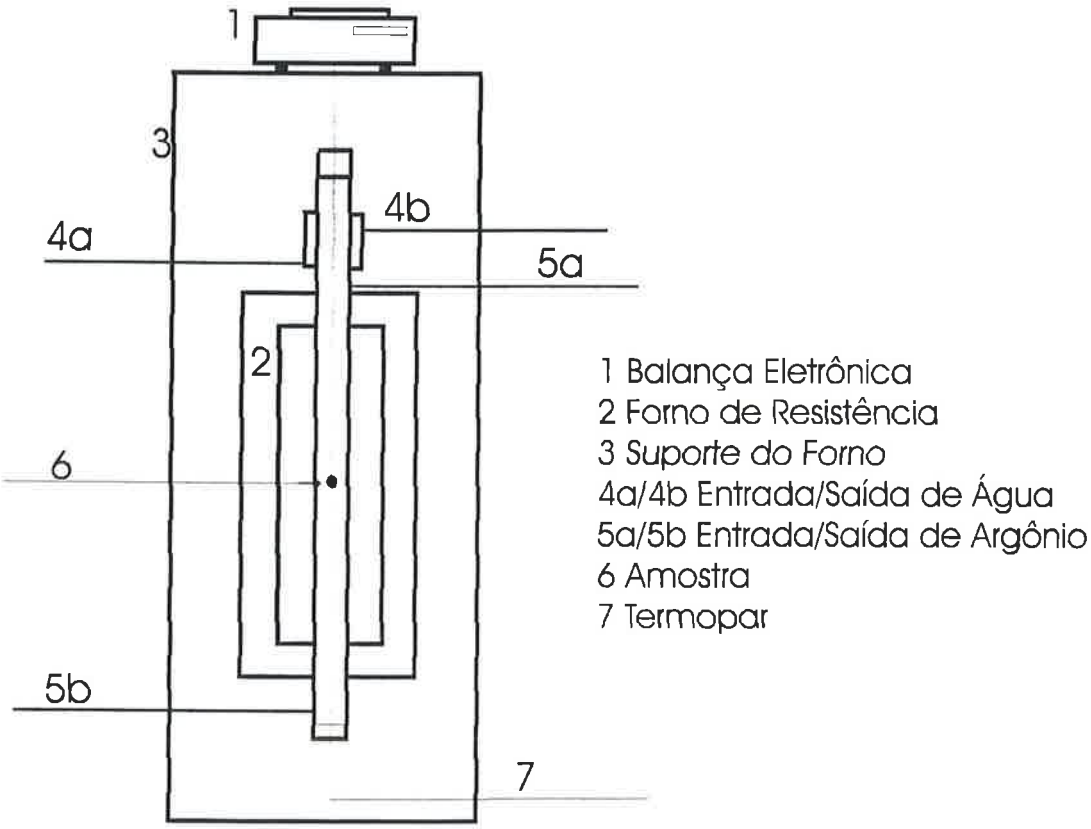


Figura 15 - Esquema do sistema termogravimétrico utilizado para ensaios a quente de pelotas.

CARACTERIZAÇÕES MICROGRÁFICAS DE PELOTAS CURADAS

A maioria das caracterizações micrográficas e de microanálises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Universidade de Tohoku, assim como os equipamentos EPMA(Electron Probe Micro Analyzer), EDX (Energy Disperse X-Ray Spectroscopy) e TG/TDA (Thermo Gravimetric Analyzer/ Differential Thermal Analyzer) também da mesma Universidade. Os aparelhos MEV do Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais e R-X do Departamento de Eng. Minas da USP também foram utilizados.

IX. RESULTADOS OBTIDOS

IX-a- CURA DAS PELOTAS AUTO-REDUTORAS

A evolução da resistência à compressão das pelotas das composições estudadas é mostrada nas tabelas a seguir. Nestas tabelas os dados de resistência à compressão a frio são apresentados já convertidos em Newton por pelota (N/pelota), bem como o número de dias de cura (dias). A partir da composição A-IV os resultados foram normalizados para o diâmetro de 18 mm. Os resultados estão divididos em 4 partes: a série A referente a estudos de comportamento de pelotas com finos de minério hematítico de ferro, finos de carvão mineral como redutor e como aglomerantes teores de cimento de alta resistência inicial (ARI) e cal hidratada; na série B as pelotas foram produzidas com minério de ferro , carvão vegetal e teores variáveis do cimento de alta resistência inicial (ARI); na série C foi utilizado o mesmo minério, carvão vegetal e teores variáveis de cimento de alta resist6encia nicial (ARI) e escória de alto-forno (EAF); e a série D refere-se aos resultados de cura de pelotas com pós de exaustão da sinterização de minérios de ferro, carvão mineral e aglomerantes contendo cimento de alta resistência inicial (ARI) e escória de alto-forno (EAF).

RESULTADOS DA SÉRIE (A) : MISTURA BASE (minério de ferro + carvão mineral) e AGLOMERANTE VARIÁVEL (cimento de alta resistência inicial (ARI) + cal hidratada).

Tabela XII. Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio em Newton por pelota (N/pelota), para composições A- I, A- Ia, A- II, A-IIa e A- III . Pelotas com diâmetros próximos de 18 mm. Mistura base: minério de ferro + carvão mineral.

(dias)	A-I (1%ARI+ 4%Cal)	A-Ia (1%ARI+ 4%Cal)	A-II (3%ARI+ 3%Cal)	A-IIa (3%ARI+ 3%Cal)	A-III (6%ARI+ 1%Cal)
0	8+/-2	17+/3	8+/-2	14+/-3	8+/-2
2	10+/-2				
3			36++/-6		77+/-8
4		21+/-2			
5	13+/-2				
6	13+/-2				
7			56+/-3	70+/-10	
8	18+/-3				
10			70+/-4		136+/-13
11		28+/-4			
12					
14	13+/-1		118+/-2	96+/-7	147+/-12
18		43+/-3	105+/-6		180+/-22
21	27+/-2			109+/-13	
24			111+/-6		206+/-5
25		56+/-13			
28	42+/-5			138+/-8	
30					
31			113+/-15		192+/-21
32		73+/-10			
39		86+/-8			

Tabela XIII Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas auto-redutoras (PAR) em Newton por pelota (N/pelota), para composições A-II a A-VI. Pelotas com diâmetro de 18 mm. Mistura base: minério de ferro + carvão mineral.

Dias	A-II (3%ARI + 3%Cal)	A-III (6%ARI+ 1%Cal)	A-IV (10%ARI+ 0%Cal)	A-V (7%ARI+ 0%Cal)	A-VI (6,5%ARI+ 0%Cal)
0	8+/-2	8+/-2	11+/-2	14+/-2	12+/-2
2					115+/-9
3	36++/-6	77+/-8		165+/-18	
4				178+/-32	
5			410+/-62		
6				217+/-22	
7	56+/-3		468+/-26		
8					221+/-23
10	70+/-4	136+/-13			237+/-33
11			506+/-122		
12				396+/-32	
14	118+/-2	147+/-12			307+/-41
18	105+/-6	180+/-22		457+/-3	
21					395+/-20
24	111+/-6	206+/-5			
25				492+/-63	
28					
30					386+/-48
31	113+/-15	192+/-21			
32					
39			555+/-57		

Tabela XIV - Variação da resistência à compressão a frio , em Newton por pelota (N/pelota) de pelotas com teores de cimento de alta resistência inicial (ARI) (Valores da Tabela XIII foram rearranjados para as novas variáveis). Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério ferro + carvão mineral.

cim. ARI	d i a s									
%	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30
3	11	17	34	38	44	59	72	97	106	119
6	34	55	76	89	95	119	136	170	186	212
6,5	76	118	160	190	200	233	267	320	360	400
7	76	118	170	195	220	288	256	430	470	530
10	144	237	300	370	415	475	500	520	530	560

RESULTADOS DA SÉRIE (B) :MISTURA BASE (minério de ferro + carvão vegetal) e TEORES VARIÁVEIS DO CIMENTO ALTA RESISTÊNCIA INICIAL (ARI).

Tabela XV Resistência à compressão a frio das pelotas(valores médios), em Newton por pelota (N/pelota), com o tempo de cura e com variações dos teores de cimento de alta resistência inicial (ARI).Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

Dias	B-I (6%ARI)	B-II (8%ARI)	B-III (10%ARI)
1	23	25	23
2	65	-	107
3	-	120	-
5	81	-	224
6	-	188	-
7	99	-	298
8	-	208	-
9	118	-	279
10		208	-
12	122	-	-
13	-	-	362
14	-	240	-
16	158	-	-
20	126		412
21	-	275	-
27	135	-	410
28	-	301	-
34	121	-	-

RESULTADOS DA SÉRIE (C): MISTURA BASE (minério de ferro + carvão vegetal) e AGLOMERANTES EM TEORES VARIÁVEIS (cimento de alta resistência inicial (ARI) + escória de alto-forno (EAF)).

Tabela XVI Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota), para composições D-I a D-IV. Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-I (6%ARI+ 0%EAF)	C-II (4%ARI + 2%EAF)	C-III (3%ARI + 3%EAF)	C-IV (2%ARI + 4%EAF)
0		25	18	25
1	23			
2	65			
3		45	32	32
5	81	47	40	26
7	99	58		28
9	118			
10		94	54	
12	122		51	30
16	158			
19			63	54
20	126	87		
26			67	
27	135			
30		105		
34	121			

ARI = cimento de alta resistência inicial; EAF = Escória de Alto-Forno.

Tabela XVII Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas, Newton por pelota (N/pelota), para composições C-V a C-VII. Pelotas com 18mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-V (4%ARI+ 3%EAF)	C-VI (3%ARI + 4%EAF)	C-VII (2%ARI + 5%EAF)
0	21	20	21
2			32
3	52	48	
5	61	64	34
7	66		27
9			30
10		81	
11	87		
12		91	
14			44
18	93		
19		114	
21			67
25	128		
26		139	

ARI = cimento de alta resistência inicial ; EAF = escória de alto forno

Tabela XVIII Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota), para composições C-VIII a C-XI. Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-VIII (8%ARI+ 0%EAF)	C-IX (5%ARI + 3%EAF)	C-X (4%ARI + 4%EAF)	C-XI (3%ARI + 5%EAF)
0		23	19	
1	25			37
2			41	
3	120	74		
4				46
5		105	76	
6	188	108		60
7			110	66
8	208		113	
10	208	195		
11				102
12			128	
14	227			
17		227		
18				128
19			115	
21	275			
24		212		
25				124
26			118	
28	301			

ARI = cimento de alta resist6encia inicial; EAF = escória de altoforno

Tabela XIX Evolução de resistência à compressão a frio de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota), para teor fixo de 4% de cimento de alta resistência inicial (ARI) e variações de % de escória de alto forno (EAF). Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-II (4%ARI+ 2%EAF)	C-V (4%ARI + 3%EAF)	C-X (4%ARI + 4%EAF)
0	25	21	19
2			41
3	45	52	
5	47	61	76
7	58	66	110
8			113
10	94		
11		87	
12			128
18		93	
19			115
20	87		
25		128	
26			118
30	105		
32		105	

ARI = cimento de alta resistência inicial; EAF = escória de alto forno

Tabela XX Evolução de resistência à compressão a frio(RCF) de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota). Pelotas com 3% de cimento de alta resistência inicial (ARI) e variações de % de escória de alto forno (EAF). Pelotas com 18mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-III (3%ARI+ 3%EAF)	C-VI (3%ARI + 4%EAF)	C-XI (3%ARI + 5%EAF)
0	18	20	-
1			37
3	32	48	
4			46
5	40	64	
6			60
7			66
10	54	81	
11			102
12	51	91	
18			128
19	63	114	
25			124
26	67	139	

ARI = cimento de alta resistência inicial; EAF = escória de alto forno

Tabela XXI Evolução de resistência à compressão a frio de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota), para teor fixo de 4% de escória de alto forno (EAF) e variações de % de cimento de alta resistência inicial (ARI)..Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-IV (4%EAF+ 2%ARI)	C-VI (4%EAF + 3%ARI)	C-X (4%EAF + 4%ARI)
0	25	20	19
2			41
3	32	48	
5	26	64	76
7			110
8			113
10		81	
12	30	91	128
19	54	114	115
26		139	118

ARI = cimento de alta resistência inicial ; EAF = escória de alto forno

Tabela XXII Evolução de resistência à compressão a frio (RCF) de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota). Pelotas com3% de escória de alto forno (EAF) e variações de % cimento de Alta resistência inicial (ARI). Pelotas com diâmetro de 18 mm. Mistura base: minério de ferro + carvão vegetal.

dias	C-III (3%EAF+ 3%ARI)	C-V (3%EAF + 4%ARI)	C-IX (3%EAF + 5%ARI)
0	18	21	23
3	32	52	74
5	40	61	105
6			108
7		66	
10	54		195
11		87	
12	51		
17			227
18		93	
19	63		
24			212
25		128	
26	67		

ARI = cimento de alta resistência inicial; EAF = escória de alto forno

RESULTADOS DA SÉRIE (D) : MISTURA BASE (pó de exaustão da sinterização + carvão mineral) e AGLOMERANTES EM TEORES VARIÁVEIS (cimento de alta resistência inicial (ARI) + escória de alto-forno (EAF)).

Tabela XXIII Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota), com pó de exaustão da sinterização. Composições D-I a D-III. Pelotas com 18 mm de diâmetro. Mistura base: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral.

dias	*D-I* (6%ARI+0%EAF)	*D-II* (3%ARI+3%EAF)	*D-III* (2,5ARI+3,5EAF)
0			
2			
3	110±13		
4		180±4,2	183±33
5		213±1,9	
6	251±2		
7		270±23	233±66
8			
9			
11			207±26
12	287±36		
14	289±2,5		
15			214±23
17			
18			205±22
21			234±23
22			
24			199±37
25	300±4,8		
27		244±2,5	

ARI = cimento de alta resist6encia inicial; EAF = escória de alto forno

Tabela XXIV Valores médios obtidos de resistência à compressão a frio de pelotas, em Newton por pelota (N/pelota), com pó de exaustão da sinterização. Composições D-IV a D-VI. Pelotas com 18mm de diâmetro. Mistura. Base: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral.

dias	D-IV (4%ARI+3EAF)	D-V (3%ARI+4%EAF)	D-VI (2%ARI+5%EAF)
0	13	-	-
1			28
2	69	68	-
3	118		
4		187	
6	234		
7			127
8	285	270	
9			124
11		276	
14			201
17	350		
20		314	
21			165
22	398		
29	433		170
159	520		

ARI = cimento de alta resistência inicial ; EAF = escória de alto forno

IX-b - ASPECTOS ESTRUTURAIS

Os resultados dos aspectos estruturais das pelotas curadas a frio serão apresentados juntamente com as discussões.

IX-c - COMPORTAMENTO A QUENTE DAS PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE PÓ DE EXAUSTÃO DE SINTERIZAÇÃO.

Para os ensaios de comportamento a quente foram escolhidas as pelotas produzidas com pó de exaustão da sinterização de minério de ferro, contendo carvão mineral e com alguns teores de aglomerantes. Para ensaios de crepitação e inchamento as composições D-I (6%ARI), D-III (2,5%ARI+3,5%EAF) e D-IV (4%ARI+3%EAF) foram as escolhidas. Para os ensaios de resistência após o aquecimento e de redução foi utilizado a pelota de composição D-IV (4%ARI+3%EAF) . Estas composições foram escolhidas por apresentarem um bom comportamento durante a cura.

Estes resultados também serão apresentados durante a discussão.

ARI = cimento de alta resistência inicial; EAF = escória de alto forno

X. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CURA DAS PELOTAS AUTO-REDUTORAS

1. REPRODUVIDADE DOS RESULTADOS E OS DESVIOS PADRÕES

O comportamento a frio de pelotas auto-redutoras dependem, entre outros fatores, da homogeneidade da mistura, de como foi pelotizada e até da temperatura ambiente. Para minimizar as variações foram padronizadas ao máximo, como já citado anteriormente. Não obstante, há variações razoáveis entre medidas das resistências à compressão a frio, para um mesmo lote de pelotas. Assim, os valores obtidos foram média de normalmente 5 medidas. Pode-se observar nas tabelas das séries A, B e D (ANEXO) as amplitudes dessas variações e também os desvios padrões. O desvio padrão pode chegar até a 20% do valor médio, de 5 determinações. Os resultados mostram que pode-se considerar como referência um desvio padrão de 10% do valor médio, para a análise e comparação dos resultados.

A tabela XII e a Figura 16 mostram também uma reprodutividade relativamente compatível, considerando as variações acima citadas, em pelotas produzidas em épocas diferentes.

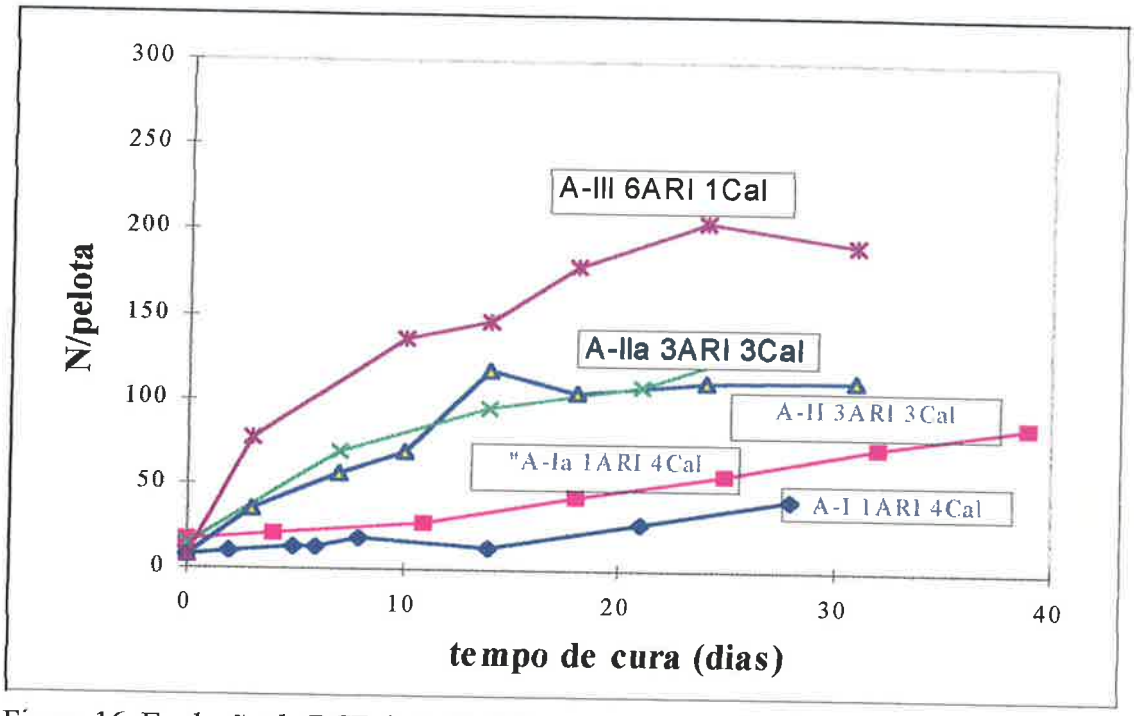


Figura 16. Evolução da RCF de PAR (Newton por pelota). Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Ensaio de reprodutividade. Pelota com ϕ = 18 mm. RCF: resistência à compressão a frio; PAR: pelotas auto-redutoras; ARI = cimento de alta resistência inical.

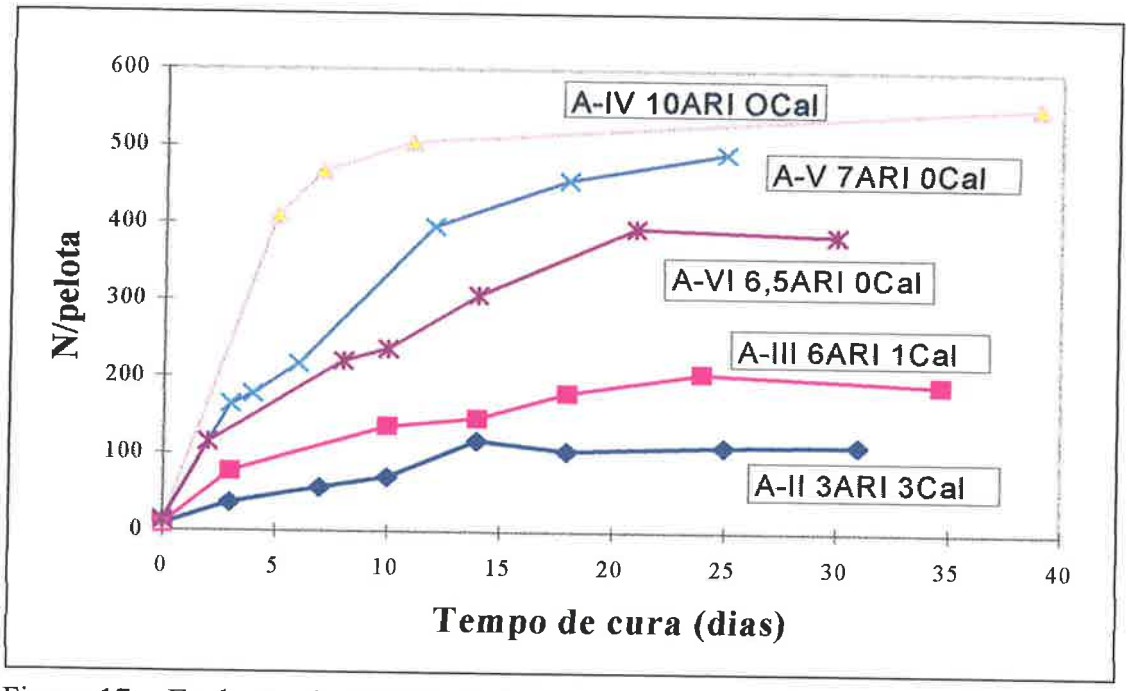


Figura 17 - Evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota), com 3 a 10% do cimento de alta resistência incial (ARI). Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm.

2. EFEITO DA CAL HIDRATADA NA CURA

Segundo Tezuka [36] a cal hidratada apresenta propriedade importante na pega entre as partículas, aumentando a plasticidade da mistura durante a aglomeração, porém sem efeito na evolução da resistência à compressão a frio, nas primeiras semanas de cura, em atmosfera normal.

O efeito da cal hidratada na cura só se manifesta com formação de carbonatos[37] quando a cura é feita numa atmosfera de gás carbônico ou após longo tempo de cura (após 28 dias de cura), em atmosfera normal, devido a baixa concentração de CO_2 na atmosfera. Mesmo após a formação de cristais de carbonatos de cálcio, de forma cúbica [37], os mesmos não são eficientes para apresentar propriedades boas de ligação entre as partículas, durante a cura. (v. discussão dos aspectos microestruturais).

As figuras 16 e 17 mostram os resultados com cal hidratada, onde se nota que a influência do teor de cal hidratada é pouco sensível na cura das pelotas consideradas, nos tempos de cura de até 28 dias. Tendo em vista estes resultados que confirmam as observações de Tezuka [36] nas análises subsequentes, em relação a cura com aglomerantes a base de cimento ARI mais cal hidratada, foi desprezado o efeito desta última como componente atuante diretamente na cura. No entanto, ela foi utilizada como material inerte para dispersão e homogeneização melhor da mistura a pelotizar.

3. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CURA

3.1.EFEITO DO TEOR DO CIMENTO DE ALTA RESISTÊNCIA INICIAL (ARI) EM PELOTAS AUTO-REDUTORAS COM MINÉRIO DE FERRO E CARVÃO MINERAL.

Nesta primeira etapa, variaram-se os teores de cimento ARI de 1 a 10% na mistura básica auto-redutora de minério de ferro + carvão mineral. Os resultados das Figuras 16, 17, 18 e 19 mostram a sensibilidade dos teores desse cimento, como aglomerante, na cura de pelotas auto-redutoras contendo mistura básica de minério hematítico de ferro (compacto) e carvão mineral. Nota-se que para se atingir um nível de resistência à compressão a frio de 200 N/pelota de 18mm de diâmetro, há, neste caso, necessidade de um teor mínimo do cimento de alta resistência inicial (ARI) da ordem de 6% na mistura. A taxa de variação da resistência à compressão a frio na faixa de 6 a 7% deste cimento, para tempos de cura maior que 10 dias, é bastante alta. Esta taxa é baixa até 5% deste cimento, aumenta na faixa acima citada e diminui novamente para teores elevados do mesmo. No entanto, para tempo de cura de até 7 dias, os teores acima de 6% de cimento ARI também apresentam efeito importante na cura.

O cimento de alta resist6encia inicial ARI é composto em geral de: 68% de silicato tricálcico; 8% de aluminato tricálcico; 8,5% de ferro-aluminato tetracálcico e 3,2% de silicato dicálcico, e onde o C_3S (silicato tricálcico) é o responsável pela resistência à compressão a frio às primeiras idades e o C_2S (silicato dicálcico) nas

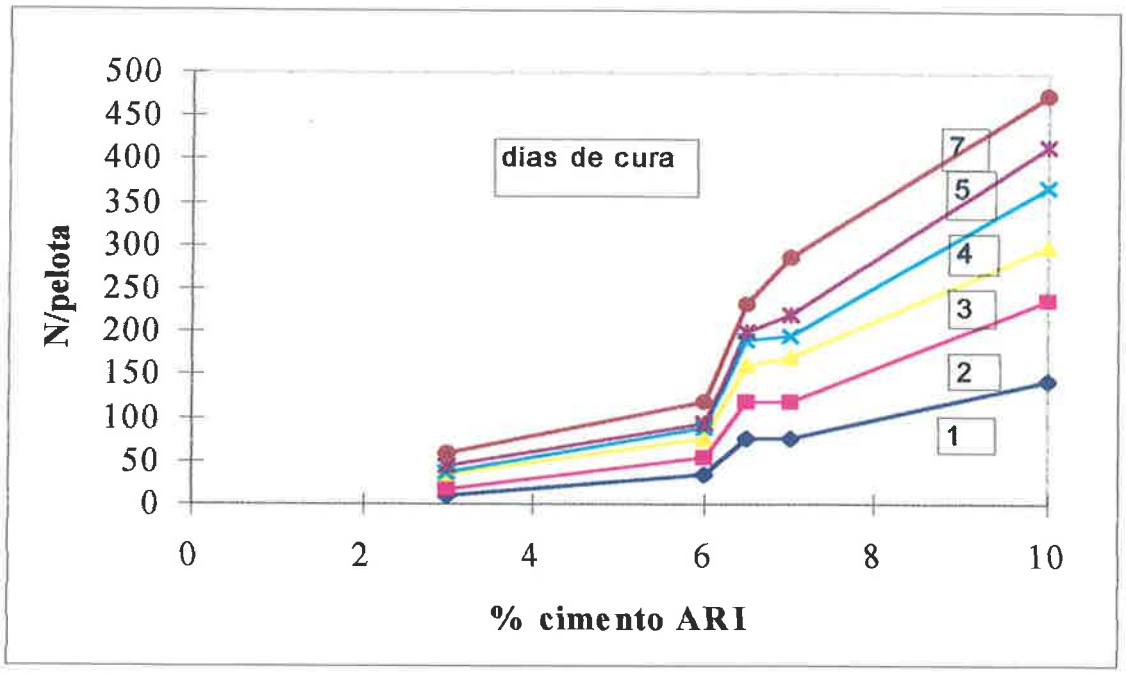


Figura 18 - Efeito o teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução de resistência à compressão a frio (Newton por pelota), de pelotas para tempos de cura até 7 dias. Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm.

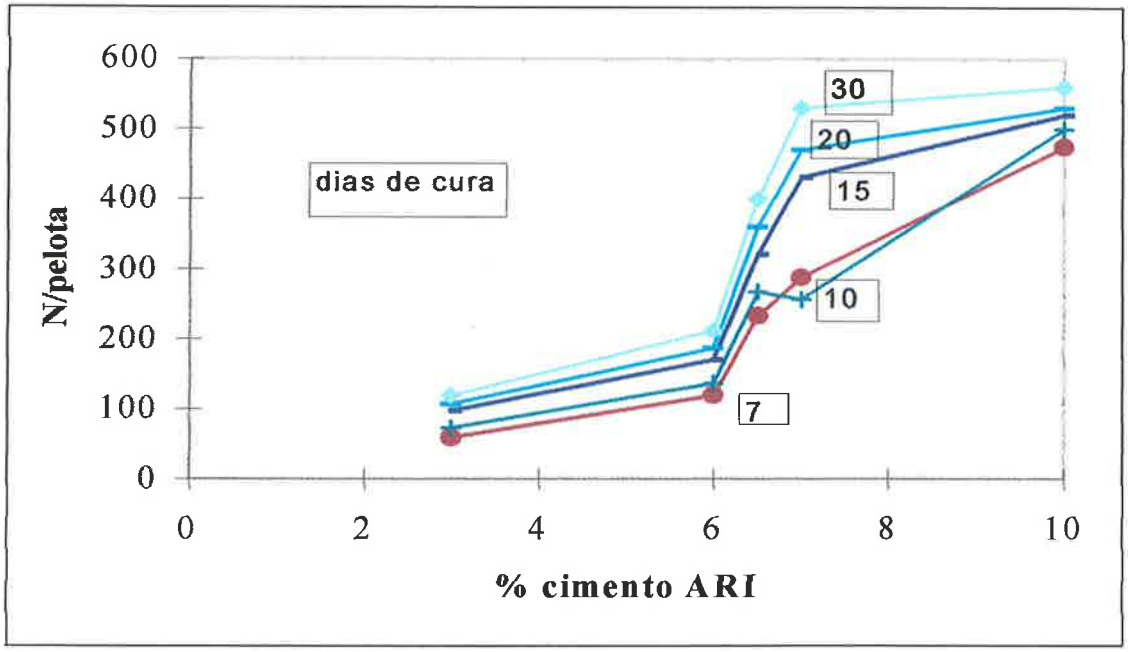


Figura 19 - Efeito do teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota), para tempos de cura de 7 a 30 dias. Mistura básica: minério de ferro + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm.

idades mais avançadas. Os resultados obtidos estão condizentes com os princípios de hidratação de cimentos[26] (veja Figura 5) e que portanto em função dos teores de cimento de alta resistência inicial (ARI) a resistência à compressão a frio aumenta rapidamente na primeira semana de cura, desde que satisfeito o teor mínimo de 6%. (observe na Fig. 17, a evolução da resistência à compressão da composição contendo 10% de cimento ARI).

Já nas Fig. 18 e 19 verificam-se variações bem nítidas da curas, em função dos teores do cimento ARI, salientando a possível presença de aspectos diferentes atuando no endurecimento das pelotas. Na faixa dos primeiros 5% de cimento ARI nota-se uma certa proporcionalidade do aumento de resistência à compressão a frio com o aumento do tempo de cura. Há uma mudança brusca com um aumento significativo dessa resistência com aumento de pequenos teores do cimento ARI, na faixa de 6 a 7%. Este efeito vai-se minimizando para teores acima de 8% deste cimento, principalmente para tempos de cura acima de 15 dias.

Como será visto mais adiante, este comportamento é resultante de 3 aspectos diferentes, dependentes da quantidade do aglomerante. Para teores de cimento ARI até 5 % há insuficiência do aglomerante para encobrir as superfícies das partículas e formam-se predominantemente produtos de morfologia grande e longa, nos espaços não preenchidos. Estes tipos de produtos não apresentam boas propriedades para ligação entre partículas. Já para teores acima de 6% do cimento ARI verificou-se presença preponderante de microconstituientes de gel de silicato de cálcio hidratado, de morfologia fina e/ou "densa"e entrelaçada. Estas morfologias são as que conferem

os melhores resultados no endurecimento das pelotas e portanto com boas propriedades de ligação entre as partículas.

Dependendo da quantidade do aglomerante, podem ocorrer: a) as superfícies das partículas encobertas pelo aglomerante são pequenas (teores abaixo de 5% do cimento ARI) ; b) a quantidade do aglomerante é tal que as superfícies das partículas estão praticamente cobertas pelo mesmo e os vazios entre as partículas vão sendo preenchidos (6 a 8% do cimento ARI), mostrando grande influência das pequenas variações dos teores, dentro dessa faixa, na resistência da pelota; e c) a quantidade do aglomerante é excessiva, isto é, a partir de um certo teor (acima de 8%) inicia-se o engrossamento da espessura do encobrimento das partículas e portanto com pouco efeito na resistência da pelota com incremento do aglomerante na mistura..

As Figuras 20, 21 e 22 são microestruturas típicas das pelotas examinadas.

Figura 20 Carbonato de cálcio formado em pelota auto-redutora contendo como aglomerante: 3% de cal hidratada e 3% do cimento de alta resistência inicial (ARI). Presença maior na periferia das pelotas.

Figura 21 Silicato de cálcio hidratado de morfologia fina.(gel). Pelota Auto-redutora contendo 6,5% do cimento ARI.

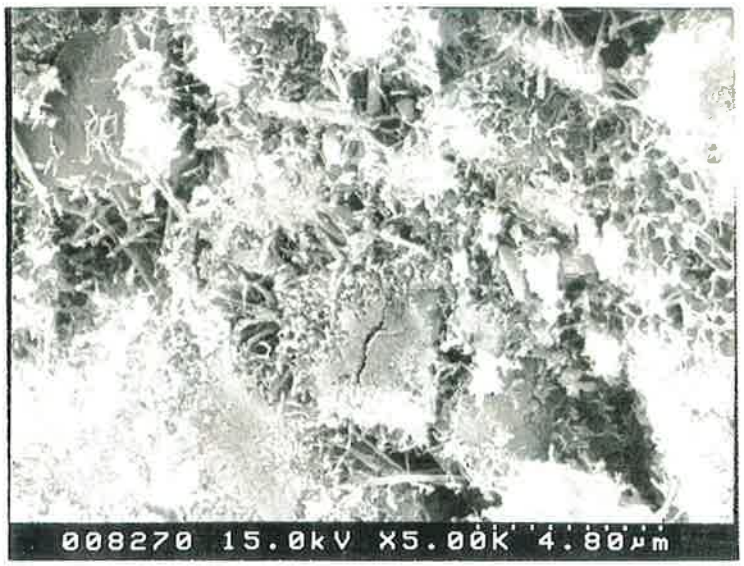


Fig. 22 Silicato de cálcio hidratado de morfologia "entrelaçada". Pelota Auto-Redutora contendo 10% do cimento ARI.

3.2. ASPECTOS MICROESTRUTURAIS DA CURA COM CIMENTO DE ALTA RESISTÊNCIA INICIAL (ARI) + CAL HIDRATADA NA MISTURA BASICA DE MINÉRIO DE FERRO E CARVÃO MINERAL.

Para observações microestruturais das pelotas auto-redutoras, durante a cura a frio, foram selecionadas as pelotas de composições A-IV, A-VI e A-II, contendo mistura básica de 23,8% de carvão mineral, 76,2% de minério de ferro hematítico. Para esta mistura foram adicionados a mistura de cimento e cal hidratada como aglomerantes nas seguintes proporções respectivamente: 10% de cimento ARI; 6,5% de cimento ARI; e 3% de cimento ARI mais 3% de cal hidratada.

As observações e as análises foram feitas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), EPMA (Electron Probe Micro Analyzer), EDX (Energy Disperse X-Ray Spectroscopy), e TG/DTA (Thermo Gravimetric Analyzer / Differential Thermal Analyzer).

As seguintes morfologias foram observadas e podem ser classificadas em 3 grandes grupos: I) Produtos com morfologia longa e grande; II) Produto em forma cúbica, de carbonato de cálcio; e III) Produtos de morfologia bastante fina (gel de silicato de cálcio hidratado).

I) MORFOLOGIAS LONGAS E GRANDES

Dentro deste grupo, as seguintes morfologias foram identificadas:

Ia) Produtos longos de forma prismática (Figura 25) e também formando um feixe de cristais longos (Figura 26) . Alguns podem estar na forma tubular. As análises por EPMA indicaram que a composição está próxima da Etringita ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$).

Figura 25. Produto do tipo prismático longo. Feixe de cristais longos e grandes observado em vazios entre as partículas.

Figura 26. Produto longo formando feixe

Ib) Placas longas (Figura 27) . Detectou-se a presença de sílica, óxido de cálcio e enxofre. Possivelmente outra forma de etringita.

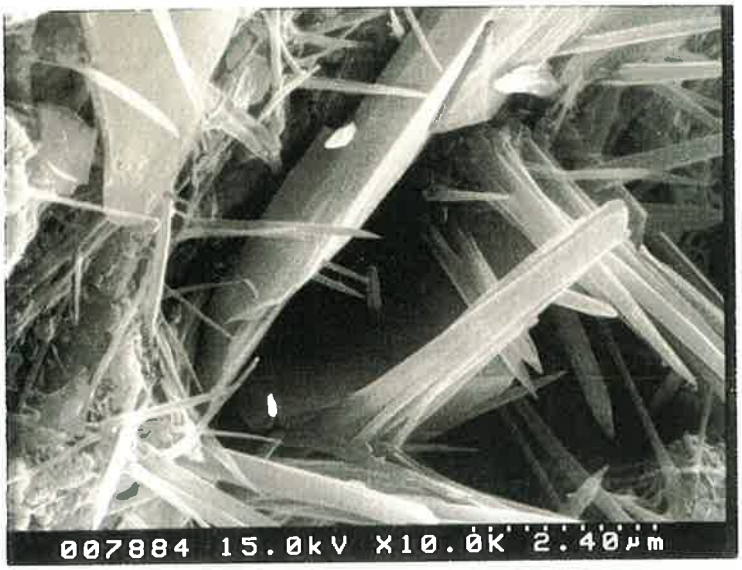


Figura 27. Produto na forma de longas placas. Presença de sílica, óxido de cálcio e enxofre.

Ic) Produto cilíndrico com porosidade na superfície (Figura 28)

Figura 28. Produto longo na forma cilíndrica

Id) Placa densa prismática (Figura 29). Este cristal contem predominantemente Ca e Al, com presença de cloro. Possivelmente é um cloro-aluminato de cálcio.

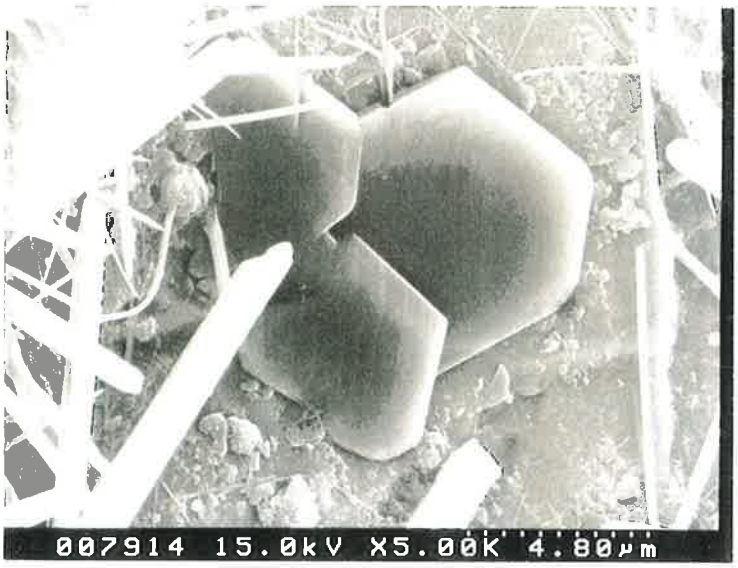


Figura 29. Cristal contendo Ca, Al e cloro. Possivelmente um cloro-aluminato de cálcio

II) CRISTAIS CÚBICOS DE CARBONATO DE CÁLCIO

Cristais cúbicos (Figura 30). Estes cristais cúbicos de cristalização bem definida foi identificado por EPMA em trabalho anterior [37] como sendo carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Estes cristais estavam presentes apenas na composição contendo cal hidratada e com tempo longo de cura a atmosfera ambiente. A Figura 31 é um produto obtido com pelota aglomerada a frio com 2% de cimento mais 6% de cal hidratada. Esta pelota foi carbonatada a 60°C, durante 4 horas com CO_2 puro e tratado termicamente a 650°C para decompor o silicato de cálcio hidratado.. Os carbonatos só se decompõe a temperaturas próximas de 900°C.

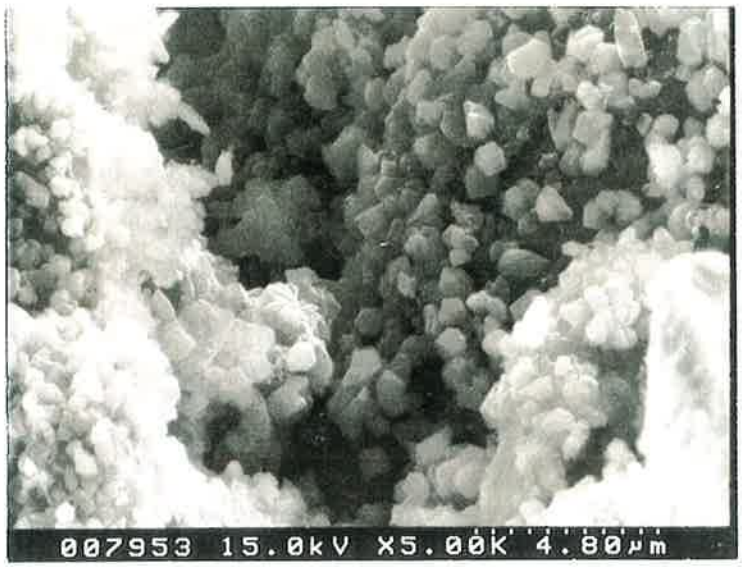


Figura 30 Produto de cristalização bem definida na forma cúbica. Identificado como carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

Figura 31. O mesmo tipo da Figura 30, porém obtido por carbonatação e identificado por SUDARYAT [36] como sendo carbonato de cálcio.

III) PRODUTOS COM MORFOLOGIA TÍPICA DE GEL.

Dentro deste grupo pode-se classificar em 3 tipos principais de produtos, todos eles identificados como um silicato de cálcio hidrratado (C-S-H). Os primeiros 2 tipos (IIa e IIb) atuam de maneira muito importante nos mecanismos de endurecimento de pelotas curadas a frio.

IIIa) Forma fina e entrelaçada. A Figura 32 mostra este tipo de produto.. Ele apresenta boa propriedade de ligação entre as partículas de minério de ferro denso ou de carvão.

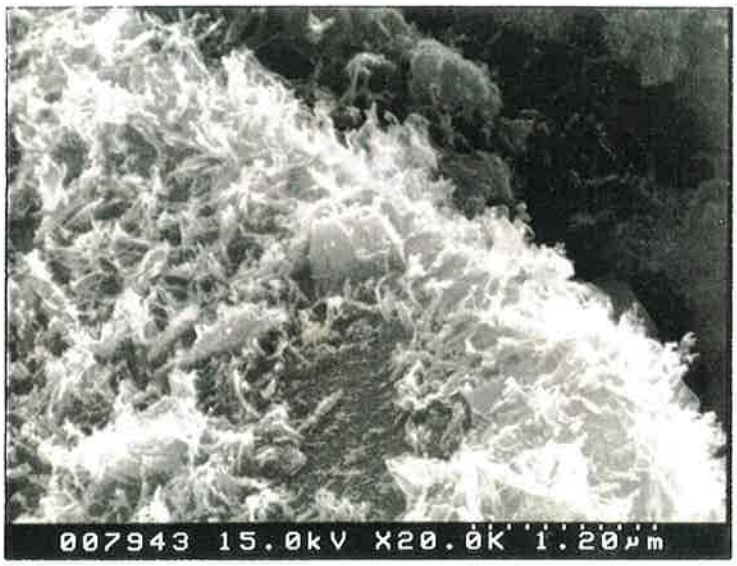


Figura 32. Forma fina e entrelaçada de gel de silicato de cálcio hidratado.

IIIb) Tipo de forma bastante fina e densa Foi identificado como gel de silicato de cálcio hidratado. O produto apresenta boa propriedade de ligação entre partículas presentes na pelota. (Figura 33).

Figura 33. Gel de silicato de cálcio hidratado.

IIIc) Outros tipos de silicato de cálcio hidratado. Microestruturas como as mostradas nas Figuras 34, 35 e 36 também foram encontradas, porém em apenas algumas regiões das pelotas, portanto não atuando de maneira importante na ligação entre as partículas.

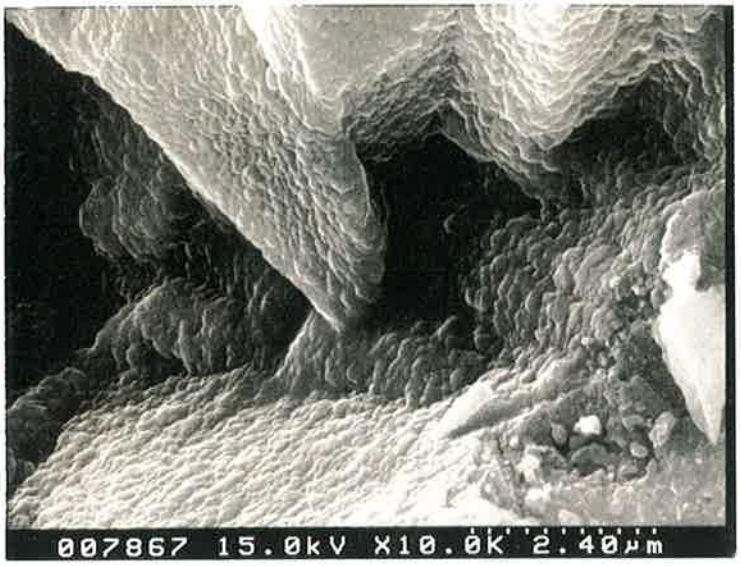


Figura 34. Superfície de gel de silicato de cálcio hidratado.

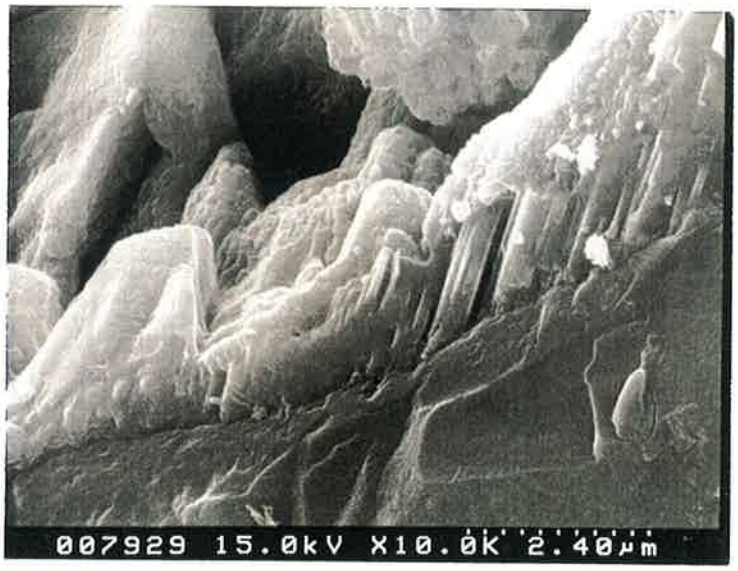


Figura 35. O mesmo da Figura 34, mostrando cristal longo adjacente à partícula de minério de ferro. Este cristal (perpendicular à superfície do minério) é típico de hidróxido de cálcio.

Figura 36. Produtos longos e finos entrelaçados

TIPOS DE LIGAÇÃO ENTRE AS PARTÍCULAS DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS AGLOMERADAS COM CIMENTO PORTLAND.

Dos diversos tipos de produtos formados durante a cura de pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento Portland, todos com diferentes microesturas, apenas algumas formas dos produtos atuam de maneira significativa para o aumento de resistência a compressão a frio das pelotas. Desses merecem especial atenção os silicatos de cálcio hidratados nas formas extremamente finas (tipos IIIa e IIIb), pelas suas boas propriedades de promover a ligação entre as partículas de minério de ferro e ou carvão. Os produtos que formam cristais longos e grandes são pouco eficientes na promoção de resistência às pelotas. Estes produtos longos e grandes foram observados principalmente nas regiões vazias e onde havia espaço para o seu crescimento de maneira livre. A morfologia e a composição química destes produtos se assemelham as da etringita.

Uma tentativa de classificação para o tipo de ligação entre as partículas durante a cura de pelotas auto-redutoras de minério de ferro hematítico denso e carvão mineral, aglomeradas com cimento Portland, pode ser formulada como segue:

i) **Ligação de partículas pequenas (menores que 2 μm)**

Neste caso, quando o aglomerante (cimento) cobre totalmente as partículas, apresentam como produtos de reação gel de silicato de cálcio hidratado (Figura 37) ou pela mistura de outros tipos de produtos de hidratação do cimento (Figura 38) . De qualquer forma, as ligações entre as partículas são decorrentes de crescimento de produtos aderentes às superfícies adjacentes das partículas.

Figura 37. Ligação entre partículas pequenas. Partículas encobertas por aglomerante e os produtos de hidratação interligando as partículas.

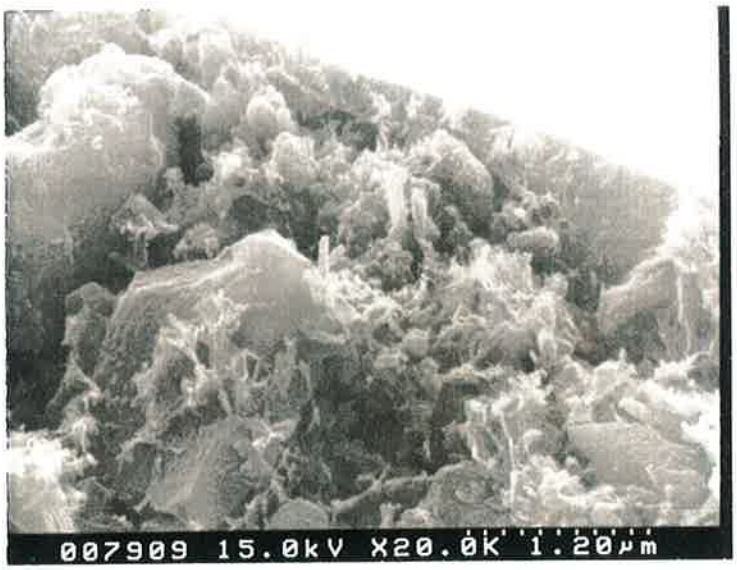


Figura 38. O mesmo da Figura 37. Ligação das partículas pelo gel de silicato de cálcio hidratado.

ii) **Ligação de partículas maiores que 10 μm.**

Pode-se classificar a ligação entre partículas grandes (maiores que 10 μm) em 3 maneiras diferentes:

iia) Se a superfície entre as partículas estiverem totalmente cobertas com o aglomerante, o mecanismo seria semelhante àquele para partículas pequenas. A probabilidade dos aglomerantes preencherem totalmente sem deixar os vazios entre as partículas é, no entanto, baixa. Portanto este mecanismo deve ser pouco operante.

iib) Os vazios deixados entre as superfície das partículas grandes estão preenchidos por partículas finas cobertas de aglomerantes. As Figuras 39 e 40 mostram este mecanismo. Pode-se notar a importância de proporções certas entre partículas grandes e pequenas para atingir este objetivo. Pelotas verdes compactas ou densas, para uma mesma composição, devem ser portanto mais adequadas para melhoria das ligações. Estas observações estão coerentes com a prática de pelotização em discos de tamanhos diferentes, onde sempre se obtem maiores resistências com discos maiores.

Figura 39. Partículas grandes ligadas com auxílio das pequenas. Produto de ligação entre as partículas: gel de silicato de cálcio hidratado.

Figura 40. Ídem a Figura 39. Partículas pequenas contribuindo para ligação das grandes.

iic) Algumas ligações fracas podem também ser decorrentes da formação de cristais longos entrelaçados no espaço entre as partículas. (Figuras 41 e 42).

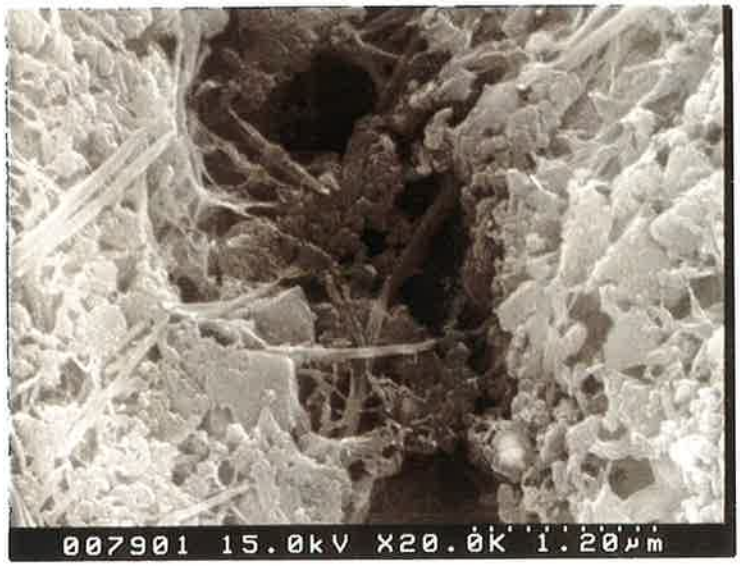


Figura 41. Superfícies entre partículas ligadas por entrelaçamento de produtos finos e longos.

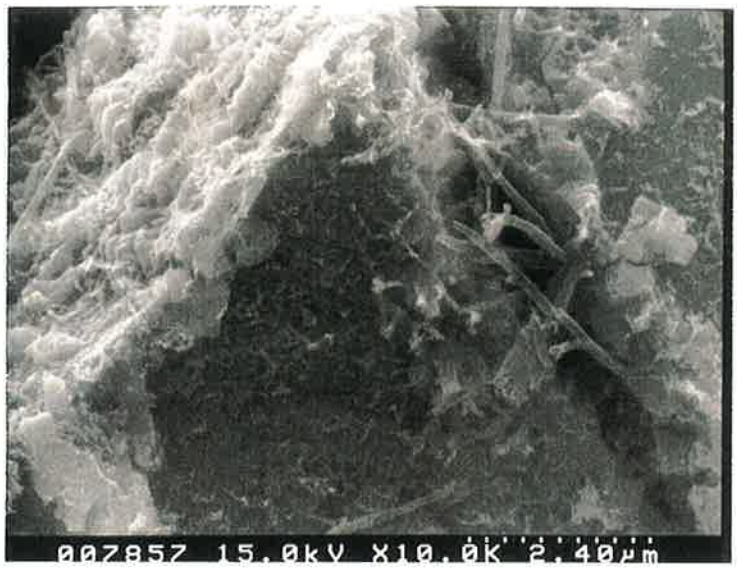


Figura 42. Produtos longos interconectando as superfícies entre partículas.

CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURAS E RESISTÊNCIA A FRIO DAS PELOTAS AUTO-REDUTORAS COM MINÉRIO DE FERRO E CARVÃO MINERAL AGLOMERADAS COM CIMENTO PORTLAND E CAL HIDRATADA.

As observações micrográficas nas pelotas auto-redutoras selecionadas, com teores variáveis de cimento Portland ARI, mostraram que os produtos formados durante a cura das mesmas são bastante diferentes em função do tipo de aglomerante utilizado.

Nas pelotas contendo apenas cimento de alta resistência inicial (ARI) e em quantidades acima de 6% na mistura, os produtos formados entre as partículas foram predominantemente de gel de silicato de cálcio hidratado de formas finas, entrelaçadas ou densas. (Figuras 43 e 44).

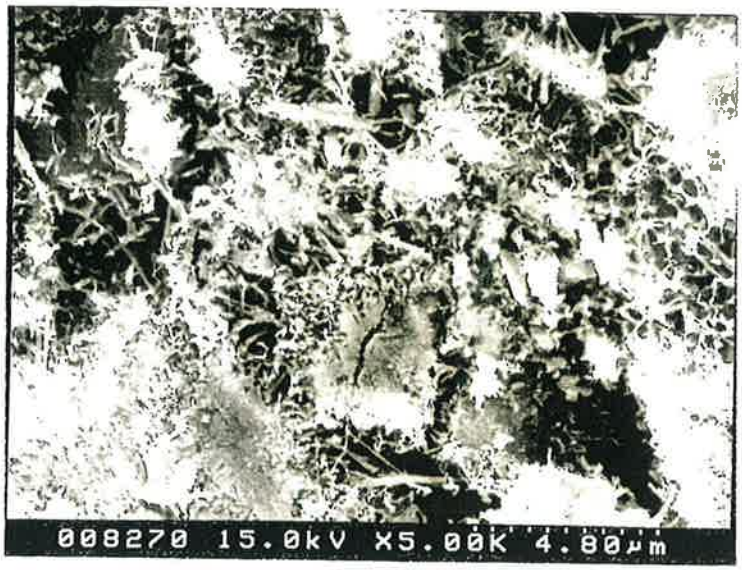


Figura 43. Tipo de ligação predominante entre partículas de pelotas auto-redutoras contendo 10% de cimento de alta resistêncvia inicial (ARI). Silicato de cálcio hidratado de forma fina e entrelaçada, presentes em aproximadamente mais de 80% das ligações de toda seção fraturada da pelota de 18 mm de diâmetro.

Figura 44. Ligação típica entre partículas das pelotas contendo 6,5% do cimento ARI. Gel de silicato de cálcio hidratado de morfologia densa.

Pelotas com 3% do cimento ARI + 3% de cal hidratada mostraram predominantemente a formação de carbonato de cálcio, na forma próxima a cúbica. Relacionando-se com a curva de resistência à compressão conclui-se que este produto não apresenta boas propriedades de ligação.(Figura 45)

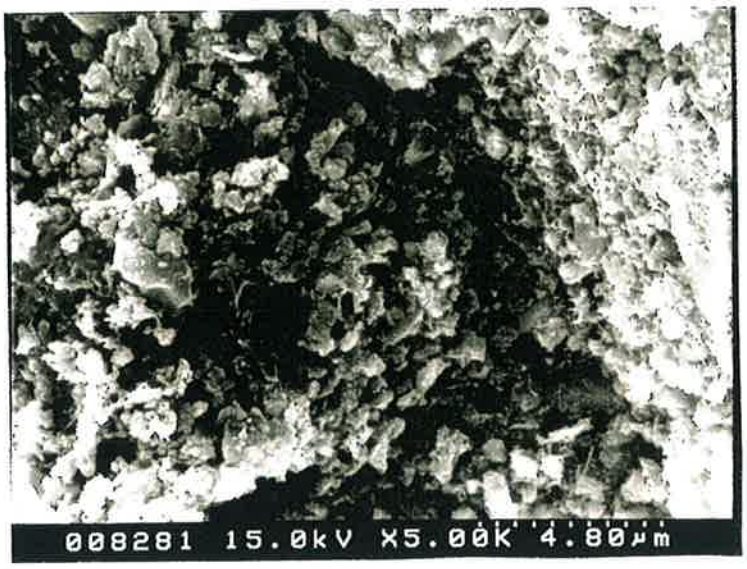


Figura 45. Ligação típica entre partículas em pelotas contendo 3% de cimento ARI e 3% de cal hidratada, após longo tempo de exposição ao ar atmosférico.

No comportamento da variação da resistência à compressão em função do teor de cimento ARI (Figura 46) nota-se que até praticamente 6% de cimento, para os materiais utilizados neste trabalho, esta resistência é muito baixa. Há, neste caso, insuficiência de aglomerante para encobrir as superfícies das partículas. Regiões de vazios deixadas nas pelotas propiciam a formação de produtos longos e grandes, não desejáveis para o endurecimento das pelotas.

Na faixa de 6 a 7% do cimento ARI a evolução da resistência aumenta de maneira sensível, evidenciando que houve uma mudança no tipo de ligação entre as partículas. Nesta faixa o produto formado foi predominantemente de gel de silicato de çálcio hidratado de forma "densa" (Fig. 33) mostrando que este é produto desejável durante a cura de pelotas aglomeradas com cimento. Além do tipo de produto formado, neste caso, a quantidade de aglomerante foi suficiente para cobrir as superfícies das partículas e dar início às ligações mais fortes, à medida que há um preenchimento maior dos vazios.

Já com teores maiores de cimento na mistura a pelotizar a influência do aumento do teor do cimento diminui bruscamente nos resultados de resistência à compressão a frio. Nota-se, nas microestruturas (Figuras 43 e 44), uma pequena diferença na forma do produto formado, se comparado com pelotas contendo 6,5% do cimento ARI, ambos de gel de silicato de cálcio hidratado. Por outro lado, a quantidade excessiva do cimento aumenta a espessura da camada de aglomerante entre as partículas e portanto deixando de conferir aumentos sensíveis na resistência

da pelota, com o aumento da quantidade de aglomerante. Acredita-se que este efeito é mais importante que a pequena diferença microestrutural.

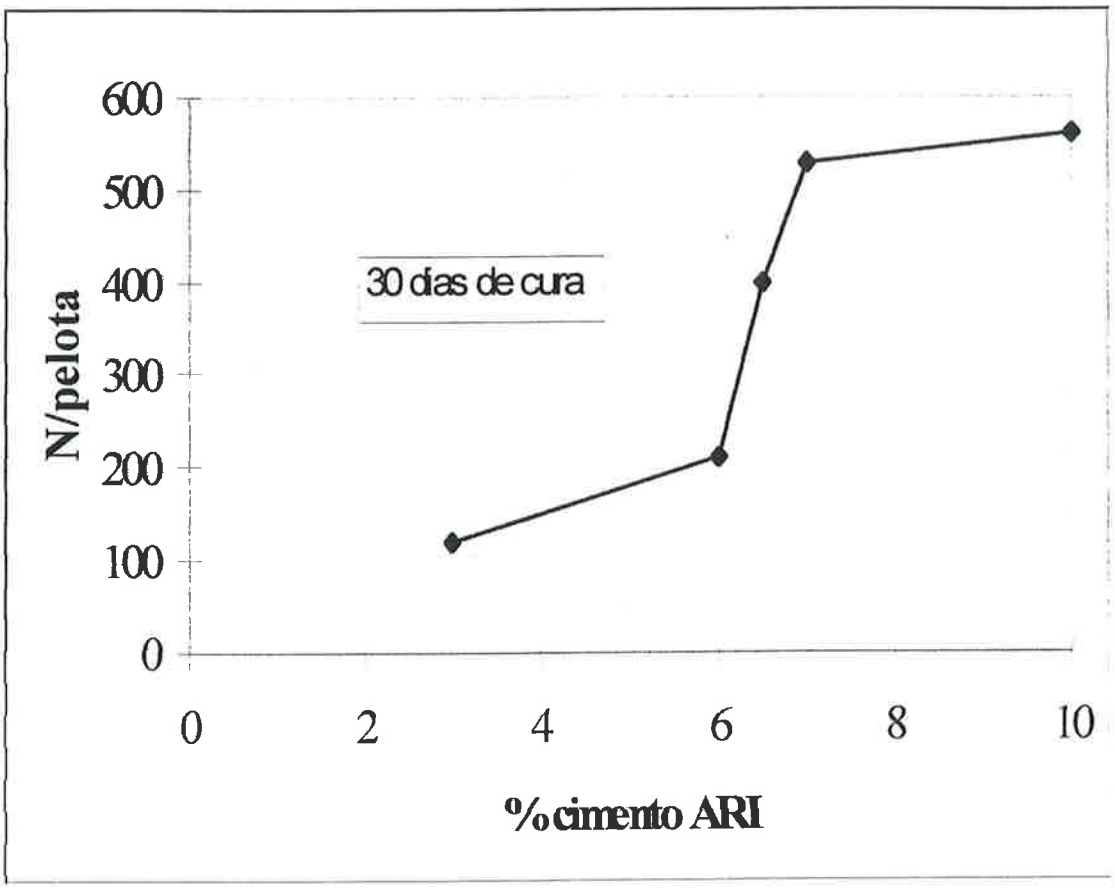


Figura 46. Variação da resistência à compressão a frio, para cura durante 30 dias, de pelotas auto-redutoras com minério de ferro e carvão mineral, em função do teor do cimento de alta resistência inicial (ARI).

ASPECTOS TECNOLÓGICOS

1. EFEITO DOS AGLOMERANTES NA CURA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE MINÉRIO DE FERRO COM CARVÃO VEGETAL

A Figura 47 mostra os resultados obtidos na cura de pelotas auto-redutoras produzidas com finos de minério de ferro, carvão vegetal e teores variáveis de cimento ARI. Comparando-se estes resultados com os da Figura 48, onde se reproduz parte dos resultados constantes na Figura 47, acrescentando-se os resultados com a utilização do carvão mineral, nota-se que: 1) há necessidade de maior teor do cimento de alta resistência inicial (ARI) (da ordem de 2% a mais) quando se usa carvão vegetal, para se obter a mesma resistência à compressão a frio , efeito este explicado pela menor densidade e maior porosidade do carvão vegetal; 2) para teores acima de 6% do cimento de alta resistência inicial (ARI), também com carvão vegetal, o efeito de pequenos teores do cimento é bastante sensível no comportamento da cura e apresenta aumento de resistência à compressão praticamente proporcional ao teor do cimento, não evidenciando mudança de mecanismo de cura, dentro da faixa estudada; 3) pode-se inferir também que no caso do carvão vegetal há necessidade de um teor mínimo da ordem de 6 a 7% do cimento de alta resistência inicial (ARI) para que o endurecimento das pelotas auto-redutoras fique com valores compatíveis para o manuseio.

Nas figuras 49, 50 e 51 estão mostrados os resultados com o total de 6, 7 e 8% de aglomerantes (cimento ARI + Escória de Alto Forno - EAF) adicionados à mesma

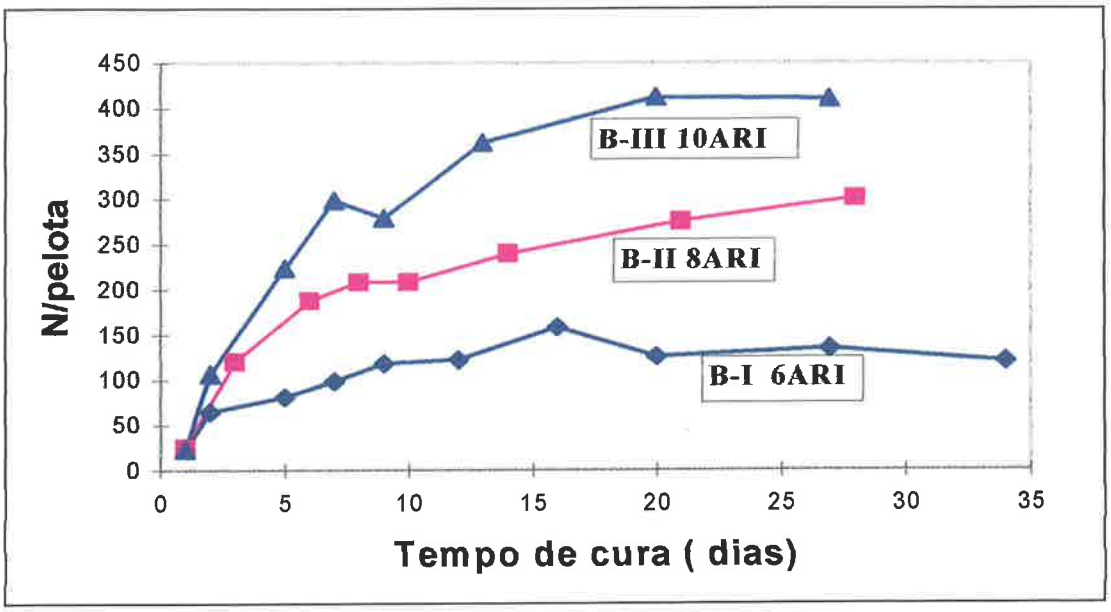


Figura 47 - Evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota), com teores variáveis do cimento de alta resistência inicial (ARI). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com $\phi = 18$ mm.

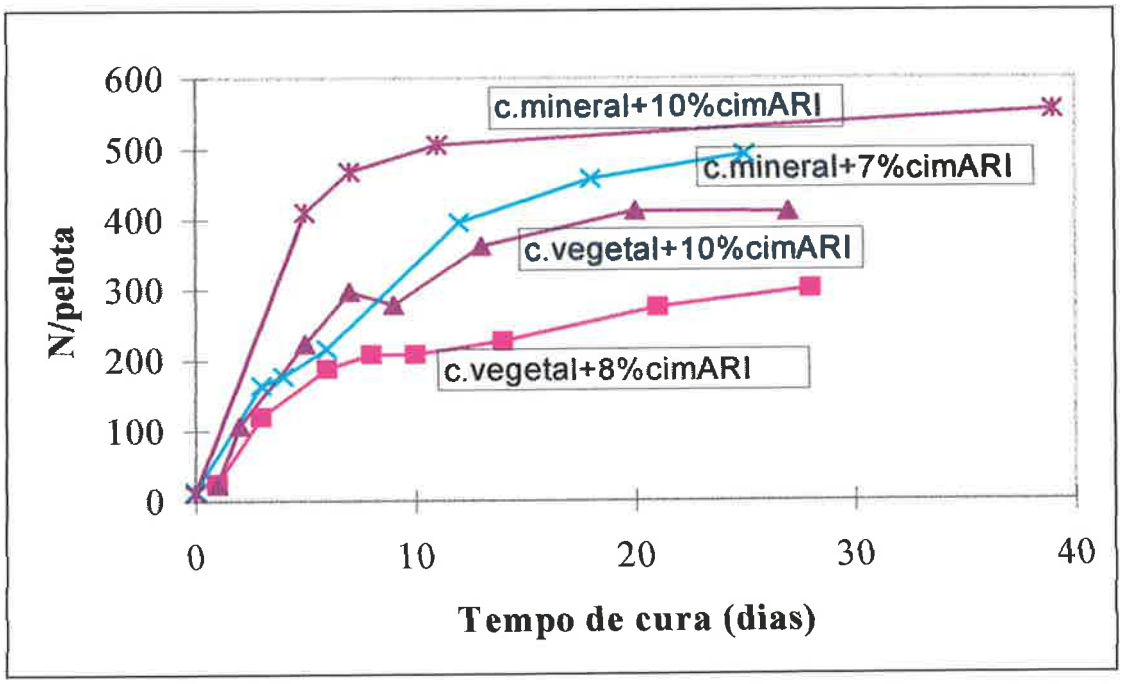


Figura 48 - Efeito do tipo de redutor (carvões mineral e vegetal) na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota), de minério de ferro aglomeradas com cimento de alta resistência inicial (ARI). Pelotas com $\phi = 18$ mm.

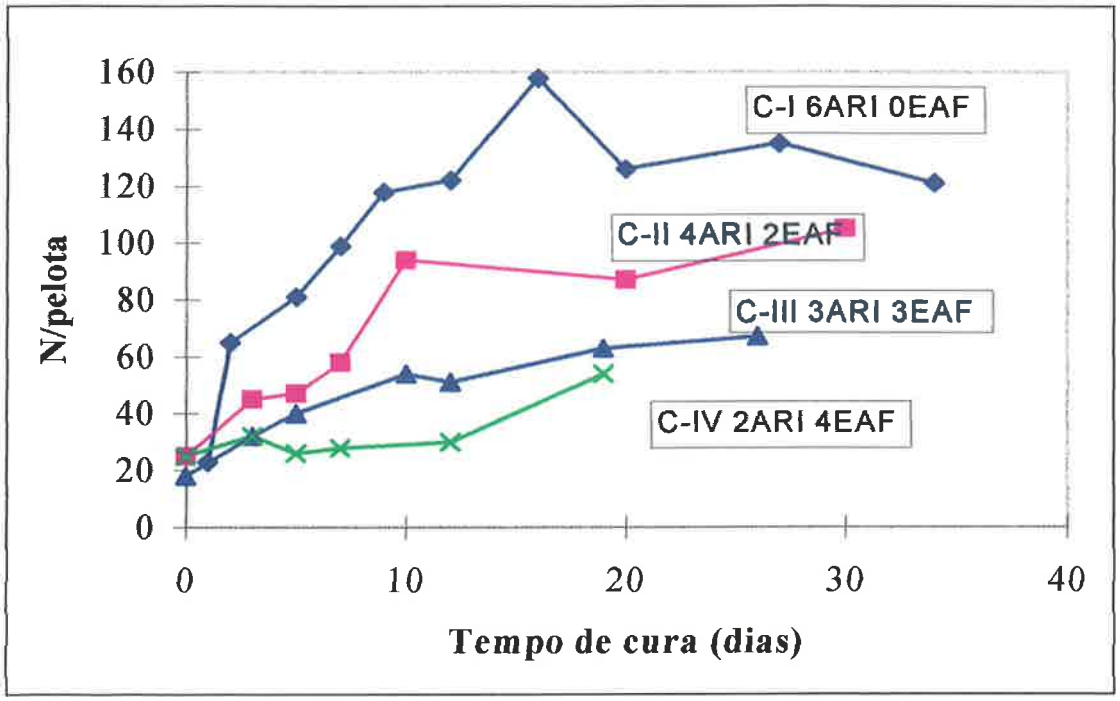


Figura 49 - Efeito da substituição do cimento de alta resist6encia inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Total de aglomerante: 6%. Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelota com ϕ = 18 mm.

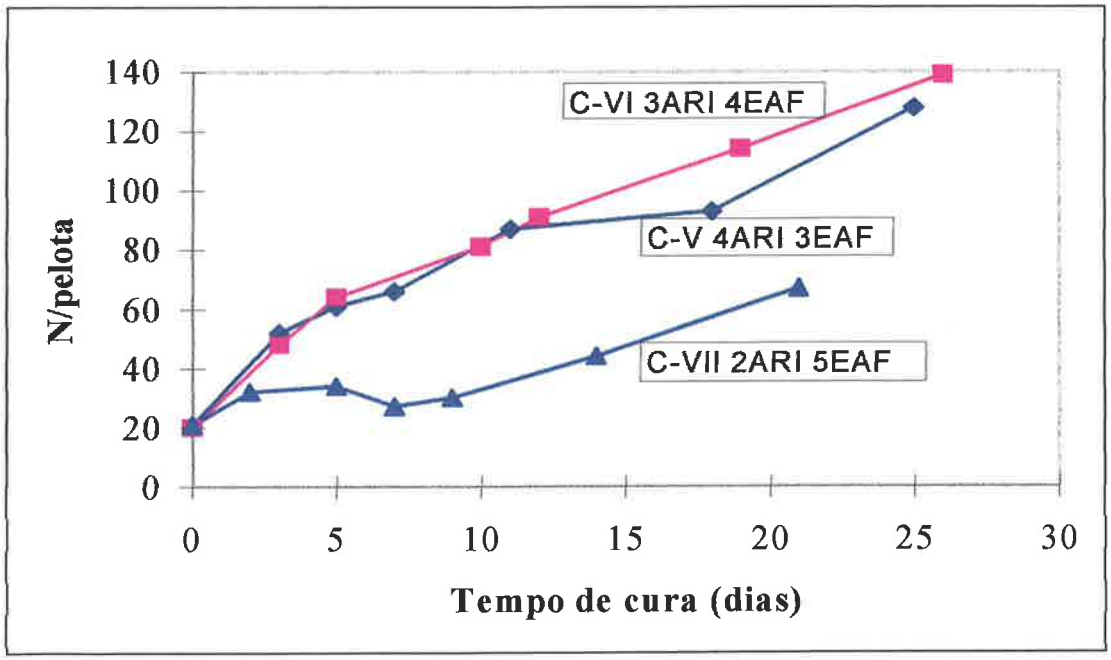


Figura 50 - Efeito da substituição do cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na resist6encia à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Total de aglomerante: 7%. Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Diâmetro das pelotas = 18 mm.

mistura de minério de ferro + carvão vegetal, onde os teores do cimento ARI foram substituídos pelos mesmos teores de EAF de composição e granulometria apresentados nas Tabelas VI e VII.

Verifica-se que qualquer tentativa de substituição direta do mesmo teor do cimento ARI pela EAF conduz a diminuição da resistência à compressão a frio. Esta diminuição é tanto maior quanto maior for a substituição. Este comportamento mostra que os componentes da escória de alto-forno não conduzem a produtos de hidratação, em quantidade e/ou tipos, correspondentes aos formados pelos componentes do cimento de alta resistência inicial (contém 68% de silicato tricálcico), pelo menos nas primeiras 3 semanas de cura.. Marcheze [11] mostrou resultados, com aglomerantes a base de cal hidratada + escória de alto-forno + sílica, porém com teor total de 12% de aglomerante. Neste caso, a velocidade de cura foi bem mais lenta e as reações que conferem maiores resistências só ocorreram após 25 dias de cura. Yamaguchi [2] também utilizou a mistura de cal hidratada + escória de alto-forno para aglomeração de pós gerados na exaustão de finos durante a produção de ferro e aço, e concluiu que uma mistura de 60% de cal + 40% de escória de alto-forno era um bom aglomerante para os finos utilizados (pelota não auto-redutora).

Nos resultados das Figuras 49, 50 e 51 há uma clara indicação de que qualquer substituição do cimento ARI pela EAF só se torna eficiente quando for mantida no total de aglomerantes um teor do cimento ARI da ordem de 5%. Mesmo assim há uma nítida diminuição na velocidade de cura, principalmente nos 5 primeiros dias.

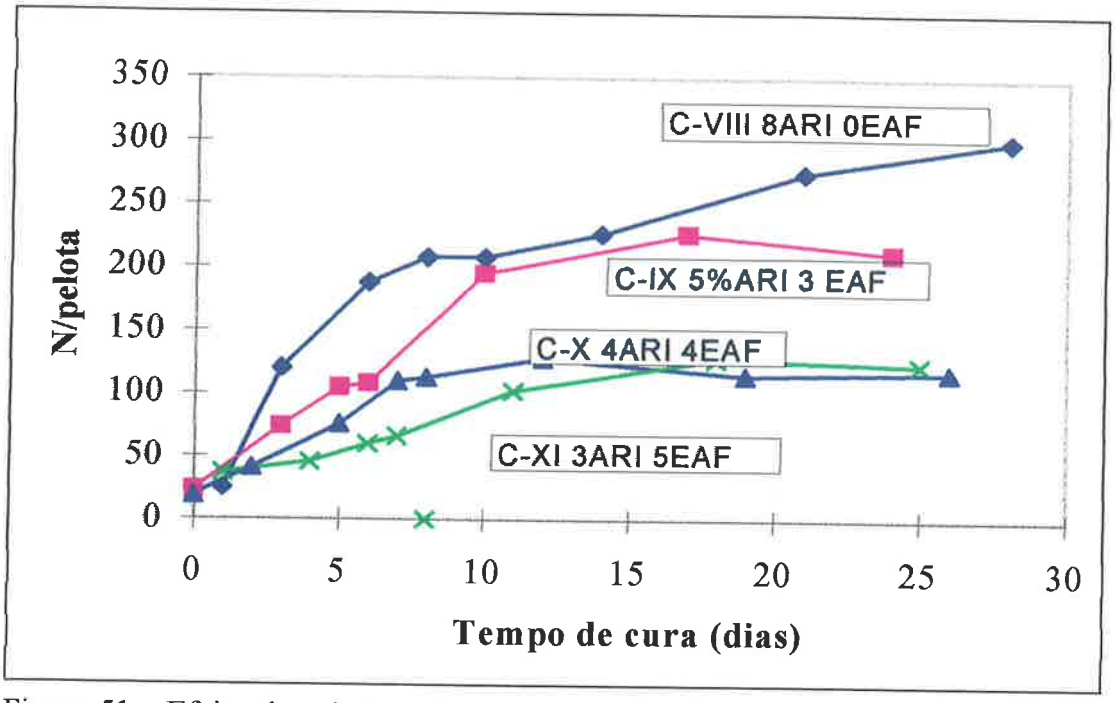


Figura 51 - Efeito da substituição do cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Total de aglomerante: 8%. Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com $\phi = 18$ mm.

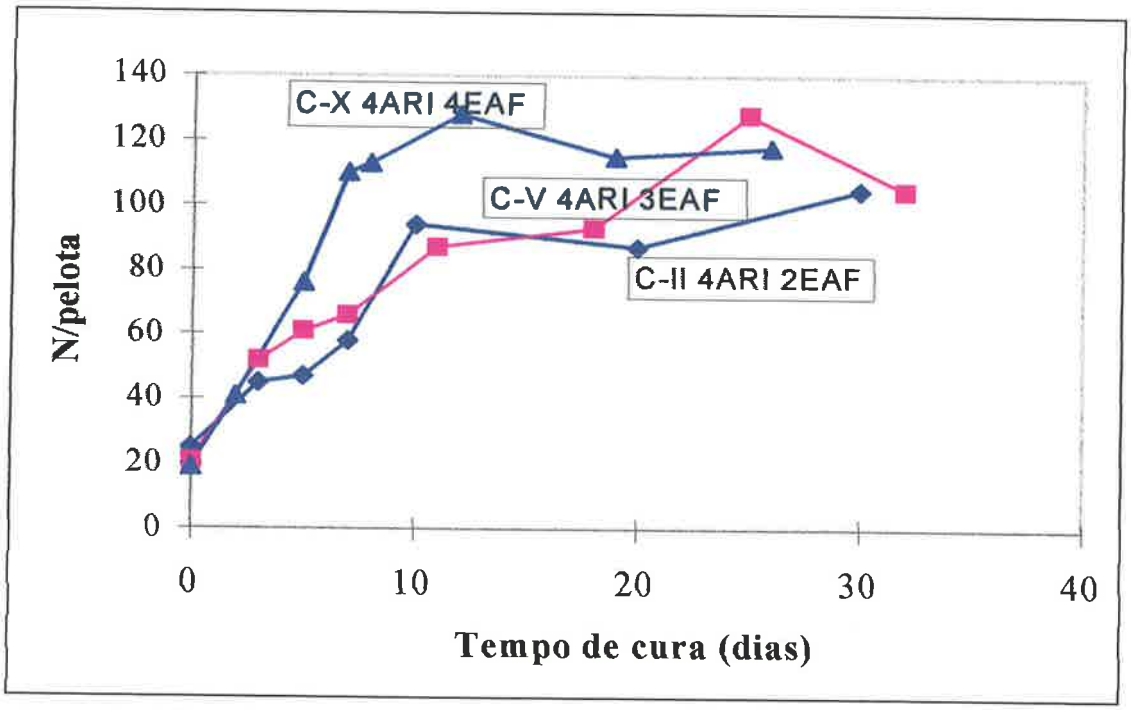


Figura 52 - Efeito do teor de escória de alto forno (EAF) adicionada a 4% do cimento de alta resist6encia inicial (ARI) na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com $\phi = 18$ mm.

A Figura 51 mostra também o efeito , nas velocidades das reações de endurecimento, do teor de silicato tricálcico contido no aglomerante, indicando que a escolha da mistura de aglomerante depende da economia do processo, incluindo o capital de giro para o tempo de cura e o volume final de escória na produção do ferro primário.

Para o teor de 4% do cimento de alta resistência inicial (ARI) o efeito da adição de 2 a 4% de escória de alto forno (EAF) não é pronunciado, sendo pouco significativo em termos práticos (Figura 52). Para tempos de cura até 7 a 10 dias o efeito do teor total de aglomerante parece sobrepujar o efeito dos teores de EAF. Para tempos de cura entre 10 e 25 dias não se nota qualquer influência. Comparando-se as Fig. 52 e 53 verifica-se o conjunto de resultados com a maior velocidade de reação, nos 7 primeiros dias, em pelotas contendo 4% do cimento ARI, porém para tempos de cura da ordem de 25 dias os resultados com menores teores do cimento ARI chegam-se a igualar no final de endurecimento.

Comparando-se os resultados das Figura 53, verifica-se que mantido o teor de 3% de cimento de alta resistência inicial (ARI) e variando-se os teores de escória de alto-forno: a) o efeito na evolução da resistência à compressão a frio é pouco significativo para 3%, 4% e 5% de escória de alto-forno (EAF), para tempos de cura até 7 dias; b) o comportamento é praticamente semelhante com 4 ou 5% de EAF, independente do tempo de cura; e c) para tempos de cura maiores que 1 semana, há uma nítida diferença na evolução da resistência à compressão a frio, com 3% de EAF e com 4 ou 5% de EAF (escória de alto forno).

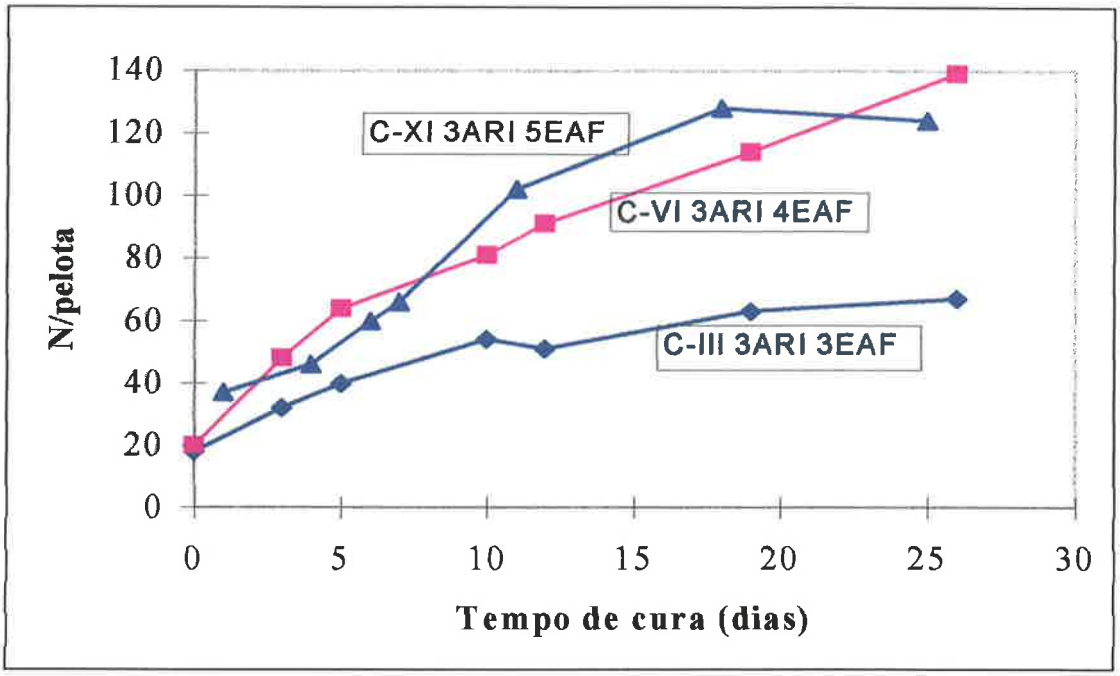


Figura 53 - Efeito do teor de escória de alto forno (EAF) adicionada a 3% do cimento de alta resistência inicial (ARI) na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com $\phi = 18$ mm.

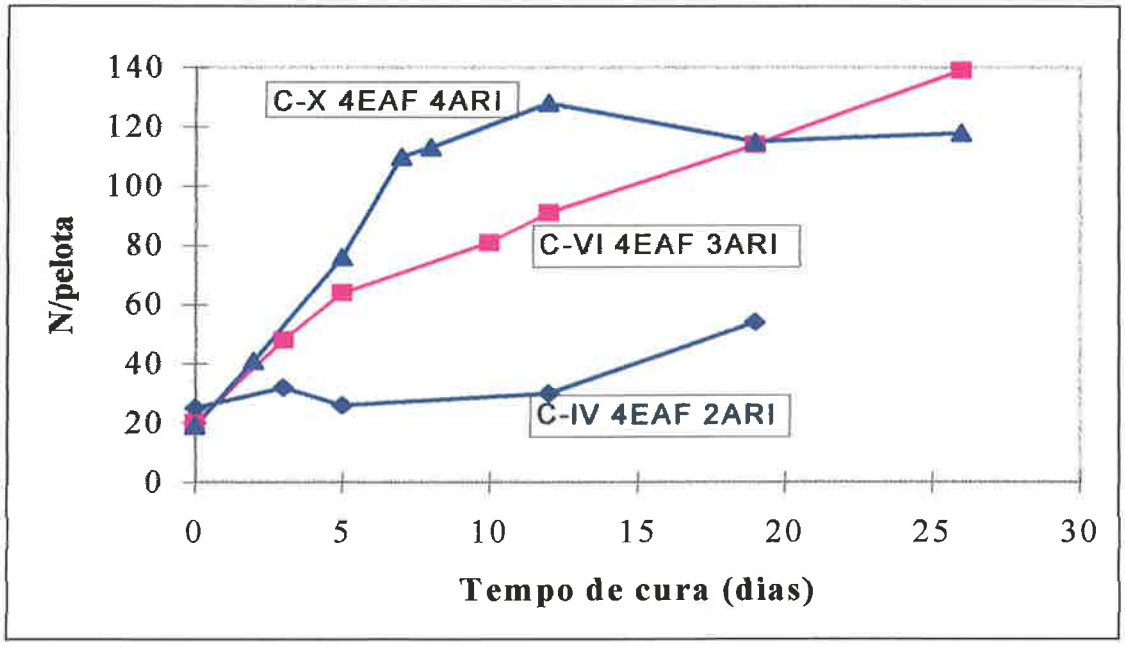


Figura 54 - Efeito do teor de cimento de alta resistência inicial (ARI) adicionado a 4% de escória de alto forno (EAF), na resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com $\phi = 18$ mm.

Para teores constantes de 3% de escória de alto forno (EAF) (Figura 55) e 4% de EAF (Figura 54) com teores variáveis do cimento de alta resistência inicial (ARI), verifica-se que há uma variação sensível entre 2 para 3% do cimento ARI, para 4% de EAF (Figura 54), porém não há diferenças significativas entre 3 e 4% do cimento ARI. A variação realmente importante ocorre com aumento de 4 para 5% do cimento ARI, para pelotas contendo 3% de EAF (Figura 55). Estes comportamentos estão de acordo com as mudanças de mecanismos de cura que ocorrem em função dos teores do cimento ARI. Com 5% do cimento ARI + 3% de EAF, provavelmente está formando um produto de hidratação semelhante ao que ocorre com 6,5% do cimento ARI.(Figuras 19 e 21).

2. EFEITO DOS AGLOMERANTES (CIMENTO DE ALTA RESISTÊNCIA INICIAL (ARI) + ESCÓRIA DE ALTO FORNO (EAF)) NA CURA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE PÓS DE EXAUSTÃO DA SINTERIZAÇÃO COM CARVÃO MINERAL.

Nesta série objetivou-se verificar o comportamento de cura de pelotas auto-redutoras de pós de exaustão da sinterização para se avaliar o possível aproveitamento deste material pelo processo de auto-redução para produção de ferro-primário. Apenas para referência, só a Companhia Siderúrgica Paulista gera anualmente da ordem de 150.000 toneladas deste resíduo que precisam ser adequadamente destinados para evitar problemas ambientais. Este pó é normalmente reciclado na própria unidade de sinterização adicionando-o na mistura a sinterizar. Por ser um

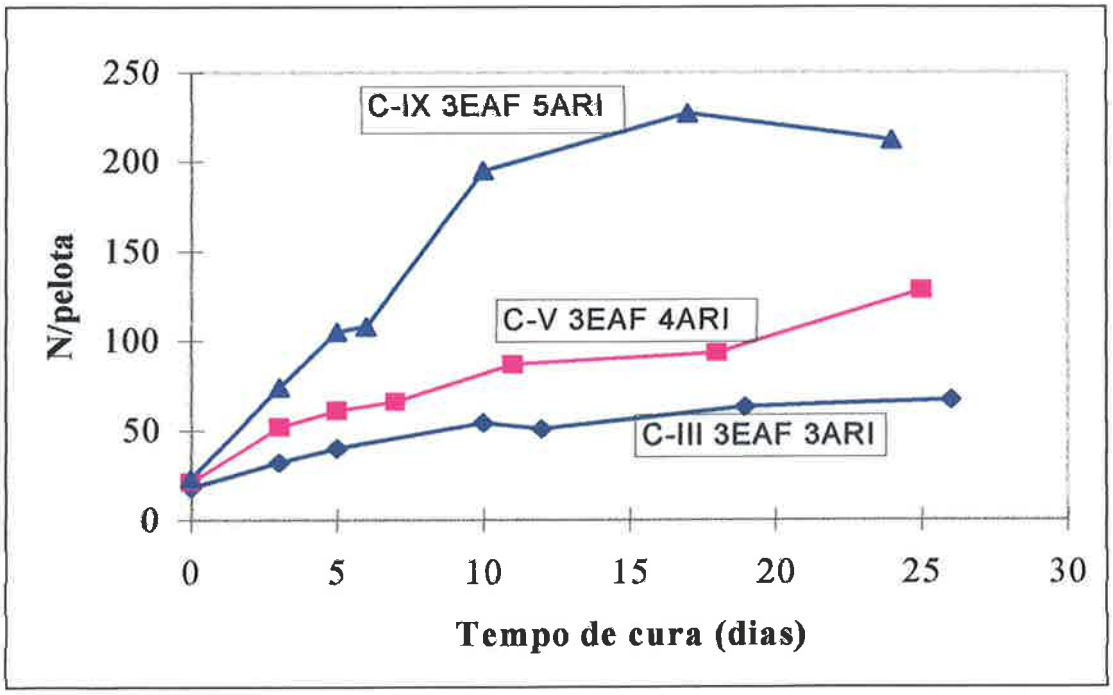


Figura 55 - Efeito do teor de cimento de alta resistência inicial (ARI) adicionado a 3% de escória de alto forno (EAF), na resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Mistura básica: minério de ferro + carvão vegetal. Pelotas com ϕ = 18 mm.

material de granulometria bastante fina afeta na permeabilidade da carga durante a sinterização e onerando o processo por várias razões[39].

Na pelotização, em escala de laboratório, este material não apresentou dificuldades, seja durante a mistura ou durante a pelotização propriamente dita. O primeiro lote de pelotas foi feito com 6% de cimento ARI como aglomerante, tendo em vista os resultados anteriores com minério de ferro + carvão mineral. Seguiram-se para estudar substituições parciais do cimento ARI por escória de alto-forno para minimizar o custo dos aglomerantes. Esta substituição foi feita na proporção de 1:1 e com proporções variáveis, porém mantendo-se os totais de 6 e 7% de aglomerantes (Figuras 56 e 57).

As características bastante diferentes deste pó em relação às do minério de ferro, principalmente pelo seu teor mais elevado de "ganga" afetam de maneira significativa a evolução da resistência à compressão a frio com o tempo de cura.Obtem-se melhores resultados com o pó de exaustão da sínterização. Estes resultados estão mostrados na Figura 58, para 6% do cimento ARI.

As substituições do cimento ARI por escória de alto-forno também produziram efeitos surpreendentemente bons. Quando se utilizou minério de ferro + Carvão vegetal as substituições parciais do cimento por EAF naão apresentaram resultados satisfatórios para teores do cimento ARI abaixo de 5% (Figura 51). Já com

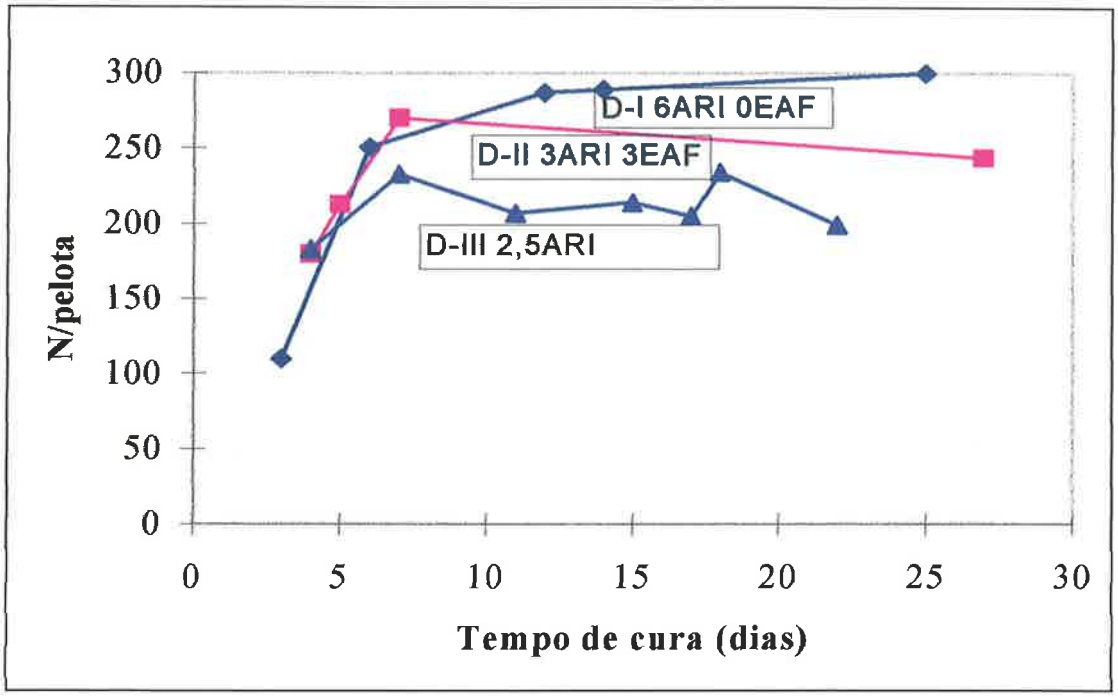


Figura 56 - Efeito da substituição parcial de cimento de alta resist6encia inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota). Total de aglomerante: 6%. Mistura básica: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm.

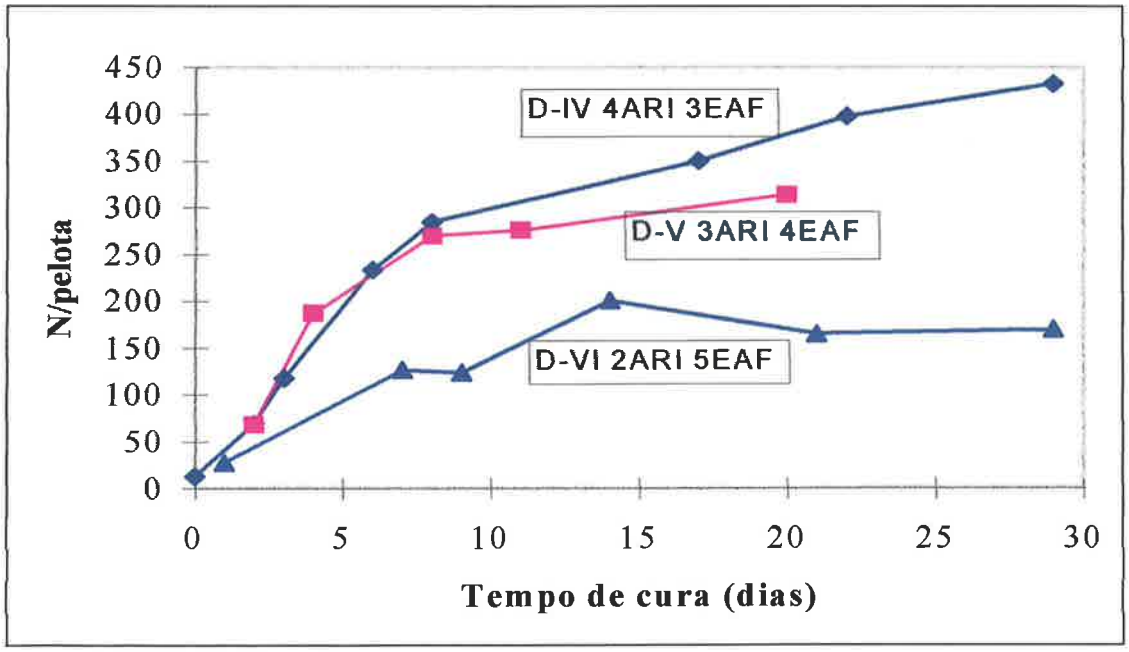


Figura 57 - Efeito da substituição parcial de cimento de alta resistência inicial (ARI) por escória de alto forno (EAF) na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas(Newton por pelota). Total de aglomerante: 7%. Mistura básica: pó de exaustão da sinterização + carvão mineral. Pelotas com ϕ = 18 mm.

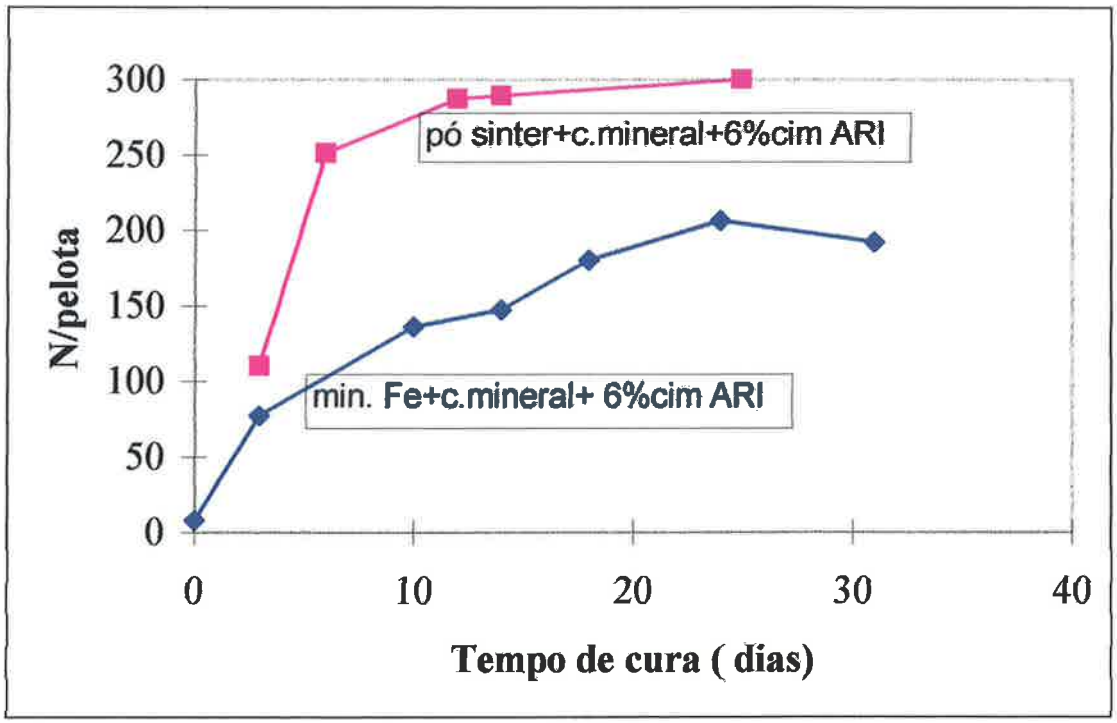


Figura 58 - Comparação na evolução da resistência à compressão a frio de pelotas (Newton por pelota), entre minério de ferro e pó do exaustor da sinterização . Mesmos teores de carvão mineral e de cimento de alta resist6encia inicial (ARI). Pelotas com ϕ = 18 mm.

os pós de exaustão da sinterização resultados semelhantes foram obtidos com 6% do cimento ARI e com 3% do cimento ARI + 3% de EAF. (Figura 56). Isto é, neste caso, pode-se substituir até 3% do cimento ARI pelo mesmo teor de EAF. É importante notar, no entanto, que é necessário manter um mínimo de 3% do cimento ARI na mistura como aglomerante(Figuras 56 e 57). Ainda com o pó de exaustão da sinterização, nota-se um efeito significativo mesmo com pequenas variações do cimento ARI entre 2 e 3%. Este mesmo efeito é bem menor na faixa de 3 a 4% do cimento ARI (Figura 57).

Para tempos de cura da ordem de 7 dias as quatro alternativas de aglomerantes se mostraram equivalentes, quais sejam: 6% de cimento ARI, 3% de cimento ARI + 3% de EAF; 4% de cimento ARI + 3% EAF; e 3% de cimento ARI + 4% de EAF. Já para tempos de cura da ordem de 25 dias a composição contendo 4% de cimento ARI + 3% de EAF se mostrou mais eficiente, apresentando uma resistência à compressão a frio da ordem de 25% acima das outras alternativas.

Considerando uma basicidade já alta do pó de exaustão da sinterização, as composições contendo maiores teores de escória de alto forno (EAF) e baixos teores de cimento são as mais indicadas para utilização em fornos de redução/fusão dessas pelotas auto-redutoras, desde que satisfaça a resistência à compressão mínima.

3. COMPORTAMENTO A QUENTE DAS PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE PÓ DE EXAUSTÃO DA USINA DE SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO.

Nos trabalhos anteriores de Mourão [8], Conceição [9], Marcheze [11], e Ishii[12] já foram abordados os problemas de comportamento a quente de pelotas auto-redutoras a base de minério de ferro com carvão vegetal, carvão mineral e com diversos aglomerantes. Entre as propriedades a quente importantes estão: crepitação, inchamento, resistência a quente e redutibilidade.

A redutibilidade não é uma propriedade crítica, no estágio atual da tecnologia de auto-redução, pois uma das características das pelotas auto-redutoras é a alta velocidade de redução. Já a crepitação, o inchamento durante a redução e a perda de resistência das pelotas auto-redutoras quando aquecidas são as propriedades que mais afetam o processo de auto-redução para produção de metais primários. Estas propriedades conduzem, quando não satisfeitas, à degradação das pelotas dentro dos reatores dos processos de auto-redução, podendo inviabilizá-los.

Para os ensaios de crepitação e inchamento escolheram-se 3 composições (D-I, D-IV e D-III) que apresentaram bons resultados durante a cura e, para os ensaios de resistência a compressão após o aquecimento e de redução, escolheu-se a composição D-V.

CREPITAÇÃO E INCHAMENTO

As pelotas foram submetidas a diferentes condições térmicas, num forno elétrico tubular previamente aquecido até a temperatura de ensaio (Figura 15). Os ensaios foram realizados com velocidade de aquecimento da pelota de 70°C/minuto até temperaturas de 850°C, 900°C, 950°C e 1000°C. Não se observou nenhuma crepitação ou fraturas visíveis a olho nú. Os resultados de inchamento estão apresentados na tabela XXV. O inchamento, medido pela relação entre os volumes inicial e após o aquecimento, foi praticamente desprezível e muito abaixo do que se esperava com a mudança estrutural. Este comportamento deve ser decorrente da presença em quantidades razoáveis de magnésio-ferrita (identificado por difração de R-X) no pó de exaustão da sinterização.

Tabela XXV: Crepitação e inchamento de pelotas auto-redutoras de pó de exaustão da sinterização + carvão mineral, aglomeradas com cimento ARI + EAF..

	Pelota D-I (6% cim ARI)		Pelota D-IV (4%ARI+3%EAF)		Pelota D-III (3,5%ARI+2,5%EAF)	
Tempe-ratura (°C)	Crepita-ção	Incha-mento (%)	Crepita-ção	Incha-mento (%)	Crepita-ção	Incha-mento (%)
850	não	.8	não	5.2	não	2.1
900	não	3.3	não	1.7	não	0
950	não	7.6	não	3.5	não	-1.4
1000	não	6.7	não	0	não	3.6

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE PELOTAS APÓS O AQUECIMENTO

A pelota D-IV (pó de exaustão da sinterização + c. mineral + 4% cimento ARI + 3% EAF) foi selecionada para prosseguir com os ensaios de resistência à compressão após o ciclo de aquecimento, a uma velocidade de 70°C/minuto até a temperatura estabelecida e resfriando-a até 25°C. A Figura 59 apresenta o comportamento das pelotas após submissão a diferentes temperaturas. Valores mínimos de resistência à compressão estão na faixa de temperatura de 950°C, tal como esperado, devido às reações de desidratação e de redução. Para temperaturas maiores inicia-se a sinterização do ferro reduzido e com isso melhorando a resistência.

COMPORTAMENTO NA AUTO-REDUÇÃO.

Avaliou-se o comportamento na auto-redução utilizando-se a fração de perda de peso com as pelotas D-IV (pó de exaustão da sinterização + carvão mineral + 4% cimento de alta resistência inicial (ARI) + 3% escória de alto-forno (EAF)) quando submetidas a diferentes ciclos térmicos, pelo método termogravimétrico (Figura 15). As condições de aquecimento foram duas: 70°C/minuto; e a exposição das pelotas diretamente às temperaturas de ensaio. Os ensaios foram realizados em atmosfera de argônio. Os resultados na Figura 60 mostram que a velocidade de redução, para

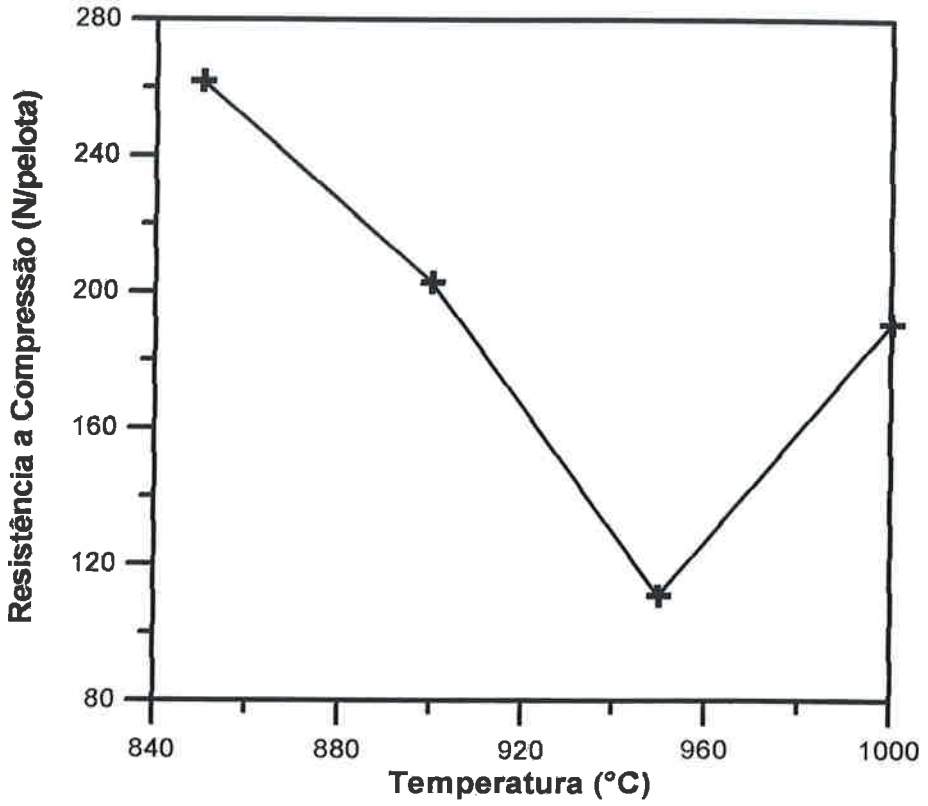


Figura 59: Resistência à compressão de pelota D-IV (pó da sinterização + c.mineral + 4% cim. ARI + 3% EAF) após aquecimento à temperatura do ensaio seguido de resfriamento a 25°C. Pelota com 18 mm de diâmetro inicial.

pelotas de 18mm de diâmetro, a 1137°C, é um pouco superior do que a 950°C, a uma velocidade de aquecimento de 70°C/minuto. À 950°C, com a mesma velocidade de aquecimento, para atingir a fração de redução de 0,97 foi necessário manter a pelota por mais 6 minutos. A Figura 61 apresenta os resultados quando as pelotas foram submetidas diretamente às temperaturas de ensaio. À temperatura de 1137°C, a velocidade de reação de redução é bastante alta, e a etapa controlante do processo é a transferência de calor para o interior das pelotas, de acordo com Mourão[8] e Conceição[9]. De qualquer maneira, as velocidades de redução são bastante altas como são as características das pelotas auto-redutoras.

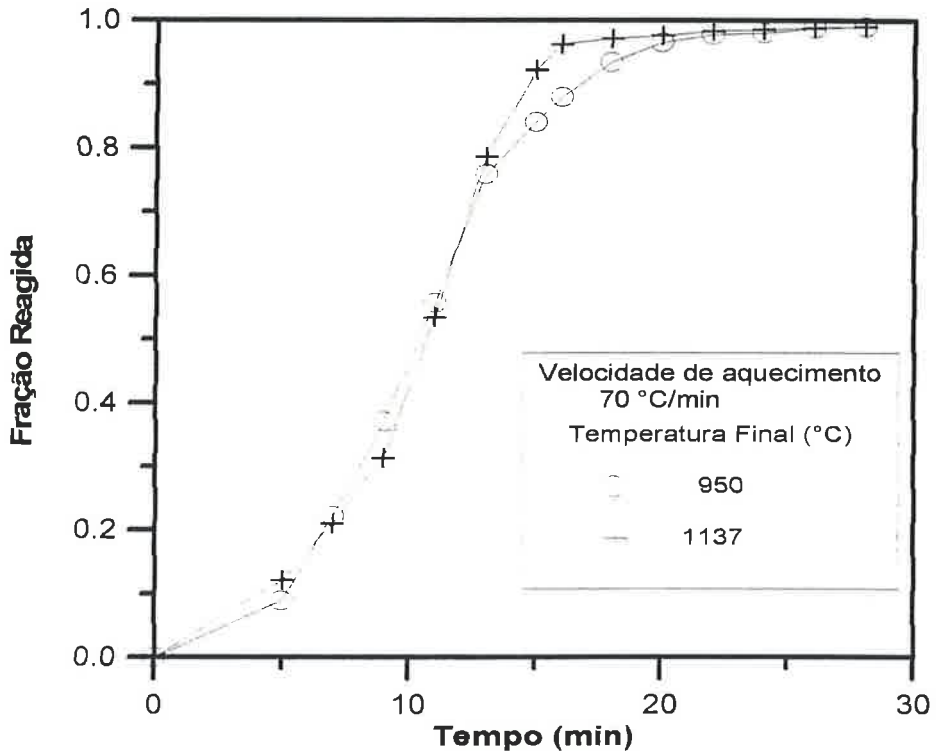


Figura 60: Fração reagida em função do tempo para pelotas auto-redutoras de pó de exaustão da planta de sinterização Pelota com carvão mineral + 4% cimento ARI + 3% de escória de alto forno (EAF). Pelotas com 18 mm de diâmetro.

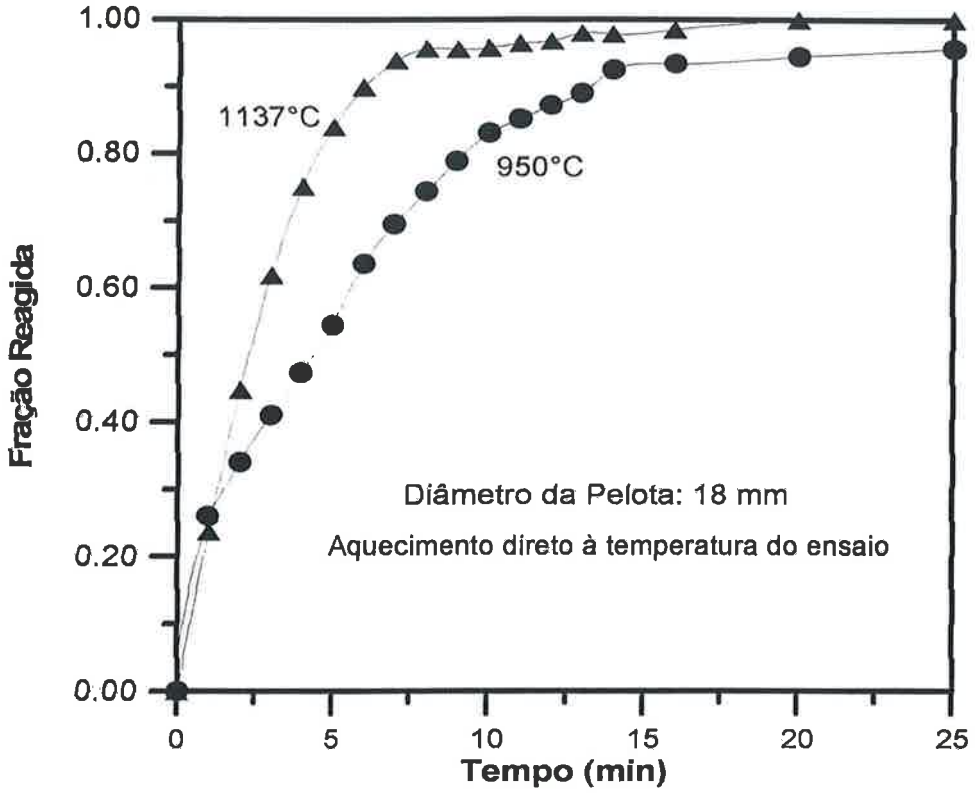


Figura 61: Fração reagida em função do tempo para ensaio isotérmico. Pelota auto-redutora (pó de exaustão da planta de sinterização + carvão mineral + 4% cimento ARI + 3% escória de alto-forno). Pelota com 18 mm de diâmetro.

XI .CONCLUSÕES

1. Finos de minério de ferro hematítico podem ser aglomerados, para obtenção de pelotas auto-redutoras, com cimento de alta resistência inicial ou misturas deste cimento com escória de alto forno, neste caso desde que satisfaça a um teor mínimo da ordem de 4% de cimento, dependendo do tipo de redutor. Esta combinação conduz a um teor total de aglomerante menor do que a utilização de aglomerante a base de cal hidratada.

2. Os níveis iniciais maiores de resistência à compressão de pelotas auto-redutoras, cujas composições apresentam adições maiores que 6% de cimento de alta resistência inicial (ARI), comprovam que os dados da literatura a respeito dos mecanismos de cura de cimentos são coerentes com a prática de aglomeração, visto que com teores maiores de C_3S (silicato tricálcico) o endurecimento se dá mais rapidamente.

3. Durante a cura das pelotas auto-redutoras, para as composições estudadas, formam-se diversos produtos hidratados com morfologias bastante distintas, desde produtos alongados, produtos finos alongados, produtos na forma de placas hexagonais, produtos finos entrelaçados, até produtos bem finos de formação densa. Sob ponto de vista de aglomeração, os produtos bem finos entrelaçados ou densos são os que apresentam maior eficiência

no endurecimento. Estas formas ocorrem com teores de cimento acima de 6% na mistura e são constituídas basicamente por um gel de silicato de cálcio hidratado. Teores menores que 5% produzem predominantemente produtos grandes e alongados, com baixa propriedade de ligação entre as partículas.

4. Na evolução da resistência à compressão a frio das pelotas com minério de ferro + carvão mineral + quantidades variáveis do cimento de alta resistência inicial (ARI), durante a cura, há um teor mínimo deste cimento, da ordem de 5 a 6%, a partir do qual aumenta significativamente a resistência. Teores excessivos do cimento (acima de 8%) não aumentam a resistência com a mesma taxa de aumento verificada na faixa de 6 a 8% do cimento.

5. Sob ponto de vista tecnológico, para as composições estudadas, altas velocidades de endurecimento associadas à resistência à compressão da ordem de 200N/pelota(diâmetro da pelota de 18mm), para tempo de cura de 7 a 10 dias, foram obtidas com 6 a 8% de aglomerantes. Dentro desta faixa, o efeito no endurecimento é bastante sensível a pequenas variações do teor do cimento ARI. Para mistura composta de minério de ferro hematítico e carvão mineral os resultados acima (200 Newton por pelota para tempo de cura de 7 a 10 dias) foram obtidos com 6,5% de cimento de alta resist6encia inicial (ARI). Para mistura de minério de ferro e carvão vegetal os resultados da mesma ordem foram obtidos com 8,0% do cimento

ARI ou alternativamente 5% do cimento ARI mais 3% de escória de alto-forno. Já com mistura de pós de exaustão da planta de sinterização e carvão mineral os índices acima foram obtidos com 6% do cimento ARI ou alternativamente 3% do cimento ARI + 3% de escória de alto-forno.

6. Para as composições estudadas, com as respectivas matérias primas, há um teor mínimo do cimento ARI, a partir do qual o efeito sinérgico com a escória de alto-forno torna-se sensível. Para a mistura basica de minério de ferro hematítico + carvão vegetal este teor é da ordem de 5%. Para a mistura de pó de exaustor da sinterização + carvão mineral este teor é da ordem de 3%. O sinergismo do cimento ARI com escória de alto-forno é mais pronunciado com pelotas auto-redutoras com mistura básica de pó de exaustão de sinterização + carvão mineral , do que com a mistura de minério de ferro + carvão vegetal.

7. Ainda sob ponto de vista tecnológico, pode-se concluir deste trabalho, que o pó de exaustãoda unidade de sinterização de minérios de ferro hematítico e coletado em sacos filtrantes, pode ser reciclado pelo processo de auto-redução, para produção de ferro primário. Este resíduo aglomerado na forma de pelotas auto-redutoras com 4% de cimento ARI mais 3% de EAF apresentou boa redutibilidade, não sofre crepitação e tampouco inchamento, e apresenta resistência a quente satisfatória.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOKSEL, M.A. Fundamentals of Cold Bond Agglomeration Processes. In Agglomeration 77. Proceedings of the 2nd International Symposium on Agglomeration. V.3, chapter 52. K.V.S. Sastry Editor. Berkerley, Ca, USA. 1977, p.877-900.
2. YAMAGUCHI, K.; AMANO, S.; MATSUNAGA, S. & MATSUOKA, H. Development of a Cementless Cold-Bonded Pellets Process at Kimitsu Works. Ironmaking Conference Proceedings. 1991. p. 89-96.
3. YAGI, J. Tohoku University, Japan. 1995 . Comunicação pessoal.
4. BROSCH, C.D. Fusão de Pelotas Auto-Redutoras em Forno Cubilô. ABM Boletim, São Paulo, v.20, no. 85. 1964. P.665-680.
5. PINTO, E.C.O.; BROSCH, C.D. & SILVA, L.C.C. Uso de Pelotas Auto-Redutoras em Cargas de Forno Elétrico Básico. Metalurgia -ABM, São Paulo, v.21, no. 94. 1965. P.671-672.
6. TAKANO, C. & BROSCH, C.D. Estudo Preliminar da Redução de Óxido de Ferro pelo Carbono em Determinadas Condições Experimentais. Metalurgia - ABM. V.26, no. 146. 1970. P. 45-50.
7. RIZZO, H.P. Alguns Aspectos da Obtenção de Pré-Reduzidos de Minérios de Ferro Partindo de Briquetes Auto-Redutores e Auto-Fundentes. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1971.

8. MOURÃO, M.B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutoramento. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1988.

9. NASCIMENTO Jr.,R.C. Uma Análise Microestrutural sobre Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutoramento. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1994.

10. NASCIMENTO Jr., R.C. Estudo Experimental da Pelotização de Finos de Minérios de Manganês. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1983.

11. MARCHEZE, E.S. Resistência Mecânica a Frio e Crepitação em pelotas Auto-Redutoras. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de Sào Paulo. São Paulo. 1994.

12. ISHII, H.A. Análise Cinética do Processo de Redução de Pelotas Auto-Redutora de Minério de Ferro e Carvão Mineral Desvolatilizado. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulko, 1994.

13. MANTOVANI, M.C. Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto_redutoras de Resíduo de Aciaria Elétrica. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1996.

14. Projeto "459" C.V.R.D.-EPUSP. Agosto de 1990.

15. Electrosstell Casting. Calcuta, India. Visita do autor.

16. CONTRUCCI, M.A. et al. Produção de Ferro Gusa Pelo Processo TECNORED. Metalurgia e Materiais - ABM., v. 49, no. 417, p. 360-368, 1993.

17. GRANT, R.T.; PARGETER, J.K.; MACDOUGALL, J.A. The INMETCO DRI Process for Waste Oxides and Iron Ores.Metallurgical Plant and Technology International, no. 4, p.20-25, 1983.

18. BAUER, K.H.et al. Recycling of Iron and Steelworks Wastes Using the INMETCO Direct Reduction Process. Metallurgical Plant and Technology International, v.13, no.4, p.74-87, 1990.

19. THUMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. p. 220-227. Book 490. The Institute of Materials, Londres, 1993. 330p.

20. LEA, F.M. The Chemistry of Cement and Concrete. Chemical Publishing Company Inc., 3a. Eduição, 1971. P.55.

21. Idem (20), p. 159

22. Idem (20), p. 160

23. Idem (20), p. 321

24. Idem (20), p. 324

25. Idem (20), p. 46

26. TAYLOR, H.F.W. The Calcium Silicate Hydrates. In: The Chemistry of Cements. Editor: H.F.W. TAYLOR. Academic Press, v.1, 1964, p. 168.

27.Idem (20), p. 513.

28.BRUMAUERS, S. & KANTRO, D.L. The Hydration of Tricalcium Silicate and β-Dicalcium Silicate from 5 to 50°C. In: The Chemistry of Cements. Editor:H.F.W.TAYLOR. Academic Press. v.1,1964, p.301

29. Idem (28), p.301.

30. MURDOCK, L.J. et al. Concrete Materials and Practice. Edward Arnold. 6a. Edição, 1991, p.68

31. Idem(20), p.272

32. Idem (20), p.276

33. Idem (20), p. 301

34. Idem (20), p.59

35. PETRUCCI, E.G. Concreto de Cimento Portland. Enciclopédia Técnica Universal. Ed. Globo. Porto Alegre, 1993. 2a. Edição, p. 20/21.

36. TEZUKA, Y. Comunicação pessoal.

37. SUDARYAT, D. Effect of Carbonating Reaction of Lime on the Strength of a Nonfired Pellet. Report of Institute for Advanced Materials Processing. Tohoku University. Japan. July 1995. 28 p.

38. METHA, P. K. Concrete Structure, Properties, and Materials. Prentice-Hall, Inc.1986. p193.

39. BORDON, M.A. & TAKANO, C. Efeito da granulometria do coque no perfil de temperatura na sinterização de minério de ferro. In: CONGRESSO Anual da ABM, 50, São Pedro, S.P., 1-4 Ago. 1995. Anais, v.3, pp 141-154.

40. FUKUSHIMA, T. Lecture on Introduction of Smeltiong Reduction Process & DIOS Process. IPT. S.P. nov 5,1996.

41. FUKUSHIMA, T. Lecture on Smelting Reduction Process: COREX Process. IPT. S.P. nov. 26, 1996.

ANEXO

RESULTADOS DA SÉRIE (A)

Tabela A-1 Resistência à compressão a frio das pelotas A-R. Diâmetro:18mm. Composição A-I (4% cal + 1% ARI). Min. fe + c.mineral

(dias)	med.1 N N/pel	med.2 N/pel.	Med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
0	8	7	7	11	8	8±2
2	8	10	14	8	11	10±2
4	13	13	14	15	11	11±2
7	11	11	14	13	14	13±2
9	14	17	20	17	21	18±3
16	14	13	15	14	14	14±1
23	28	28	25	28	25	27±2
30	50	42	39	39	39	42±5

Tabela A-2 Resistência à compressão a frio das pelotas A-R. Diâm: 18mm. Composição A-II. (3% cal + 3% ARI). Min.fe + c.mineral.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
0	6	8	10	10	8	8±2
3	28	42	34	42	34	36±6
4	53	53	53	36	48	49±7
7	52	56	59	59	53	56±3
9	62	71	57	76	64	66±8
10	64	73	70	73	70	70±4
12	99	106	98	76	80	92±13
14	94	147	98	126	123	118±22
16	106	91	116	98	95	101±10
18	112	109	101	106	98	105±6
24	109	106	106	115	120	111±6
31	137	104	115	109	121	113±15
38	140	120	140	120	123	129±10

42. Prospect for Commercialization of FastMet Process (03). The Tex Report. Japão. Jun. 30, 1995.

43. FUKUSHIMA, T. Comunicação pessoal.

44.GARRAWAY, R. Nucor's Startup of the World's First Commercial Iron Carbide Plant. Iron & Steelmaking. Jun. 1996. P. 27-29.

Tabela A-3 Resistência à compressão a frio das pelotas A-R. Diâmetro: 18mm. Composição A-III. (1% Cal + 6% ARI) . Min.fe + c.mineral.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
0	10	6	8	8	8	0,8±0,2
3	76	64	87	70	81	77±8
4	100	126	104	100	92	104±13
7	122	118	112	126	120	120±5
9	143	133	140	146	137	140±5
10	120	140	154	140	126	136±13
12	178	179	182	151	154	169±15
14	153	136	166	138	142	147±12
16	140	136	140	174	147	147±15
18	202	196	179	146	179	180±22
24	213	202	207	207	199	206±5
31	221	207	182	182	168	192±21
38	246	207	20,4	19,6	244	219±24

Tabela A-4 Resistência à compressão de pelotas A-R. Diâmetro: 18mm. Composição A-I (repetição) (4%Cal+1%ARI). Min.fe + c.mineral.

dias	Med.1 N/pe)	Med.2 N/pel	Med.3 N/pel	Med.4 N/pel	Med.5 N/pel	Med.6 N/pel)	MÉDIA N/pel	Desv. Pd.
0	14	20	14	17	19	16	17+/-3	2,5
4	19	23	23	20	21	20	21+/-2	1,5
11	30	25	24	29	32	30	28+/-4	3,1
18	42	44	43	46	42	39	43+/-3,5	2,3
25	57	53	50	74	47	56	56+/-13,5	9,5
32	74	62	82	77	72	69	73+/-10	6,9
39	93	83	77	89	84	86	85+/-8	5,5

Tabela A-5 Resistência à compressão de pelotas A-R. Diâmetro: 18 mm. Composição A-II(repetição) (3%Cal+3%ARI). Min.fe + c.mineral.

	Med.1	Med.2	Med.3	Med.4	Med.5	Med.6	MÉDIA	Desv .Pd.
dias	N/pel	N/pel	N/pe)	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	
0	17	14	13	17	14	11	14+/-3	2,3
7	67	69	76	67	60	80	70+/-10	7,8
14	91	100	103	90	89	102	96+/-7	6,5
21	112	123	107	103	110	96	109+/-13	9,1
28	146	133	129	143	135	139	138+/-8	6,4

Tabela A-6 Resistência a compressão de pelotas A-R. Diâmetro: 18mm. Composição A-IV (10% ARI). Min. fe + c.mineral.

	Med.1	Med.2	Med.3	Med.4	Med.5	Med.6	MÉDIA	Desv. Pd.
dias	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	
0	11	10	11	13	9	11	11+/-2	1,3
5	453	409	479	401	412	355	418+/-62	43
7	478	464	475	488	435	370	468+/-26	20,3
11	414	658	474	529	464	500	506+/-122	83
39	488	603	584	579	553	520	555+/-57	43

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de pelota de 18mm. Os diâmetros variaram de 16,2 a 18,65 mm.

Tabela A-7 Resistência à compressão de pelotas A-R. Diâmetro: 18 mm. Composição A-V (7% ARI). Min. fe + c.mineral.

	Med.1	Med.2	Med.3	Med.4	Med.5	Med.6	MÉDIA	Desv. Pd.
dias	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	
0	13	14	13	17	14	14	14+/-2	1,5
3	163	169	152	160	158	189	165+/-18	13
4	151	167	177	215	181	174	178+/-32	21,1
6	220	217	214	214	197	241	217+/-22	14
12	397	412	428	395	387	388	396+/-32	26,5
18	445	487	431	459	442	496	457+/-32	26
25	498	426	435	467	560	518	492+/-63	43

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de pelota de 18 mm.Os diâmetros variaram de 15,5 a 19,2 mm.

Tabela A-8 Resistência à a frio compressão de pelotas A-R. Diâmetro: 18mm. Composição A-VI (6,5% ARI). Min.fe + c.mineral.

	Med.1	Med.2	Med.3	Med.4	Med.5	Med.6	MÉDIA	Desv. Pd.
Dias	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	N/pel	
0	11	14	11	16	11	11	12+/-2	2,2
2	105	104	121	118	124	119	115+/-10	8
8	247	209	200	221	227	226	221+/-23	17,8
10	272	243	224	230	206	246	237+/-33	22,3
14	302	311	309	299	270	352	307+/-41	26,5
21	374	410	406	402	370	409	395+/-20	18,2
30	390	410	364	424	397	333	386+/-48	33

Obs. Todos os valores acima foram noramlizados para diâmetro de pelota de 18mm.(os diâmetros variaram de 16,4 a 19,4 mm.

RESULTADOS DA SÉRIE (B)

Tabela B-1 Resistência a compressão a frio de pelotas B-I. Diâmetro: 18mm.
(Min. Fe + C.Vegetal + 6% ARI)

(dias)	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
1	22	22	26			23+/-2
2	70	74	64	55	62	65+/-8
5	97	78	78	76	76	81+/-9
7	93	94	113	94	100	99+/-8
9	134	136	91	117	110	118+/-18
12	148	151	107	105	100	122+/-25
16	139	161	154	164	169	158+/-11
20	122	149	122	122	117	126+/-13
27	122	168	107	141	138	135+/-23
34	127	114	114	129	121	121+/-7

Tabela B-2 Resistência a compressão a frio de pelotas B-II. Diâmetro: 18mm.
(Min.Fe+ C.Vegetal+8%ARI)

(dias)	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
1	25	24	26			25+/-1
3	118	115	123	128	117	120+/-5
6	239	193	166	170	170	188+/-31
8	235	160	258	192	196	208+/-39
10	255	200	177	173	238	208+/-37
14	274	275	204	208	-	240+/-39
21	299	269	515	255	237	275+/-32
28	296	333	285	294	297	301+/-19

Tabela B-3 Resistência a compressão a frio de pelotas B-III. Diâmetro: 18mm.
(Min. Fe+ C.Vegetal + 10% ARI)

(dias)	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
1	23	23	22			23+/-1
2	106	108	105	108	106	107+/-2
5	229	200	261	205	215	224+/-26
7	237	258	365	258	383	298+/-66
9	259	291	316	276	255	279+/-25
13	319	369	364	393	364	362+/-27
20	378	435	415	393	438	412+/-26
27	402	401	446	424	376	410+/-27

RESULTADOS DA SÉRIE (C)

Tabela C-1 Resistência a compressão a frio de pelotas C-I. Diâmetro: 18mm. (Min.Fe+C.Vegetal+6%ARI+0%EAF)

(dias)	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
1	22	22	26			23+/-2
2	70	74	64	55	62	65+/-8
5	97	78	78	76	76	81+/-9
7	93	94	113	94	100	99+/-8
9	134	136	91	117	110	118+/-18
12	148	151	107	105	100	122+/-25
16	139	161	154	164	169	158+/-11
20	122	149	122	122	117	126+/-13
27	122	168	107	141	138	135+/-23
34	127	114	114	129	121	121+/-7

Tabela C-2 Resistência a compressão a frio de pelotas C-II, C-III, C-IV, C-V, C-VI e C-VII. Valores médios de 5 determinações ,em N/pelota. Pelotas com diâmetro de 18 mm.

(dias)	C-II	C-III	C-IV	C-V	C-VI	C-VII
0	25	18	25	21	20	21
3	45	32	32	52	48	32
5	47	40	26	61	64	54
7	58	-	28	67	-	27
9	-	-	-	-	-	30
10	94	54	-	-	81	-
11	-	-	-	87	-	-
12	-	51	30	-	91	-
14	-	-	-	-	-	44
18	-	-	-	93	-	-
19	-	63	54	-	114	-
20	87	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	67
25	-	-	-	128	-	-
26	-	67	-	-	139	-
30	105	-	-	-	-	-
32	-	-	-	105	-	-

Tabela C-3 Resistência a compressão a cfrio de pelotas C-VIII (Min.Fe +C.Vegetal +8%ARI + 0%EAF). Diâmetro: 18mm.

(dias)	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel
1	25	24	26			25+/-1
3	118	115	123	128	117	120+/-5
6	239	193	166	170	170	188+/-31
8	235	160	258	192	196	208+/-39
10	255	200	177	173	238	208+/-37
14	274	275	204	208	172	227+/-46
21	299	269	515	255	237	275+/-32
28	296	333	285	294	297	301+/-19

Tabela C-4 Resistência a compressão a frio de pelotas C-IX, C-X e C-XI. Valores médios de 5 determinações , em N/pelota. Diâmetro: 18 mm.

dias	C-IX	C-X	C-XI
0	23	19	-
1	-	-	37
2	-	41	-
3	74	-	-
4	-	-	46
5	105	76	-
6	108	-	60
7	-	110	66
8	-	113	-
10	195	-	-
11	-	-	102
12	-	128	-
17	227	-	-
18	-	-	128
19	-	115	-
24	212	-	-
25	-	-	124
26	-	118	-

RESULTADOS DA SÉRIE (D): Pó de exaustão da sinterização + C.Mineral + ARI+ EAF

Tabela D-1 Resistência à compressão a frio de pelotas Auto-Redutora.. Comp. D-I (res.sinteriz. + 6% ARI). Diâmetro: 18 mm.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 Npel	med.5 N/pel	Média N/pel	Desv. Pd
3	112	108	114	94	120	110±13	9,7
6	265	224	243	253	268	251±22	17,9
12	305	306	294	297	234	287±36	30,2
14	308	308	257	268	306	289±25	24,9
25	371	292	275	286	276	300±48	40,3

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de 18mm. Os diâmetros variaram de15,7 a 19,0mm.

Tablela D-2 -Resistência à compressão a frio de pelotas Auto-Redutora. Comp.D-II (res.sint.+3%ARI+3%EAF). Diâmetro: 18 mm.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel	Desv. Pd
4	123	198	178	194	208	180±42	33,8
5	200	236	198	200	230	213±19	18,6
7	276	281	247	29,3	252	270±23	19,6
27	218	240	268	238	256	244±25	19

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de 18mm. Os diâmetros variaram de 17,3 a 20 mm.

Tabela D-3 Resistência à compressão a frio de pelotas Auto-Redutora. Comp.D-III (Resid.sint. +2,5%AR+3,5%EAF). Diâmetro: 18 mm.

dias	med.1 Nf/pel	med.2 Npel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel	Desv. Pd.
4	190	172	153	182	219	183±33	24
7	233	225	291	168	246	233±66	44
11	186	184	228	199	237	207±26	24
15	236	225	194	199	218	214±21	17
18	229	219	204	184	190	205±22	19
21	236	230	263	224	216	234±23	17
24	205	233	193	207	159	199±37	26

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de 18mm. Os Diâmetros variaram de 18,6 a 22,3mm.

Tabela D-4 Resistência à compressãso a frio de pelotas Auto-Redutora Comp. D-IV (res.sint. +4%ARI+3% EAF). Diâmetro: 18mm.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel	Desv. Pd
0	13	11	11	14	16	13±2	2,1
2	82	63	63	66	69	69±9	7,9
3	111	130	118	107	126	118±11	9,7
6	237	210	228	273	221	234±31	24,0
8	218	308	278	363	257	285±72	54,6
17	367	330	371	357	327	350±22	20,7
22	362	434	346	460	387	398±57	48,1
29	416	441	477	398	435	433±39	29,7
159	523	502	535	-	-	520±16	16,7

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de 18mm. Os diâmetros variaram de 15,6 a 19,2 mm.

Tabela D-5 Resistência à compressão a frio de pelotas Auto-Redutora Comp. D-V (res.sint. +3%ARI+4% EAF). Diâmetro: 18mm.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel	Desv. Pd
2	72	63	74	72	60	68	6,26
4	172	193	180	198	192	187	10,7
8	280	273	251	270	280	270	11,9
11	240	260	290	310	280	276	27,2
20	290	320	330	320	310	314	15,2

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de 18mm. Os diâmetros variaram de 17,4 a 20,1 mm.

Tabela D-6 Resistência à compressão a frio de pelotas Auto-Redutora Comp. D-VI (res.sint. +2%ARI+5% EAF). Diâmetro: 18mm.

dias	med.1 N/pel	med.2 N/pel	med.3 N/pel	med.4 N/pel	med.5 N/pel	Média N/pel	Desv. Pd
1	26	34	27	29	26	28	3,3
7	128	137	138	94	131	127	18,1
9	139	147	98	112	-	124	22,9
14	151	191	226	271	166	201	48,3
21	173	118	128	215	191	165	41,3
29	170	176	168	165	-	170	5

Obs. Todos os valores acima foram normalizados para diâmetro de 18mm. Os diâmetros variaram de 18,0 a 20,8 mm.