

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E MATERIAIS – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE PELOTAS AUTORREDUTORAS COM POEIRA DE ACIARIA
ELÉTRICA PARA USO EM FORNOS ELÉTRICOS A ARCO**

FELIPE BUBOLTZ FERREIRA

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E MATERIAIS – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE PELOTAS AUTORREDUTORAS COM POEIRA DE ACIARIA
ELÉTRICA PARA USO EM FORNOS ELÉTRICOS A ARCO**

FELIPE BUBOLTZ FERREIRA

Engenheiro de Materiais

Esta dissertação foi realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2016

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela banca examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Dr. Clóvis Dutra Acosta - Gerdau

Prof. Dr. Eduardo Osório - UFRGS

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

À minha família: a minha mãe Elisabeth Buboltz Ferreira e meu pai José Toledo Ferreira, além de minha irmã, Cláudia Buboltz Ferreira e meu cunhado Alexandre;

Ao Prof. Dr.-Ing Antônio C.F. Vilela, pela orientação, ensinamentos e motivação pela pesquisa;

Ao colega Eng. Me. Bruno Flores, por todo apoio e discussão dos temas abordados neste trabalho;

À equipe de bolsistas de iniciação científica do grupo de pesquisa do LaSid: Helioir Júnior, Anderson Agra, Matheus Rückert, Munhoz e Lígia, que foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Eng. Me. Pedro Buzin, por todo apoio;

Ao Dr. Gustavo de Lima Ottoni e a Cleber Ratto;

À Denise Bordinhão, pela colaboração;

Ao Dr. Clovis Acosta, por aceitar fazer parte da banca;

Aos colegas Daniel Orellana e Ismael Flores;

Ao Prof. Victor Zymła, da École Centrale Paris, pelos ensinamentos;

Ao Dr. Alberto Eloy Nogueira da USP, pela discussão na parte de aglomerantes;

À Paulo do LACER, por todos ensaios de resistência a compressão;

Aos órgãos financiadores desta pesquisa, CAPES, Gerdau e Fundação Luiz Englert.

“... trouxeram para minha vida um nível diferente de sensação, sentimentos e pensamentos.”

Kay Redfield Jamison

RESUMO

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo sólido originado na fabricação de aços em Fornos Elétricos a Arco (FEA), classificado como resíduo perigoso pela ABNT NBR 10004-2004. Isto porque ele contém metais nocivos ao meio ambiente (como chumbo e cádmio), embora seja constituído, em sua maior parte, pelos elementos ferro, zinco e oxigênio. Devido aos custos onerosos para disposição e por tratar-se de resíduo perigoso, a indústria procura pela possibilidade de retorno ao processo produtivo do aço. Uma das alternativas é a reintrodução na aciaria elétrica através de aglomerados autorredutores como parte da carga do FEA. Neste trabalho, são produzidas misturas autorredutoras contendo PAE e coque de petróleo, apresentando as correspondentes caracterizações químicas e físicas. Através de ensaios termogravimétricos é feita uma avaliação do comportamento destas misturas, mostrando a possibilidade do emprego desta técnica na aferição prática do teor ótimo de coque, em aglomerados. Além disto, foram produzidas pelotas autorredutoras através do uso de um disco laboratorial, sendo as pelotas submetidas a testes físicos e mecânicos, com uso de aglomerantes e também testes de autorredução em fornos mufla e em aparato experimental. Como resultados destes experimentos pode-se concluir que o cimento Portland ARI e a combinação de cal hidratada com cinza de casca de arroz possuem melhor resistência a compressão frente aos outros ligantes utilizados. O grau de metalização obtido para a maior parte das amostras não passou de 35%. A remoção de zinco foi de aproximadamente 85%, para temperatura de 1100 °C, com 45 minutos e com 10% de coque de petróleo. Isto indica a possibilidade de enriquecimento da nova poeira gerada em zinco. Fato este que agrega valor para tratamento do resíduo em outros processos externos.

Palavras-chave: PAE, Forno Elétrico a Arco, pelletização, autorredução, aglomerantes.

ABSTRACT

The Electric Arc Furnace Dust (EAFD) is a solid waste generated by electric steelmaking, in Electric Arc Furnaces (EAF), being considered a hazardous waste by the Environmental Protection Agency. That is because of its harmful metals, although it is composed, in majority, by elements iron, zinc and oxygen. Due to high costs involved for its disposal and because it is a hazardous waste, industry seek for the possibility of returning the EAFD back to the steelmaking process. One of the alternatives is by reintroduction via electric meltshop through self-reducing agglomerates as part of the furnace burden. In this work, self-reducing mixtures of EAFD and petroleum coke were produced, showing as result corresponding chemical and physical characterizations. Using thermogravimetric tests, an evaluation of the mixtures behavior was carried out, demonstrating the possibility of using this technique in a practical measurement of optimal content of coke, in agglomerates. Furthermore, self-reducing pellets were pelletized using a laboratorial disc, with these agglomerates being tested in physical and mechanical strength essays, with different binders employed and also self-reduction tests in vertical electric furnace and experimental apparatus. As part of the results it could be concluded cement and the combination between hydrated lime and rice husk ash achieved the best results, in compressive strength, comparing to other binders. The metallization degree for almost all samples achieved a maximum of 35%. Zinc removal, for temperatures around 1100 °C, in an experiment of 45 minutes and using 10% of petroleum coke, was approximately 85%. It indicates the dust to be enriched with zinc. This fact adds value to the waste for treatment in other processes.

Keywords: EAFD, Electric Arc Furnace, pelletization, self-reduction, binders.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rota de produção de uma usina siderúrgica (redução e refino).	22
Figura 2 - Visões das seções de um FEA EBT.....	24
Figura 3 - Eletroímã de um Pátio de Preparação de Cestões.....	25
Figura 4 - Cestão estratificado de acordo com sistema de cargas frias de usina siderúrgica... ..	26
Figura 5 - Geração dos coprodutos e resíduos por tipos no Brasil.	27
Figura 6 - Fontes de formação da poeira no FEA.....	27
Figura 7 - Sistema de despoeiramento de usina siderúrgica.	30
Figura 8 - Desenho esquemático do processo Waelz.....	33
Figura 9 - Efeito da adição de cal na redução de Zn no briquete.	36
Figura 10 - Desenho esquemático do tamanho do disco de pelotização laboratorial.....	37
Figura 11 - O efeito da adição de cimento Portland e carbonatos na remoção do zinco de pelotas autorredutoras contendo PAE.....	38
Figura 12 - Comparação entre sinter, pelotas e briquetes produzidos a partir de minério de ferro.....	40
Figura 13 - Influência na adição de água na formação da pelota.	42
Figura 14 - Inclinação do disco, fator importante para o tempo de residência das pelotas no mesmo.	43
Figura 15 - Diagrama de Abram, pela relação água/cimento.....	45
Figura 16 - Gráfico de perda de massa x temperatura das principais fases do cimento.	46
Figura 17 - Aspecto da cinza de casca de arroz.....	48
Figura 18 - Pelota reduzida topoquimicamente.....	49
Figura 19 - Diagrama de Boudouard para pressão parcial de 1 atm.....	50
Figura 20 - Relação C/O em função da quantidade de carbono estequiométrico e percentual de CO no produto gasoso.....	51

Figura 21 - Etapas da autorredução de óxidos de ferro pelo carbono.....	52
Figura 22 - Efeito do tipo de material carbonoso na eficiência da redução em 1000 °C.....	54
Figura 23 – Estabilidade dos óxidos de ferro, chumbo e zinco em atmosferas CO-CO ₂	55
Figura 24 - Variações nas intensidades de difratogramas para os picos de ZnFe ₂ O ₄ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , FeO e Fe como função do tempo da reação. Temperatura utilizada: 1050 °C.....	56
Figura 25 - Variação dos percentuais em massa de Fe ₂ O ₃ , FeO e ferro como função do tempo de reação. Temperatura = 1050 °C.....	57
Figura 26 - Redução da ferrita de zinco com 100% CO, em a) 1000 °C e b) 1100 °C.	59
Figura 27 - Fluxograma das etapas do trabalho.....	61
Figura 28 - Procedimento de coleta das amostras na usina.....	62
Figura 29 - Homogeneização e quarteamento da mistura.....	63
Figura 30 - Difratograma de raios X do PAE 1.....	65
Figura 31 - Distribuição granulométrica do PAE 1.....	67
Figura 32 - Imagem de MEV do PAE 1.....	68
Figura 33 - Difratograma de raios X do PAE 2.....	69
Figura 34 - a) Termobalança Netzsch utilizada nos experimentos de redução carbotérmica b) Dimensões do cadinho utilizado.....	74
Figura 35 - Componentes da termobalança e curvas geradas como resultado.....	75
Figura 36 - Misturador tipo Y utilizado nos experimentos, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.	77
Figura 37 - Pelotizadora com disco de 400 mm, do Laboratório de Siderurgia (LaSid/UFRGS).....	80
Figura 38 - Produção de pelotas manuais.	81
Figura 39 - Máquina de ensaios universal Shimadzu Autograph AG-X, localizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).....	82

Figura 40 - Aparato utilizado para teste de queda, no LaSid/UFRGS.....	83
Figura 41 - Dimensões do tambor utilizado nos testes.	84
Figura 42 - Dimensões da placa refratária, altura e tamanho do cadinho do mufla.	85
Figura 43 - Etapas do procedimento de testes de redução em forno mufla.	85
Figura 44 - Forno elétrico vertical utilizado para testes de redução das pelotas. b) Vista de perfil do forno. c) Aparato metalúrgico constituído pelas retortas.....	87
Figura 45 - Ensaio termogravimétricos das misturas de PAE 1 e coque de petróleo (PET). .	91
Figura 46 - Faixa de tamanho das pelotas escolhidas para os testes.	94
Figura 47 - Produção de pelotas manuais.	94
Figura 48 - Resultados do ensaio de compressão para três teores de cimento, conforme tempo de cura em dias.	95
Figura 49 – Desempenho das pelotas manuais, frente a resistência a compressão.	96
Figura 50 - Gráfico de apresentação dos resultados em Shatter para 5% de cimento.	97
Figura 51 - Gráfico de apresentação dos resultados em Shatter para 10% de cimento.	98
Figura 52 - Gráfico de apresentação dos resultados em Shatter para 15% de cimento.	98
Figura 53 - Resultados do ensaio de tamboramento.	99
Figura 54 - Fração de perda de massa para três teores de redutor e três diferentes tempos de ensaio.	100
Figura 55 - Índice de crepitação avaliado com diferentes tempos e métodos de cura.....	101
Figura 56 - Grau de remoção de zinco para a temperatura de 1100 °C.....	102
Figura 57 - Grau de remoção de zinco para a temperatura de 1000 °C.....	103
Figura 58 - Difratoograma da amostra de PAE 2 com 10% de PET à 1100 °C. a) após 15 min. b) 30 min. c) 45 minutos.	106
Figura 59 - Gráfico de distribuição normal dos 20 dados.....	115
Figura 60 - Carta de controle construída para a amostragem dos testes.....	115

Figura 61 - Boxplot para amostras do lote 1, com 10 mm de diâmetro.....	116
Figura 62 - Pelotas imediatamente antes e imediatamente após a inserção no forno mufla Jung LF0916.	117
Figura 63 - Etapas do processo de adição das pelotas em forno mufla.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção crescente de aços via FEA no Brasil (em 1000 toneladas).	23
Tabela 2 - Percentual mássico dos elementos majoritários em PAEs de diferentes trabalhos. 31	
Tabela 3 - Composição química elementar do PAE 1.	64
Tabela 4 - Resultado de espectroscopia Mössbauer do PAE 1.	65
Tabela 5 - Estimativa das fases majoritárias.	66
Tabela 6 - Composição química elementar do PAE 2.	69
Tabela 7 - Análise imediata do PET.	70
Tabela 8 - Composição química do cimento.	71
Tabela 9 - Composição química da cal.	72
Tabela 10 - Composição química da cal hidratada, obtida por FRX, Departamento de Geologia/UFRGS.....	73
Tabela 11 - Análise química da CCA, por FRX, Departamento de Geologia/UFRGS.	73
Tabela 12 - Composição das amostras utilizadas nos testes de autorredução em termobalança.	75
Tabela 13 - Composição das misturas antes dos ensaios termogravimétricos.....	76
Tabela 14 - Misturas para os testes de resistência física e mecânica com o PAE 1.....	77
Tabela 15 - Composição química das misturas utilizadas nos testes de perda de massa e remoção de zinco, para o PAE 1.....	78
Tabela 16 - Composição da mistura de PAE 1 utilizada nos testes de grau de metalização. ..	78
Tabela 17 - Composição da mistura de PAE 2 utilizada nos testes de remoção de zinco e grau de metalização.	78
Tabela 18 - Misturas realizadas para testes de resistência com o PAE 2.....	79
Tabela 19 - Misturas realizadas para testes de crepitação.....	79

Tabela 20 - Quantidades de matéria-prima adicionadas nas pelotizações do PAE 1 para testes de resistência.	80
Tabela 21 - Composição das misturas antes dos ensaios termogravimétricos e resultados de perda mássica.....	90
Tabela 22 - Parametrização dos lotes de pelotização (com uso do PAE 1).	93
Tabela 23 - Grau de metalização obtido para todos os ensaios de pelotas com 10% de PET e 5% de cimento em forno mufla. Ferro metálico e Ferro total (% , em massa).	104
Tabela 24 - Pré-testes para determinação da relação água/cimento/mistura.....	114
Tabela 25 - Resultados de Grau de Metalização obtidos em aparato metalúrgico.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AES - Atomic Emission Spectrometry

ARI - Alta Resistência Inicial

ASTM - American Society for Testing and Materials

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BOF - Basic Oxygen Furnace

CCA - Cinza de Casca de Arroz

CIM - Cimento

CME - Centro de Microscopia Eletrônica

CNHS - Composição elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre

CQ - Composição química

DES - Direct Evacuation System

DRI - Direct Reduced Iron

DRX - Difração de Raios X

EAF - Electric Arc Furnace

EAFD - Electric Arc Furnace Dust

EBT - Excentric Bottom Tapping

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

EPA - Environmental Protection Agency

FAAS - Flame Atomic Absorption Spectroscopy

FEA - Forno Elétrico a Arco

FP - Forno-Panela

FRX - Fluorescência de Raios X

GM - Grau de Metalização

IABr - Instituto Aço Brasil

ICP - Inductively Coupled Plasma

INMETCO - INternational METals reclamation COmpany

LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos

LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral

LAR - Liquid ARgon

LOI - Loss Of Ignition (Perda ao fogo)

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MTU - Michigan Technology University

NBR - Norma Brasileira

O_{reduzível} - Oxigênio redutível

PAE - Poeira ou Pó de Aciaria Elétrica

PET - Coque de Petróleo

PF - Perda ao Fogo

PPC - Pátio de Preparação de Cestões

rpm - Rotações Por Minuto

TG - Termogravimetria

VD - Vacuum Degassing

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Fabricação do aço em aciarias elétricas.....	22
3.2 Forno Elétrico a Arco (FEA)	23
3.3 Pátio de Preparo de Cestões (PPC).....	25
3.4 Geração da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE) e sistemas de despoeiramento.....	26
3.5 Caracterização do PAE	30
3.5.1 Caracterização química.....	30
3.5.2 Caracterização ambiental	32
3.6 Reciclagem do PAE nas usinas siderúrgicas.....	32
3.7 Processo de pelotização	41
3.7.1 Pelotização com cura a frio.....	43
3.7.2 Utilização de aglomerantes	44
3.8 Termodinâmica e mecanismos da autorredução dos óxidos de ferro	48
3.9 Termodinâmica da autorredução dos óxidos de zinco.....	54
3.10 Fenômeno da crepitação	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 Amostragem.....	62
4.2 PAE 1.....	63
4.2.1 Caracterização química.....	63
4.2.2 Caracterização física e morfológica	67

4.3 PAE 2.....	68
4.3.1 Caracterização química.....	68
4.3.2 Caracterização física.....	70
4.4 Agente redutor: caracterização química e física	70
4.5 Aglomerantes	71
4.6 Ensaios em termobalança.....	74
4.7 Misturas a pelotizar	76
4.7.1 Via disco	76
4.7.2 Via manual	79
4.8 Ensaios de pelotização.....	79
4.8.1 Via disco	79
4.8.2 Via manual	81
4.9 Cura das pelotas.....	81
4.10 Ensaios de resistência física e mecânica.....	82
4.10.1 Resistência à compressão.....	82
4.10.2 Resistência a queda (Shatter)	83
4.10.3 Resistência ao tamboramento.....	83
4.11 Testes de redução carbotérmica e de remoção de zinco	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
5.1 Ensaios em termobalança.....	90
5.2 Ensaios de pelotização.....	93
5.2.1 Via disco	93
5.2.2 Via manual	94
5.3 Ensaios de resistência física e mecânica.....	95

5.3.1 Resistência a compressão.....	95
5.3.2 Resistência a queda (Shatter)	97
5.3.3 Resistência ao tamboramento.....	99
5.4 Testes de redução carbotérmica e de remoção de zinco	100
6. CONCLUSÕES.....	107
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
APÊNDICE A	110
APÊNDICE B.....	111
APÊNDICE C.....	113
APÊNDICE D	115
APÊNDICE E.....	117
8. REFERÊNCIAS	119

1. INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica vem constantemente sendo desafiada a cada novo cenário da economia global. Atualmente, o relatório de sustentabilidade, divulgado pelo Instituto Aço Brasil cita que 14% dos coprodutos e resíduos gerados pela indústria são pós e finos (RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE, 2014). Dentre estes resíduos se encontra a Poeira ou Pó de Aciaria Elétrica (PAE). Com a produção de aços via fornos elétricos a arco crescendo, no Brasil e no mundo, estima-se que a quantidade de geração de PAE também esteja em crescimento.

Os custos de destinação do PAE vêm se elevando, o que faz com que as empresas tenham que buscar alternativas para mitigar a geração de resíduos e também gerar coprodutos no processo. O conceito adotado por estas siderúrgicas foi o de produção limpa, que visa atender, através de estratégias econômicas, ambientais e técnicas, as necessidades futuras da população. Para isso não deve haver comprometimento do meio ambiente e também de possíveis benefícios que a nação possa usufruir.

Levando-se tudo isso em consideração e somando-se ainda a reciclagem destes resíduos através de medidas adotadas por empresas, vem-se cada vez mais buscando o reaproveitamento e ações paralelas para este fim. A produção de aços é essencial à humanidade, porém não pode se comprometer somente em produzir, é necessário fazê-lo com segurança e sustentabilidade.

A reciclagem de resíduos sólidos e industriais, que não podem ser simplesmente dispostos em aterros, deve ser primordial. No caso da poeira de aciaria, por ser um material muito fino, através das técnicas de engenharia como a aglomeração, que é advinda da mineração, trouxe aos resíduos siderúrgicos, como pós e carepas, a possibilidade de serem reintroduzidos no processo de fabricação do aço.

A reintrodução de pelotas autorredutoras no processo é citada no trabalho de Mantovani e Takano, 2000. Para o estudo do comportamento a altas temperaturas as pelotas foram submetidas a ciclos térmicos com diferentes intensidades de aquecimento. Midrex e Kobe Steel desenvolveram também o processo FASTMET para reciclagem de resíduos em laboratório, planta piloto e planta de demonstração de testes. O processo FASTMET alcançou altos índices de metalização e alta remoção de zinco (McClelland et al, 2001).

Particularmente no processo via aciaria elétrica, estes aglomerados podem ser reintroduzidos nos fornos elétricos a arco e reduzir o acúmulo de passivo de pó da usina, agregando a isto a possibilidade de geração de um coproduto. Este coproduto é oriundo na nova geração de poeira e pode ser enriquecido em um elemento que possa ser reaproveitado por outro setor da indústria. Geralmente este elemento é o zinco, que pode ser reutilizado, por exemplo, por indústrias produtoras de ligas deste elemento, como as conhecidas ligas Zamac, que são compostas por alumínio, cobre, magnésio e zinco. Além disso a reintrodução da poeira no forno elétrico, tende a aumentar o rendimento metálico, um dos principais indicadores de produção do equipamento.

Esta agregação de valor ao aço é muito importante, pois se o processo for bem conduzido, pode levar a ganhos consideráveis sob todos os aspectos, tanto ambiental quanto econômico.

2. OBJETIVOS

Como objetivo geral do trabalho está a produção, à partir do PAE, de pelotas autorredutoras, em escala de laboratório. Estas pelotas devem ter propriedades mecânicas e metalúrgicas adequadas a sua utilização em Fornos Elétricos a Arco (FEA) e a geração de um coproduto enriquecido em zinco.

Como objetivos específicos:

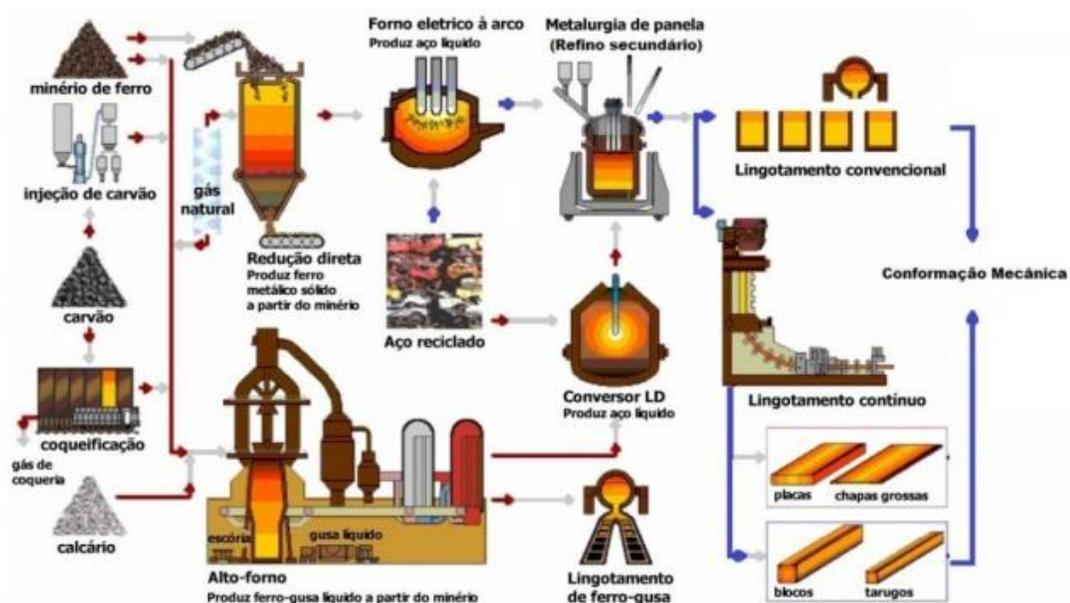
- determinação do teor de carbono necessário para redução;
- obtenção de pelotas autorredutoras com cura a frio;
- determinação das propriedades físicas e mecânicas, através de ensaios de resistência;
- determinação do grau de metalização e a remoção de zinco, através de testes de autorredução.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fabricação do aço em aciarias elétricas

A fabricação de aços pelas usinas siderúrgicas pode se dividir em dois grupos: as integradas e as semi-integradas (Figura 1). Na rota de produção de uma usina integrada, o alto-forno é o processo mais usado para produção de ferro primário ou ferro-gusa a partir de minério de ferro. Nesta rota, o ferro-gusa é posteriormente transformado em aço em conversores. Na rota de produção em usina semi-integrada o aço é obtido através das sucatas ferrosas e ferro-gusa sólido em aciarias elétricas.

Figura 1 - Rota de produção de uma usina siderúrgica (redução e refino).



Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2012.

A produção de aços via aciaria elétrica iniciou-se nos anos 40 e tornou-se cada vez mais popular. Inicialmente, a rota forno elétrico a arco (FEA) era principalmente empregada para produção de produtos longos, devido ao maior teor de resíduos na sucata carregada e a outras características, tais como longo *tap to tap* (tempo de corrida), menor porte de corrida, etc. O desenvolvimento tecnológico fez com que o FEA, em um período relativamente curto,

se tornasse uma unidade de fusão e refino em alta escala, rápida e econômica para o qual o advento da tecnologia de lingotamento contínuo abriu mercado (MOURÃO ET AL, 2007).

A fabricação de aço em aciarias elétricas é geralmente composta por:

- pátio de sucatas;
- FEA;
- metalurgia secundária: Forno Panela (FP) e, em alguns casos, Desgaseificador a Vácuo (VD) e
- lingotamento contínuo ou convencional (este último cada vez mais em desuso).

3.2 Forno Elétrico a Arco (FEA)

A energia elétrica começou a ser utilizada, para fabricação de aço, em 1878, quando W. Von Siemens patenteou um forno com dois eletrodos. Os eletrodos formavam arco sobre a carga, aquecendo por irradiação. Após este período, em 1909, surgiu o forno elétrico trifásico com carcaça de formato circular, sendo utilizado até os nossos dias (MOURÃO ET AL, 2007).

A Tabela 1 mostra a produção de aço bruto em FEA na América do Sul.

Tabela 1 - Produção de aços via FEA no Brasil (em 1000 toneladas).

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Argentina	2 809	2 907	2 794	2 886	1 842	2 535	2 765	2 781	2 654	2 740
Brasil	6 959	7 541	8 081	7 933	6 349	7 812	8 231	8 094	8 570	7 877
Chile	388	449	459	365	340	364	424	485	458	382
Colômbia	672	848	905	745	743	867	986	957	913	910
Equador	84	85	87	128	259	372	463	425	570	667
Peru	550	617	557	731	718	880	877	981	1 069	1 078
Uruguai	64	57	71	86	57	65	81	78	91	94
Venezuela	4 910	4 804	5 005	4 224	3 808	2 207	2 980	2 359	2 139	1 485
América do Sul	16 435	17 369	17 959	17 098	14 116	15 103	16 807	16 160	16 465	15 233

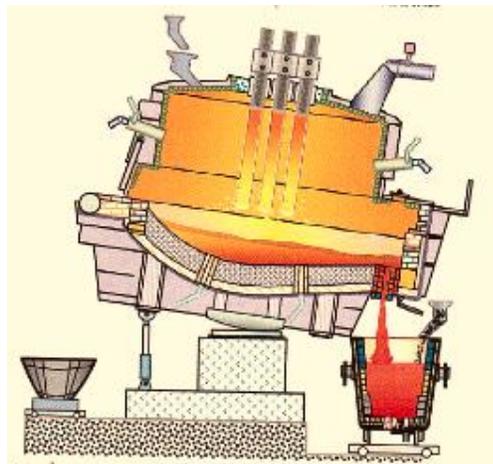
Fonte: Steel Statistical Yearbook, 2015.

Pode-se observar que o Brasil ocupa uma posição de destaque na América do Sul, seguido da Argentina, Venezuela e Peru. Também nota-se um aumento da produção ao longo dos anos no Brasil, exceto em 2014, que apresentou uma queda na produção do país.

O crescente uso do forno elétrico a arco para a produção de aço tem como principais razões o custo do produto e avanço na tecnologia. O custo da rota aciaria elétrica em relação à aciaria a oxigênio (conversores) pode ser até cinco vezes menor (BARKER ET AL, 1998). Algumas das vantagens a serem consideradas pelo uso do FEA, quando se comparam as duas rotas siderúrgicas são a maior quantidade de sucata que pode ser reciclada e a emissão de CO₂, que é quatro vezes menor.

A Figura 2 mostra a carcaça de um FEA em vista lateral.

Figura 2 – Representação esquemática de um vazamento de aço em FEA.



Fonte: RIZZO, 2006.

Na imagem é destacada a etapa de vazamento do forno. Enquanto que no lado oposto o pote é responsável por recolher a escória do processo. Os três eletrodos aquecem o banho ou carga para fusão da sucata.

Na rota de produção via FEA, existe uma etapa, que é realizada no Pátio de Preparo de Cestões. Após, a sucata é submetida à fusão pelos eletrodos, que tem a sua corrente elétrica transmitida para a carga por meio do arco elétrico. O FEA também é um reator capaz de gerenciar energias químicas (SILVA, 2012). Após um determinado tempo, quando já existe um fundo úmido, ou seja, aço líquido sobre a soleira do FEA, ocorre a injeção de oxigênio no

banho, promovendo reações de oxidação. São estas reações, de caráter exotérmico, que formam uma escória, que tem papel importante sobre a oxidação do fósforo e redução do consumo de energia elétrica.

Durante o refino, a oxidação do carbono exerce papel fundamental, pois o produto de sua oxidação é o gás monóxido de carbono, que promove uma grande agitação do banho metálico. Este gás acelera a cinética de outras reações de oxidação e promove a homogeneização da temperatura e composição química do banho.

Informações mais detalhadas sobre o FEA, como: design, funcionamento, estrutura, partes do equipamento, refratários, sistemas elétricos e mecânicos, estão descritos em (BARKER ET AL, 1998; SILVA, 2012; JOHN, 2009; ROSSI, 2014; ANDRADE, 2009).

3.3 Pátio de Preparo de Cestões (PPC)

Dentro da área de preparação de cestões, que irão abastecer o FEA, existem eletroímãs e garras, que conduzidas pelas pontes rolantes, servem para a confecção dos cestões. Um eletroímã conduzindo carepa pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Eletroímã de um Pátio de Preparação de Cestões.



Fonte: adaptado de SILVA, 2012.

Cada cestão é estratificado de acordo com premissas do FEA (Figura 4).

Figura 4 – Cestão estratificado de acordo com sistema de cargas metálicas de usina siderúrgica.



Fonte: adaptado de SILVA, 2012.

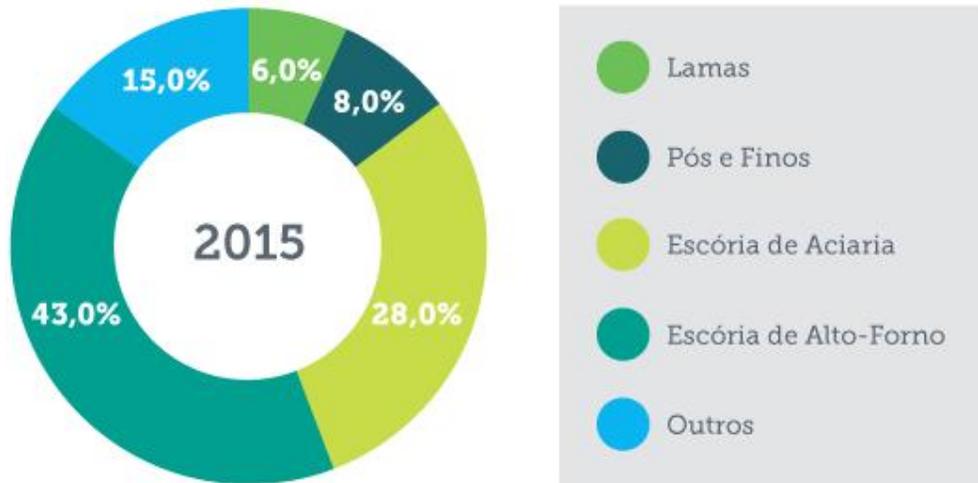
A sucata leve é arranjada como primeira camada para evitar degradação dos refratários na queda, enquanto na parte superior do cesto a sucata deve ser de fácil penetração por parte dos eletrodos.

3.4 Geração da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE) e sistemas de despoeiramento

De acordo com o relatório de sustentabilidade, divulgado pelo Instituto Aço Brasil em 2015, 8% de coprodutos e resíduos gerados pela indústria siderúrgica, são pós e finos (Relatório de Sustentabilidade IABr, 2015), conforme pode ser visto na Figura 5. Nota-se que pós e finos são gerados em todas as etapas do processo siderúrgico. A produção de aço em FEA aumentou cerca de 12% no Brasil e 15% no mundo, de 2005 a 2014 (STEEL STATISTICAL YEARBOOK, 2015).

Portanto a quantidade de geração de PAE provavelmente também tenha aumentado. No estado atual da técnica, de acordo com alguns autores, estima-se a geração de 15 a 25 kg de poeira por tonelada de aço produzido (MACHADO ET AL, 2004; ALVES ET AL, 2009; GUÉZENNEC ET AL, 2005).

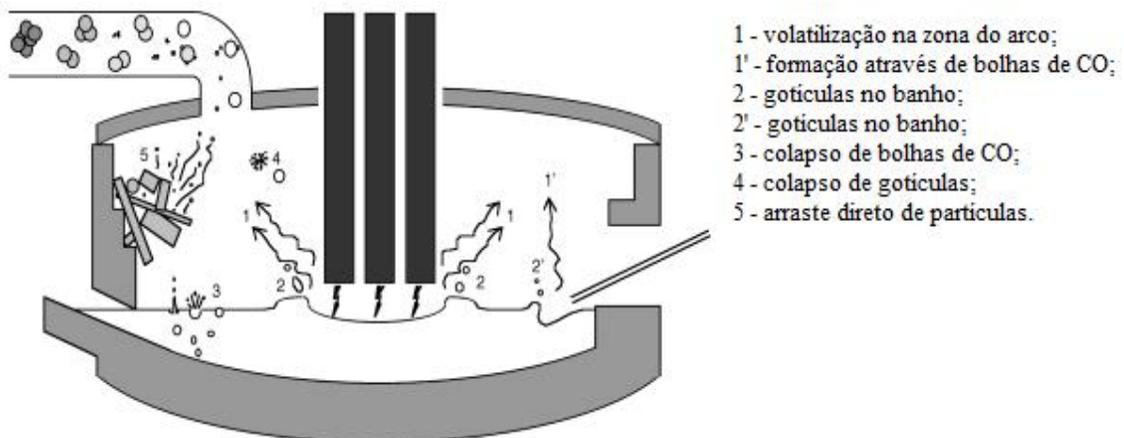
Figura 5 - Geração dos coprodutos e resíduos por tipos no Brasil.



Fonte: Relatório de Sustentabilidade IABr, 2015.

A Figura 6 mostra as fontes de geração do PAE no FEA.

Figura 6 - Fontes de formação da poeira no FEA.



Fonte: HUBER, 2000.

Um primeiro estudo, realizado por Huber (2000), detalhou os mecanismos de emissão dos precursores da poeira:

- volatilização, especialmente predominantes nos pontos quentes na zona do arco (1), e na zona de injeção de oxigênio, mas também se formando através das bolhas de CO;
- emissão de gotículas nos pontos de impacto com o arco e das injetoras (2) no banho;

- projeção de gotículas pelo estouro das bolhas de CO (3), oriundas da descarburagem do banho;

- colapso das gotículas (4), no contato com uma atmosfera oxidante dentro da superfície e

- arraste direto de partículas (5) durante a introdução de materiais na forma de pó para dentro do forno (carvão, adições como cal, etc.).

A alimentação de sucata galvanizada no FEA, que na fusão causa a volatilização do zinco, em 907 °C, causa também a formação de óxido de zinco (na presença de oxigênio). Este óxido, também conhecido por zincita, é arrastado mecanicamente para fora do forno juntamente com outros compostos provenientes de reações complexas como a $ZnFe_2O_4$ (GANDIAGA ET AL, 1999). Uma parte pequena deste zinco passa para o aço (2%) e para a escória (0,1%). Isto significa que o PAE é separado do banho de aço com uma boa eficiência. Porém, outros elementos também volatilizam e são coletados no sistema de despoejamento, originando o PAE (MACHADO, 2004).

A poeira coletada pelo filtro de mangas no final do sistema de extração de fumos do FEA é produto de uma série de fenômenos como a emissão de partículas do aço líquido, o transporte destas partículas pelo fluxo de gás do sistema de extração, as transformações físico-químicas que acontecem, etc. O tamanho das partículas contidas no PAE é menor que 20 μm em diâmetro, 80% delas são abaixo de 2 μm (GUÉZENNEC ET AL, 2005). Além disso, Guézennec et al (2005) distingue duas etapas no processo de formação da poeira: primeiro a emissão dos precursores, como vapores, gotículas e materiais sólidos. Segundo a conversão daqueles precursores em poeira por aglomeração ou reações físico-químicas.

Os principais sistemas de tratamento empregados para o controle de emissões de FEA são:

- lavadores tipo Venturi: poucas tecnologias foram tão estudadas como os lavadores. Existem vários tipos de lavadores em operação ao redor do mundo. Eles removem as partículas do gás pela captura das mesmas nas gotas e separando estas gotas no fluxo gasoso. Os lavadores capturam as partículas através de três mecanismos: impacto das partículas contra as gotas descendentes, interceptação da partícula pela gota descendente, difusão da partícula, através da proximidade da gota, até que a partícula fique tão próxima que possa ser capturada.

Os principais componentes da instalação de um sistema de controle, tipo lavador Venturi são o saturador, Venturi, ciclone, ventilador, chaminé e circuito de água de contato direto;

- precipitadores eletrostáticos: é um sistema pouco utilizado para abatimento de materiais particulados em aciarias com FEA. A precipitação eletrostática é um processo físico, segundo o qual uma partícula com um fluxo gasoso é carregada eletricamente e separada da corrente gasosa. O sistema que realiza esta ação consiste em uma superfície coletora carregada positivamente colocada próximo de um eletrodo emissor, com carga negativa. Devido à elevada tensão, a imensa quantidade de elétrons que saem do fio, bombardeia as moléculas de gás próximas ao mesmo. A potência desse bombardeio forma íons gasosos positivos e negativos, cuja presença se evidencia por um círculo luminoso azul visível, chamado efeito corona. Os íons se deslocam para os eletrodos de carga oposta aos do fio, devido ao intenso campo elétrico formado. Os íons positivos voltam para o fio negativo e recuperam seus elétrons perdidos;

- filtros de mangas: este tipo de tratamento consiste em meios porosos capazes de deter e coletar partículas e névoas contidas no ar que os atravessa. O ar carregado com material particulado penetra pela parte interna, quando a boca do saco fica embaixo, saindo o ar filtrado pelo lado externo do tecido e deixando as poeiras no lado interno. Os fatores que influenciam na operação e manutenção são as condições de acessos, segurança, sistema de limpeza, facilidade de inspeção e instrumentação para medir o desempenho e identificar problemas. É recomendável que as tubulações, cabos elétricos, etc., fiquem protegidos de intempéries e não interfiram com os acessos de manutenção, mantendo adequados espaçamentos nas passarelas de acessos aos compartimentos para inspeção e manutenção (ACOSTA, 2003).

A Figura 7 mostra um layout do sistema de despoeiramento típico de aciarias elétricas.

Figura 7 - Sistema de despoeiramento de usina siderúrgica.



Fonte: ACOSTA, 2003.

A Figura 7 é a tela de supervisão de dutos de uma usina siderúrgica, Acosta, 2003. Nota-se que a poeira emitida no FEA (recolhida pela coifa e pela câmara de combustão) se mistura com a poeira do forno-panela. Esta quantidade de pó gerado se direciona à câmara de mistura. Informações sobre os componentes e o sistema de despoeiramento estão descritas em Acosta (2003).

3.5 Caracterização do PAE

A composição química do PAE é dependente de diversos fatores, tais como: tipo de aço fabricado, natureza e qualidade da sucata e dos elementos de liga adicionados (MACHADO, 2004).

3.5.1 Caracterização química

A Tabela 2 mostra dados de composição química do PAE por vários autores.

Tabela 2 - Percentual mássico dos elementos majoritários em PAEs de diferentes trabalhos.

Nomes dos autores	Barati e Kuwauchi	Mantovani e Takano	Ruiz et al.	Pickles CA	López e Delgado	Sukonthanit et al.
Título do trabalho	A mathematical model for carbothermic reduction of dust-carbon composite agglomerates	The strength and the high temperature behaviors of self-reducing pellets containing EAF dust	Recycling of Na electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO	Reaction of EAFD with molten iron containing carbon and silicon	Enhancement of EAFD by recycling to electric arc furnace	Zinc recovery from EAFD by the iron reduction distillation process
Ano	2013	2000	2002	2002	2002	2001
Fe (%)	17,2	29,8	25	16,5	19	20,1
Zn (%)	32,2	27,1	29	24,8	34,1	32,3
Fase					Teor (%)	
					ZnO	ZnO = 7,80
					ZnFe2O4	ZnFe2O4 = 40,96
					Fe2O3	Fe3O4 = 24,50

Fonte: KUWAUACHI ET AL, 2013; MANTOVANI E TAKANO, 2000; RUIZ ET AL, 2007; PICKLES, 2002; LÓPEZ, 2002; SUKONTHANIT ET AL, 2001.

Pode-se notar que a maioria destes PAEs contidos na Tabela 2 possuem teor de zinco maior que de ferro. Somente no trabalho de Sukonthanit et al (2001) foi fornecida a composição e quantificação das fases do PAE.

Conforme aumenta o teor de zinco, aumenta a concentração de zincita (ZnO) (MACHADO, 2004). De acordo com Menad et al (2003) através da técnica de difração de raios x, pode ser visto que as fases zincita, magnetita (Fe₃O₄) e franklinita (ZnFe₂O₄) estão presentes em maior quantidade no PAE (MENAD ET AL, 2003).

3.5.2 Caracterização ambiental

Quando levado em consideração o fator ambiental, de acordo com a NBR 10004/2004, os resíduos sólidos são classificados, por sua periculosidade, em três grupos:

Resíduos classe I: Perigosos

Apresentam periculosidade, pois causam riscos à saúde pública e/ou meio ambiente. Podem ainda ser inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos e patogênicos.

Resíduos classe II: Não-inertes

Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos classe III: Inertes

Não são decompostos prontamente (ex.: rochas e vidros) (MACHADO, 2004).

O tipo de tecnologia utilizada para processamento do PAE depende basicamente da composição química do mesmo. De acordo com Gandiaga et al (1999) a EPA (Environmental Protection Agency) estabeleceu as seguintes categorias de PAE (MACHADO, 2004):

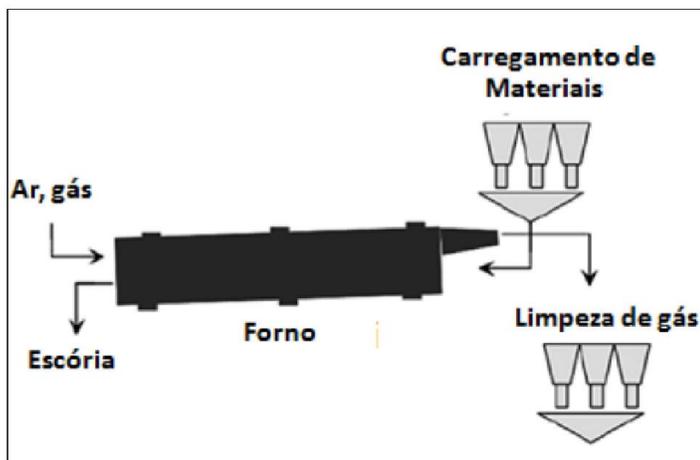
- PAE com baixo teor de Zinco (inferior a 15%) e
- PAE com alto teor de Zinco (igual ou superior a 15%).

3.6 Reciclagem do PAE nas usinas siderúrgicas

O processo Waelz é o método comercial mais utilizado para tratamento e recuperação de metais não-ferrosos (especialmente zinco) das poeiras de aciaria elétricas. É considerado pela indústria como o melhor processo para recuperação e reciclagem das poeiras contendo zinco superior a 15% (MENAD ET AL, 2003; GRILLO, 2011).

Este processo possui mais de 40 unidades em operação no mundo e tem sido usado há mais de 65 anos para reciclar diretamente PAE. No Brasil há somente uma planta com Waelz, localizada em Juiz de Fora, Minas Gerais. A Figura 8 apresenta um esquema do processo Waelz (GRILLO, 2011; DORONIN ET AL, 2011).

Figura 8 - Desenho esquemático do processo Waelz.



Fonte: GRILLO, 2011.

Neste processo são misturados o PAE, carvão e fundentes. Na entrada do forno são injetados ar e gás e a escória é removida. Em seguida a carga preparada é introduzida no forno Waelz, a medida que o forno gira ocorre a secagem da carga, os haletos e álcalis são volatilizados, os óxidos de ferro são parcialmente reduzidos, os óxidos de zinco são reduzidos e volatilizados. Isto sob uma temperatura de 1200 °C. O produto restante contém até 68 % de Zn (ZUNKEL ET AL, 1995).

As vantagens do processo são as seguintes:

- tecnologia aprovada;
- a preparação da alimentação é simples;
- a operação do processo é simples;
- o equipamento não requer manutenção especializada;
- grandes capacidades oferecem economia de escala;
- óxido de Waelz é concentrado e pode ser utilizado em processos de redução eletrolítica para produção de zinco.

As desvantagens:

- adequado apenas em grande escala;
- ferro e elementos de liga não são recuperados;
- o mercado para óxidos de chumbo e cádmio é específico devido ao elevado teor de cloro;
- apesar de elevado teor de zinco, o óxido final ainda requer tratamento para uso em eletrólise (MACHADO, 2004).

Morcali et al (2012) demonstraram a redução carbotérmica de poeira de aciaria com vistas ao processo Waelz, onde a redução do zinco e do ferro, usando carbono sólido (carvão mineral) foi estudada. Nos experimentos foi demonstrado que a recuperação (%) de zinco e ferro aumenta com o aumento da temperatura e do tempo. A pelotização foi definida como o melhor método para usar os materiais em pó para a recuperação do zinco e conversão do ferro ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$). Chumbo, cádmio e cloro, assim como outras impurezas são removidas do óxido de Waelz por este método. Foi determinado que a purificação do zinco (%) aumenta com a temperatura e o mais alto refinamento deste elemento acontece sob uma temperatura de 1200 °C, em 120 minutos.

O processo Enviroplas foi desenvolvido na Mintek para tratar resíduos metalúrgicos, como o PAE. O processo remove os halogênios (Cl e F) e recupera tanto zinco, como gera escória (Zunkel et al, 1995). Coque metalúrgico é empregado como agente redutor, mas outras fontes carbonáceas podem ser utilizadas. No caso do PAE, um estágio de pré-tratamento é requerido com o objetivo de remover maior parte dos halogênios e outras espécies presentes não desejáveis. As temperaturas deste processo variam de 1400 a 1600 °C.

Antes do forno ser alimentado, necessita-se de aglomeração na forma de pelotas. Estas alimentam um eletrodo oco de grafita, que vai ao interior do forno. O forno a plasma funciona com corrente contínua, objetivando com isso a obtenção de ZnO na escória final igual ou menor que 2%.

Ainda neste processo (MASUD, 2002). salienta-se que quando a adição de redutor é alta o suficiente para causar as reduções dos óxidos de ferro, o ferro produzido pode influenciar na extração do zinco através da reação 1:



López e Delgado (2002), em seu trabalho no processo chamado RECUMET®, salientam duas etapas importantes: a fabricação de briquetes autorredutores compostos de PAE, agentes redutores e agentes aglutinadores e o carregamento dos briquetes no forno. Vários testes foram realizados para melhorar as propriedades químicas, mecânicas e térmicas dos briquetes. Para cada tonelada de sucata eram adicionados 17,8 kg de briquetes, enquanto que o rendimento se manteve próximo a 90%. A produção de poeira foi da ordem de 16 kg/t e a composição do pó foi de 30,36% em zinco. Os valores de zinco e chumbo foram todos abaixo de 0,005%, no aço. Enquanto que na escória o teor de Fe foi de 22,8%.

O balanço de energia foi o equivalente a 461,75 kcal/tonelada, sendo positivo e os briquetes contribuindo com uma significativa quantidade de calor ao sistema como consequência das reações que ocorreram. Dentro do contexto do processo, isso significou importantes ganhos em energia.

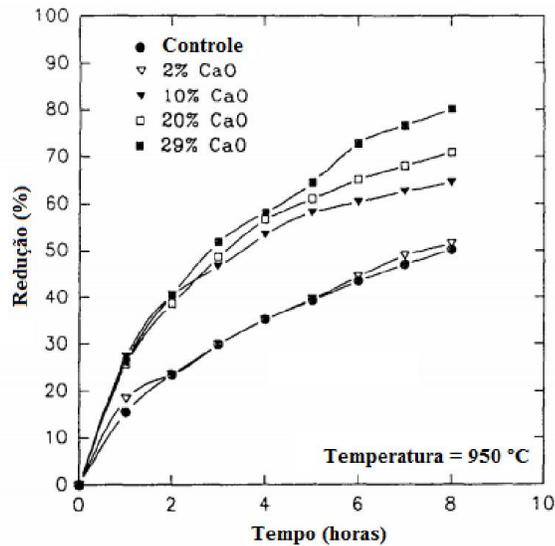
Para atingir as propriedades mecânicas, o trabalho se baseou na norma ASTM E9. O teste de tamboramento foi realizado com uma rotação de 25 rpm e foi-se determinado o resultado usando malhas de 0,45 e 6 mm.

Durante a adição no forno, não houve emissão de pós ou fumos de maneira anormal. Os autores, como conclusão, comprovaram que estes briquetes são autorredutores e, calculado o balanço de energia, nota-se que os valores atingidos foram positivos. Ainda, o processo gerou cerca de 4-5 kg a mais de poeira por tonelada de sucata.

Donald e Pickles (1996) sugerem a redução dos óxidos de zinco através da incorporação de ferro sólido ou líquido no aglomerado, na forma de briquetes. Foi utilizado software computacional para avaliação de diversas variáveis, como temperatura, tempo, pressão de briquetagem e vazão de argônio no experimento. O trabalho mostra também o papel da adição de CaO no percentual de redução dos briquetes, para temperatura de 950 °C. O aumento na taxa de redução para a adição de óxido de cálcio é atribuído à formação de ferritas de cálcio. O trabalho mostra ainda, que adições, como cloreto de sódio e cal podem favorecer a redução. Uma vez que uma camada do produto é formada, a reação fica limitada pela difusão de gás zinco para fora da interface da reação.

A Figura 9 mostra o efeito da adição de óxido de cálcio na redução dos briquetes.

Figura 9 - Efeito da adição de cal na redução de Zn no briquete.



Fonte: DONALD E PICKLES, 1996.

McCrea e Pickles (1995) realizaram um trabalho com pelletização do PAE em um disco pelletizador. Foram utilizados como aglomerantes o cimento Portland, melão e bentonita. Pelotas foram obtidas com um tamanho médio de 15 mm de diâmetro. O resultado de resistência a compressão mais expressivo foi de aproximadamente 200 N/pelota, que foi atingido com mistura de cimento e melão. Além das pelotas, briquetes também foram produzidos. A proposta do trabalho era de apresentar um processo de cura a frio para a aglomeração do PAE, seguida de uma reciclagem no forno através da adição na carga, resultando assim na concentração de zinco na nova poeira gerada e recuperação do ferro no interior do forno. O percentual das fases presentes no PAE foi 21,4% para ZnO e 25,8% para ZnFe₂O₄. Foi determinado também um percentual de aproximadamente 6,5% de zinco metálico na poeira. A quantidade de água utilizada na pelletização foi de aproximadamente 10%, em massa, e o tempo de residência da pelota no disco foi de até 10 minutos.

O experimento constatou os seguintes fatores como influência em efeito sobre a resistência das pelotas:

- teor de água: se for muito baixo resulta em fracas ligações entre as partículas. Se muito alta, forma uma massa plástica;
- área superficial e tamanho de partícula: partículas de tamanho pequeno e alta área de superfície aumentam os pontos de contato;

- parâmetros operacionais: ângulo de inclinação, velocidade de rotação afetam o tamanho das pelotas.

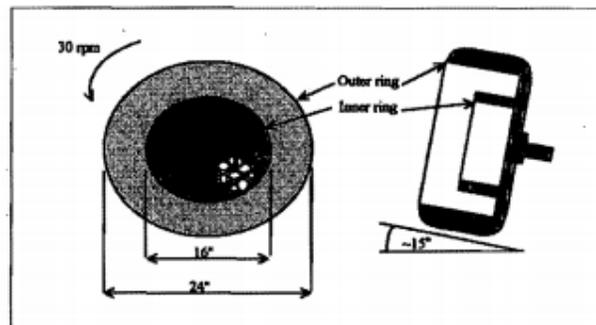
O trabalho cita também como maiores vantagens da pelotização com cura a frio os seguintes fatores:

- a energia necessária é menor que em processos com aquecimento;
- o investimento capital é mais baixo;
- não há reações químicas ocorrendo no material aglomerado.

O PAE utilizado continha 16% de ferro, além de 25% em massa de zinco. O disco pelotizador foi rotacionado a uma velocidade de 30 rpm. Inicialmente as pelotas tiveram uma baixa resistência, que aumentou, devido às adições de melaço e atingiu um máximo em 50 minutos de secagem e depois decresceu para níveis muito baixos a 150 minutos. Essa diminuição na resistência pode estar relacionada com a precipitação dos sais (NaCl e KCl) como resultado da evaporação da água durante o processo de secagem.

Um desenho esquemático do disco utilizado pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Desenho esquemático do tamanho do disco de pelotização laboratorial.



Fonte: MCCREA E PICKLES, 1995.

O disco possui dois anéis concêntricos de aproximadamente 600 mm de diâmetro (fora) e 400 mm internamente. O ângulo de inclinação é de aproximadamente 15°.

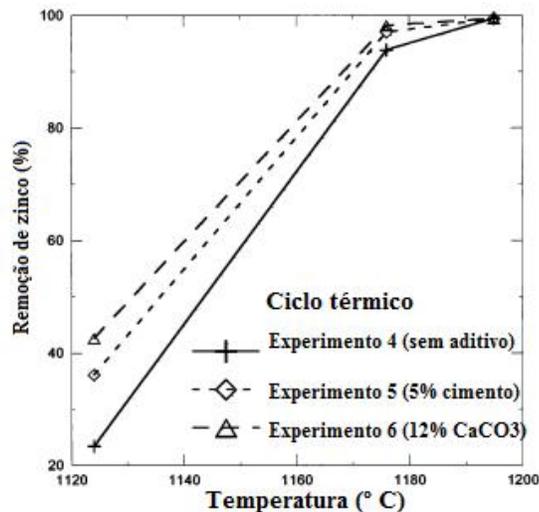
Em termos de redução, foi utilizado um pequeno forno e os redutores foram combinações de ferro em pó e uma fonte de carbono. O papel do ferro em pó adicionado para aumentar a metalização do ferro pode incluir o seguinte mecanismo: o ferro adicionado age como nucleante para crescimento do ferro reduzido.

Como conclusões os autores puderam observar que o uso do cimento tinha bons resultados em tempos de 100 a 150 minutos de cura, enquanto o melaço conferia um bom

resultado inicial, de mais de 100 N/pelota em um tempo de cura de 50 minutos. Em termos de resultados de fusão, cerca de 90% do ferro pode ser recuperado. Enquanto que duas reciclagens de PAE puderam conferir um teor de zinco na poeira resultante, mais de 40%, em massa.

Mantovani e Takano (2000) estudaram o comportamento a quente e a frio, crepitação, inchamento, resistência a compressão e a eficiência da remoção de zinco de pelotas autorredutoras contendo finos de carvão mineral e PAE. Foram submetidas à cura de 28 dias. As pelotas com 3 e 5% de cimento não apresentaram crepitação, mostrando uma correlação entre crepitação, teor de umidade e resistência mecânica da pelota. O agente redutor utilizado foi carvão antracítico com 70% de carbono fixo. O resultado interessante do teste mostra o sistema a uma temperatura de aproximadamente 1100 °C e demonstra a importância da reação de Boudouard para a geração de CO₂ dos hidratos do cimento e carbonato de cálcio. Isto segundo os autores, como pode ser visto na Figura 11, poderia auxiliar na remoção de zinco do sistema.

Figura 11 - O efeito da adição de cimento Portland e carbonatos na remoção do zinco de pelotas autorredutoras contendo PAE.



Fonte: Mantovani e Takano, 2000.

A decomposição dos hidratos, formados durante a cura das pelotas a frio, começa entre 600-800 °C, e a decomposição do carbonato de cálcio, entre 900-950 °C. Ainda em 1176 °C a decomposição pode estar em andamento. Este comportamento é creditado ao gradiente de temperatura da superfície ao núcleo da pelota. No estudo também é apontado que é viável remover 99% do zinco do PAE usando pelotas autorredutoras aquecidas em 1200 °C.

Ainda, em relação à resistência a compressão a frio, pelotas com valores em torno de 60 N/pelota são aceitáveis em níveis de laboratório. E normalmente, na escala industrial, este valor tem que ser o dobro. Portanto deveria ser suficiente para um processo especial, como o INMETCO. Entretanto, resistências em torno de 300 N/pelota são desejáveis para carregamento em um forno de cuba, como o processo Tecnored.

No processo INMETCO há o contato íntimo dos óxidos dos resíduos com o agente redutor na pelota verde (autorredutora), e uma temperatura de até 1350°C, sem a ocorrência de aglomeração dentro do forno, torna possível tanto uma alta metalização do ferro bem como a vaporização quase completa do Zn e Pb dentro de um período de 15 minutos. Além de produzir DRI (direct reduced iron), o processo INMETCO também produz uma liga Fe-Cr que é posteriormente vendida para as aciarias que fabricam aços inoxidáveis (MANTOVANI E TAKANO, 2000).

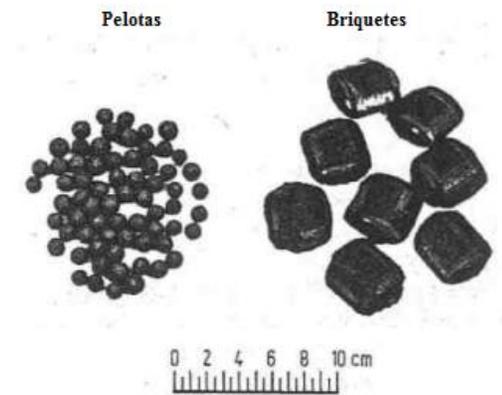
Atualmente o processo INMETCO só recicla pós de aciarias que produzem aços inoxidáveis. No entanto, também existe a proposta para a reciclagem de pós de aciarias com níveis mais altos de Zn e Pb (aços para a construção mecânica, por exemplo) (MANTOVANI E TAKANO, 2000), visando a posterior recuperação desses elementos.

Dentre os processos comerciais que empregam fornos de soleira rotativa, encontram-se o INMETCO e o FASTMET.

O processo Tecnored, desenvolvido no Brasil, propõe o aproveitamento de finos de minério de ferro, carepas e outros resíduos siderúrgicos contendo ferro, na forma de pelotas ou briquetes autorredutores, juntamente com carvão, para produção de gusa (ARAÚJO, 1997).

A Figura 12 apresenta o formato de cada tipo de aglomerado.

Figura 12 - Comparação entre pelotas e briquetes produzidos a partir de minério de ferro.



Fonte: MOURÃO ET AL, 2007.

Existem estes processos citados acima, com aglomeração e também aqueles onde não há formação de pelotas ou briquetes: através de injeção de PAE no banho metálico. No processo de aglomeração de resíduos os aglomerados podem tomar forma de pelotas ou briquetes para viabilizar a utilização em processos metalúrgicos. Podem ser utilizados para permitir manuseio ou evitar dispersão ao serem inseridas do cestão para o forno.

No processo de injeção, a maior parte do zinco que foi injetada retornou a atmosfera do forno onde o restante foi dissolvido na escória. O zinco acumulou nos filtros de poeira tornando o método atrativo para recuperação do metal. Na siderúrgica onde o trabalho foi feito, havia dois FEA de 110 toneladas, porém a poeira foi recolhida de apenas um. O sistema de injeção consistiu de dois silos (um para filtrar a poeira e outro para o carvão pulverizado) e duas máquinas de injeção (uma para produção de espuma na escória e outra para injeção da mistura do PAE e carvão pulverizado). As transferências dessas poeiras foram feitas pneumaticamente e a máquina de injeção possuía um sistema que dosava muito bem a quantidade de PAE/carvão, mesmo sob intempéries. Praticamente todo zinco que entrou na forma de sucata foi incorporado ao PAE. Essa concentração de Zn variou de 10 a 80% durante o aquecimento, indicando que houve períodos que a poeira consistiu quase só de ZnO. A injeção do pó com alto teor de zinco influenciou na análise da escória, porém não na do aço, o balanço de massa mostrou que mais de 97% do zinco retornou ao PAE. Como conclusões pôde-se dizer que embora a quantidade de pó gerado tenha variado bastante de mês para mês, observou-se uma redução do PAE gerado com a injeção. O processo pode, futuramente, ser

otimizado subdividindo a poeira total em frações individuais, como por exemplo: alto teor de Zn e baixo teor de Zn. Este sendo bastante interessante para obter máxima dissolução da poeira na escória e menos energia requerida para redução de ZnO. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho de Jensen e Wolf, 1997.

3.7 Processo de pelotização

O processo de pelotização consiste primeiramente na formação das pelotas verdes. Geralmente, admite-se para formação das pelotas, granulometria $100\% < 0,15$ mm e $80\% < 0,045$ mm. Existe a adição de um líquido, geralmente água, em discos ou tambores. Numa segunda etapa, as pelotas verdes são secas e endurecidas para obter suas propriedades desejadas. Isto é atingido, na maioria dos casos, com aquecimento cuidadoso sob atmosfera oxidante, sem que haja fusão das matérias-primas (DUTTA ET AL, 2013).

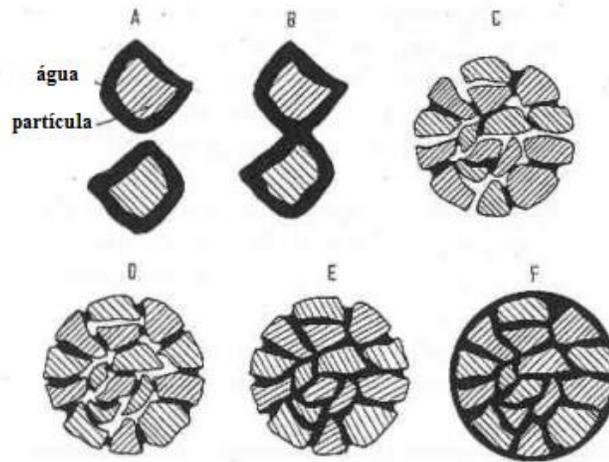
Também são utilizados aglomerantes, durante a formação da pelota no disco, para melhorar as propriedades a frio ou a quente. Bentonita, cal, cimento, são alguns dos ligantes utilizados (MEYER, 1980).

Como três principais fundamentos para a produção de pelotas pode-se citar:

- preparação das matérias-primas;
- formação das pelotas verdes;
- endurecimento das pelotas (a quente e a frio).

Os mecanismos de formação das ligações nas pelotas verdes estão representados na Figura 13.

Figura 13 - Influência na adição de água na formação da pelota.

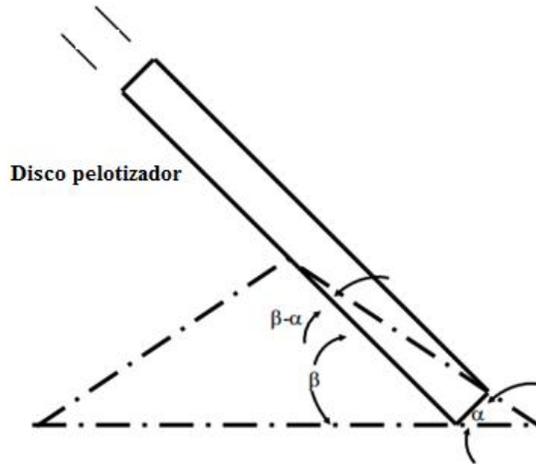


Fonte: MEYER, 1980.

Na fase A, a partícula é coberta por um filme de água e devido às tensões superficiais do filme, pontes líquidas são formadas na fase B. Na próxima etapa há a formação dos aglomerados (C). No interior destes aglomerados, pontes líquidas são formadas nos vazios. Estas pontes seguram as partículas como formadas em uma rede. O aglomerado se torna mais denso, fase D. Quando os poros são preenchidos com água, ocorre uma coesão ótima, na fase E. No estágio final há um excesso de água, a tensão superficial das gotículas de água faz com que as forças capilares diminuam.

Outros fatores importantes na pelletização se referem à configuração do disco, Figura 14.

Figura 14 - Inclinação do disco, fator importante para o tempo de residência das pelotas no mesmo.



Fonte: MEYER, 1980.

O disco possui uma inclinação com a horizontal, além de diâmetro e altura do mesmo. Ainda, possui uma velocidade em rpm, estabelecida de acordo com o tamanho da pelota a ser produzida.

3.7.1 Pelotização com cura a frio

George e Boardman (1973) realizaram uma tentativa em converter os resíduos produzidos em uma siderúrgica através do conhecido processo de pelotização Swedish Grangcold. Pelotas compósitas eram preparadas com estes materiais, além de 11,1 % de moinha de coque, juntamente com 10 % de cimento Portland. As pelotas deste material exibiam alta redutibilidade e produziam também poucos finos. Os testes nos alto-fornos suecos indicaram aumento de produtividade, quando sinter foi substituído pelas pelotas curadas a frio. Outras vantagens foram o custo da disposição dos resíduos em aterros e um ambiente mais limpo.

Goksel et al (1985), da Michigan Technology University (MTU), desenvolveram o MTU-Pelle-Tech processo de pelotização com cura a frio. Neste processo cal e sílica foram adicionados à uma mistura de materiais de aço rolamento e poeira e coque/carvão. As pelotas tiveram a resistência aumentada numa cura em autoclave por 1 a 2 horas em pressão de aproximadamente 5 a 20 atm. As forças de resistência a compressão atingidas variaram de 952 a 2037 N/pelota (de 13 a 25 mm de diâmetro). Estas pelotas foram consideradas

suficientemente resistentes para o manuseio, estocagem, transporte e processamento para produção de gusa líquido.

3.7.2 Utilização de aglomerantes

Funções de um aglomerante, segundo Dutta et al (2013):

- torna a mistura mais plástica, nucleando assim sementes que irão crescer em taxa controlada para pelotas bem formadas;
- durante a secagem, o ligante dá coesão às partículas do aglomerado, enquanto a água é removida e continua a liga-los até a pelota ser aquecida suficientemente para sinterizar (no caso de aquecidas).

Os tipos de aglomerantes utilizados em autorredução:

Cimento Portland

Uma das principais linhas de aglomeração a frio (pelotas autorredutoras) é aquela que utiliza cimento Portland como aglomerante na carga a ser pelletizada (MANTOVANI, 1994). Esta ideia de usar aglomerante hidráulico para aglomeração de finos não é nova. O cimento Portland foi proposto como ligante para a aglomeração a frio de briquetes de minério de ferro em patentes obtidas a mais de 80 anos atrás.

Existem basicamente dois tipos de processo que levam à formação de compostos para aumentar a resistência das pelotas aglomeradas a frio:

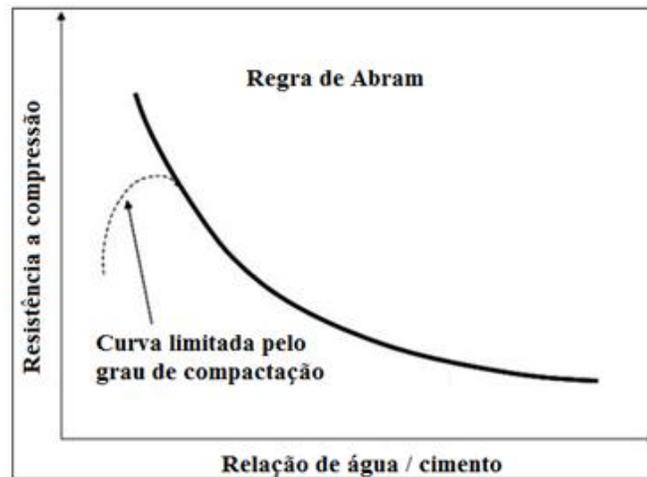
- endurecimento devido à formação de carbonatos;
- endurecimento devido à formação ou hidratação de silicatos já existentes.

A formação de fases hidratadas é de extrema importância. Nos estágios de hidratação do cimento, ocorre com a supersaturação de Ca^{2+} , seguida da precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorre uma rápida hidratação dos grãos de cimento gerando gel de C-S-H. A formação de gel de C-S-H (Cálcio-Sílica-Hidratados) e o intertravamento das partículas promovem a pega e o endurecimento (FREITAS, 2013).

O cimento forma o silicato tricálcio (C3S) hidratado, que confere a boa resistência. Segundo Neville (1997), em termos gerais, pega refere-se a mudança do estado fluido para um estado rígido de endurecimento.

Existe uma relação que é explicada no Diagrama de Abram entre a quantidade de água adicionada e o cimento (Figura 15), abordada no Apêndice C.

Figura 15 - Diagrama de Abram, pela relação água/cimento.

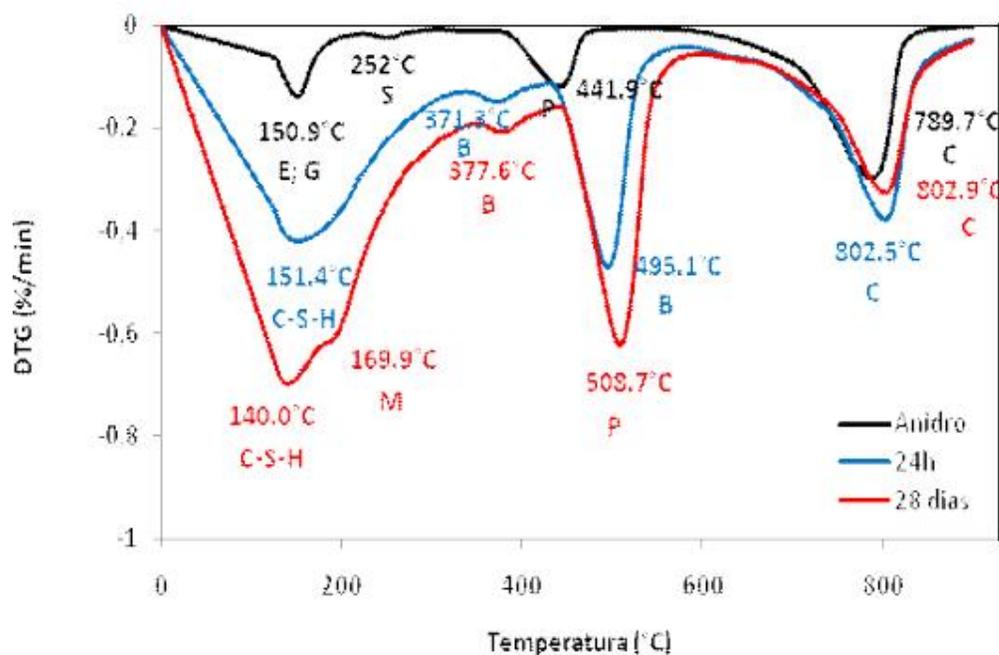


Fonte: adaptado de apostila de Estrutura de concreto armado I – UFSC, 2015.

Quanto menor for a quantidade de água para o cimento melhor o resultado para a resistência a compressão. Em valores para o diagrama, eles se aproximam de 0,3 a relação água para cimento (água/cimento), em litros por quilograma.

A Figura 16 mostra a temperatura de deterioração dos carbonatos e outras fases contidas no cimento após a cura (em azul e vermelho) e sem cura (em preto).

Figura 16 - Gráfico de perda de massa x temperatura das principais fases do cimento.



Fonte: Material de disciplina Tópicos Especiais em Cimento – UFRGS, 2015.

Onde: M = monossulfoalumina; B = brucita ; P = portlandita e C = carbonatos.

Somente aos 28 dias se distingue ao lado do pico de C-S-H, a perda de massa da desidratação do monossulfoaluminato (M), há um aumento de portlandita e dos carbonatos, sendo que estes últimos perdem massa até em torno de 800 °C.

Cal

A cal virgem é o produto que resulta da dissociação térmica do calcário/dolomito. A reação química que lhe dá origem é simples, mas requer recursos e conhecimentos complexos para sua perfeita realização (GUIMARÃES, 2002).

Quando se utiliza cal como aglomerante, percebe-se que teores superiores a 5%, em massa, ocasionam uma diminuição da resistência a compressão a frio das pelotas (MOURÃO ET AL, 1993; NOGUEIRA, 2010).

Cal hidratada

No caso da hidratação de silicatos, promovido pela aplicação de vapor d'água, o endurecimento é o resultado da formação de silicatos de cálcio hidratados, dados pela reação 2:



Cinza de casca de arroz

A cinza de casca de arroz (CCA) é um material pozolânico (NBR 5736), ou seja, possui um elevado teor de sílica e tem a propriedade de reagir na presença de água à temperatura ambiente, com hidróxido de cálcio. A cinza, como aditivo mineral é produzida pela queima da casca de arroz, que é obtida na indústria de moagem de arroz como resíduo orgânico durante seu processamento (CELIK ET AL, 2015). China, Índia, Indonésia e Bangladesh são os principais países onde o arroz é produzido em grandes quantidades. Quando este resíduo orgânico agrícola é produzido e queimado, CCA cristalina ou amorfa pode ser produzida, no que diz respeito à temperatura e tempo de queima. CCA cristalina é gerada em temperaturas acima de 800 °C. Portanto nesta situação a cinza mostra propriedades pozolânicas pobres (NAGATAKI, 1993). Por outro lado, CCA não cristalina pode ser gerada com um controle de temperaturas onde a faixa vai de 500 a 800 °C. Uma grande parte da sílica amorfa é obtida da cinza não-cristalina (MEHTA, 2005). Para se obter concretos com alto desempenho em resistência, CCA amorfa tem sido usada com sucesso (MAHMUD ET AL, 2004; ZHANG E MALHOTRA (1996), podendo desta forma incorporar um ganho desta propriedade à pelota, por exemplo.

A Figura 17 ressalta o aspecto físico da cinza de casca de arroz.

Figura 17 - Aspecto da cinza de casca de arroz.

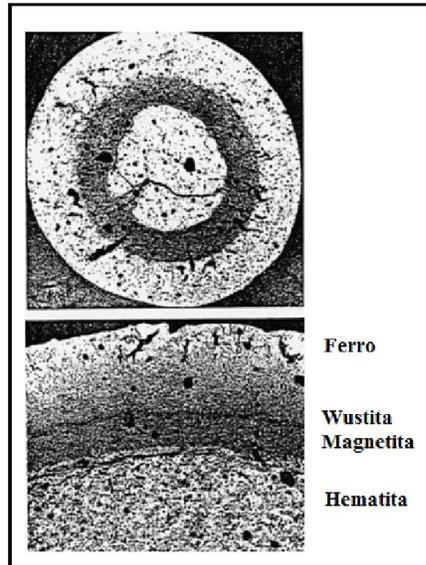


3.8 Termodinâmica e mecanismos da autorredução dos óxidos de ferro

A autorredução consiste em proporcionar a mistura íntima entre o material redutor e o óxido a ser reduzido do qual se pretende extrair o elemento de valor econômico. O aglomerado é autossuficiente em redutor, sendo apenas necessário calor para que as reações aconteçam. A granulometria fina é que confere este contato íntimo entre as partículas. Tais condições promovem a reação dos óxidos por conta de uma alta pressão parcial dos gases redutores no interior do aglomerado (BAGATINI, 2011).

A Figura 18 apresenta o aspecto de uma pelota que sofreu redução dos óxidos de ferro em camada, através do gás redutor.

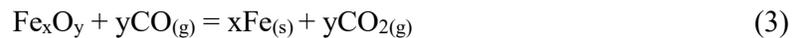
Figura 18 – Pelota reduzida topoquimicamente.



Fonte: SKOOG ET AL, 1992.

Em estudos da década de 60, foi constatado que a espessura da camada de ferro produzida, revestindo núcleo de óxido de ferro da pelota, aumentou linearmente com o tempo de redução.

O processo de obtenção do metal em sua essência pode ser oriundo da extração do metal ligado ao óxido que o contém. A reação de redução dos óxidos de ferro é de consenso entre estudiosos na área, que se dá por intermediários gasosos, segundo as reações:

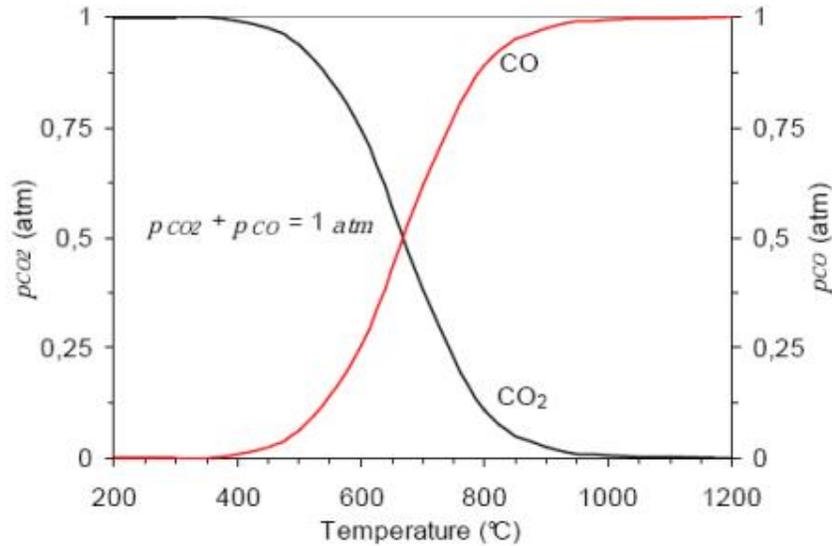


Onde a reação 3 refere-se à redução dos óxidos de ferro através do gás redutor CO. A reação 4, conhecida como Boudouard, representa a gaseificação do carbono pelo gás CO₂. A reação global do processo é originada da combinação das reações 3 e 4 e é representada pela reação 5 (BAGATINI, 2011).

A reação de gaseificação do carbono com CO₂ (reação 4) é de interesse para a autorredução. O equilíbrio desta reação é representado pelo diagrama de Boudouard,

apresentado pela Figura 19. Este diagrama apresenta as pressões parciais das fases gasosas CO e CO₂ em equilíbrio com a grafita, em função da temperatura (LÚCIO, 1981).

Figura 19 - Diagrama de Boudouard para pressão parcial de 1 atm.

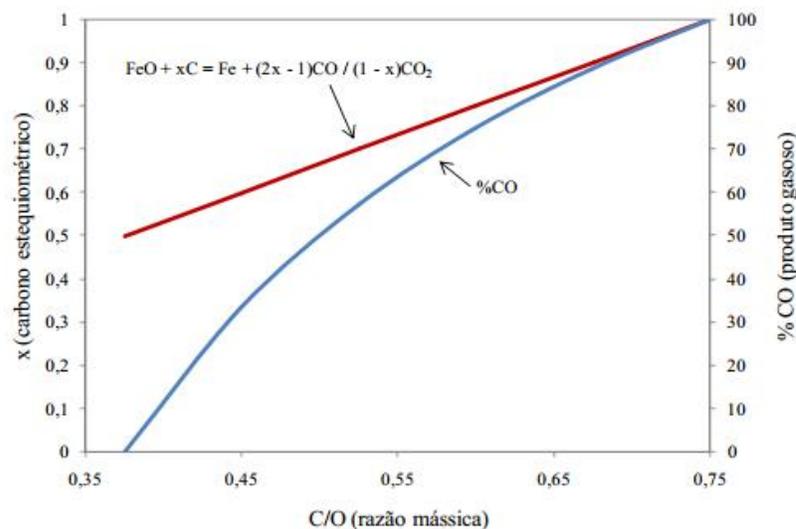


Fonte: OLIVEIRA, 2010.

Observa-se no diagrama que, na temperatura de 500 °C o teor de CO ainda é pequeno. Já a 900 °C, o equilíbrio desloca-se em direção à formação de CO, com muito baixo teor de CO₂.

A Figura 20 tem como utilidade estimar quantidades de carbono para um mistura autorredutora. Conhecendo-se a pressão parcial de CO necessária para redução dos óxidos de ferro, pode-se estimar a quantidade mínima de carbono para compor a mistura autorredutora.

Figura 20 - Relação C/O em função da quantidade de carbono estequiométrico e percentual de CO no produto gasoso.



Fonte: D'ABREU ET AL, 2008.

Quando a relação mássica C/O é de 0,75 tem-se 100% CO como produto gasoso enquanto que o carbono estequiométrico é igual a 3. À medida que a relação mássica se decresce até 0,375 o carbono estequiométrico passa para 1,5.

Isso se deve a capacidade do carbono se ligar com 1 ou 2 mols de oxigênio, conforme reação 18. Como se observa através do gráfico, mesmo que se tenham outros óxidos de ferro em vez da wustita, a relação mássica CO dos reagentes visando à formação de Fe e CO é sempre igual a 0,75 (BAGATINI, 2011).

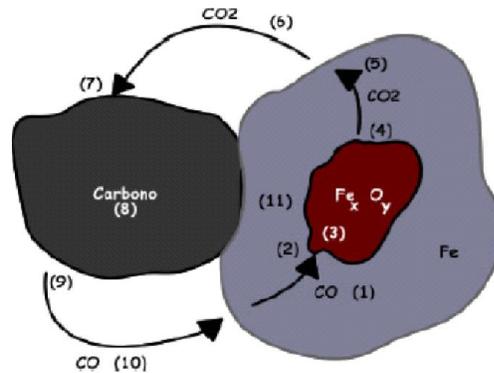
Mecanismos da autorredução

D'Abreu et al (2008) apresenta as etapas envolvidas na redução de um aglomerado autorredutor, de acordo com os itens sequenciais descritos a seguir e ilustrados na Figura 21:

- 1) Difusão de CO pelos poros;
- 2) Adsorção de CO pelo óxido;
- 3) Reação química de redução dos óxidos Fe_xO_y pelo CO;
- 4) Dessorção de CO_2 da superfície do óxido;
- 5) Difusão de CO_2 através dos microporos de ferro metálico;
- 6) Difusão de CO_2 nos poros do aglomerado;
- 7) Adsorção de CO_2 pelo carbono do redutor:

- 8) Reação de Boudouard;
- 9) Dessorção de CO da superfície do carbono;
- 10) Transporte de CO nos poros da mistura;
- 11) Redução direta sólido-sólido

Figura 21 - Etapas da autorredução de óxidos de ferro pelo carbono.



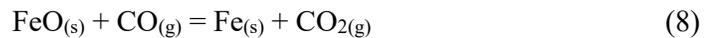
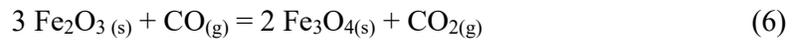
Fonte: D'ABREU ET AL, 2008.

Descrevendo os fatores que afetam a cinética das reações de autorredução pode-se destacar os seguintes:

- na medida em que a temperatura aumenta, as reações de redução são favorecidas, aumentando a taxa de conversão dos óxidos em metal;
- a eficiência da transferência de calor para os aglomerados afeta a cinética na medida em que a reação de gaseificação do carvão absorve energia, prejudicando a transferência térmica para a parte do centro dos aglomerados autorredutores. Outros fatores que afetam a condutividade térmica também influenciam, tais como tamanho, formato e propriedades relativas à mistura dos aglomerados;
- o excesso estequiométrico de carbono em relação aos óxidos, bem como a granulometria menor dos componentes dos aglomerados melhoram as taxas de reação;
- a maior área superficial do material carbonoso empregado e a maior reatividade promovem um aumento na velocidade de redução;
- catalisadores da reação de Boudouard, como o ferro, lítio e o óxido de cálcio, aceleram esta reação e por conseqüência a taxa global de redução e
- a composição da atmosfera externa afetará a cinética na medida em que interferir na pressão parcial de CO no interior dos aglomerados (BUZIN, 2009).

Em termos de redução dos óxidos de ferro pelo carbono, esta reação se processa via intermediários gasosos, em quase sua totalidade, reforçando o que já foi dito anteriormente (REIS, 2008). Através desse modelo os óxidos de ferro seriam reduzidos pelo gás redutor CO. Pouco ocorreria em reação do tipo sólido-sólido, ou seja, óxido de ferro pelo carbono. O processo, ocorrendo através dos intermediários gasosos, significa que ocorre a reação do carbono, reação de Boudouard e o gás CO produzido reage com os óxidos de ferro para redução, conforme mostra o sistema de reações (REIS, 2008).

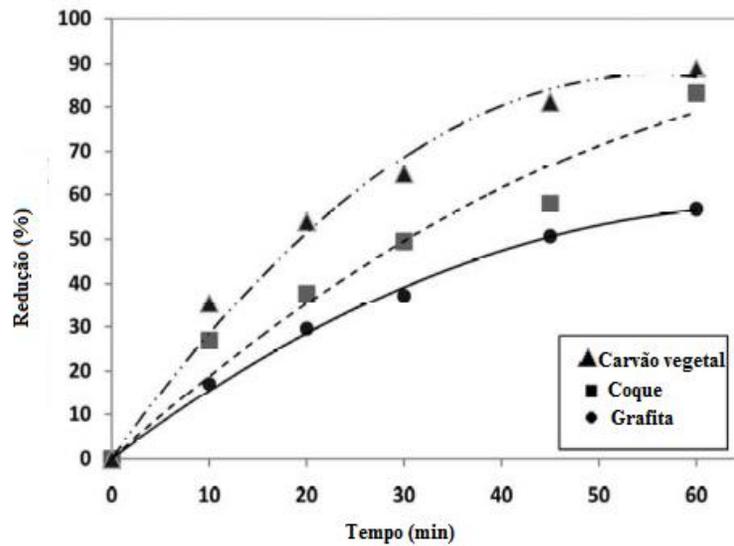
Sistema de reações:



A medida que o ferro se reduz, mais próximo ele fica da condição de ferro metálico. O grau de metalização ($\text{Fe}_{\text{metálico}} / \text{Fe}_{\text{total}} * 100$) indica isto. Para se ter uma ideia de um trabalho análogo, em Flores et al (2013) foi atingido um grau de metalização na fusão de carepa e coque de petróleo de 90%, isto em testes não-isotérmicos e após 8 minutos de experimento. Maiores detalhes podem se encontrados nesta referência.

A Figura 22 mostra o efeito do tipo de redutor na eficiência da redução de óxidos de ferro.

Figura 22 - Efeito do tipo de material carbonoso na eficiência da redução em 1000 °C.



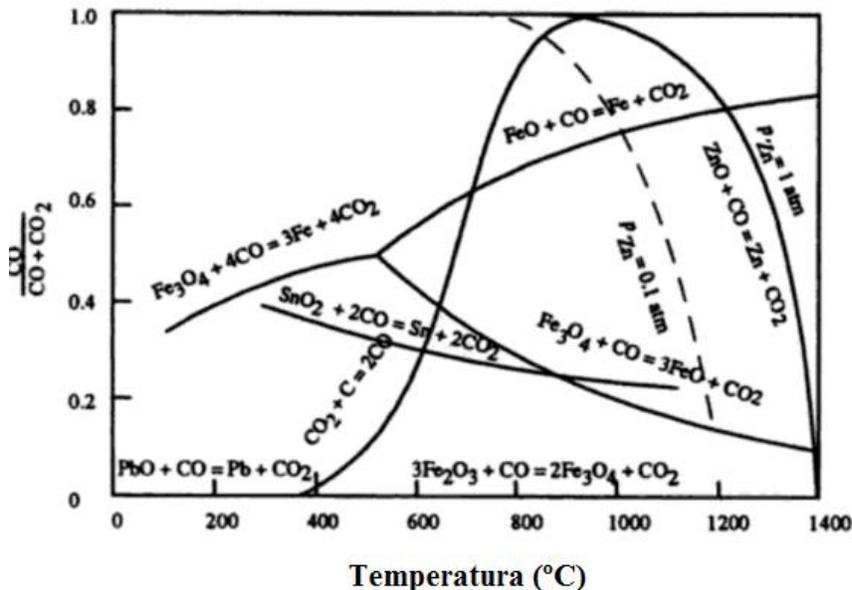
Fonte: BAFGHI ET AL, 2013.

Observa-se na Figura 22 que o carvão vegetal possui uma maior reatividade em relação aos outros redutores. Isso faz com que atinja-se resultados de redução maiores em menores tempos, para uma mesma temperatura.

3.9 Termodinâmica da autorredução dos óxidos de zinco

Na Figura 23 é apresentado o diagrama de oxidação-redução com destaque, entre outros para os óxidos de ferro e zinco.

Figura 23 – Estabilidade dos óxidos de ferro, chumbo e zinco em atmosferas CO-CO₂.



Fonte: BODSWORTH, 1994.

O zinco é oxidado, mesmo em puro CO, em temperaturas abaixo de 950 °C. Porém o metal pode existir na presença de altas quantidades de CO₂ assim que a temperatura ultrapassa os 950 °C. A redução do zinco é extremamente endotérmica (BODSWORTH, 1994).

Como toda reação metalúrgica, a redução com carbono e monóxido de carbono é governada pelo equilíbrio químico prevalecente e pela cinética da reação. A redução do ZnO representa um caso excepcional. Em temperaturas altas vapor de zinco é formado, conforme reação 9:



Neste caso, a relação dos gases é dada pela $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = K/p_{\text{Zn}}$, onde K é a constante de equilíbrio e p_{Zn} a pressão parcial de zinco vapor (ROSENQVIST, 1974).

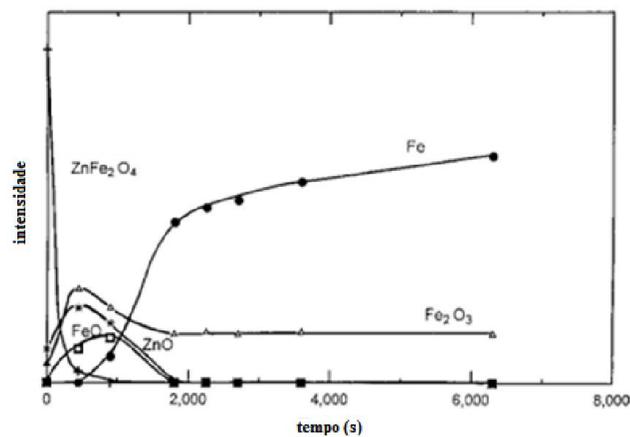
Lee et al (2001) utilizaram diversas técnicas de análises (como DRX, via úmida, MEV, área superficial) para analisar o produto da redução carbotérmica da ferrita de zinco. O trabalho foi feito sobre a utilização da ferrita de zinco sintética, que foi submetida ao procedimento de termogravimetria para análise da redução do zinco. A temperatura utilizada foi de 1373 K (1100 °C) e uma razão molar de ZnFe₂O₄ de 1/6 foi estipulada como sendo a ideal.

O espinélio (franklinita) e *carbon black* foram misturados em um cadinho de alumina com altura de 0,03 m e largura de 0,02 m. Enquanto isso a altura da amostra foi de 0,005 m.

No difratograma da Figura 24 nota-se a eliminação da franklinita e o aumento da intensidade dos picos de zincita, para com o passar do tempo diminuir. Isso se dá através da elevação da temperatura, fazendo com que esta fase mineralógica se reduza e após se volatiliza.

Através da análise dos difratogramas tinha-se:

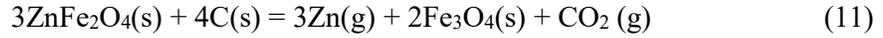
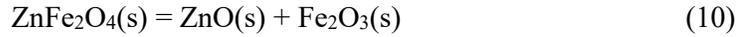
Figura 24 - Variações nas intensidades de difratogramas para os picos de $ZnFe_2O_4$, ZnO , Fe_2O_3 , FeO e Fe como função do tempo da reação. Temperatura utilizada: 1050 °C.



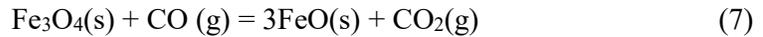
Fonte: LEE ET AL, 2001.

Os autores sugerem que até aproximadamente 450 segundos a franklinita se decompõe em ZnO e Fe_2O_3 , enquanto que a redução carbotérmica destes procede; até 15 minutos a redução da zincita e hematita segue e a área superficial, volume e diâmetro médio dos poros aumenta rapidamente; entre 15 e 30 minutos, a redução de ZnO se torna lenta e o grão de carbono se torna muito pequeno; de 30 até 45 minutos não ocorre mais redução adicional de ZnO , a redução dos óxidos de ferro diminui e a sinterização do ferro metálico se torna predominante.

As reações de estágio inicial seriam:

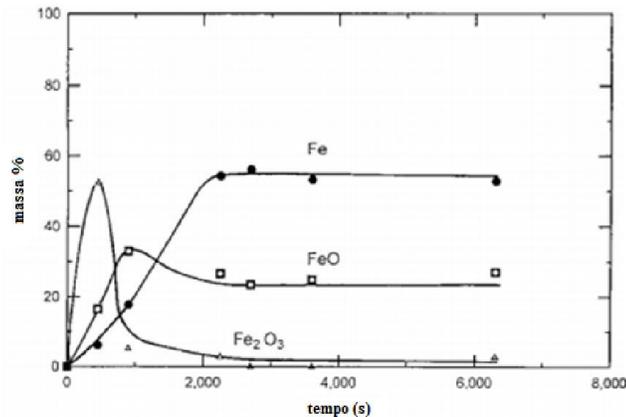


E as reações de redução dos óxidos de ferro e de Boudouard seriam:



A Figura 25 mostra a variação da massa dos óxidos de ferro (Fe_2O_3 e FeO) e do ferro durante a redução realizada na temperatura de de 1050°C .

Figura 25 - Variação dos percentuais em massa de Fe_2O_3 , FeO e ferro como função do tempo de reação.
Temperatura = 1050°C .



Fonte: LEE ET AL, 2001.

A Figura 25 mostra as fases ferrosas de forma quantitativa (percentual em massa), em função do tempo, obtidas através de análises via úmida. Na Figura 24, vista anteriormente, as informações são qualitativas (difratogramas). Nota-se que ao final de 6000 s (100 minutos), ainda se percebe a presença de wustita, indicando a não completa metalização.

Concluiu-se ainda que o sistema deveria ser considerado como uma reação sem catalizador no estágio inicial e catalizada pelo ferro num estágio mais avançado. A taxa global da reação pode ser aumentada reduzindo-se a razão molar de $ZnFe_2O_4/C$ e o tamanho do aglomerado de carbono. Ainda destaca-se no trabalho que o fluxo de argônio, quanto maior fosse, no experimento, mais interferia na conversão da franklinita.

Foi mencionado que o sistema deveria ser considerado uma reação não catalisada, no estágio inicial e catalisada pela reação do ferro em um último estágio. Isto é ratificado pela reação 1, do trabalho de Masud et al, 2002. Além, o tamanho de partículas da fase carbonosa era da mesma ordem dos óxidos a serem reduzidos.

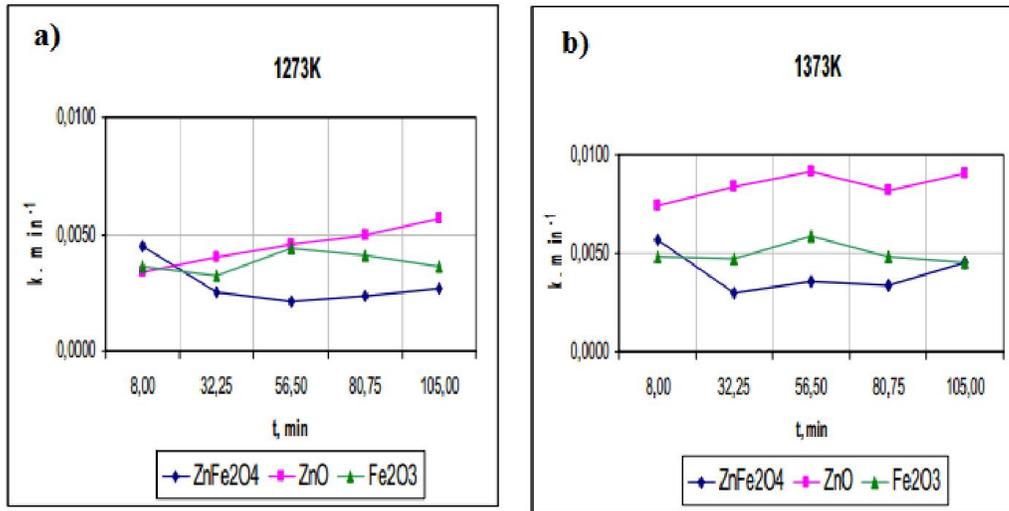
Zhang et al (2014), desenvolveram um trabalho em que a redução carbotérmica de zinco e ferro no PAE fosse investigada em temperaturas ente 800 e 1300 °C. Foram utilizadas diversas técnicas e também o software FactSage. Em 1100 °C, 99% do zinco é volatilizado. A relação de metalização do ferro é de 79,19% em 1300 °C. O ferro residual é observado como uma liga de $FeCr_2O_4$. Temperaturas elevadas são necessárias para melhorar as condições cinéticas para um maior grau de redução dos óxidos de ferro pelo carbono ou gás CO.

O trabalho foi desenvolvido juntamente com a Uddeholm Tooling, da Suécia. Nele foram analisadas as composições dos testes por Fluorescência de Raios X (FRX). Os cálculos termodinâmicos foram calculados por FactSage e outros softwares. De acordo com estes cálculos, a fase franklinita não existe mais após 390 °C (ZHANG, 2014). A redução da franklinita e zincita por carbono sólido e em forma gasosa pode ser descrita de acordo com as seguintes reações:



Marroquín (2008), mostra a simulação da cinética de redução, com 100% CO, de ferrita de zinco, óxido de ferro (III) e óxido de zinco, conforme Figura 26.

Figura 26 - Redução da ferrita de zinco com 100% CO, em a) 1000 °C e b) 1100 °C.



Fonte: MARROQUÍN, 2008.

No gráfico, para 1000 °C, as velocidades de redução do óxido de zinco superam as velocidades de redução do óxido de ferro (III) durante quase todo intervalo de tempo. Nela a ferrita de zinco e o óxido de ferro (III) incrementam suas velocidades de redução e permanecem praticamente constantes entre 1000 e 1100 °C. Em b), a 1100 °C existe a predominância da redução do óxido de zinco devido as velocidades de redução deste composto serem notavelmente mais altas comparadas com as correspondentes à ferrita de zinco e óxido de ferro (III), que se reduzem de maneira pouco significativa ao longo do intervalo de tempo entre 8 a 105 minutos.

3.10 Fenômeno da crepitação

Quando uma pelota autorredutora sofre aquecimento até temperaturas de início do processo de redução dos óxidos, este aglomerado passa por uma série de transformações e de perdas de componentes eliminados na forma de produtos gasosos, podendo-se destacar:

- eliminação de umidade absorvida;
- eliminação da água de composição e
- eliminação da matéria volátil do redutor, se for o caso.

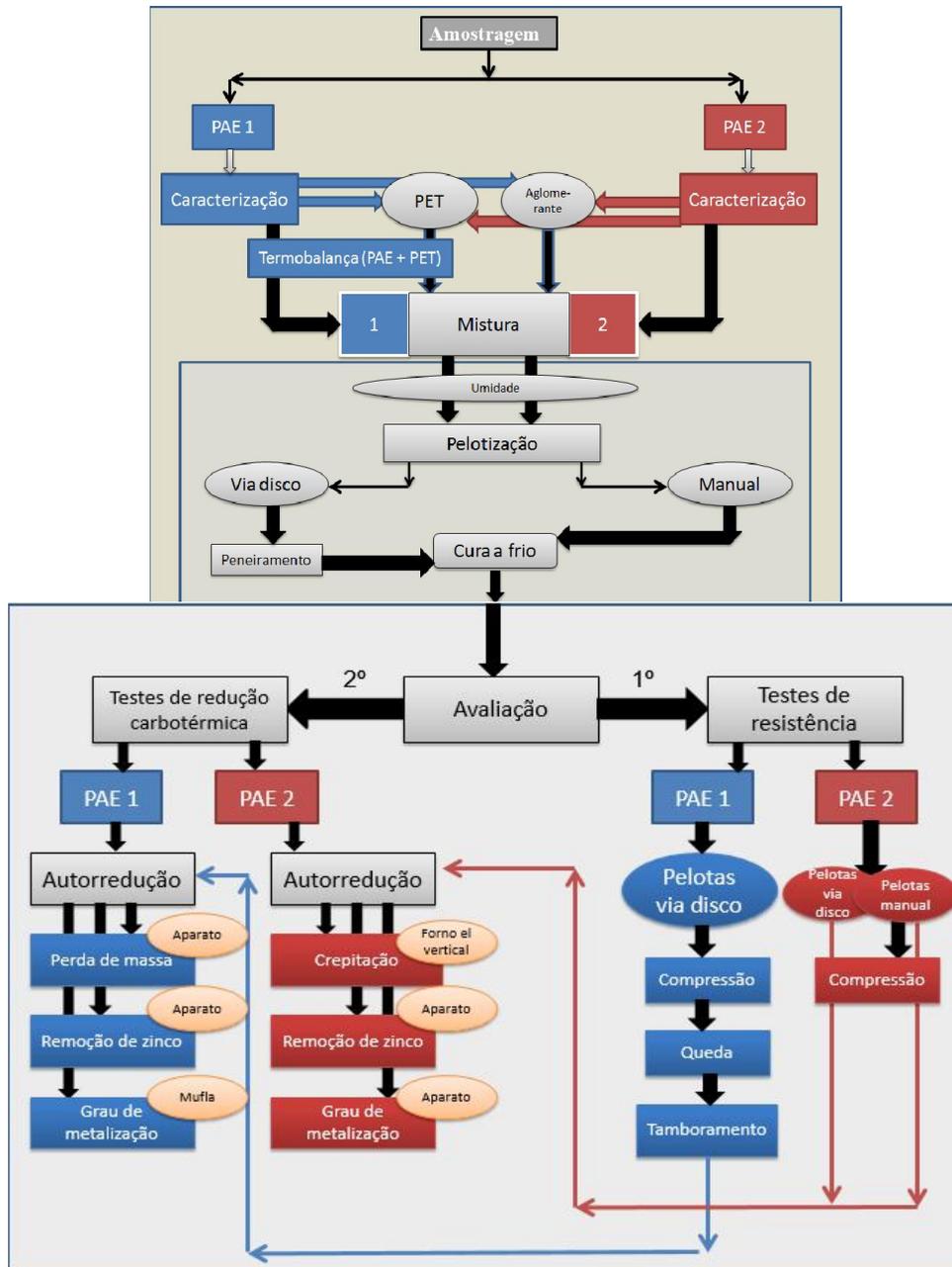
A geração de fases gasosas durante o aquecimento das pelotas no forno, pode fazer com que ocorra o fenômeno de crepitação, quando o aumento de pressão interna excede o limite de resistência da pelota (MANTOVANI, 1994; HANEWALD ET AL, 1991; SCHULZ ET AL, 1998). A crepitação depende da facilidade com que os gases conseguem sair do aglomerado. Quando o aquecimento é muito rápido, a geração de gases é de um volume grande, enquanto que se a pelota for aquecida lentamente, a saída dos gases é facilitada.

Segundo Marcheze et al (1994), o aumento na resistência mecânica da pelota está intimamente associado com o número de ligações entre as partículas, que resulta na diminuição do volume de vazios (menor porosidade), desta forma facilitando a ocorrência do fenômeno de crepitação (MANTOVANI, 1994).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 27 pode-se observar as etapas deste trabalho. Elas consistem de duas rotas (PAE 1 e PAE 2).

Figura 27 - Fluxograma das etapas do trabalho.



OBS.: Coque de Petróleo (PET)

As amostras de Poeira de Aciaria Elétrica (PAE 1 e PAE 2) são oriundas de uma usina siderúrgica semi-integrada do estado do Rio Grande do Sul e foram coletadas no sistema de filtros de mangas do despoeirador da usina. A seguir apresenta-se a descrição das etapas do fluxograma da Figura 27.

4.1 Amostragem

Foi feita uma primeira amostragem para fins de realização de um projeto em curso no Laboratório de Siderurgia (LaSid). Esta amostra foi identificada como PAE 1. Ela foi utilizada também para este trabalho.

Posteriormente, foi realizada uma segunda amostragem, chamada de PAE 2. Esta amostra foi utilizada neste trabalho para atender toda a demanda de testes previstos, que não seria suficiente com o PAE 1. Além disso, buscou-se com essa segunda amostragem avaliar o nível de variação do percentual de zinco no PAE para as condições de uso na aciaria da usina siderúrgica.

A amostragem do PAE 1 e do PAE 2 foi realizada conforme ilustrado na Figura 28, seguindo a norma NBR 10007-2004, que trata de amostragem de resíduos sólidos.

Figura 28 - Procedimento de coleta das amostras na usina.



Fonte: Cortesia Gerdau.

Logo após, os lotes, de aproximadamente 200 kg cada, foram enviados para o LaSid, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde passaram por um processo de homogeneização, através de quarteamento e obtenção da amostra final para avaliação.

O quarteamento pode ser dividido em diferentes processos manuais e mecânicos para obtenção da amostra final, conforme apresenta a Figura 29. O determinante para definir qual desses métodos de quarteamento que serão utilizados está relacionado ao tamanho e peso da amostra global ou primária que foi obtida na coleta.

Figura 29 - Homogeneização e quarteamento da mistura.



Os tipos usuais de quarteamento são pilha cônica, pilha longitudinal e quarteador tipo Jones. O quarteamento utilizado foi o de pilha cônica. Onde, antes de serem selecionadas as amostras, foi-se realizado um tombamento, para aí sim serem selecionadas as amostras.

4.2 PAE 1

O PAE 1 foi amostrado para ser usado na rota de pelotização com disco.

4.2.1 Caracterização química

A caracterização química elementar do PAE foi feita através de espectrometria atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP). O teor de carbono foi determinado via combustão seca em analisador CNHS. A análise das fases cristalinas presentes foi realizada

por difração de raios X (DRX). A quantificação das fases cristalinas ferrosas foi determinada através da técnica de espectroscopia Mössbauer.

Para obtenção dos resultados em ICP, foi necessária uma digestão ácida da poeira, conforme procedimento descrito no Apêndice A. O equipamento de ICP-AES utilizado foi o do Laboratório de Solos, da Faculdade de Agronomia da UFRGS.

O resultado da análise elementar por ICP e analisador CNHS está apresentado na Tabela 3.

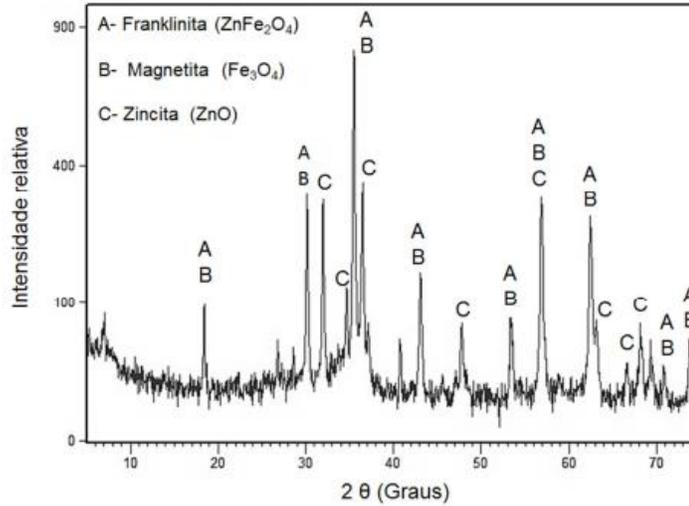
Tabela 3 - Composição química elementar do PAE 1.

Composição elementar do PAE (% em massa)	Zn	Fe	Mn	Ca	Mg	Pb	Na	C
	34,23	22,80	2,75	2,49	1,76	1,10	1,00	0,91
	K	Al	Cu	Ba	Cd	Ni	Sn	
	0,97	0,20	0,15	0,05	0,03	0,01	0,01	

De acordo com a literatura (KEYSER, 1981), a concentração de Zn em pós oriundos da fabricação de aços ao carbono, pode variar entre 11,12 e 26,9%. O teor mais elevado de zinco no PAE em estudo tem como causa provável a maior utilização de sucata galvanizada na fabricação do aço. Outros elementos mostrados na Tabela 3 estão dentro das faixas usualmente encontradas na literatura (MACHADO, 2004). Elementos não analisados, entre eles o oxigênio, completam a caracterização da poeira e contabilizam 31,54% do PAE 1.

A Figura 28 mostra o difratograma do PAE 1. Ele foi obtido com um difratômetro da marca Siemens – modelo D500, localizado no Departamento de Geologia da UFRGS.

Figura 30 - Difratograma de raios X do PAE 1.



A análise indica a presença de franklinita ($ZnFe_2O_4$), zincita (ZnO) e magnetita (Fe_3O_4). Estas fases mineralógicas estão de acordo com o que se espera em uma composição típica de PAE de fases de maiores intensidades, conforme com vários autores (MACHADO, 2004; TELLES ET AL, 2010).

A Tabela 4 apresenta o resultado da análise obtida via espectroscopia Mössbauer, que considera somente as fases ferrosas. O equipamento utilizado foi o do Instituto de Física da UFRGS.

Tabela 4 - Resultado de espectroscopia Mössbauer do PAE 1.

Distribuição das fases de ferro (% em massa)	$ZnFe_2O_4$	Fe_3O_4
	75,0	25,0

O resultado mostra valores para franklinita e magnetita compatíveis com o obtido na literatura (MACHADO, 2004). A franklinita é a fase predominante.

Combinando-se o resultado da composição química elementar (Tabela 3), com este da Tabela 4, pode-se estimar de forma quantitativa as fases majoritárias apresentadas no difratograma (Figura 30). A metodologia de cálculo utilizada foi a mesma apresentada por Machado et al (2006) e encontra-se no Apêndice B. A Tabela 5 mostra a composição do PAE 1 em termos das fases mineralógicas majoritárias.

Tabela 5 - Estimativa das fases majoritárias.

Composição do PAE (% em massa)	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	Fe ₃ O ₄	Outras fases
	36,9	30,2	7,9	25,1

Estes valores são importantes para a determinação do teor de carbono ideal para redução dos óxidos nas pelotas produzidas.

Antes de produzir a pelota, foi realizada uma batelada de ensaios em termobalança. A partir da Tabela 5, onde as fases do PAE 1 haviam sido estimadas (franklinita - 36,8%, zincita - 30,2% e magnetita - 7,9%), pôde-se chegar ao resultado do oxigênio redutível do PAE 1. Para então sim calcular o teor de coque de petróleo adequado. O teor de zincita é maior em poeiras ricas em zinco, quanto mais zinco é identificado no resíduo, mais zincita irá aparecer na caracterização (MACHADO, 2004).

Usando-se a estimativa da Tabela 5, foi calculado o teor de oxigênio associado àquelas fases de acordo com a equação 15:

$$O_{\text{redutível}} = \%ZnFe_2O_4 \cdot \frac{M_o}{M_{ZnFe_2O_4}} + \%ZnO \cdot \frac{M_o}{M_{ZnO}} + \%Fe_3O_4 \cdot \frac{M_o}{M_{Fe_3O_4}} \quad (15)$$

Onde $O_{\text{redutível}}$ corresponde ao percentual mássico de oxigênio ligado às fases mineralógicas ZnFe₂O₄, ZnO e Fe₃O₄ e M é a massa molar do oxigênio ou de cada um dos compostos (ZnFe₂O₄, ZnO e Fe₃O₄). Assim, estimou-se que o teor de oxigênio redutível do PAE 1 como sendo de 17,9%. O teor de oxigênio redutível corresponde à quantidade de oxigênio a ser removida por redução carbotérmica para a obtenção de ferro e zinco metálicos. Baseado neste valor e na estequiometria das reações de redução dos óxidos de ferro e zinco, é possível estabelecer a quantidade mínima necessária de carbono em misturas autorredutoras.

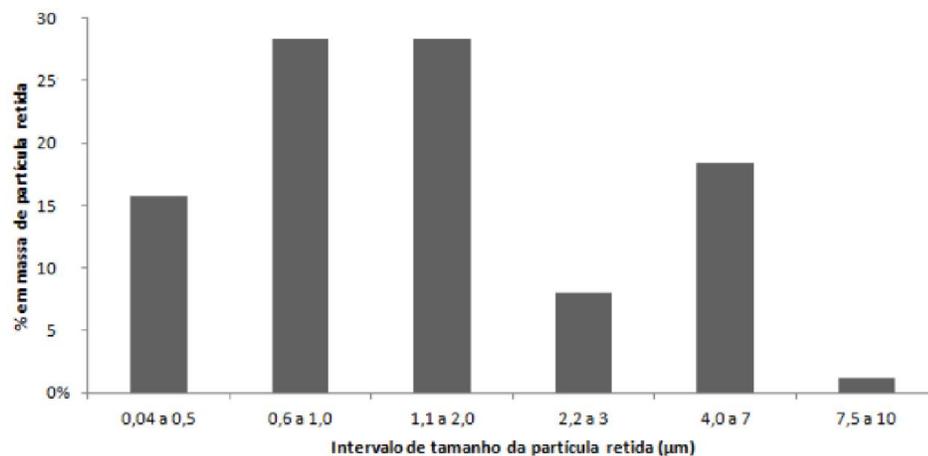
Sabe-se que outros óxidos, geralmente presentes em pós de aciaria, como óxido de chumbo, níquel e cromo, também são passíveis de redução carbotérmica em altas temperaturas. No entanto, o teor de oxigênio estimado pela equação 15, desconsiderou a contribuição destes óxidos, pois eles estão presentes em baixas quantidades no pó estimado. Desconsiderou ainda a eliminação das fases hidratadas, originadas pelas reações entre a mistura de água e cimento ou outro aglomerante que viesse a formar fases de alta resistência mecânica.

4.2.2 Caracterização física e morfológica

A análise da distribuição granulométrica foi realizada com um analisador de partículas por difração de laser, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS) e a área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), no LaSid/UFRGS.

As características físicas do material são importantes e de apoio para os testes de autorredução. A Figura 31 mostra a distribuição granulométrica do PAE 1, onde cerca de 80-85% das partículas têm tamanho inferior a 5 μm . Estes valores estão de acordo com a literatura (MENAD ET AL, 2003).

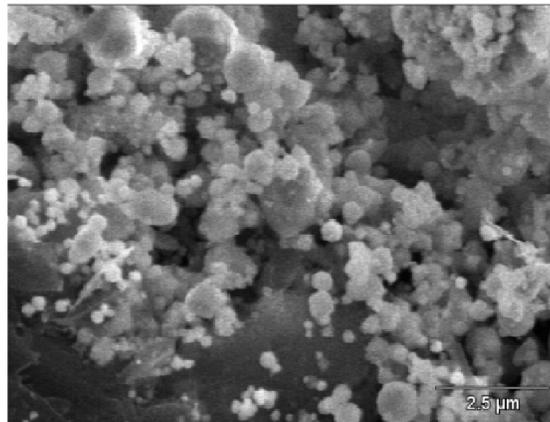
Figura 31 - Distribuição granulométrica do PAE 1.



A área superficial BET medida foi de 3,93 m^2/g , valor dentro da faixa encontrada na literatura (NYIRENDA, 1991).

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com um microscópio JEOL JEM 1200, acoplado com EDS, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME)/UFRGS. A Figura 32 mostra o resultado da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Figura 32 - Imagem de MEV do PAE 1.



Pela imagem, pode-se notar o formato predominantemente esférico das partículas, típico do PAE (GRILLO, 2011).

4.3 PAE 2

O PAE 2 foi coletado de forma suplementar ao PAE 1 para atender, principalmente, a rota de pelotização manual. Além disso, ele foi utilizado para testes com outros aglomerantes, além do cimento, usado com o PAE 1.

4.3.1 Caracterização química

A caracterização química elementar, do PAE 2 foi feita através de espectrometria atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) e difração de raios X (DRX). O teor de carbono foi determinado via combustão seca em analisador CNHS. Os equipamentos utilizados foram os mesmos do PAE 1.

O resultado da análise elementar está apresentado na Tabela 6. Os elementos Zn (43 %) e Fe (21 %) compõem majoritariamente o resíduo. O teor de carbono do PAE é de 0,76%. Outros elementos mostrados na Tabela 6 estão dentro das faixas usualmente encontradas na literatura (MACHADO, 2004). Nota-se o maior teor de zinco do PAE 2 em relação ao PAE 1 (34,23%), Tabela 6.

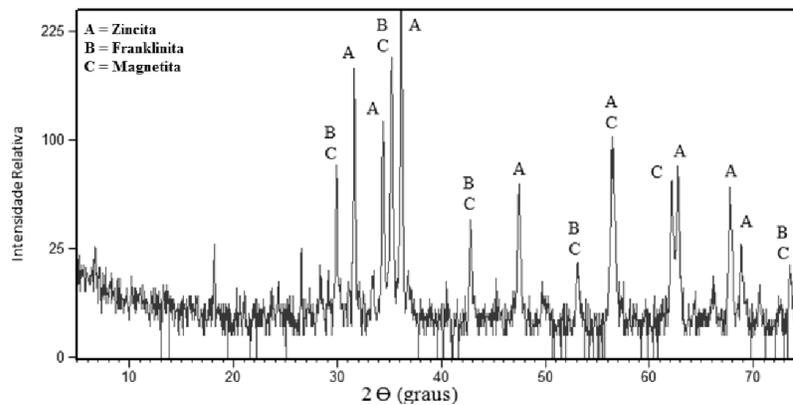
Tabela 6 - Composição química elementar do PAE 2.

Composição elementar do PAE	Zn	Fe	Mn	Ca	Mg	C
(% em massa)	43,00	21,00	2,20	4,00	2,10	0,76
	K	Cr	S	Cd	Pb	
	1,45	0,30	1,10	0,04	2,40	

Salienta-se aqui que o PAE coletado numa aciaria é reflexo das sucatas existentes no pátio de sucatas e das operações realizadas nos diferentes processos de fusão e refino.

A Figura 33 mostra o difratograma do PAE 2.

Figura 33 - Difratograma de raios X do PAE 2.



A análise indica a presença de franklinita ($ZnFe_2O_4$), zincita (ZnO) e magnetita (Fe_3O_4). Estas fases mineralógicas concordam com o que se espera em uma composição típica de PAE e têm uma distribuição de picos de intensidade muito semelhantes a do PAE 1.

Novamente, de acordo com outros autores (MACHADO, 2004; SILVA ET AL, 2008), o resultado para esta técnica de caracterização é similar.

4.3.2 Caracterização física

A análise da distribuição granulométrica foi realizada com um analisador de partículas por difração de laser, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).

O PAE 2 apresentou cerca de 90% das partículas com tamanho inferior a 3,65 μm .

4.4 Agente redutor: caracterização química e física

Foi escolhido o coque de petróleo (PET) como redutor, por sua disponibilidade na usina fornecedora dos lotes de PAE. A Tabela 7 mostra a análise imediata do coque de petróleo, segundo a norma NBR 8289 e 8290.

Tabela 7 - Análise imediata do PET.

Composição (% em massa base seca)	Matéria Volátil	Cinzas	Carbono fixo
	10,0	0,6	89,4

Nota-se que o PET possui um baixo teor de cinzas (0,6%) e alto conteúdo de carbono fixo. Com vistas ao objetivo principal do estudo, a utilização de redutores com baixos teores de cinzas na fabricação de aglomerados autorredutores, apresenta como vantagem a menor geração de escória após a fusão. Além disso, o mais alto teor de carbono fixo deste redutor, em relação a outros redutores usualmente empregados em aglomerados autorredutores (BAGATINI ET AL, 2014), resulta em misturas com uma relação resíduo óxido/redutor, menor.

Devido à granulometria de recebimento do coque de petróleo ser considerada grosseira (50% > 0,5 mm) para os fins deste estudo (posterior produção de pelotas) realizou-se a adequação granulométrica em moinho de bolas, localizado no Centro de Tecnologia – LAPROM/UFRGS.

A granulometria do coque de petróleo após processo de moagem é constituída como sendo de aproximadamente 10% das partículas em tamanho inferior a 10 μm e mais de 50% do material possui granulometria acima de 100 μm .

É importante salientar que a granulometria dos materiais, como o PET, deve ser a mais próxima possível da granulometria dos outros constituintes, PAE e cimento. Entretanto este redutor possui um granulometria maior, que pode interferir contra as reações de redução.

4.5 Aglomerantes

Os aglomerantes, também chamados de ligantes, tiveram o objetivo de avaliar a influência na resistência mecânica das pelotas constituídas pelas duas amostras de PAE. No PAE 1 foi utilizado somente o cimento, enquanto que no PAE 2 foram testados outros aglomerantes.

Cimento

O aglomerante utilizado com o PAE 1 e PAE 2 foi o cimento Portland ARI. A composição química pode ser vista na Tabela 8, segundo análise de Fluorescência de Raios X (FRX), Departamento de Geologia, UFRGS.

Tabela 8 - Composição química do cimento.

Óxidos	% em massa
SiO ₂	22,13
Al ₂ O ₃	4,58
Fe ₂ O ₃	1,92
CaO	61,72
PF	7,09

A granulometria foi analisada via distribuição de tamanho de partícula por difração de laser, no LACER/UFRGS. O diâmetro médio das partículas de cimento é de aproximadamente 11 μm , sendo que cerca de 90% das partículas tem tamanho inferior a 22,8 μm .

Óxido de cálcio (CaO)

O CaO apresenta composição química conforme Tabela 9, segundo análise do fornecedor. Ele foi utilizado com o PAE 2, para teste de resistência.

Tabela 9 - Composição química da cal.

Óxidos	% em massa
CaO	90
PF	10

Para obtenção de sua granulometria foi utilizada a mesma técnica empregada na determinação desta propriedade do cimento. O diâmetro médio das partículas de cal é de aproximadamente 8,65 μm , sendo que cerca de 90% das partículas tem tamanho inferior a 20,9 μm .

Cal hidratada

Pode-se observar a composição química da amostra de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na Tabela 10. Ela também foi usada com o PAE 2.

Tabela 10 - Composição química da cal hidratada, obtida por FRX, Departamento de Geologia/UFRGS.

Óxidos	% em massa
CaO	64,46
MgO	5,1
SiO ₂	3,33
PF	30,58

O diâmetro médio das partículas da cal hidratada é de aproximadamente 23,7 µm, sendo que cerca de 90% das partículas tem tamanho inferior a 58,4 µm.

Cinza de casca de arroz (CCA)

A análise química da cinza da casca de arroz segue conforme demonstrado na Tabela 11. Novamente, este aglomerante foi utilizado apenas com o PAE 2.

Tabela 11 - Análise química da CCA, por FRX, Departamento de Geologia/UFRGS.

Óxidos	% em massa
SiO ₂	94,72
K ₂ O	1,93
P ₂ O ₅	0,96
CaO	0,84
Al ₂ O ₃	0,4
SO ₃	0,33
Fe ₂ O ₃	0,32
MnO	0,29

De acordo com a NBR 12653, para ser considerado um material pozolânico, a quantidade de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ deve compor no mínimo 70% da composição. Assim, esta amostra é considerada um material pozolânico.

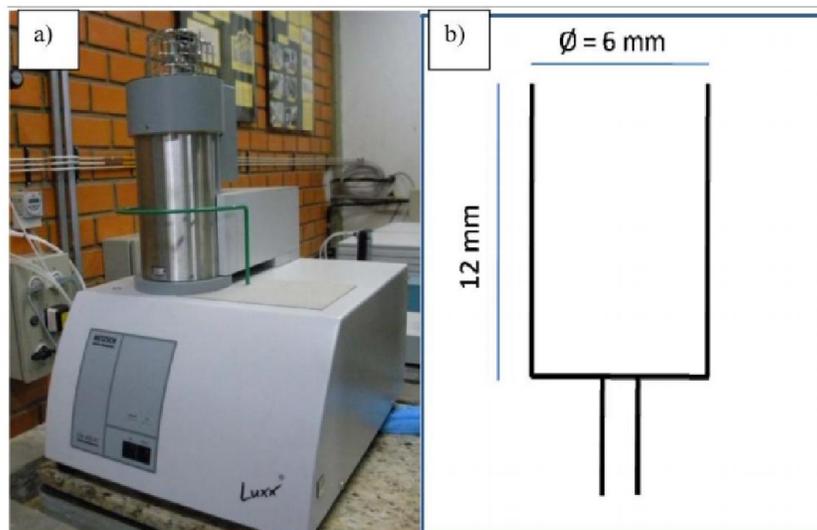
O diâmetro médio das partículas da CCA é de aproximadamente $57,2 \mu\text{m}$, sendo que cerca de 90% das partículas tem tamanho inferior a $93,8 \mu\text{m}$.

4.6 Ensaio em termobalança

Os testes realizados em termobalança tiveram o intuito de, a partir da curva gerada pela perda mássica de cada mistura, indicar o teor ótimo de PET para o estudo.

A termobalança utilizada foi da marca Netzsch, modelo 409 PC Luxx (localizada no LaSid/UFRGS). O equipamento e as medidas do cadinho de alumina usado, tipo copo, estão em destaque na Figura 34.

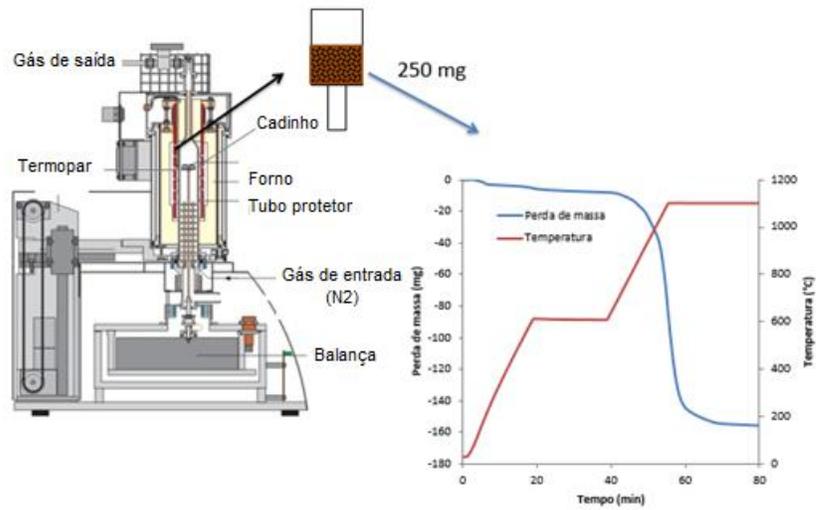
Figura 34 - a) Termobalança Netzsch utilizada nos experimentos de redução carbotérmica.
b) Dimensões do cadinho utilizado.



Fonte: FLORES, 2011.

O gráfico gerado com os testes em termobalança, pode ser observado na Figura 35.

Figura 35 - Componentes da termobalança e curvas geradas como resultado.



Fonte: FLORES, 2014.

As misturas usadas na termobalança foram ligeiramente compactadas de forma manual. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 30 °C/min até a temperatura de 600 °C, e mantidas neste patamar por 20 minutos. Essa primeira etapa isotérmica foi realizada com o intuito de eliminar das amostras a umidade e grande parte da matéria volátil do agente redutor, evitando assim perdas de massa devido à redução dos óxidos do PAE. Após essa etapa de desvolatilização, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 30 °C/min até 1100 °C e mantidas nesta temperatura por 20 minutos. Um fluxo de 100 ml/min de nitrogênio foi introduzido no forno ao longo de todo o ensaio.

A massa de cada amostra testada foi de 250 mg.

A Tabela 12 mostra a composição mássica das misturas de PAE 1 e PET utilizadas.

Tabela 12 - Composição das amostras utilizadas nos testes de autorredução em termobalança.

Composição (% em massa)	PAE	97	96	95	92	90	85
	PET	3	4	5	8	10	15

Foram testadas seis composições diferentes da mistura, desde 3% (menor teor) até 15% (maior teor de redutor).

A Tabela 13 mostra as misturas de PAE/PET submetidas a ensaios termogravimétricos com a estimativa dos seus constituintes e as relações mássicas Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$. Observa-se que ao aumentar a quantidade de redutor nas misturas as quantidades de oxigênio redutível e zinco devem ser menores, com isso a relação Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$ aumenta. A relação ótima entre o teor de carbono e o oxigênio a ser reduzido nas misturas é aquela onde a perda de massa é maximizada, com a adição mínima de redutor na mistura.

Tabela 13 - Composição das misturas antes dos ensaios termogravimétricos.

Misturas		Constituintes (% em massa)				Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$	Máx. perda de massa estimada
PAE	PET	$O_{\text{reduzível}}$	Zn	Carbono ($C_{\text{fixo}} + C$ do PAE)			
97	3	17,4	33,2	3,6	0,20	54,2	
96	4	17,2	32,9	4,4	0,26	54,5	
95	5	17,0	32,5	5,3	0,31	54,8	
92	8	16,5	31,5	8,0	0,48	56,0	
90	10	16,1	30,8	9,8	0,61	56,7	
85	15	15,2	29,1	14,2	0,93	58,5	

Na Tabela 13, a perda de massa máxima estimada está associada a retirada total de oxigênio, carbono e zinco. A proporção estequiométrica de carbono prevendo somente a formação de CO é determinada estrategicamente com objetivo de contribuir com um aporte energético no FEA.

4.7 Misturas a pelletizar

4.7.1 Via disco

Para realização das misturas a serem pelletizadas, foi utilizado um misturador de tipo Y (Figura 36) pelo período de uma hora para cada batelada de cerca de 20 kg.

Figura 36 - Misturador tipo Y utilizado nos experimentos, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.



As seguintes misturas foram realizadas:

Tabela 14 – Misturas para os testes de resistência física e mecânica com o PAE 1.

Constituinte (% em massa)		
PAE 1	PET	Cimento
85,5	9,5	5,0
81,0	9,0	10,0
76,5	8,5	15,0

Estas misturas foram realizadas no intuito de avaliar a resistência das pelotas autorredutoras em relação ao teor de cimento. O valor escolhido de PET foi determinado como sendo de 10%, por obter maior perda de massa e menor quantidade requerida de redutor.

Para avaliação da perda de massa e remoção de zinco foram utilizadas as misturas da Tabela 15.

Tabela 15 – Composição química das misturas utilizadas nos testes de perda de massa e remoção de zinco, para o PAE 1.

Constituinte (% ₂ em massa)		
PAE 1	PET	Cimento
90,3	4,8	5,0
85,5	9,5	5,0
80,8	14,3	5,0

Para análise do grau de metalização das pelotas, foi utilizada a mistura contida na Tabela 16.

Tabela 16 – Composição da mistura de PAE 1 utilizada nos testes de grau de metalização.

Constituinte (% ₂ em massa)		
PAE 1	PET	Cimento
85,5	9,5	5

Esta mistura foi escolhida, por representar os melhores resultados para a resistência da pelota (5% de cimento) e o valor mais adequado em termos de redução em termobalança e economia de matéria-prima na fabricação das pelotas.

Foram produzidas também misturas com o PAE 2 (Tabela 17), somente no intuito de avaliar o comportamento das formulações frente aos testes de remoção do zinco e grau de metalização.

Tabela 17 - Composição da mistura de PAE 2 utilizada nos testes de remoção de zinco e grau de metalização.

Constituinte (% ₂ em massa)		
PAE 2	PET	Cimento
90,3	4,8	5,0
85,5	9,5	5,0
80,8	14,3	5,0

4.7.2 Via manual

As misturas realizadas de forma manual foram utilizadas para os testes de resistência a compressão e grau de crepitação.

Nos testes de resistência a compressão as misturas realizadas estão demonstradas na Tabela 18.

Tabela 18 – Misturas realizadas para testes de resistência com o PAE 2.

	% em massa		
	Aglomerante	PAE	PET
Cimento 5	5	85,5	9,5
Cal hidratada	10	81	9
Dextrose	3	87,3	9,7
Cimento 10	10	81	9
CCA + cal hidratada	3+7	81	9
CaO virgem	10	81	9

Para o teste de crepitação com o PAE 2 foram usadas as misturas descritas na Tabela 19.

Tabela 19 – Misturas realizadas para testes de crepitação.

Constituinte (% em massa)		
PAE 2	PET	Cimento
90	5	5
87	8	5
85	10	5

4.8 Ensaio de pelotização

4.8.1 Via disco

A pelotizadora usada foi do tipo disco, conforme Figura 37.

Figura 37 - Pelotizadora com disco de 400 mm, do Laboratório de Siderurgia (LaSid/UFRGS).



O disco utilizado foi o de 600 mm de diâmetro, sendo ajustado para um ângulo de 52° (c/ horizontal) e para uma velocidade de 30 rpm, segundo pré-testes e informação da literatura (MEYER, 1980). Além disso a alimentação do disco foi feita com uma taxa média de 0,66 kg/min. O teor de umidade das pelotas foi de aproximadamente 15%.

A Tabela 20 apresenta a quantidade em massa utilizada para produção das pelotas com o PAE 1, para os testes de resistência.

Tabela 20 – Quantidades de matéria-prima adicionadas nas pelotizações do PAE 1 para testes de resistência.

Composição em massa				
PAE (kg)	PET (kg)	CIM (kg)	Massa mistura (kg)	V H ₂ O adicionado (l)
18,00	2,00	1,00	21,00	3,55
18,00	2,00	2,20	22,20	3,80
18,00	2,00	3,60	23,60	4,10

Onde V = Volume e CIM = Cimento

Foram ainda produzidas mais duas bateladas de pelotas. A primeira, com o PAE 1, mantendo fixo o teor de cimento em 5% e variando-se o PET em 5, 10 e 15% em massa. Isto com o intuito de avaliar perda de massa e remoção de zinco. E a segunda (PAE 2), mantendo-se fixo o aglomerante cimento em 5% e, variando o PET em 5, 10 e 15% em massa. Esta tendo a finalidade de avaliar a remoção de zinco e o grau de metalização.

4.8.2 Via manual

Foram produzidas pelotas com o PAE 2, de forma manual e com umidade aproximada de 20%. A finalidade foi de observar-se o ganho na resistência à compressão das pelotas com o uso de diferentes aglomerantes. O tamanho médio da pelota obtida manualmente foi de 10 mm. A Figura 38 ilustra a obtenção deste tipo de pelota.

Figura 38 - Produção de pelotas manuais.



4.9 Cura das pelotas

A metodologia para cura das pelotas foi realizada de diferentes maneiras. Para aquelas misturas produzidas em disco com teor de cimento variando e com o PAE 1 foi realizada uma cura superior a 28 dias, ou seja, de 42 dias. Estas pelotas ficaram estocadas em ambiente coberto (livre de chuvas) e em compartimentos de no máximo 2 a 3 camadas de pelotas sobrepostas. As demais pelotas produzidas no disco tiveram todas cura de 28 dias.

Para as pelotas produzidas manualmente para ensaio de resistência à compressão a cura foi de 21 dias, por tratar-se de um trabalho em paralelo, onde não houve disponibilidade de tempo para a cura ideal dos 28 dias, segundo Takano et al.

Na crepitação foram utilizados três métodos de cura: um no qual as pelotas eram colocadas em estufa a 110 °C por três horas, a cada semana, até atingirem 28 dias (para determinação da umidade). Além de outro método com cura em estufa após os 28 dias por uma hora a 120 °C e um terceiro com residência em estufa por cinco horas, também após os 28 dias.

4.10 Ensaaios de resistência física e mecânica

4.10.1 Resistência à compressão

Através de uma adaptação à norma ASTM E382-12 foram testadas as pelotas produzidas tanto no disco (PAE 1) quanto manualmente (PAE 2), a fim de simular esforços de armazenamento, bem como a preparação da carga do cestão usado em aciarias elétricas. Para isso pelotas com diferentes tempos de cura foram submetidas a ensaios de compressão em uma máquina de ensaios universal Shimadzu Autograph AG-X 50 kN, localizada no LACER/UFRGS (Figura 39). A resistência à compressão das pelotas foi determinada a partir do valor médio de 10 repetições do ensaio de compressão para cada amostra produzida de forma manual e 20 para as pelotas produzidas em disco (somente com cimento como aglomerante). Foram selecionadas pelotas com diâmetro médio (via disco) de 10 mm, assim como foram produzidas as pelotas manualmente com o mesmo diâmetro. Este valor foi escolhido por estar dentro da média da faixa de pelotas com maior representatividade na pelotização (9,5 a 12,5 mm).

Figura 39 - Máquina de ensaios universal Shimadzu Autograph AG-X, localizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).



4.10.2 Resistência a queda (Shatter)

As pelotas obtidas com o PAE 1 foram submetidas a testes de queda com o objetivo de avaliar a degradação das mesmas frente a situações comuns em uma usina siderúrgica, tais como transporte, manuseio e carregamento. Foi realizada uma adaptação à norma ASTM D440, para avaliação do índice de queda. O teste de queda foi realizado utilizando um equipamento que consiste em uma caixa (400 mm x 310 mm x 210 mm) com fundo móvel, a qual, quando acionada, permite a queda livre das pelotas de uma altura de 1,72 m. As pelotas ao caírem se chocam contra uma chapa de aço com 13 mm de espessura, fixa no chão. O teste foi realizado com aproximadamente 120 g de pelotas. O procedimento realizado foi de três quedas consecutivas. Em cada queda as pelotas foram peneiradas, utilizando peneiras de aberturas 9,52; 4,76; 2,83 e 1,18 mm. Para assim avaliar sua massa verificando as degradações desta. A Figura 40 mostra o equipamento utilizado nos testes de Shatter.

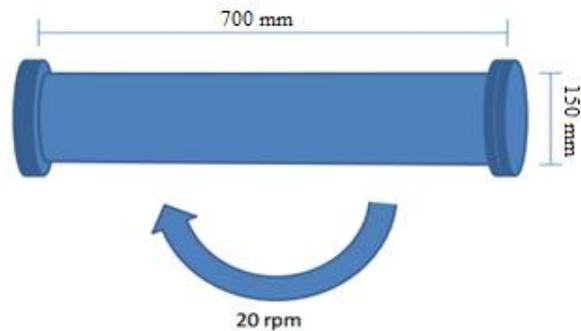
Figura 40 - Aparato utilizado para teste de queda, no LaSid/UFRGS.



4.10.3 Resistência ao tamboramento

O teste de tamboramento foi realizado em um tambor tipo-I com dimensões detalhadas na Figura 41.

Figura 41 - Dimensões do tambor utilizado nos testes.



Utilizou-se 34 pelotas (aproximadamente 100 g), sendo estas submetidas a 100 revoluções, com velocidade de 20 rpm. Após os consecutivos tombamentos as pelotas foram peneiradas, utilizando as mesmas peneiras dos testes de queda e avaliadas suas massas para mensurar as degradações. Estas degradações indicavam que os fragmentos que se mantinham acima de 9,52 mm, poderiam representar pelotas praticamente intactas, mantendo assim suas propriedades de autorredução.

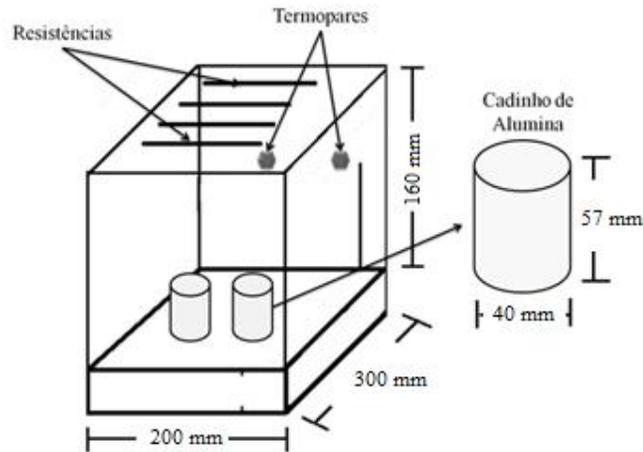
4.11 Testes de redução carbotérmica e de remoção de zinco

Após as pelotas terem sido submetidas aos testes de resistência, elas foram conduzidas para testes de redução carbotérmica.

Rota PAE 1

Foram utilizados dois fornos para realização dos ensaios metalúrgicos com o PAE 1. O primeiro, com suas dimensões está ilustrado na Figura 42.

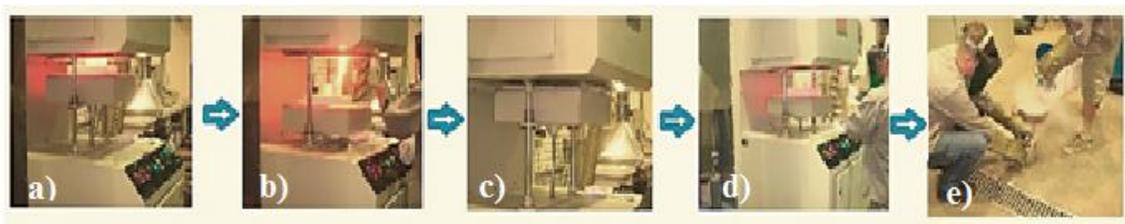
Figura 42 - Dimensões da placa refratária, altura e tamanho do cadinho do mufla.



Este forno trata-se de um mufla Jung LF0916, onde as pelotas produzidas (com 10% PET e 5% cimento), foram submetidas a testes isotérmicos de 900, 1000 e 1100 °C e depois avaliadas quanto ao grau de metalização. O forno era pré-aquecido e as pelotas inseridas (aproximadamente 40 g), contabilizando quatro estágios (5, 10, 15 e 30 minutos). Estes tempos foram escolhidos devido as condições de tempo de residência aproximadas para um carregamento e fusão em um FEA.

A Figura 43 mostra o passo-a-passo do procedimento para redução das pelotas.

Figura 43 - Etapas do procedimento de testes de redução em forno mufla.



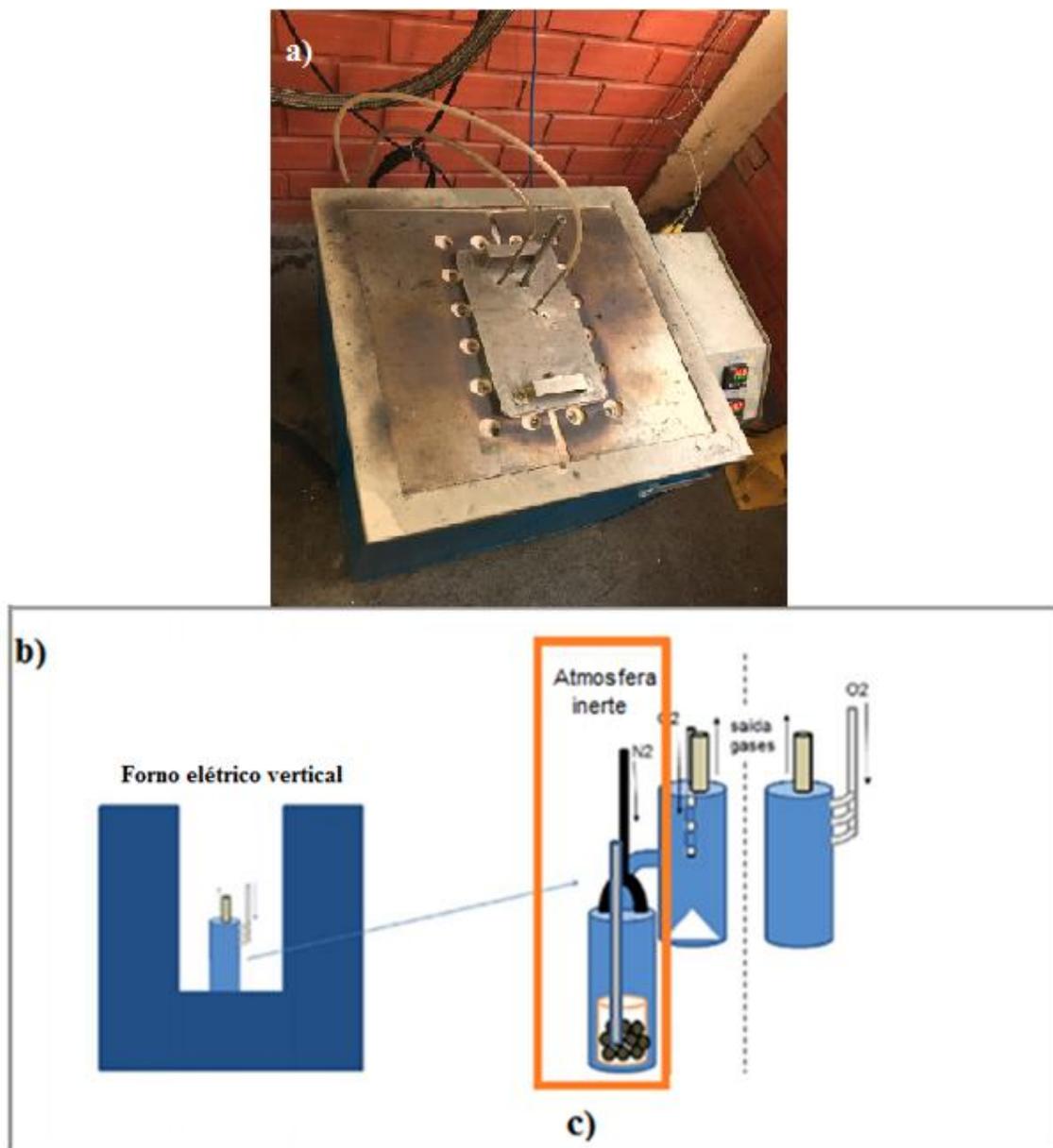
Primeiro, o forno era aquecido de maneira uniforme (a), depois da abertura do forno (b), as pelotas eram inseridas e mantidas por tempos determinados (5, 10, 15 e 30 min.) (c), sob temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C. Para, por fim, serem retiradas (d) e colocadas em contato com nitrogênio líquido (e) no intuito de evitar reações (como reoxidação) indesejáveis.

Estes testes tinham o intuito de servirem como uma complementação dos testes termogravimétricos.

Esta etapa de testes foi importante para identificação da formação de um depósito de óxido de zinco sobre as pelotas reduzidas. Maiores detalhes sobre a formação do depósito e grau de metalização, estão descritos e ilustrados no Apêndice E, que trata destes experimentos.

As pelotas utilizadas nos ensaios com aparato metalúrgico/experimental (Figura 44), a partir do PAE 1, foram testadas com o objetivo de avaliar a perda de massa, remoção de zinco e também Grau de Metalização. Estes experimentos tiveram o intuito de validar os testes em termobalança. Para isso foram utilizadas as misturas da Tabela 15.

Figura 44 - Forno elétrico vertical utilizado para testes de redução das pelotas. b) Vista de perfil do forno.
c) Aparato metalúrgico constituído pelas retortas.



A Figura 44 mostra o forno elétrico vertical (a e b) e ilustra o aparato (c).

Este aparato foi idealizado no intuito de evitar a reoxidação que as pelotas sofriam no forno elétrico vertical. O equipamento consiste de dois cilindros (ou retortas) acopladas (Figura 44c). No primeiro cilindro, as pelotas foram inseridas e mantidas dentro de um cadinho, sendo controlada a temperatura por um termopar. Esta retorta foi inertizada, através de um fluxo de nitrogênio, com uma vazão de 10L/min. Após, os gases eram transferidos para

a segunda retorta e sofriram reoxidação, através da injeção de ar atmosférico. Objetivou-se assim a captura dos gases precipitados nas formas óxidas, principalmente os de zinco. A massa utilizada de pelotas foi de aproximadamente 40 g (12+ 1 pelotas).

Rota PAE 2

As pelotas produzidas a partir do PAE 2 foram avaliadas, quanto a crepitação, remoção de zinco e grau de metalização, além de DRX. Os testes metalúrgicos destas pelotas foram obtidos através do uso de forno descrito anteriormente (Figura 44).

Fração de perda de massa

Calculou-se a fração da perda de massa em um experimento com temperatura de 1000 °C, em aparato experimental. A variação ocorreu nos tempos, que foram três: 15, 30 e 60 minutos. Utilizou-se para tal o PAE 1, uma vez que necessitava-se da análise de espectroscopia Mössbauer, para determinar a perda mássica máxima (P.M.). Com sua fórmula descrita abaixo e valores contidos na Tabela 13.

$$P. M. = \% \text{ em massa de zinco na pelota} + \% \text{ oxigênio redutível na pelota} + \% \text{ carbono da} \\ \text{pelota} (\% \text{ carbono fixo do redutor} + \% \text{ carbono do PAE})$$

Crepitação

O índice de crepitação das pelotas foi avaliado em função do tempo e método de cura. As pelotas foram produzidas de forma manual, com aproximadamente 20% de adição de água, em massa e tinham um diâmetro de 10 mm. Foram avaliados os teores de umidade, semanalmente, até que se completassem 28 dias, em estufa. Os testes de umidade foram realizados na mesma, a 110 °C, por 3 horas. Ainda, foi utilizado outro método de secagem na quarta semana, sendo os aglomerados submetidos a 120 °C, por uma e cinco horas.

Foi definido o índice de crepitação a partir do percentual mássico que os fragmentos abaixo de 6,3 mm representavam em relação à massa das pelotas. Isto após sofrerem

aquecimento em forno de laboratório, a 1000 °C e dois minutos. Para avaliação foram testadas três composições, mantendo-se fixo o teor de PET em 10%, em massa. Variou-se o cimento em 5, 8 e 10%, de teores em massa (Tabela 19), visando verificar sua influência na crepitação.

Remoção de zinco

O grau de remoção de zinco define-se através da fórmula 16:

$$1 - \frac{\text{Zn}_{\text{final (ICP)}} \times \% \text{ massa restante (pós redução)}}{\text{Zn}_{\text{inicial na pelota (ICP)}}} \quad (16)$$

Grau de Metalização

O Grau de Metalização pode ser calculado através da fórmula 17.

$$\text{G.M.} = \% \text{Fe metálico} / \% \text{Fe Total} (\times 100) \quad (17)$$

Os teores de ferro metálico e ferro total foram determinados por análise química via úmida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados a seguir os resultados referentes aos ensaios de redução carbotérmica via termogravimetria (metodologia para determinação do teor de carbono na pelota), pelletização, resistências das pelotas, fração de perda de massa, crepitação, remoção de zinco e grau de metalização. Além disso utilizou-se resultados de difração de raios X como suporte aos testes metalúrgicos.

5.1 Ensaio em termobalança

A Tabela 21 mostra as misturas de PAE/PET submetidas a ensaios termogravimétricos com a estimativa dos seus constituintes e as relações mássicas Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$.

Tabela 21 - Composição das misturas dos ensaios termogravimétricos e resultados de perda mássica.

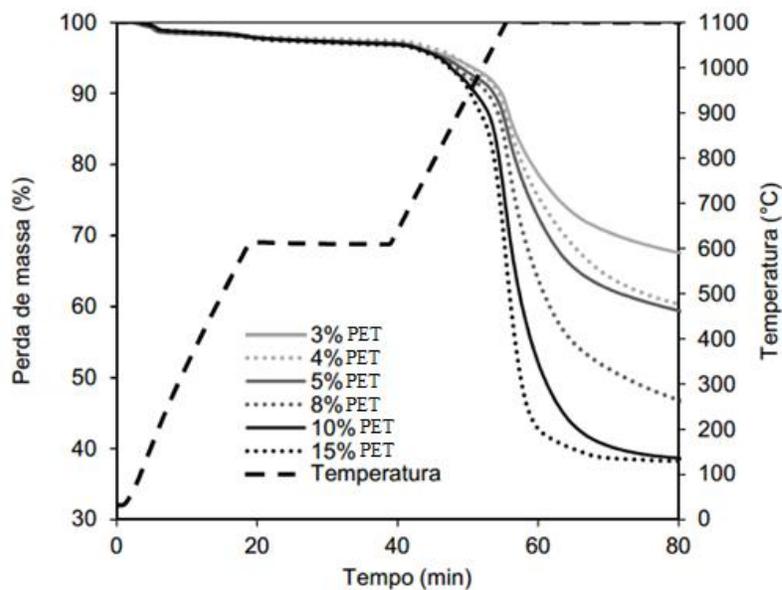
Misturas		Constituintes (% em massa)			Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$	Máx. perda de massa estimada	Perda total no ensaio (%)
PAE	PET	$O_{\text{reduzível}}$	Zn	Carbono ($C_{\text{fixo}} + C$ do PAE)			
97	3	17,4	33,2	3,6	0,20	54,2	31,7
96	4	17,2	32,9	4,4	0,26	54,5	39,6
95	5	17,0	32,5	5,3	0,31	54,8	40,5
92	8	16,5	31,5	8,0	0,48	56,0	53,5
90	10	16,1	30,8	9,8	0,61	56,7	59,2
85	15	15,2	29,1	14,2	0,93	58,5	59,0

Inicialmente, nota-se que o aumento do teor de PET proporcionou, como esperado, uma maior perda de massa, embora a concentração de oxigênio e zinco tenha sido menor. A posição em destaque, na Tabela 21, indica a composição adequada para a aferição do teor de coque nas pelotas. Isto porque teve uma perda de massa no ensaio maior, com o menor teor de carbono possível.

Observa-se que as perdas totais dos ensaios com 10% (em destaque) e 15% de PET foram superiores a perda máxima estimada. Isso se deve, provavelmente, ao fato de não terem sido consideradas a volatilização de outros óxidos, assim como a eliminação das fases hidratadas formadas pelas reações do cimento com a água.

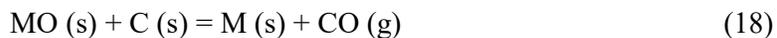
A Figura 45 mostra o resultado dos ensaios termogravimétricos das misturas de PAE 1/PET. Observa-se que na primeira etapa até 600 °C, todas as amostras apresentaram comportamento similar. Nesta primeira parte as perdas de massa observadas são relativas à liberação da umidade e desvolatilização parcial do coque de petróleo. Assim, seria plausível esperar diferenças de perdas de massa durante a primeira etapa, uma vez que as misturas apresentam diferentes teores de redutor. No entanto, devido à baixa quantidade de matéria volátil do coque de petróleo e dos pequenos teores de redutor nas misturas, não foi possível verificar diferenças significativas entre as amostras. Estas perdas para todas estas amostras foram cerca de 3%.

Figura 45 - Ensaio termogravimétrico das misturas de PAE 1 e coque de petróleo (PET).



Com o aumento da temperatura observa-se que as amostras apresentaram uma acentuada perda de massa (Figura 45), que se inicia em temperaturas entre 900 e 1000 °C e segue até a temperatura máxima do teste, de 1100°C. O comportamento das amostras em temperaturas acima de 900°C está vinculado à redução dos óxidos metálicos contendo oxigênio redutível, da gaseificação do carbono fixo do agente redutor e devido à perda de zinco que deixa o sistema na fase gasosa. A perda de massa das amostras devido à volatilização do zinco, é provocada pela redução/vaporização deste metal, uma vez que após a

redução, o zinco metálico é volatilizado (907°C). A redução carbotérmica dos óxidos de ferro e zinco presentes no PAE pode ser representada genericamente pela reação 18.



Essa reação estabelece uma relação mássica carbono/oxigênio igual a 0,75 para a total redução dos óxidos de ferro e zinco presentes no PAE. Logo, o comportamento de perda de massa das diferentes amostras no gráfico da Figura 45 pode ser explicado ao se avaliar a relação Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$ de cada uma dessas misturas (Tabela 21).

Observa-se que a perda de massa aumenta na medida em que a relação Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$ das amostras se aproxima a 0,75. No entanto, verificou-se que as misturas com 10 e 15% de PET, tiveram perdas de massa semelhantes. Assim, para as misturas com menores valores da relação Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$, o percentual de carbono foi insuficiente para se atingir a total redução dos óxidos de ferro e zinco. Logo, a perda de massa verificada para as amostras de 3 a 8 % de coque de petróleo nas misturas, é inferior a máxima perda estimada (Tabela 21). Já para as misturas com 10 e 15% de PET, as perdas verificadas (Figura 45) são próximas à máxima estimada. Nota-se que o resultado de perda de massa para a amostra com 10 % de PET assume um patamar de perda de massa dos óxidos de ferro e zinco presentes no PAE, mesmo com uma relação Carbono/ $O_{\text{reduzível}}$ inferior a 0,75. Isso pode ter ocorrido, pois a redução dos óxidos metálicos nas temperaturas onde se deu a maior perda de massa da mistura, ocorre com formação mista de CO/ CO_2 , ou seja, com um consumo de carbono associado a dois oxigênios, portanto com uma menor parcela representativa em massa de carbono do que prevê a reação 18. Verifica-se ainda que a perda de massa das amostras com 10 e 15% de PET, foi ligeiramente superior à máxima estimada. Acredita-se que isso se deva a redução de outros óxidos contidos no PAE e que não foram incluídos na estimativa da máxima perda.

Embora as misturas com 10 e 15% de PET tivessem rendimentos semelhantes, é possível verificar no gráfico da Figura 45 a existência de uma vantagem cinética da amostra com maior quantidade de redutor. Assim, acredita-se que ao se elevar a proporção de 10 para 15% de redutor nas misturas ocorre um aumento na produção de CO, acentuando a velocidade de redução da mistura. Isto poderia ser útil em uma aplicação industrial onde o reator metalúrgico necessita de uma diminuição no seu tempo de funcionamento.

5.2 Ensaios de pelotização

5.2.1 Via disco

A Tabela 22 mostra os resultados dos lotes produzidos (com o PAE 1) em faixas de tamanho, para testes de resistência mecânica e de autorredução.

Tabela 22 – Parametrização dos lotes de pelotização (com uso do PAE 1).

Lote	Ângulo da pelotizadora	RPM	Composição em massa				V H2O adicionado (l)	4-9,5 mm	9,5-12,5 mm	12,5-15,9 mm	15,9+ mm
			PAE (kg)	PET (kg)	CIM (kg)	Massa mistura (kg)					
1	52 °	30	18,00	2,00	1,00	21,00	3,55	8,26%	29,95%	44,31%	17,48%
2	52 °	30	18,00	2,00	2,20	22,20	3,80	23,91%	39,10%	25,18%	11,80%
3	52 °	30	18,00	2,00	3,60	23,60	4,10	33,17%	43,69%	20,56%	2,58%

Os lotes 1, 2 e 3 foram produzidos com 5, 10 e 15% de cimento, respectivamente, mantendo constante o teor de PET em 10%, em massa. Posteriormente foram produzidos lotes com os mesmos parâmetros e resultados de produtividade muito próximos à esta primeira batelada, porém variando-se o PET em 5, 10 e 15%, com o uso do PAE 2.

A faixa granulométrica de pelotas produzidas, conforme a Tabela 22, mais representativa, foi a encontrada entre 9,5 e 12,5 mm, compondo aproximadamente entre 30 e 40% produção total das pelotas, em massa.

Figura 46 - Faixa de tamanho das pelotas escolhidas para os testes.



9,5 mm < ϕ > 12,5 mm

5.2.2 Via manual

Para a preparação da pelletização foi feita uma mistura inicial (PAE+PET) e após, foi acrescentado às misturas os aglomerantes, conforme Tabela 18.

Posteriormente a preparação das matérias-primas, as pelotas foram modeladas manualmente em um diâmetro de 10 mm, próximo do valor médio obtido com as pelotas no disco pelletizador.

Figura 47 - Produção de pelotas manuais.



Fonte: SOUSA, 2013.

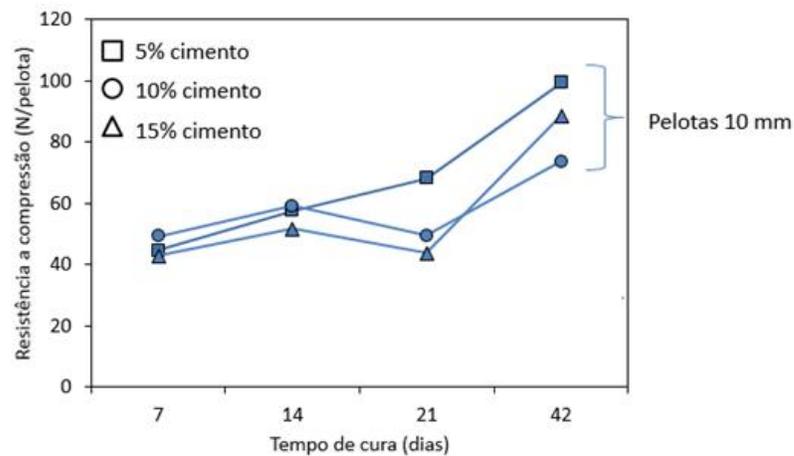
5.3 Ensaios de resistência física e mecânica

5.3.1 Resistência a compressão

Via disco

A Figura 48 mostra o desempenho da resistência das diferentes pelotas produzidas com o PAE 1 no disco pelotizador.

Figura 48 - Resultados do ensaio de compressão para três teores de cimento, conforme tempo de cura em dias.



Pode-se notar que as pelotas com 42 dias de cura e 5% de cimento foram as que apresentaram uma maior resistência a compressão (valor na ordem de 100 N/pelota). Isso se deve, segundo Lea (1971), ao fato de que existe uma quantidade ótima de cimento para obtenção da melhor propriedade mecânica possível. Esta quantidade está relacionada à formação de uma camada superficial entre as partículas. Quantidades de cimento acima deste valor, ou seja, que formam mais de uma camada sob as partículas, não aumentarão a resistência final do aglomerado.

Além disso, após 42 dias de cura, a resistência a compressão dos aglomerados continua em elevação, indicando a importância do fator tempo na busca por melhores resultados. Isso se deve, provavelmente, à formação das fases hidratadas mais estáveis do cimento à longo prazo (MANTOVANI E TAKANO, 2000).

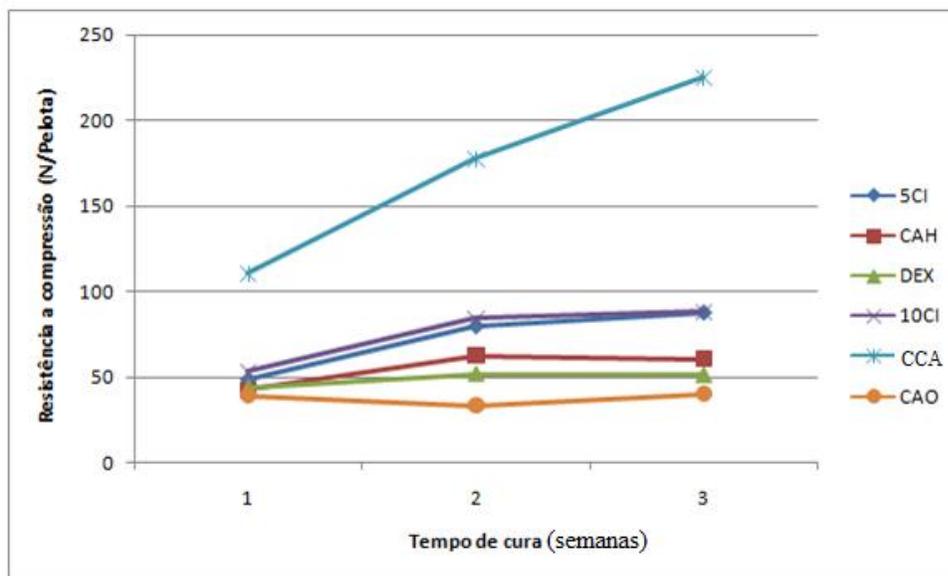
Ainda, pode-se observar que as pelotas com o menor teor de cimento, após os 42 dias de cura, obtiveram os melhores resultados. Isto é vantajoso, quando levada em consideração a necessidade de aquisição de matéria-prima, que torna a sua aplicação mais econômica. Segundo Mantovani e Takano (2000) valores próximos a 120 N/pelota seriam aceitáveis a nível industrial.

Resultados para uma análise estatística de resistência a compressão para estas pelotas encontram-se no Apêndice D.

Via manual

Na Figura 49 observa-se os valores de resistência a compressão para pelotas autorredutoras produzidas de forma manual e com diversas composições de aglomerantes, conforme visto na Tabela 18. Foram ensaiadas um total de 10 pelotas por composição, em cada período de tempo de cura.

Figura 49 – Desempenho das pelotas manuais, frente a resistência a compressão.



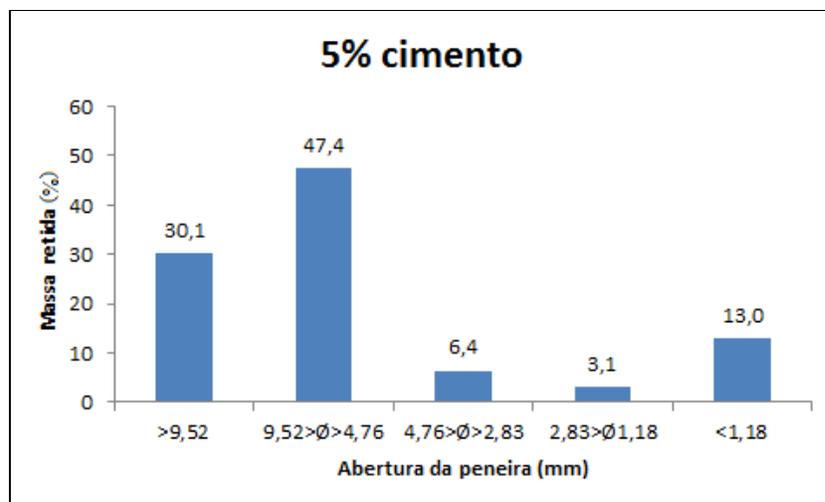
Onde: 5CI = 5% cimento; CAH = 10% cal hidratada; DEX = 3% dextrose; 10CI = 10% cimento; CCA = 3% cinza de casca de arroz e 7% cal hidratada; CAO = 10% óxido de cálcio

Pode-se observar que a combinação de 3% de cinza de casca de arroz com 7% de cal hidratada obteve um desempenho consideravelmente melhor em relação às outras composições. Este desempenho deve-se, provavelmente a reação que o material pozolânico realiza com o hidróxido de cálcio, na presença de água, formando então silicatos de cálcio estáveis com boa capacidade cimentante (reação 2). Após as três semanas de cura, as composições com 5 e 10% de cimento, obtiveram resultados iguais (88 N/pelota), diferentemente das pelotas de PAE 1 produzidas no disco, onde a composição com 5% obteve resistência em torno de 70 N/pelota na terceira semana. Esta diferença pode estar associada aos teores de adição de água serem diferentes, além do processo manual da fabricação das pelotas ter aplicação de forças de compactação também diferentes. Os demais ligantes, dentre eles um orgânico, apresentaram valores mais baixos em relação à estas três composições.

5.3.2 Resistência a queda (Shatter)

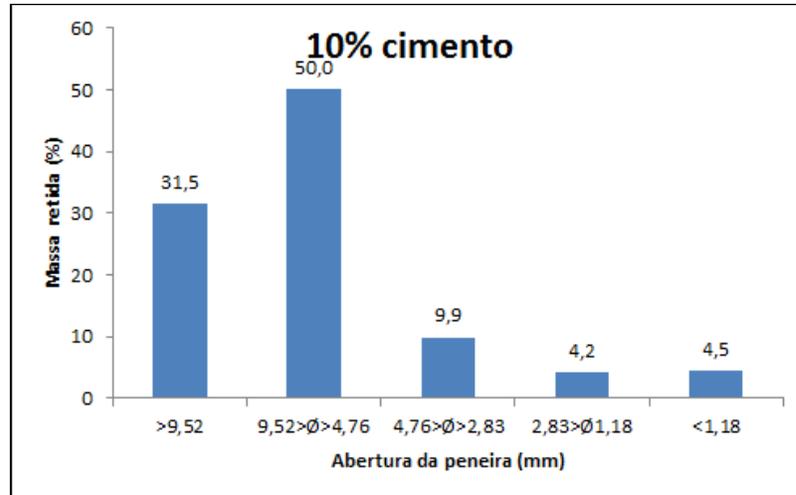
A Figura 50 mostra os resultados para o teste Shatter, com as pelotas do PAE 1, produzidas com 5% de cimento.

Figura 50 - Gráfico de apresentação dos resultados em Shatter para 5% de cimento.



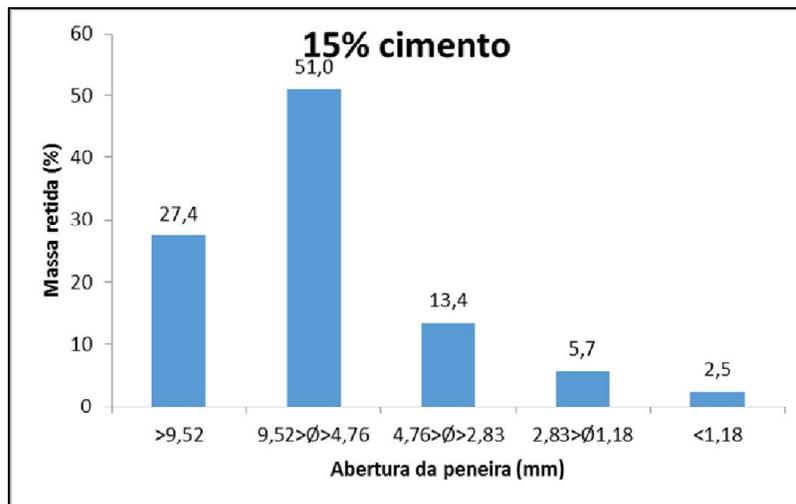
A Figura 51 mostra os resultados para o teste Shatter, com as pelotas do PAE 1, produzidas com 10% de cimento.

Figura 51 - Gráfico de apresentação dos resultados em Shatter para 10% de cimento.



A Figura 52 mostra os resultados para o teste Shatter, com as pelotas do PAE 1, produzidas com 15% de cimento.

Figura 52 - Gráfico de apresentação dos resultados em Shatter para 15% de cimento.



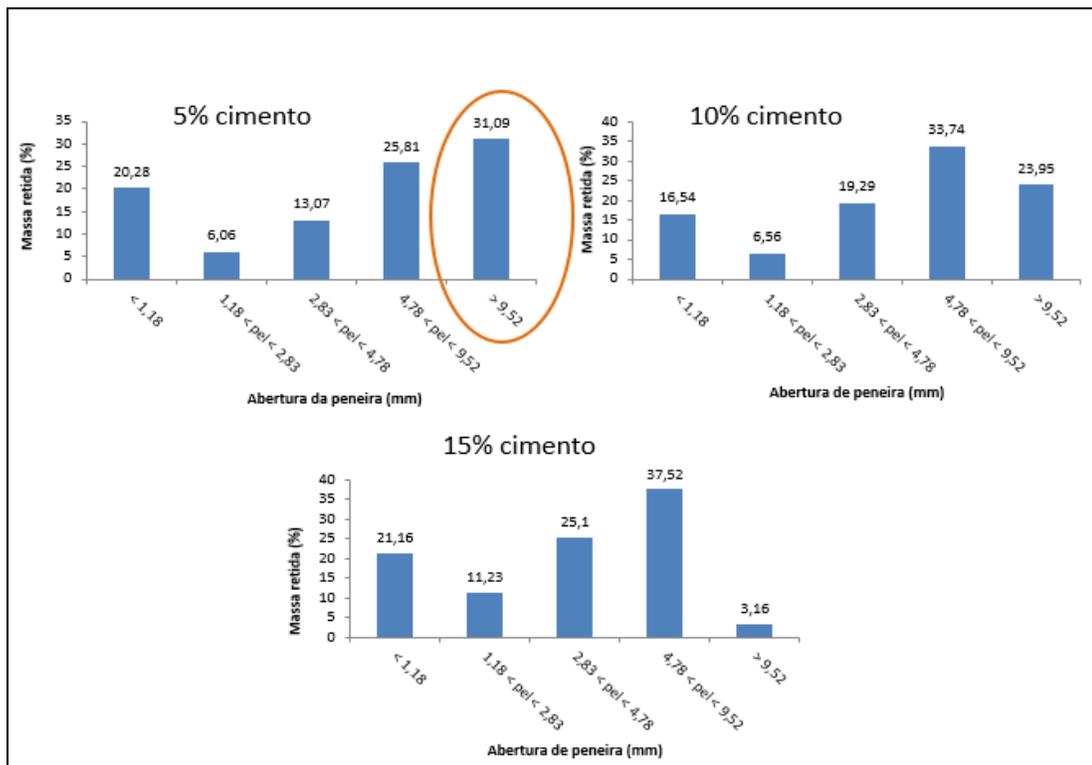
Pode-se verificar como resultado, que os três lotes, com variação no teor de cimento, obtiveram todos resultados muito próximos. As pelotas, inicialmente com um diâmetro médio

de 10 mm, após submetidas às quedas, foram degradadas até uma faixa de tamanho majoritária, entre 4,76 a 9,52 mm (em média cerca de 50%, em massa, das amostras dos três lotes). Ainda, de 27,4 a 31,5% (em massa) das pelotas, se mantiveram com um tamanho superior a 9,52 mm. Sendo que este teste tem o intuito de manter as pelotas o mais próximo possível do seu tamanho original, para manutenção das suas propriedades de aglomerado autorredutor.

5.3.3 Resistência ao tamboramento

A Figura 53 mostra os resultados dos testes de tamboramento, que assim como o teste de queda, avaliou a degradabilidade que as pelotas sofriram, desta vez em um tambor rotativo.

Figura 53 - Resultados do ensaio de tamboramento.



Os testes de resistência ao tamboramento, na faixa para peneiras acima de 9,52 mm, indica que não houve muita degradação das pelotas após as solicitações no tambor. As pelotas que se mantiveram mais intactas foram as com 5% de cimento, conforme circulado na Figura 53. O resultado alcançado foi de mais de 30%, em massa, de pelotas mantidas nesta faixa acima de 9,52 mm.

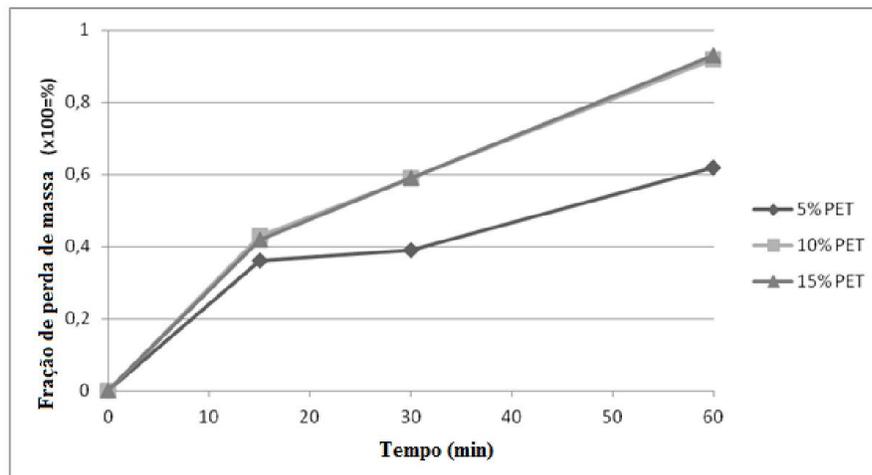
Pode-se encontrar uma correlação destes resultados com o teste de resistência a compressão. Ou seja, as pelotas produzidas com 5% de cimento apresentaram melhores resultados frente às outras composições nestes dois tipos de ensaios. Assim, para transporte, manuseio e estratificação do cestão, constata-se que esta composição seja a mais adequada.

5.4 Testes de redução carbotérmica e de remoção de zinco

Fração de perda de massa

Os resultados para a fração de perda de massa para a pelota produzida com o PAE 1 sob temperatura de 1000 °C, estão indicados na Figura 54.

Figura 54 - Fração de perda de massa para três teores de redutor e três diferentes tempos de ensaio.



Observa-se que para os três teores de redutor, a fração de perda de massa durante os primeiros 15 minutos de ensaio foi de aproximadamente 40%. Após decorridos os primeiros

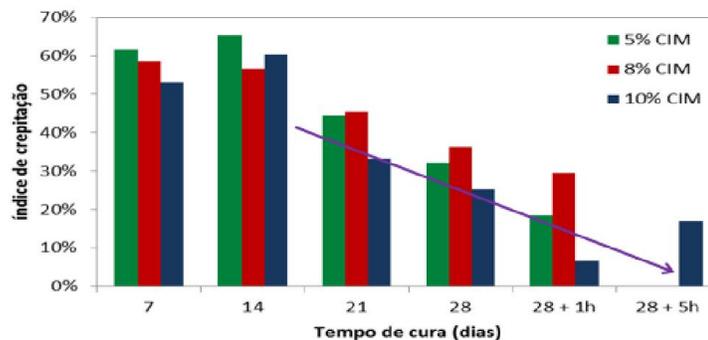
minutos, a linha que liga os pontos para as amostras com 10 e 15% de PET se distancia da outra abaixo (5%), aproximando-se do valor 1, à esquerda no eixo das ordenadas. Este comportamento indica que elas estejam se direcionando para o valor máximo de perda. Ou seja, estão teoricamente próximas da total remoção de zinco, oxigênio redutível e carbono (Tabela 21). Ainda que a perda devido a outros óxidos e a perda relacionada com a remoção das fases de cálcio silicatos hidratados, originadas pela combinação de água e cimento, não foram mensuradas.

Dessa forma os resultados de fração de perda de massa apresentados na Figura 54 indicam que o teor ótimo de redutor nas pelotas está entre 10 e 15% (validando os testes em termobalança) e os valores de fração de perda de massa, que correspondem a uma aproximação da máxima redução dos óxidos presentes nas pelotas, só foram atingidos após 60 minutos em temperatura de 1000°C.

Crepitação

Na Figura 55 tem-se o índice ou grau de crepitação das pelotas compostas com o PAE 2, em função do tempo e método de cura.

Figura 55 - Índice de crepitação avaliado com diferentes tempos e métodos de cura.



A Figura 55 mostra que os melhores resultados para os testes de crepitação foram obtidos com o método de secagem em estufa por 120 °C em 5 horas, após 28 dias de cura. Quanto maior o tempo de cura menos os aglomerados crepitavam.

A adição de cimento e o tempo de cura contribuíram para que se reduzisse o índice de crepitação, possivelmente devido a formação e consolidação de reações de hidratação, que

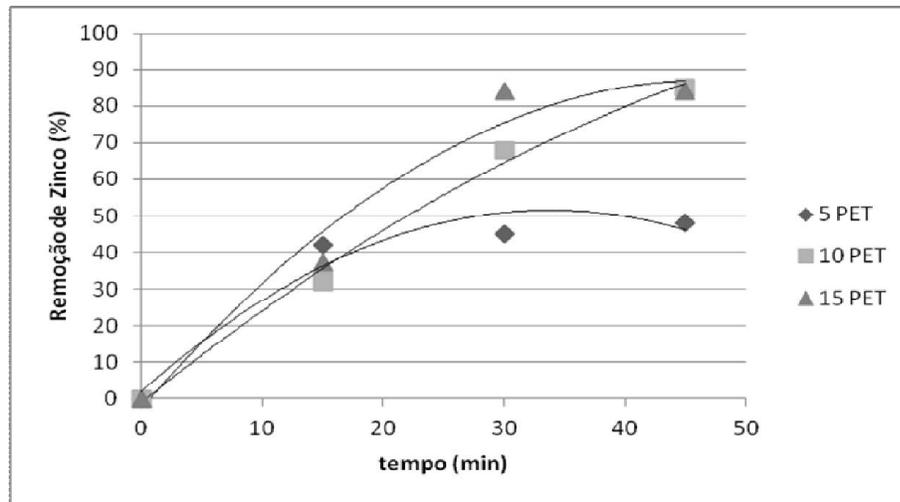
compõem as fases C-S-H (cálcio silicatos hidratados) e carbonatos, que continuariam a perder massa em temperaturas acima de 1000 °C (MANTOVANI E TAKANO, 2000).

Outro fato observado durante estes testes foi a percepção da presença de estalos provenientes do interior do forno, indicando a ocorrência de crepitação: eles duravam em torno de 10 a 15 segundos, logo após as pelotas serem inseridas no forno vertical cilíndrico.

Remoção de zinco

Na Figura 56, observa-se os resultados para o PAE 2, para as três diferentes composições das pelotas, em temperatura de 1100°C.

Figura 56 - Grau de remoção de zinco para a temperatura de 1100 °C.

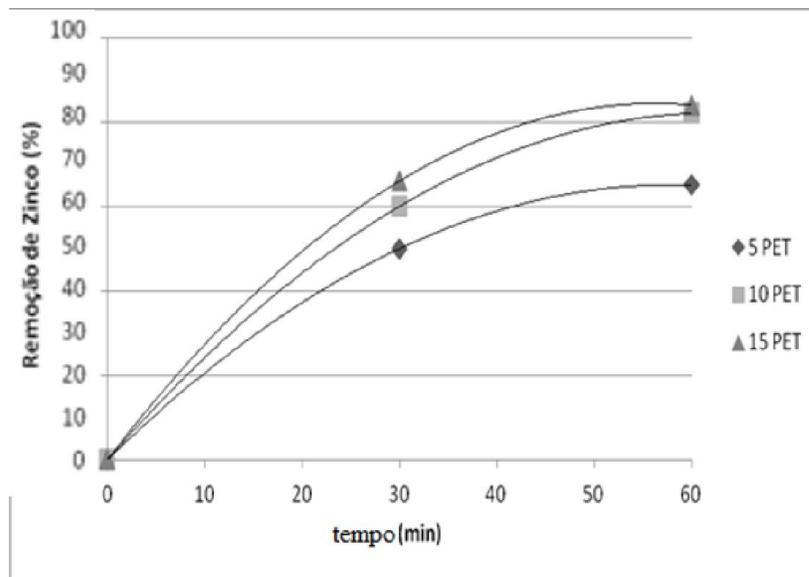


Observa-se no que o teor máximo de remoção atingido para esta temperatura e um tempo de ensaio de 45 minutos foi de aproximadamente 85%, em massa. Isso se deve, basicamente, a decomposição da franklinita, em menos de 15 minutos, segundo Lee et al (2001), redução e volatilização da zincita, ao longo do tempo. Quando se utilizam pelotas com 15% de PET nota-se a vantagem cinética do composto submetido a esta temperatura de 1100 °C, através da leitura dos pontos na Figura 56. Já a amostra contendo 10% de PET possui um comportamento semelhante, em relação à remoção de zinco, em comparação com a

composição de 15% PET, porém com a vantagem, em termos de aplicação industrial, de requerer menor quantidade de redutor. Para 5% de PET atinge-se um valor próximo de 50% de remoção, sendo que a projeção da reta que liga os pontos na Figura 56 tende a se manter próxima a este valor, independentemente do tempo de experimento decorrido.

Na Figura 57, observa-se os resultados para o PAE 1, para as três diferentes composições das pelotas, em temperatura de 1000 °C.

Figura 57 - Grau de remoção de zinco para a temperatura de 1000 °C.



Pode-se ver que a máxima remoção de zinco, para um experimento com tempo de uma hora, foi de aproximadamente 80%, em massa. Isto se deve, basicamente a decomposição da franklinite redução e volatilização da zincita (LEE ET AL, 2001).

Grau de Metalização

A Tabela 23 mostra os resultados, para três temperaturas (900, 1000 e 1100 °C) em quatro tempos, para ferro total e ferro metálico de cada amostra submetida aos experimentos, com uso do PAE 1.

Tabela 23 - Grau de metalização obtido para todos os ensaios de pelotas com 10% de PET e 5% de cimento em forno mufla. Ferro metálico e Ferro total (% , em massa).

T (°C) - tempo (min)	Fe T (%)	Fe ° (%)	G.M.
900 -5	18,9	0,3	2%
900 -10	19,5	0,4	2%
900 -15	19,5	0,8	4%
900 -30	20,1	2,7	13%
1000 -5	19,5	0,3	2%
1000 - 10	19,8	2,2	11%
1000 - 15	20,9	3,2	15%
1000 - 30	21,9	4,5	21%
1100 - 5	19,6	2,3	12%
1100 - 10	34,9	9,6	28%
1100 - 15	27	5,3	20%
1100 - 30	32,7	10,9	33%
1200 -30	44	31	70%

Nota-se que a única amostra submetida à uma temperatura de 1200 °C, obteve grau de metalização muito superior em relação aos demais experimentos, que se julgados sob o ponto de vista das necessidades industriais, são muito baixos. Porém mais testes tornam-se necessários afim de explicar este tipo de comportamento.

De acordo com Marroquín (2008) e a Figura 26, a 1100 °C existe a predominância da redução do óxido de zinco devido às velocidades de redução deste composto serem notavelmente mais altas comparadas com as correspondentes ao óxido de ferro (III), que se reduz de maneira pouco significativa ao longo do intervalo de tempo entre 8 a 105 minutos.

Nos experimentos de redução com uso do aparato, todas as amostras em que se obteve resultados para temperaturas de 1000 e 1100 °C não tiveram percentuais maiores que 30% no grau metalização (Tabela 25, Apêndice E). A Tabela mostra dados das análises via úmida para um conjunto de duas temperaturas e três tempos. Os resultados, obtidos para o PAE 2,

submetido aos ensaios em ambiente inerte do aparato experimental, também indicam baixa metalização.

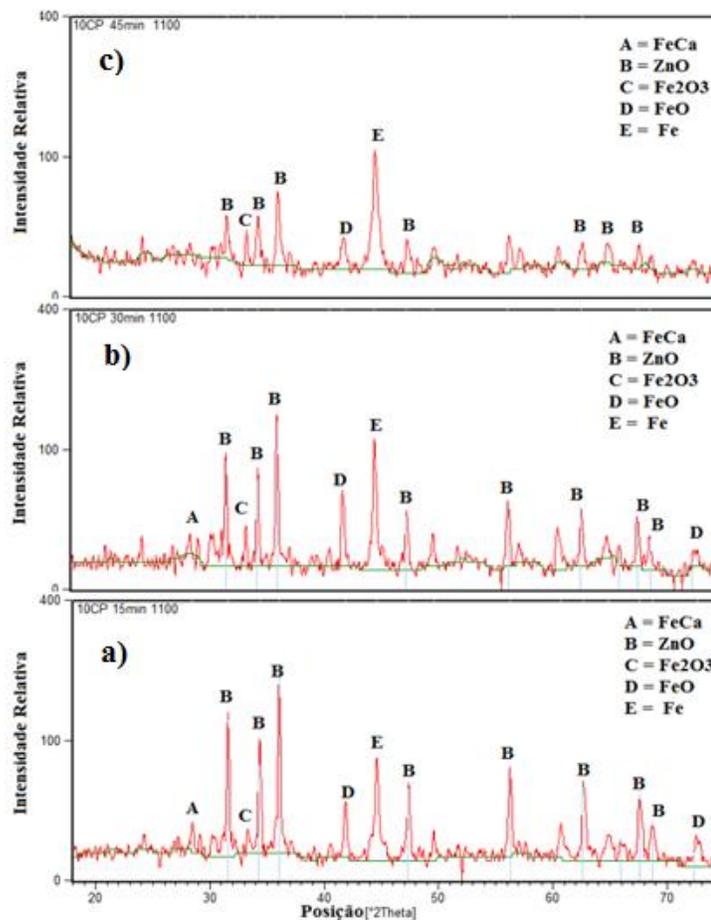
Zhang et al (1996), concluiu em seu trabalho que o grau de metalização do ferro foi de 79,19%, em 1300 °C. Isto para um PAE com 21,5% de zinco, em massa e avaliação de misturas com cerca de 14% de fonte carbonosa. Para concluir seu trabalho os autores afirmam que altas temperaturas são necessárias para aumentar as condições cinéticas para um maior grau de redução dos óxidos de ferro.

O grau de metalização obtido no trabalho de Machado et al (2004), foi de no máximo 52,68%, isto para um PAE com teor de zinco muito inferior ao ferro (cerca de 9%, em massa). A temperatura utilizada foi de 1050 °C e a amostra foi submetida ao ensaio por 60 minutos.

DRX

Utilizou-se esta técnica de forma a auxiliar nos resultados de metalização e remoção de zinco. Foi analisada a evolução de três difratogramas. A composição com 10% de PET na formulação foi escolhida pela vantagem da economicidade do uso do agente redutor, conforme já discutido. Já a temperatura de 1100 °C, foi escolhida por ter os maiores percentuais em termos de grau de metalização e remoção de zinco. A Figura 58 mostra a evolução dos picos ao longo de a) (15 minutos), b) (30 minutos) e c) (45 minutos).

Figura 58 - Difratoograma da amostra de PAE 2 com 10% de PET à 1100 °C. a) após 15 min. b) 30 min. c) 45 minutos.



Inicialmente, após 15 minutos de experimento, indicado na Figura 58 a), já não há mais a presença de franklinita, conforme caracterização inicial das fases do PAE (Figura 31), que se decompõe em zincita e hematita (Fe_2O_3) (LEE ET AL, 2001). Já na situação b), onde o tempo decorrido foi de 30 minutos, observa-se que houve uma diminuição da intensidade dos picos de ZnO (representado pela letra B, no gráfico), que após se reduzir, volatiliza à temperatura de 907 °C. Já no último difratograma c), o pico de ferro é ligeiramente maior que em a) e b), porém ainda nota-se a presença das fases óxidas do Fe, wustita e hematita. Isto indica a não completa metalização. Ainda observa-se em c) que os picos de zincita diminuíram de intensidade, em relação aos difratogramas anteriores, indicando a remoção de zinco das pelotas obtidas com 10% de PET e sob a temperatura de 1100 °C, ratificada na Figura 56.

6. CONCLUSÕES

- O teor de carbono para a redução dos óxidos na pelota foi determinado para a faixa de 10 a 15%, em massa, de coque de petróleo, como redutor;

- O resultado de resistência a compressão obtido após 28 dias de cura a frio para pelotas de 10 mm de diâmetro, com adição de 5% de cimento, em massa, foi de 100 N/pelota;

- Pelotas com a combinação de cal hidratada e cinza de casca de arroz, em proporção 7:3 e com cura de 42 dias, obtiveram os melhores resultados frente ao teste de resistência a compressão, que foi aproximadamente de 200 N/pelota;

- Cerca de 30% de metalização foram obtidos em ensaios a 1000 e 1100 °C, em até 45 minutos de autorredução;

- A maior remoção de zinco atingida, foi próxima a 85%, em massa. Isto para as pelotas compostas com 10 e 15% de PET, após 45 minutos de ensaio, na temperatura de 1100 °C;

- Pôde-se concluir que a franklinita presente nas pelotas autorredutoras se decompõe, em menos de 15 minutos na temperatura de 1100 °C e com 10% de PET;

- Pôde-se concluir que, a partir de 14 dias de cura, quanto maior o tempo de cura (28 dias) e maior o teor de aglomerante (10% em massa), menores foram os índices de crepitação obtidos.

Finalmente e tendo em vista o objetivo geral do trabalho as propriedades mecânicas, metalúrgicas e de enriquecimento em zinco obtidas necessitam ainda ser balizadas em testes de fusão em fornos elétricos a arco.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros alguns temas importantes que poderiam ser abordados:

- Avaliar a resistência das pelotas com tempo de cura superior a 42 dias;

- Realizar testes metalúrgicos utilizando a cal hidratada combinada com cinza de casca de arroz como aglomerante. Isto porque a cinza é um material bastante disponível regionalmente, no intuito de reduzir custo e impactar menos ambientalmente;

- Avaliar a influência do uso de óxido de cálcio, como ligante, nos ensaios metalúrgicos;

- Uso de diferentes redutores para acelerar as reações de redução dentro do reator metalúrgico. Utilização de carvão vegetal, por exemplo, fonte carbonácea abundante em nosso estado;

- Avaliar o teor de óxidos de zinco capturados na retorta (cilindro) de oxidação e rever projeto do aparato, uma vez que nas condições de vazão de nitrogênio e de injeção de ar atmosférico não foi possível capturar os óxidos na retorta de oxidação por completo;

- Remover ao máximo o teor de zinco na pelota para que possa avaliar-se o processo de fusão. Deve-se evitar a presença de zinco, no caso de ensaios em fornos com tubulações de pequeno diâmetro, uma vez que o zinco tenda a obstruir a saída dos demais gases;

- Entender melhor o sistema Fe-Zn-O a fim de maximizar a redução, principalmente dos óxidos de ferro. Para isso pode-se aliar a ferramenta FactSage para simulação de diferentes condições pré-estabelecidas;

- Realizar análises morfológicas com uso de MEV nas pelotas após sofrerem redução, no intuito de verificar estruturas típicas de ZnO e whiskers de ferro oriundos da metalização;

- Realizar uma análise econômica e estudo sobre a viabilidade dos testes industriais, além de avaliação da questão energética da inserção das pelotas autorredutoras em FEA;

- Avaliar a produtividade da pelotizadora em função de uma taxa de alimentação automatizada.

APÊNDICE A

Procedimento de digestão ácida para ICP:

As amostras foram previamente secas em estufa (forno mufla) a 105 °C, durante uma hora (nesse momento cada amostra foi colocada em um Becker com o auxílio de uma espátula e em seguida transferida para o forno mufla, cada Becker foi identificado de acordo com a identificação de cada amostra recebida).

Ao retirar a amostra do forno mufla, pesou-se exatamente 1,0 g de amostra em um vidro de relógio tarado, utilizando a balança analítica para pesagem. Transferiu-se a amostra para um Becker de 250 mL e adicionou-se 20 ml de uma solução 1:3 de ácido nítrico e clorídrico, respectivamente.

A mistura do ácido mais amostra foi submetida a aquecimento na chapa elétrica (temp. 95°C ± 5°C) durante três horas, mantendo-se o volume com adição de água deionizada aquecida. Foi colocado um vidro relógio sobre o Becker para evitar a evaporação excessiva e eventuais respingos durante a digestão, os quais podem ocasionar perda da amostra.

Após a digestão, com finalidade de reduzir a acidez da solução de metais, o aquecimento das amostras foi mantido por mais duas horas a 70°C, mantendo o volume com água deionizada aquecida.

Após essa etapa, a solução de metais mais o resíduo foi adequadamente filtrada, efetuando-se a lavagens dos filtros e do resíduo insolúvel com pequenas quantidades de água deionizada de modo que a solução de metais resultante fique com um volume total próximo a 90 mL.

Essa solução foi avolumada com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Desta solução original, retirou-se uma nova alíquota de 1mL com a pipeta volumétrica, e essa é novamente avolumada a 100 mL em balão volumétrico, sendo essa solução submetida à análise.

APÊNDICE B

Segue procedimento descrito por Machado et al (2006), para quantificação das fases majoritárias do PAE.

Estimativa do conteúdo de $ZnFe_2O_4$:

$$\%Fe_{ZnFe_2O_4} = \frac{\%Fe_{Total(via\ ICP)} \times \%Fe_{ZnFe_2O_4(via\ Mössbauer)}}{100}$$

$$\%Zn_{Fe_2O_4} = \frac{\%Fe_{ZnFe_2O_4} \times M_{ZnFe_2O_4}}{M_{Fe_{ZnFe_2O_4}}}$$

Estimativa de ZnO:

$$\%Zn_{ZnFe_2O_4} = \frac{\%Zn_{Fe_2O_4} \times M_{ZnO}}{M_{ZnO}}$$

$$\%Zn_{ZnO} = \%Zn_{Total(via\ ICP)} - \%Zn_{ZnFe_2O_4}$$

$$\%ZnO = \frac{\%Zn_{ZnO} \times M_{ZnO}}{M_{Zn}}$$

Estimativa do conteúdo de Fe_3O_4 :

$$\%Fe_{Fe_3O_4} = \frac{\%Fe_{Total(via\ ICP)} \times \%Fe_{Fe_3O_4(via\ Mössbauer)}}{100}$$

$$\%Fe_{3O_4} = \frac{\%Fe_{Fe_3O_4} \times M_{Fe_3O_4}}{M_{Fe_{Fe_3O_4}}}$$

Onde:

$\%Fe_{Zn_2O_4}$: %Fe no mineral franklinita;

$\%Fe_{Total}$ (via ICP): massa percentual de Fe determinada por ICP;

$\%Fe_{ZnFe_2O_4}$ (via Mössbauer): %Fe no mineral franklinita (via Mössbauer);

$\%Zn_{Fe_2O_4}$: percentual de franklinita nas amostras;

$M_{Fe(ZnFe_2O_4)}$: massa molar do ferro no mineral franklinita;

$M_{ZnFe_2O_4}$: massa molar de franklinita;

M_{Zn} : massa molar de Zn;

$\%Zn_{ZnO}$: percentual de Zn na fase zincita;

$\%Zn_{Total}$ (via ICP): percentual total em massa de Zn via ICP;

$\%ZnO$: percentual de zincita nas amostras.

APÊNDICE C

Pré-testes de Pelotização:

Foram testadas pelotas com aglomerante para forno Waelz, cedido pela empresa Phosther Proqmet Indústria e Comércio LTDA, sua resistência à compressão média foi de aproximadamente 53 N/pelota. Pelotas com melaço, de acordo com a literatura (McCREA E PICKLES, 1995) conferem em combinação com o cimento, uma alta resistência inicial (nos primeiros dias de cura). Porém nos resultados obtidos em laboratório para determinadas composições, isso não foi constatado. Também não foi observado um aumento significativo na resistência a compressão na adição de cinza de casca de arroz ao cimento.

Testes para determinação da umidade das pelotas

Tabela 24 - Pré-testes para determinação da relação água/cimento/mistura.

Ângulo Pelotizadora	Velocidade disco	Diametro do Disco	Massa mistura (Kg)	Volume de agua adicionado (L)	Porcentagem água	Eficiencia	6.3-8.0 (Kg)	8.0-12.5 (Kg)	12.5+ (Kg)	4.0-6.3	6.3-8.0	8.0-12.5	12.5+	H2O/cim
52°	30 R.P.M	60 cm	5,10	1,20	19,05%	-	0,7600	3,0040	1,2520	14,00%	13,04%	51,53%	21,48%	2,4
52°	30 R.P.M	60 cm	4,94	0,90	15,40%	85,71%	0,7521	2,3341	0,6708	24,99%	15,01%	46,60%	15,39%	1,8
52°	30 R.P.M	60 cm	9,39	1,80	16,09%	91,74%		6,31	2,33			61,44%	22,72%	3,8
52°	30 R.P.M	60 cm	10,00	1,80	18,00%	67,39%		1,62	0,27			20,35%	3,38%	1,8

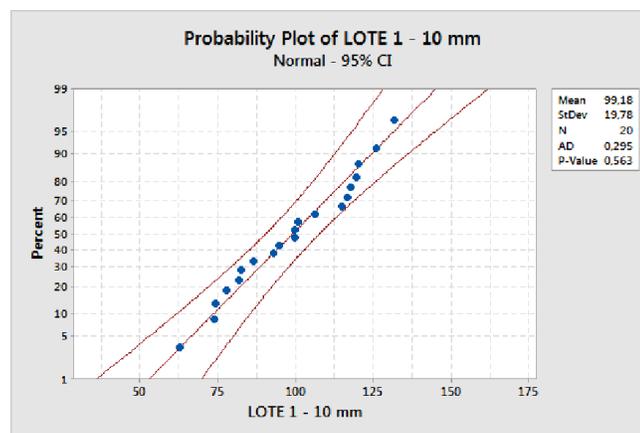
Conforme a Tabela 24, foram realizados diversos pré-testes para estabelecer uma melhor relação de água para as misturas a serem pelotizadas. O primeiro critério foi o formato e tamanho das pelotas produzidas. Como pode-se observar na linha em amarelo, estas foram as pelotas que tiveram melhor formato e resistência inicial, além de terem um grande percentual dentro da faixa de produção das pelotas usuais (9,5 – 12,5 mm). Ou seja, 15% era a relação de água a ser adicionada na mistura PAE:PET, enquanto que para o cimento a relação foi retirada do diagrama de Abram (Figura 15), como sendo 0,3 L/kg de cimento, por representar uma alta resistência para relações próximas a este valor.

APÊNDICE D

Análise estatística por MINITAB (para ensaio de resistência a compressão)

Segue na Figura 59 a análise estatística do lote 1, com adição de 5 % de cimento (melhor desempenho de resistência), para 42 dias de cura, ou seja, acima dos 28 dias considerados essenciais (MANTOVANI E TAKANO, 2000). O tamanho da pelota escolhido foi de 10 mm.

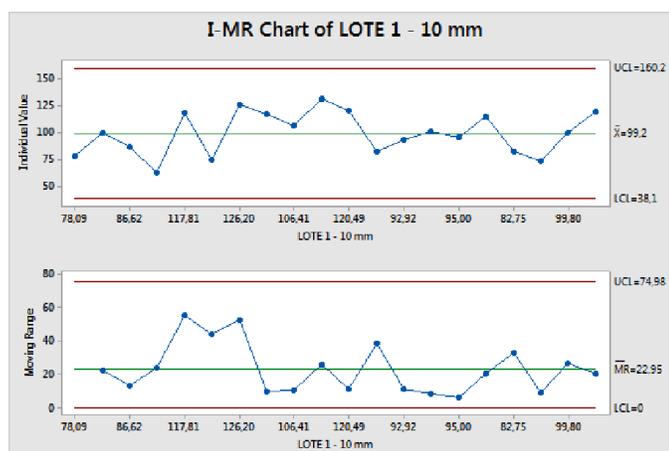
Figura 59 - Gráfico de distribuição normal dos 20 dados.



O resultado indica que o *P-Value* (0,563) é maior que 0,05, ou seja, os dados seguem uma distribuição normal. Uma distribuição normal, por sua vez, descreve a distribuição dos erros das medidas. Portanto, analisando os pontos da Figura 60, todos se encontram dentro de faixa, sendo considerados normais.

Esta informação obtida de que os dados são normais, é um requisito para a análise por cartas de controle. A Figura 60 mostra a carta de controle para os resultados dos ensaios de resistência a compressão para um total de 20 amostras.

Figura 60 - Carta de controle construída para a amostragem dos testes.

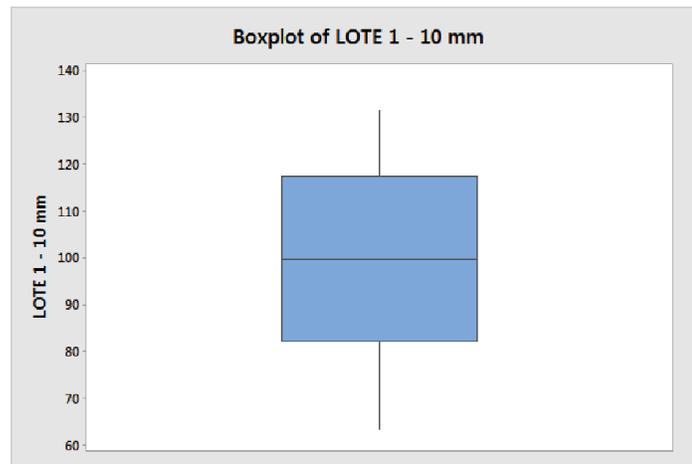


Todos os dados encontram-se dentro dos limites de variação normal do processo. Também não há nenhuma sequência muito grande de pontos fora dos limites, que poderiam indicar causas especiais. Os valores do gráfico ou distribuição na parte inferior (da Figura 60), indicam a carta de amplitude móvel (*MR*), onde cada ponto representa o quanto cada dado variou em relação ao anterior.

Os limites de controle representam até onde é normal que a variação aconteça. Por isso são também chamados de variações naturais do processo. Na Figura 60 todos os pontos estão dentro dos limites, ou seja, são resultados estatisticamente confiáveis. Ainda, a média (em N/pelota) deste lote de amostras é de 99,2.

A Figura 61 mostra o “Boxplot”, que resume uma distribuição, exibindo sua forma, tendência central e variabilidade.

Figura 61 - Boxplot para amostras do lote 1, com 10 mm de diâmetro.

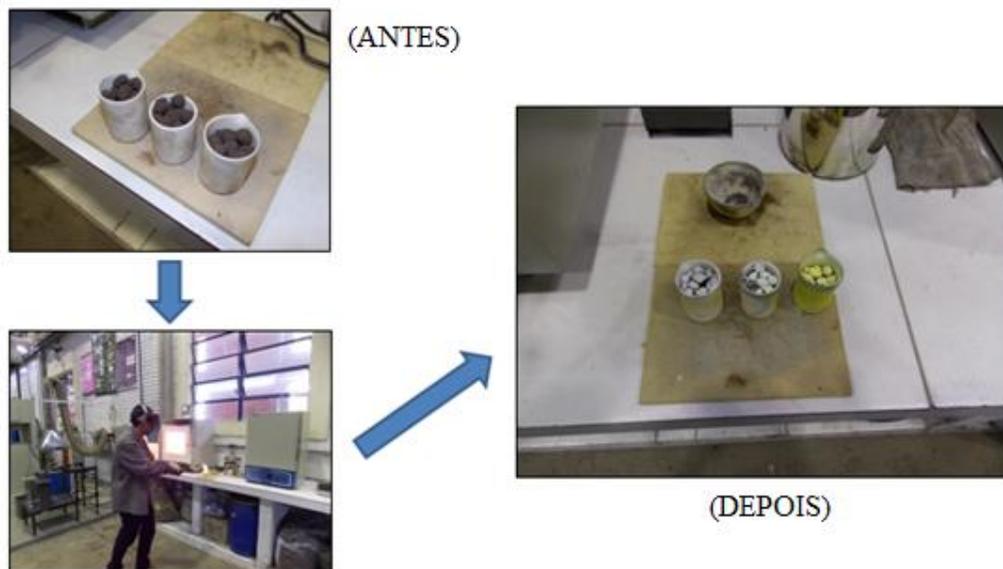


Na Figura 61, pode-se observar nas extremidades da linha vertical, o valor mais alto obtido (aproximadamente 130 N/pelota) e o valor mais baixo (entre 60 e 65 N/pelota). Ainda, tem-se a mediana (linha horizontal que corta a caixa azul), em torno de 100 N/pelota.

APÊNDICE E

Conforme demonstrado no item 4.11 (Figura 43), foram realizados vários testes metalúrgicos para avaliação do potencial redutor das pelotas produzidas com o PAE 1. A partir da escolha do uso das pelotas com o melhor desempenho em resistência e teor de carbono definido por testes em termobalança, foi realizado uma série de ensaios em forno mufla para determinação do grau de metalização e alguns ensaios visando a remoção do zinco.

Figura 62 - Pelotas imediatamente antes e imediatamente após a inserção no forno mufla Jung LF0916.



Observa-se, que o lote de pelotas oriundas do PAE 1, com ambiente oxidante, resultava em uma deposição dos óxidos de zinco sobre as pelotas. Isto pôde ser notado pela coloração branca e amarela que cobria os aglomerados dentro do cadinho, logo após serem retiradas do forno (Figura 62, imagem da direita).

Grau de metalização para experimentos em aparato experimental:

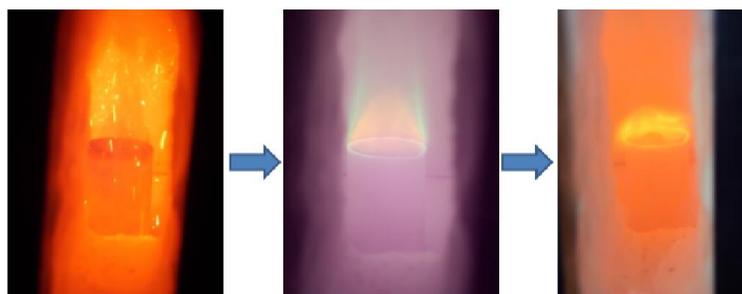
Tabela 25 - Resultados de Grau de Metalização (GM) obtidos em aparato metalúrgico.

5 PET				10 PET				15 PET			
Amostra (T - t, em min)	Fe T	Fe O	G.M.	Amostra (T - t, em min)	Fe T	Fe O	G.M.	Amostra (T - t, em min)	Fe T	Fe O	G.M.
1000 °C -15	17,9	1,1	6%	1000 °C -15	18,0	2,1	12%	1000 °C -15	17,0	1,78	10%
1000 °C -30	19,0	1,2	6%	1000 °C -30	18,4	2,45	13%	1000 °C -30	17,3	2,4	14%
1000 °C -45	18,7	1,7	9%	1000 °C -45	17,6	3,2	18%	1000 °C -45	16,75	3,5	21%
1100 °C -15	21,2	2	9%	1100 °C -15	17,6	2,17	12%	1100 °C -15	17,3	2,45	14%
1100 °C -30	21,5	2	9%	1100 °C -30	25,7	6,97	27%	1100 °C -30	22	6,25	28%
1100 °C -45	22	2	9%	1100 °C -45	32,9	9,15	28%	1100 °C -45	28,5	7,25	25%

Os resultados de grau de metalização para os experimentos realizados no aparato experimental foram bem próximos aos resultados de forno mufla (Tabela 23).

Outra observação importante obtida em pré-testes foi relacionada às etapas do aquecimento do cadinho com as pelotas dentro do forno. Através da janela do forno pôde-se observar a crepitação (inicialmente), após a provável volatilização do zinco e a remoção dos óxidos do sistema (Figura 63):

Figura 63 - Etapas do processo de adição das pelotas em forno mufla.



8. REFERÊNCIAS

ACOSTA, CD. **Sistema de despoeiramento nos fornos da aciaria elétrica da Gerdau Riograndense**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

AGRA, AA; JÚNIOR, HAS; RÜCKERT, MF; OLIVEIRA, LS; FERREIRA, FB; FLORES, BD; VILELA, ACF. Avaliação da utilização de diferentes aglomerantes nas propriedades mecânicas de pelotas autorredutoras de pó de aciaria elétrica. **ABM Week 2015**, Rio de Janeiro.

ALVES, JO; ESPINOSA, DCR; TENÓRIO, JAS. Recycling of steelmaking slag aiming at the production of thermo acoustic insulation. TMS 2009, **138th Annual Meeting and Exhibition 2009**, São Francisco, USA.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E382-12. Standard Test Method for Determination of Crushing Strength of Iron Ore Pellets.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E382-12. Standard Test Method of Drop Shatter Test for Coal.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E9. Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature.

ANDRADE, F. **Comparativo entre tijolos MgO-C e dolomítico para aplicação no revestimento refratário da panela para a fabricação de aços de construção mecânica**. Dissertação de mestrado profissional, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

ARAÚJO, LA. **Manual de Siderurgia**, vol. 1- Produção. Editora Arte & Ciência, São Paulo, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004. Classificação de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007. Amostragem de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653. Materiais pozolânicos - requisitos.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736. Cimento Portland Pozolânico.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8289 E 8290. Carvão mineral: determinação do teor de cinzas e do teor de matérias voláteis.

BAFGHI, MS; KARIMI, M; ADELI, M. A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**. Vol. 10. 2013.

BAGATINI, MC. **Estudo da reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. Tese de doutorado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.

BAGATINI, MC; ZYMLA, V; OSÓRIO, E; VILELA, ACF. Carbon gasification in self-reducing mixtures. **ISIJ International**, v.54, 2014.

BARKER, KJ; BLUMENSCHEN CD; BOWMAN B; CHAN, AH; CHOLET, RJ; DORAN, DJ; DRNEVICH, RF; GLAWS, PC; HUBBLE, DH; JANCOSKO, RM; JIMENEZ, J; JONES, JAT; KOR, GJW; KOROS, PJ; LEFRANK, PA; LEHRMAN, A; MARR, RJ; MESSINA, CJ; MILLER, TW; NASSARALLA, CL; PATIL, BV; PAULES, JR; RUSSELL, RO; RYMARCHYK, N; SELINES, RJ; SHARAN, A; STEWART, SE; TURKDOGAN, ET; VERNON, HL. **The Making, Shaping and Treating of Steel**. 11th Edition, - **Steelmaking and Refining Volume**. Pittsburg, PA, 1998.

BODSWORTH, C. The extraction and refining of metals. United Kingdom, 1994.

BRANDT, PGA. Application of computer analysis to electric arc furnace fume control. **Iron and Steel Engineer** 69:1. 1992; 56-9.

BUZIN, PJWK. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico à arco**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CELIK, F; CANAKCI, H. An investigation on rheological properties of cement based grout mixed with rice husk ash (RHA). **Construction and Building Materials**. 2015. Pg. 188.

D'ABREU, JC; MOURÃO, MB; COSTA, PHC; JUNIOR, JH, MARCHEZE, E. **Curso de autorredução carbo-metalotérmica**. 7º Simpósio Brasil-Japão. 2008.

DONALD, JR; PICKLES, CA. A kinetic study of the reaction of zinc oxide with iron powder. **Metallurgical and Materials Transactions B**. Vol 27-B, 1996.

DORONIN, IE, SVYAZHIN, AG. Commercial methods of recycling dust from steelmaking. **Metallurgist**, v. 54, 2011.

DUTTA, SK; SAH, R.; CHOKSHI Y. **Iron ore-coal/coke composite pellets**. IIT – Kanpur India. 2013; pg. 25-26.

FLORES, BD. **Estudo da redução-fusão de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo com vistas a utilização em forno Elétricos a Arco**. Trabalho de Diplomação, Porto Alegre: 2011.

FLORES, BD; FLORES, IV; BAGATINI, MC; OSÓRIO, E; VILELA, ACF. Study on reducing and melting behavior of mill scale/petroleum coke blend. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**. São Paulo, 2013.

FLORES, BD. **Avaliação experimental em forno piloto da influência de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

FREITAS JR, JA. **A estrutura do concreto**, UFPR, 2013.

GANDIAGA, NG; VERGARA BGE. In Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology. 1999. **Proceeding of the “Rewas” 99**: TMS, INASMET, pg 1511-1520.

GEORGE, HD; BOARDMAN, EB. IMS - Grangcold pelletizing system for steel mill waste material. **Iron and Steel Engineer**, vol 50, 1973; pg 60-64.

GOKSEL, MA; SCHOTT, TA; KAISER, FT. Hot metal production from iron oxide in the cupola by the MTU - Pelle Tech cold bonded agglomeration process. **Proc. 4th Int. Symp. On Agglomeration**, Toronto, Canada. 1985; pg. 401-408.

GRILLO, FF. **Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono**. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

GUÉZENNEC, AG; HUBER, JC; PATISSON, F; SESSIEC, P; BIRAT, JP; ABLITZER, D. Dust formation in electric arc furnace: birth of particles. **Powder Technology**, 2005.

GUIMARÃES, JEP. **A cal: fundamentos e aplicações na engenharia civil**. 2002.

HANEWALD, RH; SCHWEYER, DI; HOFFMANN, DM. High temperature recovery and reuse of specialty steel pickling materials and refractories at INMETCO. **Electric Furnace Conference**, Toronto, 1991.

HUBER, JC. Tese de Doutorado, INPL França, 2000.

JENSEN, JT; WOLF, K. Reduction of EAF dust emissions by injecting it into the furnace. **MPT – Metallurgical Plant and Technology International**, Düsseldorf, 1997.

JOHN, LA. **Melhoria no desempenho nos injetores supersônicos em operação em um forno elétrico a arco**. Dissertação de mestrado profissional, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

KEYSER, NH. **Characterization, recovery and recycling of Electric Arc Furnace dust**. Symposium on Iron and Steel Pollution Abatement Technology, Chicago, 1981.

KUWAUACHI, Y; BARATI, M. A mathematical model for carbothermic reduction of dust-carbon composite agglomerates. **ISIJ International**, 2013; pg. 1097.

LEA, FM. **The chemistry of cement and concrete**. Chemical Publishing Company, NY, 1971.

LEE, JJ; LIN, C; CHEN, HK. Carbothermal reduction of zinc ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 2001; p. 1033-1040.

LÓPEZ, FA; DELGADO, AL. Enhancement of electric arc furnace dust by recycling to EAF. **Journal of Environmental Engineering**. 2002; pg. 2.

LÚCIO, A. **Físico-Química metalúrgica**. Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de engenharia Metalúrgica, 1981.

MACHADO, JGMS. **Estudo da caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica**. Dissertação de Mestrado – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

- MACHADO, JGMS; BREHM, FA; MORAES, CAM; SANTOS CA; VILELA ACF. Characterization study of electric arc furnace dust phases. **Materials Research**, v.9, 2006.
- MAHMUD, HB; MAJUAR, E; ZAIN, MFM; HAMID, NBAA. Mechanical properties and durability of high strength concrete containing rice husk ash. Malhotra VM, editor. **Proceedings of the eighth CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete**. Las Vegas, Nevada, USA; 2004; p. 751–65.
- MANTOVANI, MC. **Comportamento a frio e a quente em pelotas autorredutoras**. Dissertação de mestrado. USP – São Paulo. 1994.
- MANTOVANI, MC; TAKANO, C. The strength and the high temperature behaviors of self-reducing pellets containing EAF dust. **ISIJ International**, no 3, 2000; pg. 224-230.
- MARCHEZE, ES. **Resistência mecânica a frio e crepitação em pelotas autorredutoras**. Dissertação de mestrado. USP, 1994.
- MARROQUÍN, MCG. **Caracterização e cinética da redução de ferrite de zinco presente em poeiras de aciaria, por misturas CO-CO₂**. Tese de doutorado. PUC-RJ. 2008, Rio de Janeiro.
- MASUD, A; LATIF, A. **Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process**. Republic of South Africa, 2002.
- MATSUOKA, T; KOROZO, SI; KOYABU, SI. New technology for treating electric arc furnace dust. **Iron and Steel Engineer**, Japão. Sumitomo Heavy Ind. LTD, 1991.
- MCCLELLAND, JM; TANAKA, H; SUGYIAMA, T; HARADA, T; SUGITATSO, H. FASTMET Dust Pellet Reduction on the first FASTMET waste recovery plant. **Ironmaking Conference Proceedings**, 2001.
- McCREA J, PICKLES CA. Agglomeration and recycling of electric arc furnace dust. **Electric Furnace Conference Proceedings**, 1995.
- MEHTA, PK; MONTEIRO, PJM. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. 3rd ed. New York, USA: McGraw-Hill Companies Inc.; 2005.

MENAD, N; AYALA, JN; CARCEDO, FG; HERNÁNDEZ, RA. Study of the presence of fluorine in recycled fractions during carbothermal treatment of EAF Dust. **Waste Management**. 2003. Pág. 483 a 491.

MEYER, K. **Pelletizing of Iron Ores**. Düsseldorf: Springer-Verlag; 1980.

MOON, J; SAHAJWALLA, V. Investigation into the role of the Boudouard reaction in self-reducing iron oxide and carbon briquetts. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 2006.

MORCALI, MH; YUCEL, O; AYDIN, A; DERIN, B. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of Waelz oxide by semi-pilot scale rotatory furnace. **Journal of Mining and Metallurgy**. 2012; pg. 176.

MOREIRA, MF. **Apostila de Siderurgia**, Rio de Janeiro, 2012.

MOURÃO, M; NASCIMENTO, R; MASSUDA, M. Resistência mecânica de pelotas autorredutoras. **48 ° Congresso anual da ABM**, 1993, pág. 1-13.

MOURÃO, MB; YOKOJI, A; MALYNOWSKYJ, A; LEANDRO, CAS; TAKANO, C; QUITES, EEC; GENTILE, EF; SILVA, GFBL; BOLOTA, JR; GONÇALVES, M; FACO, RJ. **Introdução à Siderurgia**, ABM, São Paulo, 2007; cap. 1.

NAGATAKI, S. Mineral admixtures in concrete: state of the art and trends. Mehta PK, editor. **Proceedings of the V. Mohan Malhotra Symposium on Concrete Technology: Past, Present, and Future**. USA: University of California, Berkeley; 1993. p. 447–82.

NEVILLE, AM. **Propriedades do concreto**. Edição 1997, 28p. 2^a edição, São Paulo.

NOGUEIRA, AEA. **Estudo da redução carbotérmica de minérios de ferro na forma de pelotas ou misturas autorredutoras em forno rotativo**. Tese de doutorado. São Paulo: USP; 2010.

NYIRENDA, RL. The processing of steelmaking flue dust: a review *Minerals Engineering*, 1991.

OLIVEIRA, F. **Étude des Matériaux Carbonés Utilisés Réducteurs pour La production dès alliages de manganèse dans le four électrique**. Laboratoire d'accueil: École Centrale Paris. 2010.

PICKLES, CA. Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon and silicone. **ISS Transactions**. 2002; pg. 60.

REIS, WLC. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. Tese de doutorado. UFSCar. 2008.

RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE, 2015. Instituto Aço Brasil. Disponível em: <www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2015_web.pdf>. Acesso em: 15/03/2016.

RIZZO, EMS. **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos Fornos Elétricos a Arco**. ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2006.

ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd: 1974.

ROSSI, D. **Influência da proporção entre as vazões de oxigênio e gás natural do sistema de injeção na eficiência energética de um forno elétrico a arco**. Dissertação de mestrado profissional, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

RUIZ, O; CLEMENTE, C; ALONSO, M; ALGUACIL, FJ. Recycling of an electric arc furnace dust to obtain high grade ZnO. **Journal of Hazardous Materials**. 2007; pg. 34.

SCHULZ, NF; LEX, HÁ; ZETTERSTROM, JD. Decripitation of balls during pelletization of iron ore. **American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineer Transactions – AIME**. 1968.

SILVA, AB. **Utilização de carepas como componente da carga de um forno elétrico a arco**. Dissertação de mestrado – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

SILVA, MC; BERNANDES, AM; BERGMANN, CP; TENÓRIO, JAS; ESPINOSA, DCR. Characterization of electric arc furnace dust generated during plain carbon steel production. **Ironmaking and Steelmaking**, 2008: p. 315-320.

SKOOG, DA; HOLLER, FJ; CROUCH, SR. **Principles of instrumental analysis**. 1992, 6th edition.

SOUSA, FO. **Estudo da influência da hidratação complementar nas propriedades mecânicas de pelotas autorredutoras**. Trabalho de Diplomação, Escola Politécnica UFRJ, 2013.

STEEL STATISTICAL YEARBOOK, 2015. Disponível em: <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/yearbookarchive/Steel-Statistical-Yearbook-2014/document/Steel-Statistical-Yearbook-2015.pdf>>. Acesso em 15/03/2016.

SUKONTHANIT, S; GRAY, NB; KYLLO, AK. Zinc recovery from EAF dust by the iron reduction distillation process. 2001 **Electric Furnace Conference Proceedings**.

TELLES, VB; OLIVEIRA, JR; ESPINOSA; DCR, TENÓRIO, JAS. Reaproveitamento da poeira de aciaria elétrica através do processo de micropelotização. **Seminário de Aciaria Internacional**: 2010: Resende, Brazil.

ZHANG, H; LI, JL; XU, A; YANG, Q; HE, DF; TIAN, NY. Carbothermic reduction of zinc and iron oxides in electric arc furnace dust. **Journal of Iron and Steel Research International**, 2014.

ZHANG, MH; MALHOTRA, VM. High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. **ACI Mater J** 1996; 93(6): 629–36.

ZUNKEL, AD; SCHMITT, RJ. Review of electric arc furnace dust treatment processes and environmental regulations, Em: **Electric Furnace Conference Proceedings**, 1995.