

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

**DESENVOLVIMENTO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES
A PARTIR DE CAREPAS DE PROCESSAMENTO SIDERÚRGICO
PARA UTILIZAÇÃO EM FORNO ELÉTRICO A ARCO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

**Porto Alegre
2009**

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

**DESENVOLVIMENTO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES
A PARTIR DE CAREPAS DE PROCESSAMENTO SIDERÚRGICO
PARA UTILIZAÇÃO EM FORNO ELÉTRICO À ARCO**

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

Engenheiro Químico

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 - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre/RS
2009**

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. Ivo André Homrich Schneider
Co-orientador: Prof. Dr. Ing. Antonio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires – PUC/RS

Prof. Dr. Ing. Nestor Cezar Heck – UFRGS

Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino – UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Osório - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Quando se encerra um trabalho desta natureza e a luz se apaga ao sair da sala, milhares de pensamentos passam pela cabeça deste eterno estudante. Ao se desenvolver novas habilidades e aprender novos conhecimentos, descobre-se uma infinidade de outras coisas ainda desconhecidas ou sobre as quais se tem apenas uma vaga idéia.

É preciso agradecer por esta oportunidade de retorno aos bancos escolares da universidade onde me formei já faz muitos anos. Este é um daqueles acontecimentos que se tornam indeléveis e marcam a nossa vida para sempre. Muitos foram aqueles que contribuíram para que esta empreitada tivesse êxito e aos quais desejo expressar meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar aos meus pais **Pedro e Natália**, há muito falecidos, que apesar das dificuldades deixaram-me como legado o amor à cultura, ao conhecimento e aos livros.

À minha esposa **Sandra**, pela compreensão e paciência com meus projetos, estudos e experiências intermináveis, além das muitas horas subtraídas ao seu convívio na execução deste trabalho, as quais compensarei com igual paciência, amor e dedicação.

Aos amigos **André e Janáina**, que me incentivaram desde o início a este retorno e a empreender este curso de mestrado.

Aos professores orientadores, **Ivo Schneider** e **Antonio Vilela** pelo seu útil aconselhamento e orientação e aos quais se deve muito do que foi realizado

À professora **Rejane**, pela amizade, incentivo e pelo bom ambiente de trabalho que sempre procurou criar e nos colocar à disposição.

Aos colegas do LEAmet, **Jean, Rodrigo, Cláudia e Angéli**, pela amizade e coleguismo. Ao Professor **Nestor** e o **Jéferson**, do Núcleo de Termodinâmica computacional para Metalurgia, pela prestimosa ajuda nas simulações termodinâmicas. Ao **Fabrcio**, pelo auxílio nas análises químicas.

Um agradecimento especial para a colega e amiga **Eunice**, pela amizade e incentivo e por muitas vezes tornar ensolarados dias sombrios.

Um profundo agradecimento e um abraço aos colegas do LASID, **Bagatini, Bruno** e **Jakson**, cujos esforços foram essenciais ao bom êxito deste trabalho, e os resultados em muito devem ao auxílio destes colegas.

É preciso agradecer também a todos aqueles, vivos ou que já se foram, que dividiram generosamente o seu conhecimento comigo, não só com palavras e orientações, mas com bons e esclarecedores escritos.

À UFRGS como instituição, na certeza que sempre permanecerá como uma referência em qualidade de ensino, e ao CNPq, pela bolsa.

A todos aqueles, que contribuíram de forma direta ou indireta para com este estudo, e que por falha da memória não foram lembrados...

A minha eterna gratidão.

RESUMO

A indústria siderúrgica do Estado do Rio Grande do Sul é do tipo semi-integrada e produz aço a partir de sucata, utilizando fornos a arco elétrico. Em suas atividades gera vários tipos de resíduos, dentre estes as carepas, cujo componente principal são óxidos de ferro. Este material não encontra utilização e geralmente tem destinação final em aterros de resíduos industriais ou co-processamento em fábricas de cimento. A produção e o processamento do carvão vegetal no estado do Rio Grande do Sul também geram como principal resíduo uma fração de baixa granulometria constituída de finos de carvão vegetal que praticamente não tem utilização e é descartada no meio ambiente.

O objetivo do presente trabalho é buscar uma solução para a reciclagem de carepas geradas em usinas semi-integradas dentro do próprio processo produtivo. A solução proposta foi o desenvolvimento de um briquete autorredutor elaborado com carepa de aciaria e finos de carvão vegetal, com possibilidade de utilização na carga do forno elétrico à arco.

Carepas e finos de carvão vegetal foram coletados e caracterizados. Briquetes autorredutores foram feitos com estes materiais e submetidos a ensaios de redução nas temperaturas de 1100, 1200 e 1260°C. O comportamento dos briquetes em altas temperaturas foi qualitativamente avaliado. Cálculos matemáticos e simulação computacional foram utilizados numa estimativa do consumo energético destes briquetes. O desempenho dos briquetes e os resultados obtidos permitem concluir pela potencialidade de utilização destes briquetes autorredutores como parte da carga de fornos elétricos a arco.

Palavras-chave: carepas de aciaria, finos de carvão vegetal, briquetes autorredutores

ABSTRACT

The steelmaking industry in Rio Grande do Sul State is semi-integrated and produces steel from scrap metal using electric arc furnaces. In its activities generates several wastes, among them mill scale, which main component are iron oxides. This material does not have use and generally have final destination in industrial landfills or co-processing in cement plants. The production and processing of charcoal in Rio Grande do Sul State also generate as main waste a fraction of low granulometry, consisting of charcoal fines what practically have no use and is disposal in the environment.

The objective of the present work is to look for a solution to mill scale recycling, generated in semi-integrated steelmaking plants, inside its own productive process. The proposed solution was the development of self-reducing briquette produced with mill scale and charcoal fines, with possibilities of use in charge of electric arc furnace.

Mill scale and charcoal fines were collected and characterized. Self-reducing briquettes were made from these materials and subjected to tests of reduction at temperatures of 1100, 1200 and 1260°C. The behaviour of briquettes in high temperatures was qualitatively evaluated. Mathematical calculation and computational simulation were used in a estimative of the energetic consumption of these briquettes. The performance of briquettes and the obtained results allow to conclude the potential use of these self-reducing briquettes as a part of charge in electric arc furnaces.

Key-words: mill scale, charcoal fines, self-reducing briquettes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Linhas de produção de aço	22
Figura 2 Reator processo Tecnored.....	23
Figura 3. Processo EOF.....	24
Figura 4. Forno elétrico a arco.....	28
Figura 5. Representação pictórica de um aglomerado autorredutor.....	36
Figura 6. Diagrama carbono-oxigênio – Curva de Boudouard.....	40
Figura 7. Diagrama de Chaudron/Baur-Glaessner.....	43
Figura 8. Razão de P_{CO_2}/P_{CO} para redução de óxidos de ferro.....	45
Figura 9. Representação em corte da sequência de redução em uma partícula densa de hematita de acordo com o modelo topoquímico.....	46
Figura 10. Grau de redução de pelotas em função da temperatura.....	49
Figura 11. Etapas da autorredução.....	51
Figura 12. Forno de carbonização típico, município de Pareci Novo-RS.....	57
Figura 13. Peneiramento do carvão vegetal.....	59
Figura 14. Pilhas de descarte de finos de carvão vegetal.....	59
Figura 15. Briquetagem através de rolos.....	62
Figura 16. Cavidades dos rolos de briquetagem.....	62
Figura 17. Mistura prévia das carepas.....	64
Figura 18. Homogeneização da mistura das carepas.....	64
Figura 19. Moinho de martelos Garthen GT 2000 MD.....	65
Figura 20. Aspecto interno do moinho utilizado.....	65
Figura 21 Fluxograma da metodologia de confecção dos briquetes.....	70
Figura 22. Balança e betoneira utilizados na confecção dos briquetes.....	72
Figura 23. Equipamento de briquetagem.....	72

Figura 24. Equipamento de ensaio de compressão.....	73
Figura 25. Tela de leitura do ponto de ruptura.....	73
Figura 26. Forno mufla utilizado nos ensaios.....	75
Figura 27. Cadinho de grafita revestido com refratário de sílica e alumina.....	75
Figura 28. Perfil térmico do forno durante os testes.....	77
Figura 29. Briquetes para carregamento.....	78
Figura 30. Carregamento dos briquetes.....	78
Figura 31. Retirada do cadinho do forno.....	78
Figura 32. Resfriamento em nitrogênio líquido.....	78
Figura 33. Diagrama do forno usado no ensaio de redução-fusão.....	79
Figura 34. Forno resistivo utilizado no ensaio de redução-fusão.....	79
Figura 35. Interface do aplicativo FacSage, versão 6.0.....	81
Figura 36. Aspecto carepa bruta (à esquerda) e carepa triturada.....	83
Figura 37. Curva granulométrica da carepa bruta e carepa triturada.....	84
Figura 38. Difratoograma da análise de raios-x da carepa.....	86
Figura 39. Análise por espectroscopia Mossbauer da carepa.....	86
Figura 40. Finos de carvão vegetal (à esquerda) coletados e após cominuição.....	88
Figura 41. Curvas granulométricas antes e após cominuição dos finos de carvão vegetal.....	89
Figura 42. Curva de conversão em função do tempo para os finos de carvão vegetal.....	91
Figura 43. Reatividade em função do tempo dos finos de carvão vegetal.....	92
Figura 44. Reatividade de carvões vegetais, mineral e misturas.....	93
Figura 45. Confecção dos briquetes.....	95
Figura 46. Confecção de um lote de briquetes.....	95
Figura 47. Dados dimensionais dos briquetes prontos.....	96
Figura 48. Briquete reduzido à 1200°C, à direita, apresentando inchamento.....	98

Figura 49. Interior de briquete reduzido a 1260 °C	99
Figura 50. Visão interna de um briquete reduzido.....	102
Figura 51. Representação esquemática de um briquete sob aquecimento repentino em alta temperatura.....	102
Figura 52. Grau de metalização em função do tempo e temperatura dos briquetes lote 01...103	
Figura 53. Grau de metalização em função do tempo e temperatura dos briquetes lote 02...104	
Figura 54. Grau de metalização dos lotes a 1100°C.....	105
Figura 55. Grau de metalização dos lotes a 1200°C.....	106
Figura 56. Grau de metalização dos lotes a 1260°C.....	106
Figura 57. Liga ferrosa obtida no ensaio de fusão-redução.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção brasileira de aço bruto por processo de aciaria lingotamento.....	25
Tabela 2. Produção mundial de aço bruto.....	26
Tabela 3. Composição química e por componente dos briquetes utilizados nos testes no EAF	34
Tabela 4. Variação de entalpia e energias de Gibbs padrão para o equilíbrio dos óxidos de Ferro em atmosfera CO/CO ₂	42
Tabela 5. Frações mássicas de geração de carepa	63
Tabela 6. Especificações das peneiras utilizadas no ensaio granulométrico da carepa.....	65
Tabela 7. Especificações de malha para ensaio granulométrico dos finos de carvão.....	68
Tabela 8. Especificações de malha para ensaio granulométrico do carvão cominuído.....	68
Tabela 9. Características da cal.....	69
Tabela 10. Características do melão.....	69
Tabela 11. Grade de ensaios para os briquetes do lote 01.....	76
Tabela 12. Grade de ensaios para os briquetes do lote 02.....	76
Tabela 13. Dados de entrada do ensaio de redução-fusão.....	80
Tabela 14. Análise granulométrica das carepas bruta e triturada.....	84
Tabela 15. Caracterização química por ICP das carepas, % em massa.....	85
Tabela 16. Resultados da análise de raios-x para os óxidos de ferro.....	85
Tabela 17. Quantificação dos compostos de ferro na carepa por espectroscopia Mossbauer, % em massa.....	87
Tabela 18. Teores de ferro total e metálico da carepa por via úmida.....	87
Tabela 19. Composição química da carepa, % em massa.....	87
Tabela 20. Análise granulométrica dos finos de carvão vegetal.....	88
Tabela 21. Análise granulométrica dos finos de carvão vegetal cominuídos.....	88

Tabela 22. Análise imediata em base seca (b.s.) e análise elementar dos finos de carvão Vegetal, % em massa.....	90
Tabela 23. Testes de reatividade ao CO ₂ a 1050°C em base seca isenta de cinzas por TGA, R _{máx} , t _{máx} e t _{C50%}	92
Tabela 24. Percentual de oxigênio dos óxidos.....	93
Tabela 25. Massa de oxigênio removível em 100 gramas de carepa.....	94
Tabela 26. Composição do briquete, % em massa.....	95
Tabela 27. Características químicas e físicas dos briquetes.....	97
Tabela 28. Componentes principais do briquete, % em massa.....	97
Tabela 29. Componentes minoritários do briquete, % em massa.....	97
Tabela 30. Resumo das características físicas dos briquetes.....	100
Tabela 31. Grau de metalização em % em função do tempo e temperatura para lote 01...101	
Tabela 32. Grau de metalização em % em função do tempo e temperatura para lote 02...101	
Tabela 33. Dados de saída do ensaio de redução-fusão.....	108
Tabela 34. Frações obtidas no ensaio, % em massa.....	108
Tabela 35. Constituintes da liga ferrosa obtida no ensaio de redução-fusão, % em massa...109	
Tabela 36. Constituintes considerados do briquete para simulação termodinâmica.....	110
Tabela 37. Constituintes no equilíbrio a 1550°C.....	111
Tabela 38. Variação de entalpia entre 25°C e 1550°C	111
Tabela 39. Consumo energético equivalente de briquete x sucata em conversos LD.....	112
Tabela 40. Balanço energético do briquete com aporte de energia pela queima do CO gerado e carbono excedente.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AES – *Atomic Emission Spectrometry* (Espectroscopia de Emissão Atômica)

Atm - Atmosfera

BFI - Blast Furnace Iron

BOF - Basic Oxygen Furnace

°C - Temperatura em graus Celsius

CEI - Comunidade Estados Independentes

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Cz - Cinzas

DRI - *Direct Reduction Iron* (ferro esponja)

DRX - Difração de Raios-X

EAF - Electric Arc Furnace

EIF - Electric Iron Furnace

EM - Espectroscopia Mossbauer

EOF - Energy Optimizing Furnace

FEA - Forno Elétrico a Arco

HBI - Hot Briquette Iron

IBS - Instituto Brasileiro de Siderurgia

ICP - Inductively Coupled Plasma

IISI - International Iron and Steel Institute

ISIJ – Iron and Steel Institute of Japan

ILAFA – Instituto Latinoamericano del Fierro y el Acero

LASID - Laboratório de Siderurgia

K - Temperatura em graus Kelvin

LEAmet - Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia

NBR - Norma Brasileira Registrada

N – Newtons

OES – *Optical Emission Spectrometry* (Espectrometria Ótica de Emissão)

P - Pressão

T – Temperatura

UE - União Europeia

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WSA – World Steel Association

ΔG - Variação da energia livre de Gibbs

ΔH - Variação de entalpia

ΔG° - Variação da energia de Gibbs padrão

S U M Á R I O

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 A fabricação do aço.....	21
3.2 O forno elétrico a arco – FEA.....	26
3.3 A geração e a reciclagem de resíduos nos processos siderúrgicos.....	29
3.3.1 A reciclagem de resíduos nas usinas integradas.....	29
3.3.2 A reciclagem de resíduos nas usinas semi-integradas	32
3.4 A autorredução.....	35
3.5 Fundamentos da redução carbotérmica dos óxidos de ferro	37
3.6 Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro	39
3.6.1 O equilíbrio de Boudouard - Sistema C-O.....	40
3.6.2 Diagramas de equilíbrio Fe-C-O	42
3.7 Cinética da redução dos óxidos de ferro.....	46
3.8 Variáveis cinéticas no processo da autorredução.....	47
3.9 Desenvolvimento e tendências em autorredução	52
3.10 A carepa de aciaria.....	54
3.11 A produção de carvão vegetal e a geração de finos no Estado do Rio Grande do Sul.....	55
3.12 Briquetagem.....	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1 Carepas de aciaria elétrica.....	63
4.1.1 Coleta e preparação das carepas	63
4.1.2 Caracterização das carepas.....	65
a) Análise granulométrica.....	65
b) Análise Elementar	66
c) Análise por Difração de Raios-X - DRX.....	66
d) Análise por espectroscopia Mössbauer- EM	66
e) Análise via úmida de ferro total e ferro metálico.....	67
4.2 Finos de carvão vegetal.....	67
4.2.1 Coleta e preparação dos finos de carvão vegetal.....	67
4.2.2 Caracterização dos Finos de carvão vegetal.....	67
a) Análise granulométrica.....	68
b) Análise imediata e elementar dos finos de carvão vegetal	68
c) Testes de reatividade ao CO ₂	69
4.3 Outros materiais utilizados na confecção dos briquetes	69

4.4	Metodologia para a confecção dos briquetes autorreduzíveis	70
4.4.1	Crítérios de cálculo das proporções dos constituintes do briquete.....	70
4.4.2	Crítérios e método de confecção dos briquetes autorreduzíveis.....	71
4.5	Ensaio efetuado nos briquetes autorreduzíveis.....	72
a)	Análise do teor de ferro total.....	72
b)	Determinação da densidade aparente dos briquetes.....	73
c)	Ensaio de resistência à compressão.....	73
d)	Ensaio de comportamento dos briquetes frente à gradiente térmico	74
4.6	Ensaio de redução	74
4.7	Ensaio de redução - fusão	78
4.8	Estimativa do consumo de energia pelos briquetes autorreduzíveis.....	80
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1	Caracterização da Carepa.....	83
5.2	Caracterização dos finos de carvão vegetal.....	88
5.3	Composição e confecção dos briquetes.....	93
5.4	Caracterização dos briquetes autorreduzíveis.....	96
5.5	Ensaio de avaliação de crepitação, inchamento e resistência mecânica.....	98
5.6	Ensaio de redução.....	100
5.7	Ensaio de redução – fusão	107
5.8	Estimativa do balanço de energia dos briquetes autorreduzíveis.....	110
5.9	A inclusão de briquetes autorreduzíveis na carga do FEA.....	116
6.	CONCLUSÕES.....	120
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
	ANEXO A	133
	MÉTODO ANALÍTICO PARA FERRO TOTAL	133
	MÉTODO ANALÍTICO PARA FERRO METÁLICO - PROC. COM $CuSO_4$	134
	ANEXO B.....	136

1. INTRODUÇÃO

As atividades da indústria metalúrgica e de transformação podem gerar vários tipos de resíduos contendo metais. As iniciativas para a recuperação dos conteúdos metálicos existentes nas emissões, efluentes, lodos e resíduos gerados pelas indústrias já vem de longa data. No princípio restringiam-se aos metais preciosos, ouro, prata e platina. Posteriormente alcançaram uma gama de metais não ferrosos, tais como estanho, cobre e suas ligas e níquel. Naqueles tempos, a necessidade da recuperação destes metais foi motivada pelo seu valor, escassez provocada pelas guerras e por dependência de importações.

Nos últimos anos, o aumento da produção industrial dos países mais desenvolvidos e do Brasil, aliado ao melhor conhecimento dos efeitos e influências das diversas substâncias nos seres vivos e no ambiente natural, fez surgir a necessidade da correta destinação dos resíduos industriais. Entretanto, os custos das diversas alternativas de disposição dos rejeitos tem se elevado, uma vez que o orçamento de construção e manutenção dos locais de disposição tornou-se maior. Isto ocorre não somente em função do valor e localização apropriada das áreas, no caso de aterros de resíduos, mas também pelas exigências técnicas de projeto e custos de operação, considerando-se as diversas alternativas possíveis.

Verifica-se também que a maior cobrança e fiscalização por parte dos órgãos de controle ambiental e a exigência dos mercados consumidores na aquisição de mercadorias produzidas de forma ambientalmente correta, tem conduzido os fabricantes a considerarem práticas de produção sustentável (TOCCHETTO et al., 2004).

O conceito de produção mais limpa baseia-se na implementação de processos de fabricação e concepção de produtos onde é considerado seu ciclo de vida, com objetivo de minimizar os fluxos de massa e energia, eliminando ou reduzindo os lançamentos para a atmosfera, corpos hídricos e solos. Neste contexto, o aperfeiçoamento das rotas de reciclagem ou recuperação dos materiais componentes dos produtos, juntamente com o aperfeiçoamento dos processos industriais visando eliminação ou redução dos resíduos gerados, contribui de maneira decisiva para o conceito de “rejeito zero” (OLIVEIRA, 2004).

Este conjunto de fatores, juntamente com uma maior conscientização ambiental e a busca da melhoria da imagem institucional das empresas, tem incentivado a pesquisa de novas alternativas de minimização ou recuperação dos teores metálicos contidos nos resíduos industriais.

Em anos recentes, o aumento do consumo mundial de metais, motivado pelo crescimento da atividade econômica dos países em geral e especialmente da China, conduziu a uma alta generalizada das cotações dos metais, particularmente dos insumos e produtos siderúrgicos.

Este incremento da produção siderúrgica levou a um aumento proporcional na geração dos resíduos decorrentes desta atividade, tais como escórias, carepas, lamas, pós de exaustão e de aciaria elétrica. O custo da destinação adequada, aliado à questão do valor agregado ao resíduo em vista do seu conteúdo metálico, está levando à pesquisa e implementação de novas formas de recuperação ou aproveitamento destes resíduos siderúrgicos. Alguns destes resíduos, devido à possibilidade de valorização comercial estão sendo denominados de co-produtos (PÉRET et al., 2008).

A carepa, no processamento siderúrgico, é um resíduo basicamente originado pela oxidação da superfície do aço, quando aquecido em alta temperatura, sob o ar atmosférico. É gerada durante as operações de lingotamento e laminação. Em muitas usinas siderúrgicas, é originária também das atividades de trefilação, forjaria e usinagem. Conforme a quantidade de produtos siderúrgicos produzidos, o volume de geração deste material pode ser bastante elevado. No Rio Grande do Sul há usina em que pode chegar a cerca de 900 t/mês, o que representa cerca de 2% da produção. O destino atual destas carepas é o envio para co-processamento em fábricas de cimento.

Apesar do volume gerado e do seu teor em ferro metálico, a carepa proveniente das aciarias gaúchas ainda não logrou viabilidade técnica e econômica de reintrodução deste resíduo no processo produtivo de aço via forno elétrico a arco. Dentro do conceito de produção mais limpa, o estudo da possibilidade de utilização como insumo de um passivo ambiental torna-se bastante atrativa.

Sendo as carepas basicamente constituídas de óxidos de ferro, uma alternativa possível para o reprocessamento das mesmas, visando sua reintrodução no processo produtivo de aço, é viabilizar mediante um agente redutor adequado e aporte de energia, a transformação dos óxidos de ferro nela presentes em ferro metálico.

A operacionalidade, entretanto, deste conceito de reaproveitamento das carepas depende intrinsecamente de questões relacionadas ao estabelecimento e manutenção das condições termodinâmicas adequadas ao processo de redução dos óxidos de ferro aliado a uma favorável

cinética da reação de redução. Nas usinas integradas, que possuem plantas de redução de minério e convertedores à oxigênio, a reintrodução da carepa no processo de produção tem maiores possibilidades, tal como briquetes de carepa, que atuam como refrigerantes da carga nos convertedores, ou ainda, integrando sinterizados para uso no alto-forno. Entretanto, para o reaproveitamento das carepas em usinas semi-integradas e sendo o forno elétrico a arco (FEA) utilizado na função primordial de fusão da carga metálica, é necessário que este equipamento tenha sua carga flexibilizada para receber este resíduo. Adicionalmente, é preciso uma forma conveniente de elaboração e de inclusão do conjunto carepa/agente redutor no FEA para que se estabeleçam as condições necessárias à redução dos óxidos de ferro presentes na carepa.

A briquetagem é um processo de aglomeração de partículas mediante a utilização de pressão, utilizando-se de aglutinantes ou aquecimento conforme o caso, como forma de manter os aglomerados unidos uma vez cessada a pressão de formação do elemento constituído, denominado briquete.

O processo de briquetagem é de interesse para o presente caso, uma vez que pode permitir o estabelecimento e manutenção de algumas das condições físicas necessárias à realização das reações de redução dos óxidos de ferro das carepas, durante a sua inclusão na carga do FEA. As qualidades mais importantes geradas pela aglomeração da carepa/agente redutor sob a forma de briquete são a manutenção da proximidade física entre os óxidos de ferro e o agente redutor, condição esta essencial à cinética química da redução destes óxidos, quando colocados no ambiente do FEA, bem como a formação de um aglomerado resistente e compacto dos materiais que o compõe, o que possibilitará sua manipulação e inclusão na carga sólida do forno.

Ao introduzir-se a idéia de reaproveitamento das carepas de processamento siderúrgico na forma de briquetes autorredutores para utilização como matéria-prima no FEA é necessário observar a dinâmica de funcionamento deste equipamento. Os fornos elétricos a arco utilizados na siderurgia tem sofrido constantes aperfeiçoamentos na sua operação. Fatores como o consumo energético, tempo que decorre entre as corridas, a composição, flexibilização da carga e tempo de fusão de cada cestão têm sido otimizados na busca de maior produtividade e eficiência energética (NAKAMURA; SILVA, 2008).

Com tempos menores de fusão da carga e otimização do consumo energético, um briquete composto basicamente de carepas e de um agente redutor terá aplicabilidade como componente da carga do FEA desde que possa transformar um percentual razoável do seu

conteúdo de óxidos de ferro em ferro metálico num curto espaço de tempo, não maiores que 12 a 15 minutos. Conjuntamente, a introdução de briquetes autorredutores na carga deve ser planejada e otimizada de modo a manter a dinâmica do funcionamento do forno, evitando perdas de produtividade e eficiência. O custo maior, desta forma, seria energético, ou seja, a maior quantidade de energia a ser incluída em cada corrida para reduzir os óxidos de ferro contidos nos briquetes. As considerações anteriores se tornam relevantes no sentido de se obter uma composição de briquete autorredutor que mantenha sua atratividade para uso como insumo no FEA.

Elencando-se os possíveis agentes redutores carbotérmicos disponíveis e considerando a cinética de redução requerida pelo processo, observa-se que o carvão vegetal, pela sua maior reatividade, poderá vir a ter o desempenho requerido para as condições estipuladas neste estudo. O estado de fina divisão do agente de redução empregado no briquete autorredutor favorece a utilização de fontes alternativas de carbono, tais como aproveitamento de subprodutos ou resíduos, bem como carvão proveniente de biomassa.

No estado do Rio Grande do Sul fabrica-se carvão vegetal com a finalidade principal de uso no preparo de alimentos. Sabe-se que na fabricação de carvão vegetal é gerado um resíduo constituído de finos que são classificados e separados por peneiramento do produto de qualidade. Este resíduo de finos de carvão vegetal possui baixo valor econômico e encontra poucas aplicações, sendo em grande parte descartado no campo pelos produtores. Entretanto, para viabilizar o uso destes finos de carvão vegetal é necessário quantificar sua geração e verificar sua aptidão para o uso como agente de redução das carepas dentro das condições requeridas.

O presente estudo se situa na utilização da tecnologia da autorredução no contexto industrial, buscando uma solução para a reciclagem de carepas geradas em usinas semi-integradas dentro do próprio processo produtivo. A solução proposta é o desenvolvimento de um briquete autorredutor elaborado com carepa e finos de carvão vegetal, com possibilidade de utilização na carga do FEA.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi estudar a potencialidade de reciclagem, sob a forma de briquetes autorredutores, das carepas geradas no processamento siderúrgico de uma usina do Rio Grande do Sul no próprio processo de fabricação do aço via forno elétrico a arco.

2.2 Objetivos específicos

Preparar e caracterizar amostras significativas e representativas do conjunto das carepas oriundas do processamento de laminação e usinagem/forjaria da usina geradora.

Caracterizar e estimar a geração de finos de carvão vegetal para uso como agente redutor dos óxidos metálicos contidos na carepa de processamento siderúrgico.

Desenvolver e avaliar briquetes autorredutores tendo a carepa citada como principal matéria-prima ferrosa.

Avaliar, através do aplicativo termodinâmico Factsage, o consumo energético teórico da formulação de briquetes com possibilidades de utilização, efetuando uma comparação com o consumo energético de matéria-prima tradicional do FEA.

Elencar possíveis condições de inclusão dos briquetes autorredutores de carepa na carga normal do FEA.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A fabricação do aço

O aço é um material com intensa aplicação nas atividades humanas. Trata-se de uma liga de ferro com carbono e outros metais em proporções variadas, conforme o tipo e a finalidade de sua utilização. O incremento de sua fabricação deu-se com o aperfeiçoamento e aumento de capacidade dos altos-fornos, em meados do século XIX. Neste equipamento é possível executar-se a redução de grandes quantidades de minério de ferro, tornando-a economicamente mais viável que os antigos procedimentos. Entretanto, o metal produzido no alto-forno, denominado ferro-gusa, contém mais carbono que o requerido para o aço, bem como outras impurezas como silício, enxofre e fósforo, provenientes do coque e do minério de ferro empregados e que se incorporam ao gusa produzido devido às condições termodinâmicas do processo (ARAÚJO, 1997).

Em 1856, Bessemer desenvolveu um processo que permite converter ferro gusa fundido em aço líquido através da oxidação do carbono e do silício presentes no gusa, mediante a injeção de ar comprimido. Com este procedimento, a produção de aço teve um grande incremento. Em anos posteriores, o processo de Bessemer foi aperfeiçoado por Thomas, com o objetivo de aumentar a eficiência da retirada de fósforo do gusa, e melhorar a qualidade dos aços obtidos. Mais tarde, outros processos de fabricação de aço foram implementados, como o Siemens-Martin. Após a segunda guerra mundial, os procedimentos de refino do gusa com a utilização de convertedores à oxigênio (LD) acabaram se impondo pela melhor eficiência e maior produtividade.

Durante o século passado, com a queda dos processos Siemens-Martin, um novo processo de fabricação de aço começou a ser utilizado. Este processo visa a produção de aço em forno elétrico a arco, usando uma carga que consiste primordialmente de sucata ferrosa. Neste processo, a carga é introduzida num forno sobre o qual descem três eletrodos verticais. A tensão elétrica estabelecida entre os eletrodos e a carga promove o surgimento de um arco voltaico, que fornece o calor necessário à fusão. A temperatura de operação destes fornos varia de 1590 a 1700 °C. Durante a fusão, injeta-se oxigênio com a finalidade de reagir com o excesso de carbono da carga e gerar mais calor, favorecendo a fusão do material.

A produção de aço pode ser efetuada em usinas integradas, que são aquelas que operam as três etapas básicas: a redução do minério, o refino do gusa para transformá-lo em aço e a posterior transformação do aço em produtos siderúrgicos. O aço e seus produtos também podem ser elaborados em usinas denominadas semi-integradas, que são aquelas que operam somente as fases de refino e conformação mecânica. No estado do Rio Grande do Sul, há somente usinas semi-integradas, que operam com fornos elétricos a arco (FEA). A matéria-prima utilizada se constitui basicamente de sucata de ferro e aço e de ferro-gusa, constituindo uma carga sólida, juntamente com escorificantes. Após o refino, o aço passa pela etapa de lingotamento contínuo, formando tarugos para posterior processamento nos laminadores. Visualiza-se na Figura 1 as principais operações de fabricação do aço em linhas de produção integradas e semi-integradas.

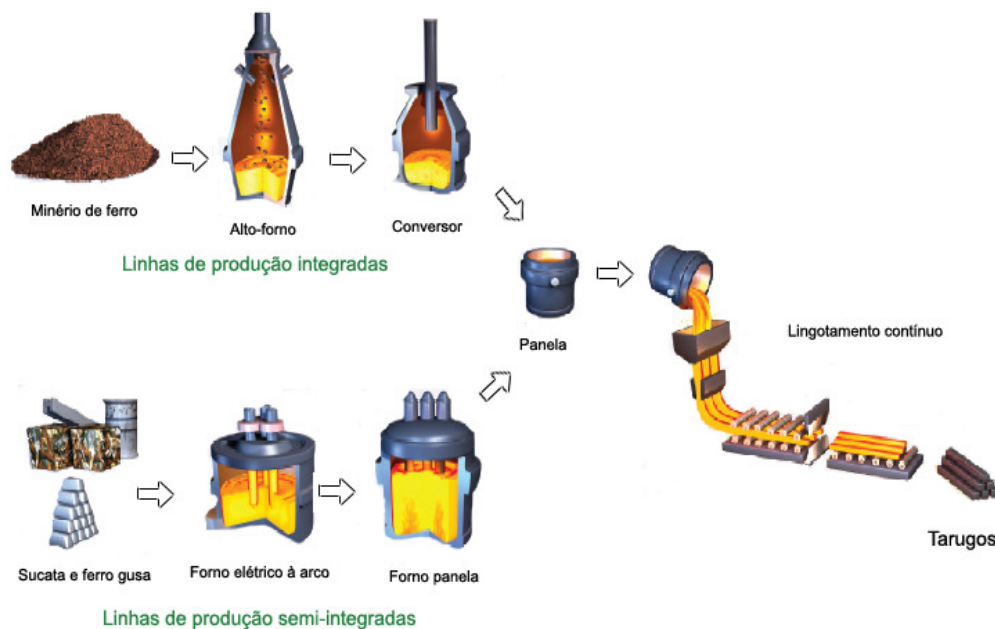


Figura 1. Linhas de produção de aço.
Fonte: adaptado Gerdau, 2008

Outros métodos de obtenção de ferro metálico para posterior utilização na fabricação do aço são os processos de redução direta, onde é produzido ferro esponja (DRI). Estes processos tem a característica comum de efetuar a redução dos óxidos de ferro na fase sólida, através de atmosfera redutora de elevado percentual de monóxido de carbono ou mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (CAMPOS, 1978). O ferro esponja obtido é resfriado ou briquetado à quente, para diminuir perdas por reoxidação.

De forma geral, o ferro esponja é um insumo utilizado principalmente nas usinas semi-integradas, integrando a carga dos fornos a arco elétricos, em substituição de parte da carga de sucata.

Nos processos tradicionais de redução dos óxidos de ferro, tal como a fabricação de gusa pelo alto-forno ou ainda na maioria dos processos de fabricação de ferro esponja em operação, existe a necessidade de um ajuste de granulometria, tanto do minério utilizado como do agente redutor sólido. Este ajuste é feito numa faixa granulométrica adequada de maneira a manter a uniformidade do fluxo de gases nos equipamentos, favorecendo a transferência térmica necessária à ocorrência das reações químicas de redução além de diminuir o percentual de pós nos gases de exaustão. Como decorrência, as frações mais finas tanto do agente redutor como do minério são descartadas por prévia classificação. Exemplificando: para os altos-fornos a carvão vegetal a fração abaixo de 12 mm é separada. Para o minério, a faixa ideal de granulometria está entre 12 e 25mm (ARAÚJO, 1997).

Alguns processos mais recentes promovem o aproveitamento de finos de minério e carvão, além de outros resíduos siderúrgicos com alto teor metálico. Estes resíduos são utilizados na fabricação de pré-reduzidos para uso em aciaria elétrica ou ainda na fabricação de gusa. Dentre os processos há o TecnoRed, desenvolvido no Brasil, e que segundo seus idealizadores 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 como combustível auxiliar, para fabricação de ferro gusa (JÚNIOR; D'ABREU, 2005). A redução e fusão ocorre num equipamento compacto como se observa na Figura 2.

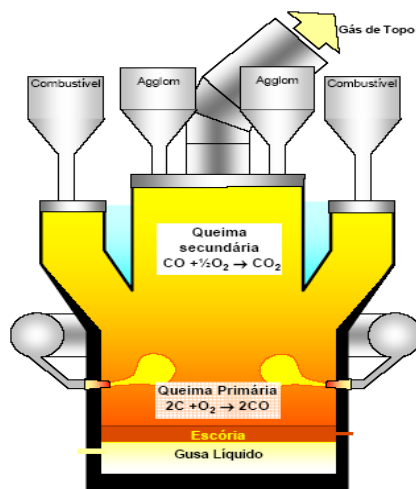


Figura 2. Reator processo TecnoRed
Fonte: JÚNIOR ; D'ABREU (2005)

O processo EOF (Energy Optimizing Furnace), também desenvolvido no Brasil, é outro processo de fabricação de aço líquido, alternativo aos convencionais como o LD e forno elétrico a arco. O EOF é um forno de fusão/refino com pré-aquecimento de sucata. Trabalha com combinação de sopro atmosférico e submerso de oxigênio em uma carga inicial que contém gusa líquido, sucata pré-aquecida continuamente e fluxos para a formação de escória (ARAÚJO, 1997).

O sopro submerso do oxigênio reage com o carbono do gusa líquido, gerando bolhas de CO que viajam do banho líquido para a atmosfera do forno, onde CO é queimado para CO₂ através de injeção de ar atmosférico. O calor sensível dos gases é usado para pré-aquecer a sucata, localizada sobre a abóboda do forno. Destaca-se como vantagens do processo EOF a não utilização de energia elétrica para a fusão e a flexibilidade da carga metálica. Visualiza-se na Figura 3 um esquema simplificado do processo EOF.

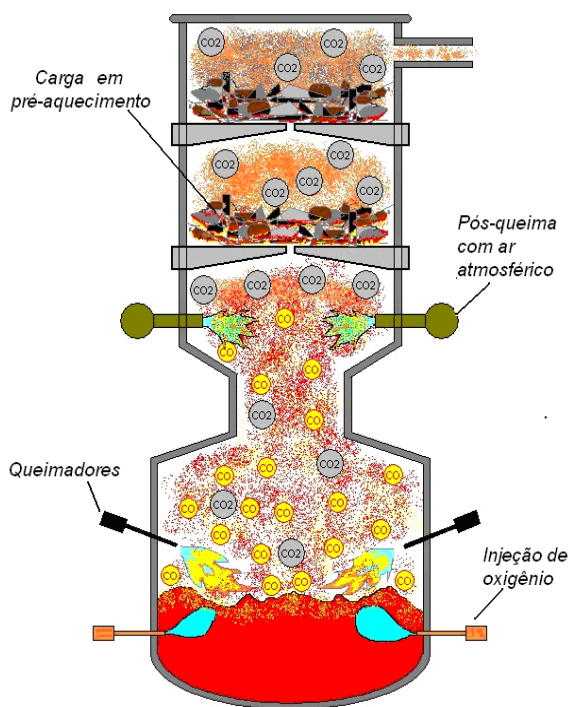


Figura 3. Processo EOF
Fonte: adaptado de Minitec

Na siderurgia mundial têm sido desenvolvidas tecnologias alternativas de redução direta e redução-fusão, empregadas também na reciclagem de resíduos siderúrgicos. Segundo Vieira et al. (2007), duas são as vertentes principais destas tecnologias:

- **fusão-redutora:** nestes processos, os óxidos de ferro são dissolvidos em banhos metálicos ou escórias fundidas e são reduzidos pelo carbono dissolvido, produzindo metal líquido.

- **Autorredução:** utiliza uma mistura contendo finos de minério ou resíduos ferrosos e finos de materiais carbonosos, aglomerados na forma de pelotas ou briquetes. Nestes aglomerados ocorrem reações do tipo sólido-sólido, via intermediários gasosos, produzindo metal líquido ou ferro-esponja.

Baseados nestas tecnologias, vários processos emergentes foram desenvolvidos, como o já citado TecnoRed, que apesar de possibilitar uma escala menor de produção, dependem para sua implementação regionalizada de uma quantidade mínima de resíduos siderúrgicos para sua operação e viabilidade econômica.

Em qualquer dos processos de fabricação de aço, a maior parte do aço líquido é solidificada em equipamentos de lingotamento contínuo para produzir semi-acabados, blocos, tarugos e placas para posterior laminação. Visualiza-se nas Tabelas 1 e 2, estatísticas de produção de aço no Brasil e em nível mundial, em função dos tipos de aciaria e de processo de lingotamento.

Tabela 1. Produção Brasileira de aço bruto por processo de aciaria e lingotamento unid 10³t

PROCESSO	2004	2005	2006	2007	2008
- ACIARIA					
OXIGÊNIO(LD)/BOF	24.825	24.071	22.821	25.130	25.231
ELÉTRICO	7.513	6.959	7.541	8.081	7.933
EOF	571	580	539	571	552
TOTAL	32.909	31.610	30.901	33.782	33.716
- LINGOTAMENTO					
CONVENCIONAL	2.357	2.364	2.337	2.228	1.918
CONTÍNUO	30.514	29.206	28.523	31.511	31.751
- AÇO P/FUNDIÇÃO	38	40	41	43	47

Fonte: adaptado IBS (2009)

Tabela 2. Produção mundial de aço bruto Unid10⁶t

PAÍS	2004	2005	2006	2007	2008	2008 (%)
CHINA	280,5	355,8	423,0	494,9	500,5	37,7
JAPÃO	112,7	112,5	116,2	120,2	118,7	9,0
EUA	99,7	94,9	98,6	98,1	91,4	6,9
RUSSIA	65,6	66,1	70,8	72,4	68,5	5,2
ÍNDIA	32,6	45,8	49,5	53,1	55,1	4,2
CORÉIA DO SUL	47,5	47,8	48,5	51,5	53,3	4,0
ALEMANHA	46,4	44,5	47,2	48,6	45,8	3,5
UCRÂNIA	38,7	38,6	40,9	42,8	37,1	2,8
BRASIL	32,9	31,6	30,9	33,8	33,7	2,5
ITÁLIA	28,6	29,4	31,6	31,6	30,6	2,3
TURQUIA	20,5	21,0	23,3	25,8	26,8	2,0
FORMOSA	19,6	18,9	20,1	20,9	19,9	1,5
OUTROS	243,8	239,8	250,5	257,6	244,7	18,4
TOTAL	1069,1	1146,7	1251,1	1351,3	1326,1	100,0

Fonte: adaptado WSA/ILAF/IBS (2009)

Como visto anteriormente, existem diversos equipamentos e processos utilizados na fabricação do aço. Dentre estes o forno elétrico à arco, cujo funcionamento é detalhado a seguir, tendo em vista o interesse particular deste equipamento para o presente estudo.

3.2 O forno elétrico a arco – FEA

Os fornos elétricos a arco tiveram sua origem em 1878, quando Wilhelm Von Siemens fundiu aço num cadinho por meio de um arco voltaico. Esta invenção, no entanto, somente começou a se desenvolver e ter uma maior aplicação na fabricação do aço em meados do século XX, quando os custos de energia elétrica começaram a viabilizar o uso desta tecnologia. Neste tipo de forno ocorre a transformação de energia elétrica em energia térmica através da formação de um arco voltaico que se forma entre os eletrodos de grafita e a carga metálica a ser fundida (ARAÚJO, 1997).

Este equipamento teve vários aperfeiçoamentos nos últimos anos, mantendo assim sua competitividade para escalas menores de produção. Houve a diminuição dos tempos “tap to tap” dos anteriores 180 min para os atuais 55 min e o consumo de energia elétrica de 650 kWh/t para cerca de 350 kWh/t (NAKAMURA; SILVA, 2008). Alguns dos desenvolvimentos técnicos implementados foram o uso de carcaças resfriadas e a instalação de queimadores auxiliares de oxigênio e combustível, para promover a rápida fusão da carga e reduzir o consumo de energia elétrica. Mais recentemente, se implementou a utilização de escória

espumante, que consiste numa geração de gases na escória (CO e CO₂), provocado a partir da adição de carbono à escória em quantidades controladas. Este aumento do volume de escória promove a redução do calor nos refratários, aumentando sua durabilidade além de propiciar menores perdas térmicas e diminuir o consumo de eletrodos (ARAÚJO, 1997).

A operação de um forno elétrico a arco compreende etapas de carregamento, fusão em condições oxidantes mais ou menos intensas, fervura e formação de escória espumante, retirada da escória e vazamento do aço fundido na panela. O carregamento é efetuado com auxílio de transportadores chamados de “cestões”, providos de comportas na sua parte inferior. A carga do cestão é preparada em função da composição química do aço a ser fabricado e é escalonada dentro do cestão conforme critérios operacionais e considerando-se a proteção dos refratários e dos eletrodos. A carga ideal é aquela que além da segurança, atende aos requisitos operacionais, metalúrgicos e de menor custo. Em cada ciclo de fusão, é usual manter-se uma poça de metal líquido ao fundo do forno, com a finalidade de proteção da soleira.

No carregamento é feito o deslocamento lateral dos eletrodos e da abóbada do forno através da utilização de mecanismo hidráulico. O cestão é posicionado na abertura superior do forno, sendo as comportas inferiores abertas para a liberação da carga. A carga destes fornos, originariamente composta de sucata de ferro e aço, ou material de retrabalho da própria usina, comporta atualmente ferro gusa, como fornecedor de carbono para auxiliar na fusão da carga e como fonte de energia química. Nos locais onde exista carência de sucata, ou o custo desta for elevado, pode ser utilizado como parte da carga destes fornos o ferro esponja – DRI, proveniente de processos de redução direta de minério. Os fornos elétrico à arco são utilizados pelas “mini mills” (ANDRADE et. al., 2000).

Em cada corrida são feitos normalmente dois carregamentos, podendo ser em maior número, conforme a operação e o tipo de carga. Após cada carregamento, fecha-se a abóbada e baixam-se os eletrodos, ligando-se o arco. A fusão inicia-se pela perfuração da sucata pelos primeiros arcos formados, prosseguindo a fusão até a parte inferior. Em determinado momento é introduzido o oxigênio, o qual representa uma fonte adicional de energia térmica, reagindo com o excesso de carbono da carga. Também são acionados os queimadores auxiliares à combustível, para efetuar a fusão e o aquecimento mais rápido. O tempo de cada corrida é variável, dependendo da prática operacional de cada usina, da capacidade e potência de cada forno e do tipo de aço que está sendo produzido. Normalmente, o segundo cestão é

adicionado após cerca de 12 a 15 minutos de tempo de fusão do primeiro. O tempo total das corridas varia de 50 a 60 minutos.

Visualiza-se na Figura 4 um esquema simplificado de funcionamento de um forno elétrico a arco e a posição dos eletrodos por ocasião da fusão da carga. O forno possui uma abertura lateral para remoção da escória, inspeção, adição de materiais e injeção de oxigênio por lança. A base da carcaça denominada soleira apresenta uma curvatura achatada, evitando que o banho fundido apresente uma profundidade exagerada, acelerando o aquecimento da carga (RIZZO, 2005). O sistema de basculamento do corpo do forno permite tanto a retirada da escória pela porta de escória como do aço fundido através do furo de corrida, situado na soleira do forno, em uma posição excêntrica.

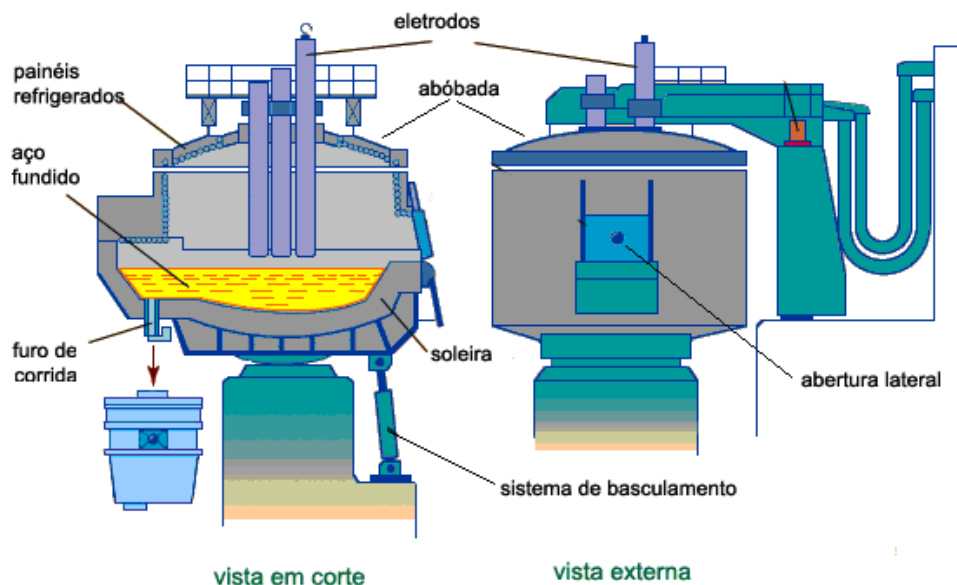


Figura 4. Forno Elétrico a arco.

Fonte: adaptado de Encyclopaedia Britannica, 1999.

Antigamente, no forno elétrico efetuava-se a fusão da carga, descarburagem, desoxidação, dessulfuração e adição de ligas. Atualmente, para maior produtividade, a função principal do FEA é efetuar a fusão da carga, descarburar e desfosforar, se for necessário. As demais funções de refino e ajuste de ligas foram transferidas para o forno panela, que recebe a carga líquida do forno elétrico (ARAÚJO, 1997). Um aperfeiçoamento adicional da operação dos fornos a arco elétrico é a execução do pré-aquecimento da carga (sucata ferrosa) pelos gases de exaustão (ZANONI, 2004), procedimento que está sendo adotado por várias aciarias elétricas em nível mundial e que propicia um aumento da eficiência energética do equipamento.

3.3 A geração e a reciclagem de resíduos nos processos siderúrgicos

Nas usinas, além da escória, são gerados também diversos outros resíduos, tais como finos de minério e de carvão, além de pós, lamas e carepas, os quais contêm teores variáveis de ferro metálico. Em 2007, o setor siderúrgico brasileiro gerou cerca de 21 milhões de toneladas de resíduos e co-produtos, o que representa 613 kg/t de aço produzido (IBS, 2008). Considerando o volume gerado e a necessidade de destinar adequadamente os resíduos, o desenvolvimento de alternativas viáveis de reciclagem no próprio processo siderúrgico destes materiais se torna atrativa tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Apesar desta conscientização ambiental e do valor do conteúdo metálico presente nos resíduos, o reaproveitamento na siderurgia muitas vezes depende de transporte e processamento em lugares distantes do ponto de geração, o que encarece e desestimula este procedimento, sendo preferido em muitos casos o descarte em aterros de resíduos ou co-processamento.

Como forma de contornar as dificuldades logísticas e os custos mais elevados do processamento dos resíduos fora das instalações das usinas, tem sido estudada a reciclagem destes no próprio processo produtivo. A viabilização técnica e econômica da reintrodução dos resíduos no processo, utilizando-se dos equipamentos já existentes nas usinas, evita a inversão de capital em procedimentos ou tecnologias específicas para este fim. A análise desta possibilidade torna-se relevante para usinas que trabalham em escalas menores ou não dispõem de instalações próximas que possam efetuar a reciclagem a custos compatíveis ou concorrentes a outras alternativas de destinação. Nesta direção, vários estudos têm sido feitos, tanto em nível nacional como internacional, comentando-se a seguir a reciclagem destes resíduos nas usinas integradas e semi-integradas.

3.3.1 A reciclagem de resíduos nas usinas integradas

Nas usinas integradas os resíduos gerados encontram maiores opções para retorno ao processo produtivo. Nestas instalações são empregados dois equipamentos com possibilidade de uso na reciclagem de resíduos contendo ferro, quais sejam o alto-forno e os convertedores à oxigênio. O alto-forno é o equipamento redutor presente na maioria das usinas integradas e a prática atual de várias companhias siderúrgicas é executar o retorno de alguns tipos de resíduos ao processo via pelotas ou sinter (BATISTA, 2008) e (TARCIZO, 2008).

Outra alternativa proposta é a confecção de bloquetes sextavados, mediante aglomeração a frio de resíduos mínero-metalúrgicos juntamente com redutores carbonosos, denominados “interblocks”, os quais podem ser utilizados na carga no alto-forno (PAIXÃO, 2008).

Nesta direção, Kurunov, Titov e Bol’shakova (2006), verificaram o consumo energético e de insumos de alternativas tecnológicas de recuperação de resíduos, tais como Fastmet, Redsmelt ou oxy-cup, nos quais pelotas ou briquetes compostos de pó de aciaria e lodos ferrosos juntamente com finos de coque são metalizados em fornos rotativos ou de soleira fixa ou rotativa, com posterior fusão. Comparando o consumo destas tecnologias com a alternativa de fusão dos briquetes em altos-fornos, consideraram que a reciclagem de resíduos siderúrgicos através da redução e fusão dos briquetes de resíduos e finos de coque em altos fornos traz maiores vantagens econômicas e ambientais.

Vieira et al. (2007) desenvolveram uma rota tecnológica para o reaproveitamento de resíduos gerados na Companhia Siderúrgica Nacional, constituídos de pós e lamas, provenientes do alto-forno e aciaria, além das carepas provenientes da laminação e lingotamento contínuo. O projeto baseou-se na confecção de pelotas autorredutoras com redutor sólido, aproveitando o carbono contido em alguns dos resíduos gerados naquela usina. Pré-testes de carga das pelotas num banho de gusa líquido a 1450 °C, na proporção de 2% em massa, levaram a um rendimento de incorporação metálica de 99%, avaliado após a solidificação do banho.

O processo desenvolvido apresenta algumas diferenças em relação a outras tecnologias de reaproveitamento de resíduos siderúrgicos, sendo a principal delas relativa à fonte majoritária de calor disponibilizada. No caso, é feito o aproveitamento de energia térmica marginal, disponível na massa refratária do carro torpedo que transporta o gusa líquido do alto-forno para os convertedores da aciaria e que retorna vazio. As pelotas são carregadas no carro torpedo, ocorrendo reações de redução dos óxidos de ferro existentes nas pelotas na temperatura de aproximadamente 1000 °C. O tempo disponível para a cinética do processo é o do trajeto de retorno do carro torpedo da aciaria ao alto-forno, sendo de aproximadamente 40 minutos. No retorno, é feito o carregamento de gusa líquido no carro. Após período de testes, não foram verificadas anormalidades tanto nas temperaturas como no desgaste dos refratários do carro torpedo. Verificou-se que para cada tonelada de pelotas autorredutoras, incorporava-se meia tonelada de metal na carga do gusa.

Considerando os convertedores à oxigênio, a operação de ajuste do teor de carbono e de outros elementos que compõem o gusa, tais como silício, fósforo e enxofre, mediante a injeção de oxigênio na carga de gusa líquido, provoca um aumento de temperatura devido às reações de oxidação. Para manter a temperatura do convertedor em níveis adequados é necessário adicionar um material com capacidade de absorver o excesso de calor gerado. A prática corrente é utilizar uma carga fria nesta tarefa, usualmente sucata (ARAÚJO, 1997).

Entretanto, tendo em conta o calor absorvido nas reações de redução dos óxidos de ferro pelo carbono dissolvido no banho metálico, estudou-se a viabilidade de utilização de óxidos de ferro como refrigerante. Dentre os trabalhos efetuados, Dukelow, Werner e Smith (1995) estudaram a substituição do uso da sucata como refrigerante por carepas de aciaria selecionadas, primeiramente sem nenhuma preparação ou aglomeração e posteriormente na forma de briquetes. Após avaliação de várias corridas do convertedor nas duas alternativas, concluíram pela possibilidade de utilização das carepas como refrigerante, na razão de um kg de carepa para cada três kg de sucata usada anteriormente. O melhor uso efetivo das carepas foi na forma briquetada e neste caso a razão sucata/briquete foi de 2,6.

Balajee et al. (1995) estudaram a utilização de briquetes feitos com carepas misturadas a outros resíduos siderúrgicos para o emprego como refrigerante em convertedores, sendo que o custo comparativo dos briquetes, considerando o teor de ferro, é menor do que a maioria dos tipos de sucata. Constata-se que uma quantidade maior de energia na forma de metal líquido é necessária à redução e fusão quando se utiliza briquetes, comparando-se com a sucata, devido a uma maior eficiência refrigerante daqueles. Os briquetes têm em sua composição uma pequena quantidade de carbono livre e carbono proveniente do ligante usado na briquetagem, que é suficiente para reduzir 40% dos óxidos de ferro, sendo o restante do carbono fornecido pelo banho metálico. A razão da eficiência refrigerante entre a sucata e os briquetes variou entre 2,2 e 2,6.

D'Abreu, Oliveira e Bentes (1999) sugerem o emprego de briquetes autorredutores para utilizá-los no resfriamento dos convertedores à oxigênio. Na composição foram empregados resíduos siderúrgicos contendo ferro, tais como carepas, lamas de LD e pós e lamas de alto-forno, juntamente com resíduos carbonosos como lama e pó de coqueria. Foram efetuados ensaios de redução em fase sólida a 1150°C, em um forno elétrico tubular de mulita. Após ciclo de aquecimento inicial, de dois minutos a 290 °C e 30 minutos a 700°C, o briquete era aquecido na temperatura final, sendo posteriormente submetido a resfriamento em atmosfera

de nitrogênio. Observações visuais mostraram que os briquetes não apresentaram crepitações e inchamentos anormais. O grau de metalização em diferentes tempos foi obtido através do oxigênio removido dos óxidos, situando-se num patamar acima de 80% para o tempo de 10 minutos.

Neste estudo também foram efetuados ensaios em fase líquida, à 1550 °C, utilizando-se de fornos à indução com controle de atmosfera e capacidade para 50 e 300 kg de aço. Atingida a temperatura de ensaio, 1% em massa de briquetes era carregado, retirando-se amostras do banho e simultaneamente a temperatura era monitorada ao longo dos experimentos. Foi calculado um “fator de resfriamento” comparado à sucata, sendo igual a 1,7 sugerindo-se a aplicação destes briquetes como refrigerante no LD.

3.3.2 A reciclagem de resíduos nas usinas semi-integradas

Situação diversa é o caso das usinas semi-integradas, que geram em sua operação carepas e outros resíduos contendo quantidade significativa de ferro metálico ou oxidado. Nestas empresas, a possibilidade de reintrodução deste material no seu processo produtivo é limitada tendo em vista a inexistência na maioria destas usinas de instalações próprias para redução de óxidos de ferro funcionando conjuntamente. Como já foi visto, o equipamento mais utilizado nas usinas semi-integradas é o forno elétrico a arco, cuja função primordial é fundir a carga metálica. Ainda que haja a possibilidade de serem estabelecidas neste equipamento as condições termodinâmicas necessárias à redução de óxidos de ferro, os aperfeiçoamentos que o FEA sofreu nos últimos anos visando o aumento de produtividade e a diminuição do consumo de energia elétrica, tiveram como contrapartida estabelecer limites na composição das cargas, sob pena de perderem-se as vantagens até agora obtidas.

A conseqüência é que nas situações onde é utilizado o forno elétrico a arco para a reciclagem de resíduos contendo ferro, tem sido requerido que os mesmos estejam com alto teor de ferro metálico, à semelhança do ferro esponja, e caso tenham um percentual elevado de fração fina, tecnicamente é aconselhável uma briquetagem prévia para evitar perdas por oxidação (BERUTTI, 1989), ou mesmo passem por uma etapa de pré-redução em outro equipamento, antes de integrarem a carga do FEA.

Apesar das limitações, algumas propostas de utilização do forno a arco elétrico para a reciclagem de resíduos siderúrgicos têm sido feitas. Danilov (2003) relata o desenvolvimento de uma tecnologia para reciclagem no EAF de resíduos compostos de carepas oleosas, as quais sofrem uma preparação prévia, onde é adicionado cal e pó de carvão, sendo a mistura posteriormente submetida a um tratamento térmico. O material resultante é estocado e posteriormente injetado na escória do banho metálico através de lanças refrigeradas à água posicionadas no perímetro do forno, substituindo a injeção de carbono para a formação da escória espumante. No processo, o carbono presente na mistura reage com a wustita (FeO) do resíduo, reduzindo-a para ferro e gerando CO, que tem efeito positivo na formação da escória espumante.

Heput et al.(2009) confeccionaram micropelotas com a maioria dos tamanhos entre 1,0 e 3,0mm, compostas de resíduos ferrosos de baixa granulometria, acumulados em depósitos e provenientes da indústria siderúrgica e mineira. Nestas micropelotas foram empregados também resíduos da mineração do carvão, juntamente com cal e bentonita como agentes de aglomeração. Baseados em experimentos, os autores recomendam a utilização destas micropelotas como agentes formadores de escória espumante em fornos elétricos a arco.

Godinskii et al. (2003) fizeram uma avaliação do emprego de briquetes de resíduos siderúrgicos na carga de fornos a arco elétrico. Inicialmente, defendem a reciclagem dos resíduos gerados pelas plantas metalúrgicas nos próprios locais de geração. As principais razões apresentadas pelos pesquisadores são a compatibilidade entre os resíduos gerados e a carga usada no processo, as regulamentações governamentais pertinentes ao assunto e as dificuldades de transporte dos resíduos à grandes distâncias. Consideram ainda que tendo em vista as peculiaridades do ciclo da produção metalúrgica, somente a briquetagem dos resíduos, juntamente com um agente redutor carbonoso e ligantes tem a possibilidade de viabilizar economicamente a reintrodução dos resíduos no processo industrial.

A justificativa para o uso de briquetes metalúrgicos seria a possibilidade de ajuste tanto da granulometria como da composição do briquete em função dos requerimentos de cada processo produtivo onde fosse empregado. Esta peculiaridade é relevante para a metalurgia do aço, em especial no emprego de briquetes como componente da carga de fornos elétricos à arco. Os autores colocam também que o carbono é o redutor mais adequado para o uso nos briquetes, uma vez que há formação de gás CO, que auxilia na eliminação de inclusões e é por si só um agente redutor. Ainda, a oxidação de quantidades adicionais de carbono existente nos

briquetes incrementa a capacidade de aquecimento do forno, melhorando o desempenho do processo, desde que este calor adicional seja eficientemente utilizado.

Algumas condições são consideradas importantes para o êxito na confecção e uso dos briquetes de resíduos ferrosos em plantas siderúrgicas:

- localização das instalações de briquetagem tão próximas quanto possível dos locais de geração dos resíduos e de utilização dos briquetes;
- desenvolvimento de uma composição adequada para o briquete autorredutor e utilização de métodos e equipamentos eficientes de briquetagem.

No estudo realizado por Godinskii et al. (2003) nas instalações da BMZ – Belarus Metallurgical Plant, foram confeccionados cinco lotes de briquetes visando testes operacionais de fusão no forno elétrico à arco. Os briquetes foram fabricados pelo processo de briquetagem à frio, na quantidade de 65 toneladas em cada lote. As composições dos briquetes utilizados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química e por componente dos briquetes utilizados nos testes no FEA

CARACTERÍSTICAS	Lote 01	Lote 02	Lote 03	Lote 04*	Lote 05
Composição do briquete % de massa					
resíduo siderúrgico	69	69	70,7	46	69
material carbonoso	21,8	21,8	20,1	21,8	28,8
ligantes	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
Composição Química % de massa					
Fe total	50,15	50,1	51,95	54,25	51,16
C	16,1	16	15,12	17,2	19,8
CuO	4,9	4,95	4,85	4,89	5
MgO	0,7	0,68	0,84	0,88	0,85
K ₂ O + Na ₂ O	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07
Al ₂ O ₃	0,1	1,08	1,11	1,08	0,6
SiO ₂	2,9	2,98	2,89	3,4	2,1
MnO	0,3	0,29	0,28	0,35	0,32
Cr ₂ O ₃	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
TiO ₂	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
S	0,25	0,24	0,21	0,3	0,2

* O lote quatro inclui 23% de resíduos de ferro

Fonte: adaptado de Godinskii et al. (2003)

Para avaliar a inclusão dos briquetes na carga fria do FEA, a quantidade de briquetes foi limitada entre quatro e cinco toneladas por carga, não informando os autores a massa total de cada carga. Os briquetes foram carregados sobre uma camada prévia de cinco a sete toneladas de sucata leve e localizados na periferia dos cestões. Os briquetes confeccionados conforme as características da Tabela 3 apresentaram baixas propriedades magnéticas, o que levou a dificuldades no carregamento dos cestões com o disco magnético (eletroimã). Foram feitas sessenta corridas com briquetes e sem briquetes para fins de comparação. Análises do aço obtido nas corridas demonstrou que nas corridas com briquetes houve aumento do conteúdo de carbono, na faixa de 0,05 a 0,09%, dependendo do conteúdo de carbono dos briquetes.

Fazendo um balanço energético entre as corridas com e sem briquetes, os autores relatam um consumo adicional de energia elétrica na ordem de somente 0,2% nas corridas de teste. Em contrapartida, observou-se um consumo maior de oxigênio por tonelada, em cerca de 20%. É reportado também a formação vigorosa de escória espumante, a partir da fusão entre 30 e 50% da carga. Esta circunstância afeta a oxidação das partículas sólidas de carvão nos briquetes e favorece a geração de CO, o que pode promover um menor consumo energético do forno. O rendimento metálico das corridas com a adição de briquetes foi semelhante ao das sem inclusão de briquetes.

Pelo exposto, verifica-se a importância da compreensão dos fenômenos envolvidos na redução carbotérmica de óxidos de ferro em aglomerados autorredutores, tendo em vista que esta técnica pode possibilitar a reciclagem de resíduos siderúrgicos diretamente nos fornos elétricos a arco, conforme adiante será abordado.

3.4 A autorredução

Vários autores têm-se dedicado nos últimos anos à pesquisa da autorredução e aos fenômenos a ela associados. O estudo destes trabalhos, muitos deles citados ao longo do presente estudo, permite estabelecer que o conceito de autorredução se aplica ao processamento metalúrgico de óxidos metálicos onde um agente de redução sólido, geralmente material com teores razoáveis de carbono fixo, está intimamente misturado com os óxidos metálicos a serem reduzidos (D'ABREU et al., 2008). Estas substâncias formam um conjunto coeso, que ao ser submetido a um gradiente térmico conveniente numa atmosfera controlada, conduz à redução do metal. Além dos óxidos metálicos e do agente redutor, a esta mistura também podem ser adicionadas outras substâncias, tais como escorificantes.

Em vista disso, pode-se considerar aglomerados autorredutores como um caso particular de aglomerados autorreagentes. A idéia de se juntar num mesmo conjunto substâncias que em determinadas circunstâncias reajam entre si não é nova. O fogo grego, utilizado pelos Bizantinos, os grãos de pólvora negra, os conjuntos de carga de foguetes a combustível sólido e as cabeças dos palitos de fósforo são exemplos de aglomerados autorreagentes.

Apesar da autorredução estar geralmente associada a um aglomerado que necessita de aporte de energia para que as reações de redução ocorram, em metalurgia também pode-se ter autorredução exotérmica, como por exemplo a aluminotermia. Na Figura 5 visualiza-se uma representação esquemática e simplificada de um aglomerado autorredutor.

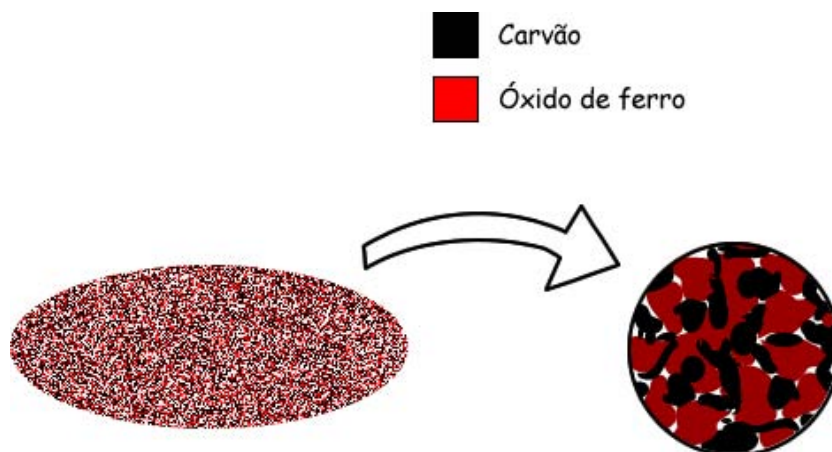


Figura 5. Representação pictórica de um aglomerado autorredutor

Para manter a coesão da mistura muitas vezes adiciona-se um agente ligante e o conjunto é submetido a um processamento prévio, visando a formação de aglomerados autorredutores, na forma de pelotas ou briquetes. Estes aglomerados, após cura e secagem, são encaminhados a um processo pirometalúrgico que visa submetê-los às condições termodinâmicas favoráveis ao processo de redução.

Esta técnica permite o aproveitamento de resíduos metalúrgicos que em geral encontram-se em baixa granulometria, além de flexibilizar a produção de ferro e aço a partir das matérias-primas convencionais. Sob o ponto de vista energético, o percentual de voláteis do agente redutor e o monóxido de carbono porventura não utilizado nas reações de redução, podem ficar disponíveis para queima, auxiliando na demanda de energia do processo (D'ABREU et al., 2008).

O estado de fina divisão do agente redutor empregado favorece a utilização de fontes alternativas de carbono, tais como aproveitamento de subprodutos ou resíduos, bem como carbono proveniente de biomassa. Estas fontes alternativas, algumas ainda em fase de pesquisa, poderão implicar na redução dos custos totais de fabricação dos aglomerados autorredutores.

Pelo exposto, verificam-se algumas diferenças entre os processos tradicionais e a utilização de aglomerados autorredutores (D'ABREU et al., 2008), quais sejam:

- flexibilização no uso de matérias-primas;
- aproveitamento das frações de baixa granulometria tanto de óxidos de ferro como de redutores;
- os óxidos de ferro e o redutor encontram-se próximos, num mesmo agregado compacto, com grande área superficial disponível para as reações necessárias à redução.
- os gases redutores são gerados no interior do agregado, praticamente não existindo a etapa de difusão destes gases do ambiente externo para o interior, como nos processos tradicionais. Além disso, esta geração de gases implica numa pressão parcial de monóxido de carbono mais elevada pela inexistência de gases inertes como o nitrogênio.
- Pelas suas características, os aglomerados autorredutores tem a possibilidade de desenvolver uma cinética mais rápida, comparando aos processos tradicionais.

3. 5 Fundamentos da redução carbotérmica dos óxidos de ferro

Em siderurgia, usualmente o conceito de redução está vinculado à remoção do oxigênio dos óxidos de ferro, ocorrendo a diminuição do grau de oxidação inicial. Caso haja remoção de todo o oxigênio dos óxidos, diz-se que o metal está completamente reduzido. Neste sentido, o grau de redução de um material se refere ao percentual de oxigênio removido em relação ao oxigênio inicial (ARAÚJO, 1997).

Ainda, dentro desta visão, são usuais os ensaios de redutibilidade de minérios ou sinter, como os de *Gakushin* ou de *Linder*, onde é avaliada a perda de massa de uma amostra do material quando é submetido a uma corrente gasosa contendo gás redutor monóxido de carbono a 900 °C.

O conceito de redução de um metal pode ter, entretanto, uma aceção mais geral que é a transferência de elétrons dos agentes redutores para os agentes oxidantes. Quando um agente redutor, agindo nesta condição, atua doando elétrons para uma segunda espécie, ele reduz esta última e ele próprio é oxidado (OHLWEILER, 1976). De forma geral, os compostos metálicos presentes nos processos metalúrgicos tem números de oxidação positivos, por exemplo, Fe^{+3} , na hematita, Cu^{+2} , nos sais cúpricos, Cr^{+6} , no trióxido de cromo, etc. Assim, a *redução dos metais* ocorre quando seu número de oxidação é rebaixado mediante o recebimento de elétrons do agente de redução, sendo expressa quando da obtenção do metal conforme a equação (1):

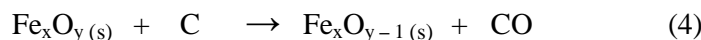
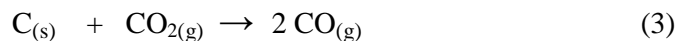
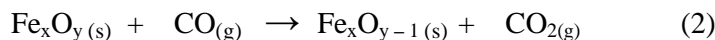


Este conceito não envolve somente a redução dos metais contidos em seus óxidos mas também o metal contido em diversos outros compostos metálicos, como sais ou complexos, presentes em processos hidrometalúrgicos, particularmente quando da obtenção eletroquímica de metais.

O carbono é o elemento redutor utilizado em grande parte das operações pirometalúrgicas de obtenção de metais a partir de seus óxidos, em especial na siderurgia. Está presente em materiais relativamente baratos e disponíveis na natureza, tais como carvão mineral e seu produto de processamento o coque, carvão vegetal, petróleo, gás natural e biomassa, citando os mais importantes. A utilização do carbono baseia-se nas propriedades que possui este elemento e o monóxido de carbono que se forma nos processos siderúrgicos, em combinarem-se com o oxigênio presente nos óxidos, liberando o ferro metálico.

Tem sido demonstrado, desde os trabalhos preliminares de Rao (1971,1974) que a reação entre misturas balanceadas de óxidos de ferro com carbono, em ambiente e temperaturas adequadas, ocorre preferencialmente via intermediários gasosos (CO e CO_2). Nesta situação, o oxigênio dos óxidos de ferro é removido pelo monóxido de carbono (CO), formando-se dióxido de carbono (CO_2), que por sua vez oxida o carbono formando novas quantidades de monóxido de carbono, permitindo o prosseguimento da redução dos óxidos a ferro metálico. A reação de gaseificação do carbono através do CO_2 , transformando-o em monóxido, é conhecida como Reação de Boudouard e constitui uma etapa fundamental em processos de redução dos óxidos de ferro. De forma simplificada, o mecanismo das reações químicas de redução dos óxidos de ferro pode ser descrito na forma das equações (2) e (3).

A reação (4) representa a reação global de redução sendo o resultado das reações intermediárias e representa a redução como uma reação dos óxidos com o carbono.



3.6 Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro

Através do estudo da termodinâmica, é demonstrado que determinada reação química somente será espontânea se ocorrer um decréscimo de energia livre do sistema, ou seja, houver uma queda do potencial termodinâmico na transição do estado inicial para o estado final ($\Delta G < 0$). Isto ocorre porque os sistemas tendem a reagir na direção de um mínimo de energia livre (LUCIO, 1981). Demonstra-se que a variação de energia livre em uma reação química pode ser determinada através da equação (5):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (5)$$

No equilíbrio químico, a variação da energia livre é nula, em processos à pressão e temperatura constantes. Nesta situação, o quociente de atividades Q da equação (5) é designado por K e representa o quociente entre as atividades das substâncias envolvidas na reação no estado de equilíbrio químico e, portanto, a equação fica:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (6)$$

A equação (6) é de grande importância na termodinâmica das reações químicas e abrange uma parte apreciável das reações que ocorrem nos processos metalúrgicos, tais como calcinação de carbonatos, redução gasosa de óxidos metálicos, gaseificação do coque, etc.

O valor de ΔG° pode ser obtido de tabelas termoquímicas (CARVALHO et. al., 1985), que apresentam os valores de variação da energia de Gibbs padrão de formação de vários compostos de interesse para a metalurgia. Na maior parte do uso prático da equação (6), algumas considerações são efetuadas: quando a reação de interesse envolver gases ou fases como sólidos ou líquidos, considerados puros, toma-se a atividade da fase sólida ou líquida

como igual à unidade e como o comportamento dos gases nos processos metalúrgicos é próxima do ideal, toma-se sua atividade como equivalente à sua pressão parcial no sistema.

Desta maneira pode-se calcular e obter as curvas teóricas de equilíbrio para vários sistemas de interesse, as quais permitem uma visualização do comportamento destas curvas em função das variações de temperatura. Exemplos de cálculos destes equilíbrios podem ser visualizados em Lúcio (1981), Campos (1978) e Ross (1980).

3.6.1 O equilíbrio de Boudouard - Sistema C-O

Dentre os sistemas binários, este é um dos mais importantes para o estudo termodinâmico da redução carbotérmica dos óxidos de ferro. O equilíbrio do sistema CO – CO₂ – C é representado pela reação (7) (CAMPOS, 1978):



A constante de equilíbrio para $a_C = 1$ é:
$$K = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}}$$

Este equilíbrio é conhecido como curva de Boudouard e mostra as composições das misturas gasosas de CO, CO₂ em equilíbrio com a fase grafita, em função da temperatura. Considerando-se a pressão total como sendo igual a 1 atm, a atividade do carbono com referência na grafita (a_C) igual a 1 e a inexistência de outras fases no sistema, a curva resultante pode ser visualizada na figura 6.

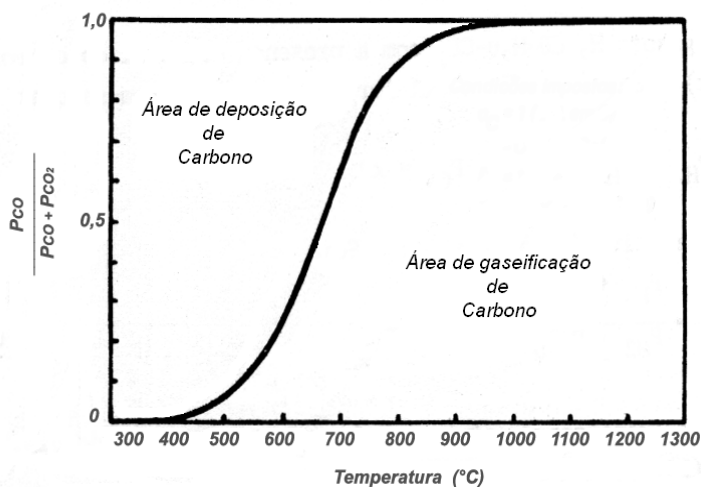


Figura 6. Diagrama Carbono-Oxigênio – Curva de Boudouard
Fonte: adaptado de LÚCIO, 1980

A curva de Boudouard apresenta uma região à esquerda, em temperaturas mais baixas, onde o dióxido de carbono é o gás mais estável. Nestas circunstâncias, o monóxido de carbono tende a se decompor depositando fuligem ou cementando o ferro e formando CO_2 , ocorrendo a reação inversa $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$. Esta é a origem do “carbono” presente no ferro esponja em processos industriais que utilizam este gás como agente redutor. Esta reação de decomposição, porém, não atinge completamente o equilíbrio, em razão de ter uma cinética desfavorável, permanecendo nesta região misturas meta-estáveis de gases (ROSS, 1980).

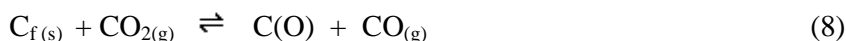
Nas temperaturas mais elevadas, situadas à direita da curva, o dióxido de carbono reage com o “carbono” presente formando CO . Como a reação de gaseificação do carvão é endotérmica, é favorecida pelas altas temperaturas, sendo que em torno de 1000°C a “reação está praticamente completa”, e a composição dos gases fica praticamente em 100% de CO .

A reação de gaseificação do “carbono” pelo CO_2 absorve energia, que deve ser introduzida no sistema para o prosseguimento da reação (7):



É preciso observar que a curva de Boudouard é modificada por alterações de composição dos gases, pressão total, a atividade do carbono que se deposita e a temperatura do sistema. Para pressões mais elevadas, por exemplo, a curva de Boudouard tende a se deslocar para direita (ROSS, 1980).

Vários estudos foram desenvolvidos, podendo-se citar os trabalhos de Walker et al. (1959) e Turkdogan & Vinters (1970), que objetivaram o entendimento dos mecanismos e principais fatores que regem a cinética da reação de Boudouard. Uma das etapas da reação de oxidação do “carbono” pelo dióxido de carbono é a adsorção química do oxigênio que ocorre em partes da superfície do “carbono”, denominados sítios livres C_f , conforme a reação reversível:



A dessorção do oxigênio do sítio ocupado C(O) , reação (9), ocorre sempre na forma de óxidos de carbono, sendo a etapa mais lenta até 1200°C :



A reação de interface é inibida pelo monóxido de carbono presente, o que se relaciona com a adsorção deste gás nos centros ativos de reação. A reação de Boudouard pode ser influenciada por diversos fatores, além da temperatura, composição da fase gasosa e pressão. Tem sua velocidade aumentada pela maior reatividade do carvão, e pode ser catalisada por uma série de elementos, como metais e óxidos presentes na matéria mineral do carvão. Como esta é uma reação endotérmica, a eficiência da transferência de calor da fonte externa para a massa reactante é um fator que afeta de modo importante a cinética da gaseificação do carbono.

3.6.2 Diagramas de equilíbrio Fe-C-O

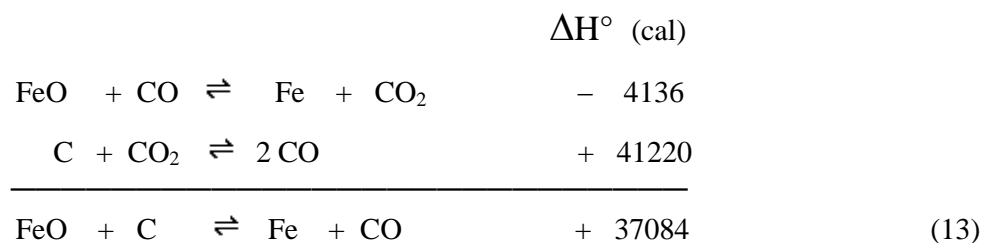
Da mesma forma que no equilíbrio de Boudouard, pode-se obter através da equação (6) as curvas de equilíbrio para as reações de redução dos óxidos de ferro pelo monóxido de carbono. As equações de redução, com os respectivos calores de reação a 25°C e valores de ΔG° encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4. Variação de entalpia a 25°C e energias de Gibbs padrão para o equilíbrio dos óxidos de ferro em atmosfera CO/CO₂

Reação de redução	ΔH° (cal)	ΔG° (cal)
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ (10)	- 12636	- 13880 - 6,66 T
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$ (11)	+ 8664	6757 - 8,1 T
$\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ (12)	- 4136	- 4467 + 5,35 T

Fonte: Ross (1980) e Lúcio (1981)

Em relação à quantidade de energia demandada no processo de redução, as reações podem ser consideradas como ocorrendo paralelamente à reação de Boudouard (eq. 7) já analisada. Tomando como exemplo a redução da wustita (eq.12) em temperaturas acima de 570°C, já que este óxido é metaestável em temperaturas inferiores, fica:



Observando-se os valores de ΔH° das reações (10), (11) e (13), verifica-se que em qualquer outra situação as reações globais de redução também absorverão energia.

Uma melhor compreensão dos processos de redução dos óxidos de ferro pode ser feita mediante a análise do diagrama de oxidação-redução, também conhecido como Diagrama da Chaudron ou como Diagrama de Baur-Glaessner. Este gráfico é uma projeção termodinâmica dos diagramas Fe-C e Fe-O sobre o equilíbrio de Boudouard e mostra as fases estáveis nas diversas temperaturas e composições de gases CO e CO₂, como pode ser observado na Figura 7.

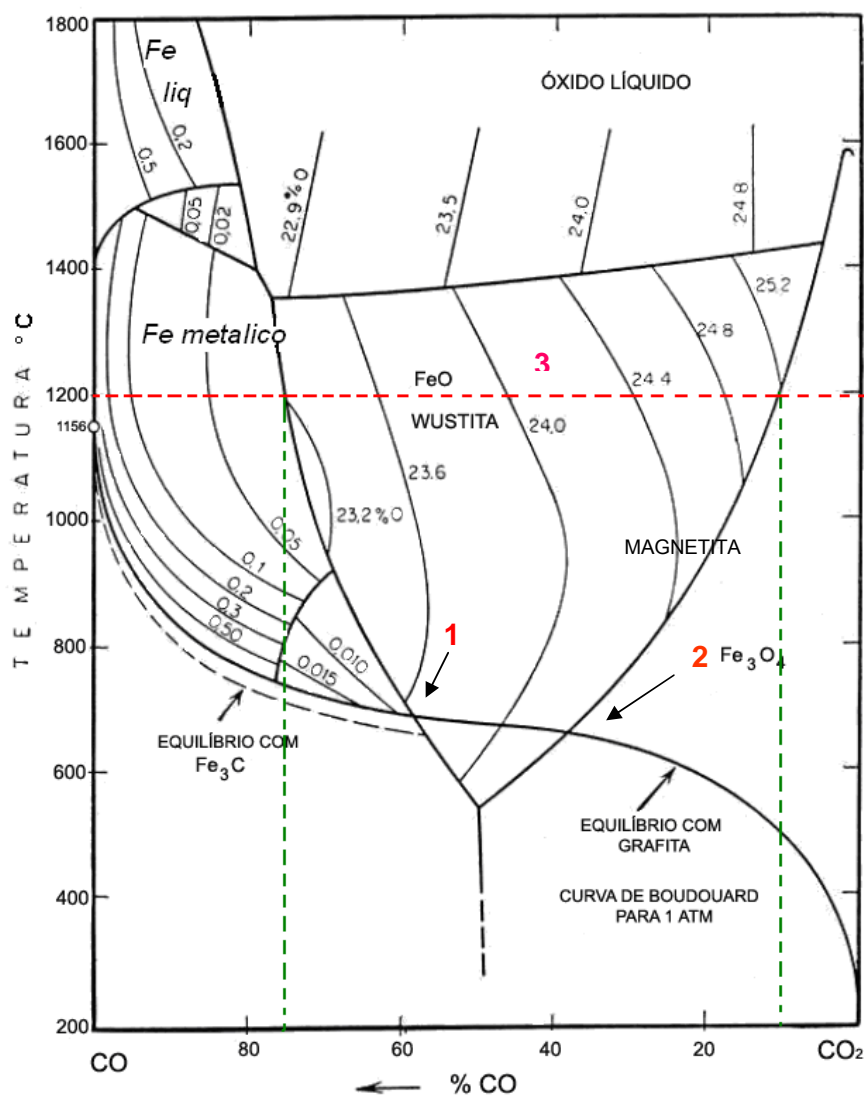


Figura 7. Diagrama de Chaudron/Baur-Glaessner
Fonte: adaptado de JÚNIOR, 2002

No diagrama da Figura 7 pode-se visualizar o ponto (1), onde a curva de equilíbrio de Boudouard cruza a de wustita-ferro. Este ponto indica a composição de gases e temperatura mínima teórica para a redução de wustita para “ferro”, que é aproximadamente 700°C. No ponto (2) verifica-se que a magnetita somente pode ser reduzida para wustita em temperaturas acima de 650°C. Apesar de não ser prevista termodinamicamente no gráfico da figura 7, a redução direta da magnetita para ferro metálico em temperaturas abaixo de 570°C pode ocorrer em atmosferas compatíveis de monóxido de carbono, devido à diferença de cinética entre a reação de redução da magnetita e da reação de decomposição do monóxido de carbono depositando “carbono” e gerando CO₂ (ROSS, 1980).

O diagrama delimita as fronteiras de estabilidade dos óxidos de ferro e do “ferro metálico” em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa. Desta forma, pode-se, em qualquer temperatura, verificar-se qual a relação entre os gases CO e CO₂ necessária para que as reações de redução ocorram e, também, a composição da atmosfera produzida no sistema quando há presença de redutor sólido. O limite hematita-magnetita se confunde com a vertical que delimita o diagrama à direita, que passa em $P_{CO} = 0$, uma vez que bastam pequenas quantidades de CO para reduzir a hematita à magnetita (LÚCIO, 1980). À esquerda, na região do “ferro metálico” e acima da curva de Boudouard, verificam-se as condições termodinâmicas mínimas para que ocorra a redução da wustita para ferro, em função da temperatura e concentração de CO. Em condições de alta concentração de CO e baixas temperaturas, pode ocorrer a deposição de carbono, obtendo-se as curvas de equilíbrio com os respectivos percentuais de carbono presentes no ferro metálico.

Pode-se visualizar no diagrama de oxidação-redução, por exemplo, na linha pontilhada 3, na temperatura de 1200 °C, que à medida que as reações de redução progredirem, supondo que ocorram isotermicamente, a atmosfera redutora em equilíbrio com cada fase exige um percentual maior de CO, principalmente na última etapa, que é a redução da wustita para ferro metálico. Observa-se também que à medida que as temperaturas de redução aumentam, a partir da mínima teórica de 700 °C, a redução da wustita requer uma atmosfera redutora mais enérgica, com maior conteúdo de CO. Supondo que a redução ocorresse num sistema fechado, a composição do gás redutor mudaria na medida do prosseguimento da reação, sendo o monóxido de carbono consumido e substituído por dióxido de carbono. Neste caso, a reação de redução da wustita pode tornar-se incompleta se não houver carbono suficiente para regenerar o monóxido de carbono via reação de Boudouard, numa pressão parcial acima da mínima requerida para a temperatura de processo.

Existem outros diagramas que estabelecem a correlação entre a atmosfera redutora, composta dos gases CO e CO₂ e a redução dos óxidos de ferro, tal como o proposto por Rosenqvist (1974), o qual pode ser visualizado na Figura 8.

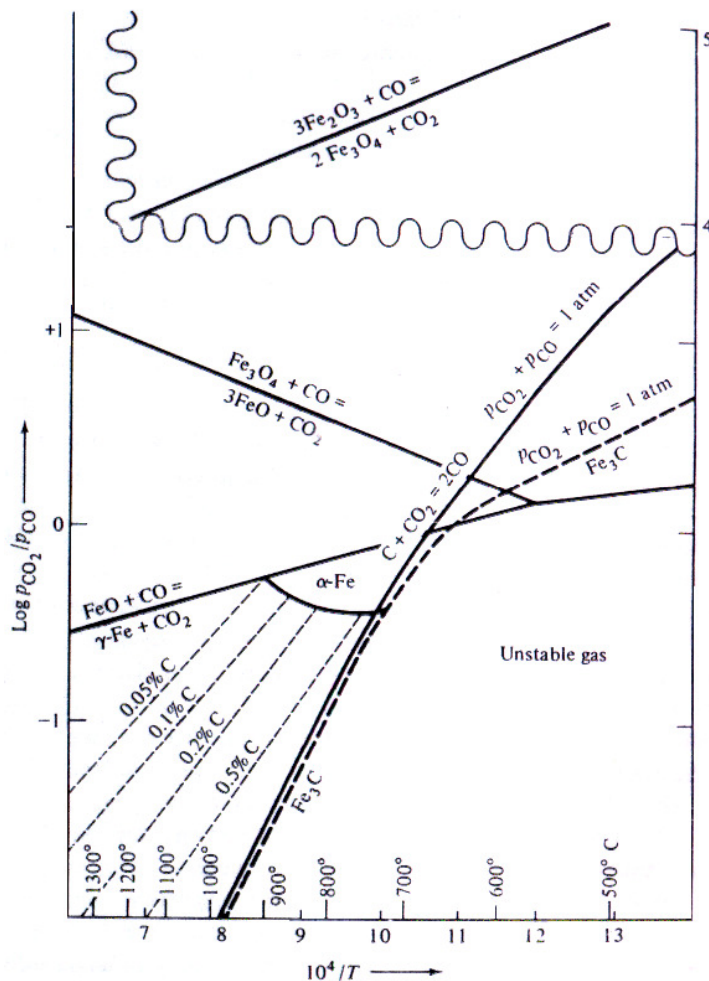


Figura 8. Razão de P_{CO_2}/P_{CO} para redução de óxidos de ferro
Fonte: ROSENQVIST, 1974

Do exposto, e em razão da necessidade de que os gases resultantes da redução dos óxidos devam constituir-se de uma mistura adequada de CO e CO₂, conclui-se que a quantidade de carbono necessária à realização da sequência de reações de redução irá variar conforme a temperatura do processo e será o somatório do consumido em cada reação parcial. Assim sendo, existirá em cada faixa de temperatura uma quantidade mínima de carbono necessária à manutenção das condições necessárias à redução, quantidade esta acima da estequiométrica, caso o mecanismo das reações fosse uma reação direta sem intermediários gasosos (JÚNIOR, 2002).

3.7 Cinética da redução dos óxidos de ferro

A redução dos óxidos de ferro, através de intermediários gasosos, ocorre em três etapas correspondentes à crescente dificuldade termodinâmica, ou seja, redução da hematita para magnetita, redução da magnetita para wustita e finalmente a redução da wustita para ferro metálico (ROSS et al., 1980). Para o caso de uma partícula densa, a redução progride da superfície da partícula em direção ao centro, numa frente de reação, caracterizando o modelo topoquímico de redução, como visualizado na Figura 9.

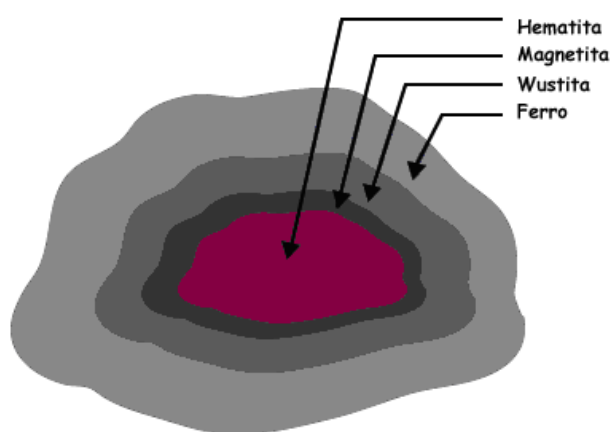


Figura 9. Representação em corte da sequência de redução em uma partícula densa de hematita, de acordo com o modelo topoquímico.
Fonte: adaptado de Ross et al. (1980).

Para partículas e aglomerados porosos, a redução ocorre sem a presença de interfaces nítidas, ocorrendo a gradual transformação dos óxidos em ferro metálico, de forma disseminada por todo o aglomerado poroso. Para que isto ocorra é necessário que o gás CO mantenha contato com as superfícies dos óxidos, o que implica na penetração e difusão do monóxido de carbono no interior do aglomerado, ocorrendo a reação do redutor com o óxido e a posterior dessorção dos produtos gasosos. Entretanto, mesmo no caso de aglomerados porosos de óxidos de ferro, os grãos individuais seguem o modelo topoquímico de redução.

Uma série de fatores pode influenciar a cinética das reações de redução dos óxidos de ferro, tal como a temperatura de processo. É bem conhecido que a taxa de redução aumenta com a temperatura. Quando a redução dos óxidos de ferro acontece abaixo do ponto de fusão, como ocorre nos processos de redução direta, as taxas de reação são mais baixas em comparação com processos onde ocorre a fusão do metal, como no alto-forno.

Por exemplo, no caso de redução no estado sólido, para que a reação ocorra é necessário que o gás redutor alcance a interface dos óxidos e os produtos da reação possam sair. Os movimentos dos reagentes e produtos na interface são afetados por vários fatores, tais como granulometria, área de contato, absorção e difusão dos gases. Propriedades específicas dos óxidos como densidade, estrutura cristalina e porosidade, interferem na medida de sua influência na quantidade de superfície reativa dos óxidos de ferro exposta aos gases redutores. De forma geral, a etapa mais lenta do processo é a que determina a taxa geral da reação e é referida como a etapa controladora.

Os aglomerados autorredutores, como visto da seção 3.4, devido à sua característica de incorporarem num mesmo conjunto tanto os óxidos de ferro a serem reduzidos como o agente redutor, em íntima mistura, apresentam peculiaridades cinéticas próprias, que são estudadas a seguir.

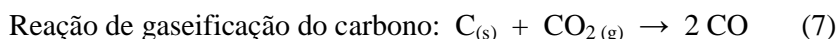
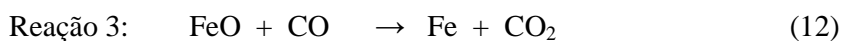
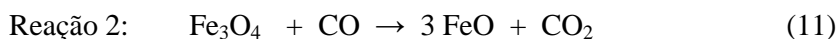
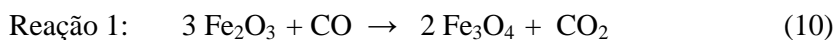
3.8 Variáveis cinéticas no processo da autorredução

Os aglomerados autorredutores, dependendo do estado físico dos seus constituintes e de sua composição, podem exibir velocidades de reação superiores às que ocorrem nos processos tradicionais, desde que sejam submetidos às condições termodinâmicas adequadas. Esta característica pode favorecer a utilização destes aglomerados em processos onde sejam requeridas altas taxas de metalização num curto espaço de tempo (D'ABREU et al., 2008). Em consequência, infere-se que os aglomerados autorredutores podem ter potencial de aplicação tanto em processos emergentes de redução de óxidos de ferro como também ter seu uso viabilizado como parte da carga em fornos de fundição do tipo revérbero, indução, cuba, rotativo e cubilô ou ainda na produção de fundidos e aço em forno à arco elétrico.

Vários estudos acerca dos mecanismos e cinética das reações de autorredução têm sido efetivados nas últimas décadas. Pode-se dizer que é consenso entre os pesquisadores que a reação entre misturas balanceadas de óxidos de ferro com carbono, em ambiente e temperaturas adequadas, é uma reação sólido-sólido que ocorre via intermediários gasosos (JÚNIOR, 2002).

Mais recentemente, Haque e Ray (1995), citados por Moon e Sahajwalla (2003, 2006) revisando o mecanismo das reações sólido-sólido para a redução carbotérmica dos óxidos de ferro, demonstraram que para os fins práticos, estas reações podem ser compreendidas como

ocorrendo indiretamente, via intermediários gasosos, conforme a sequência já apresentada no item 3.5, e que correspondem ao modelo topoquímico de redução:



Considera-se que o início do processo de redução dos óxidos de ferro ocorre através da reação direta dos óxidos com carbono. Entretanto, esta reação é cineticamente desfavorável quando a redução ocorre com os componentes na fase sólida. Desta forma, esta reação contribui apenas para a geração inicial de CO, que dá início ao processo. Para a geração inicial de CO admite-se ainda a possibilidade de reação do carbono com o oxigênio do ar aprisionado na mistura (RAO,1974). Caso se utilize como agente redutor carvões que possuam voláteis, a reação inicial de formação de CO, denominada também de “reação estopim”, pode ser suplementada pelo CO presente nos voláteis despreendidos do carvão (DONSKOI e MCWELWAIN, 2003).

A oxidação do carbono pelo CO₂ é muito importante para o processo uma vez que regenera o gás redutor CO, necessário ao prosseguimento das reações. Considera-se consenso pela maioria dos autores que a cinética global das reações de autorredução é controlada pela reação de gaseificação do carbono até temperaturas de aproximadamente 1100 °C, ocorrendo a partir daí um controle misto. Recentes investigações confirmaram que a reação de Boudouard exerce forte grau de controle para a maioria das reduções carbotérmicas de óxidos de ferro (MOON e SAHAJWALLA, 2006). Entretanto, considerando que a reação de gaseificação do carbono é altamente endotérmica, é de fundamental importância o suprimento de energia térmica para que haja continuidade do processo de redução dos óxidos de ferro.

Os mecanismos de transferência de calor foram estudados por Seaton, Foster e Velasco (1983) que realizaram experimentos com pelotas autorredutoras. Os autores encontraram no interior das pelotas fases caracterizadas pela presença de ferro na superfície e óxidos em direção ao centro, o que foi explicado pela demanda térmica necessária à reação de Boudouard, concluído pela possibilidade que o controle global das reações de redução seja térmico.

Outros autores como Sun e Lu (1996) estudaram as condições de redução de misturas compactadas de magnetita concentrada e carvão com alto teor de voláteis, na razão de 80% minério e 20% carvão. As amostras foram submetidas a aquecimento na temperatura de 1200°C, com posterior resfriamento em atmosfera de argônio. Os autores concluíram que a transferência de calor por condução para os compósitos de minério de ferro e carvão é o fator mais importante a ser considerado no dimensionamento dos processos de redução. Também observaram que um incremento na compactação do compósito leva a um aumento da condutividade térmica, verificando que este aumento de densidade produz um efeito mais significativo em briquetes de menores dimensões. Para pelotas de tamanho médio (14mm) foi observado o grau de redução de 80% em um tempo de 10 minutos, considerando o carregamento da pelota da temperatura ambiente para a câmara do forno a 1200 °C. Pode-se visualizar na Figura 10 o efeito do aumento da temperatura no grau de redução das pelotas.

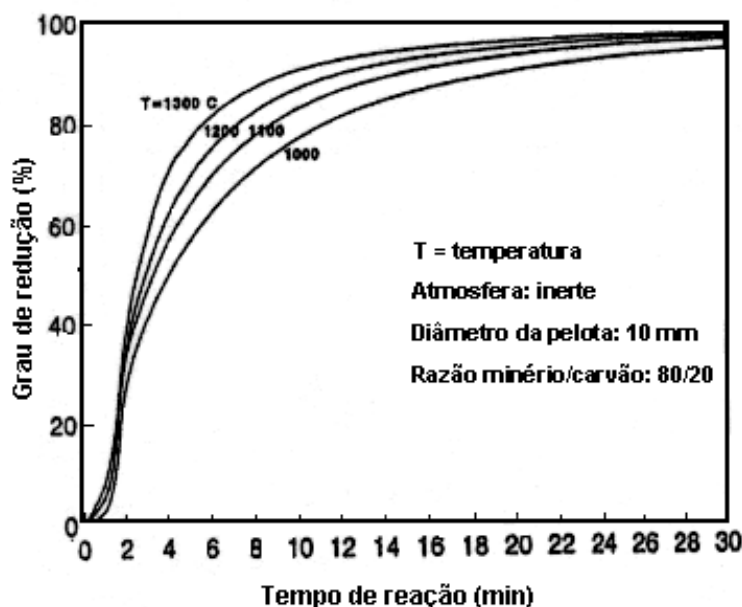


Figura 10. Grau de redução de pelotas em função da temperatura
Fonte: adaptado de SUN & LU (1996)

Outro aspecto abordado na pesquisa foi a influência do tamanho dos aglomerados sobre grau de redução de pelotas submetidas às mesmas condições de redução. Os autores constataram que na medida que se aumentava o diâmetro das pelotas de 10 mm para 20mm, ocorria uma diminuição do grau de metalização, para os mesmos tempos de reação, sendo esta diferença maior para os tempos menores de redução. Para os tempos maiores que 15 minutos havia a tendência das curvas a convergirem para os mesmos graus de metalização.

Considerando que a transferência térmica é a etapa limitante do processo de redução neste tipo de sistema e a condução é o mecanismo predominante de transferência de calor, os autores indicam que modificações na composição dos aglomerados autorredutores que possam trazer incremento nas taxas de transferência térmica irão incrementar as taxas globais de redução neste sistema. Exemplificando, é sugerido pelos autores que para incrementar a condutividade térmica, sejam reciclados finos metálicos junto com os resíduos ou ainda, seja aumentada a densidade do aglomerado. De outra forma, um incremento na área superficial ou uma diminuição do tamanho do aglomerado também trará efeitos benéficos.

D'Abreu, Oliveira e Bentes (1999) também ressaltaram em seu estudo a importância da transferência de calor para a garantia do prosseguimento das reações de redução nos briquetes ou pelotas autorredutoras. Esta questão se torna mais relevante no caso de utilização de aglomerados autorredutores de dimensões maiores, como os briquetes.

Moon e Sahajwalla (2003, 2006) estudaram a cinética de redução de óxidos de ferro pelo carbono em briquetes autorredutores. Os autores indicam que além da reação de Boudouard como etapa controladora, outros fatores exercem influência sobre a taxa global de redução, como maior conteúdo de carbono, altas temperaturas e diminuição da granulometria do minério e do carvão. Os autores confeccionaram vários tipos de briquetes com relações de conteúdo entre carbono e oxigênio variando de 0,59 a 1,14 utilizando como redutor, coque, char e grafita. Foi observado que as composições contendo carbono e oxigênio igual ou maior que a razão 1:1 tiveram as melhores taxas de conversão ao longo do tempo, quando reduzidas na temperatura de 1000 °C. Também foi observado que a taxa de reação depende da área superficial do material carbonoso, uma vez que este fator influencia a reação de Boudouard, e que os carvões de maior área superficial proporcionam taxas mais elevadas de reação.

Além dos fatores acima citados, vários pesquisadores já demonstraram a natureza não isotérmica das reações nos aglomerados autorredutores. Martins, D'Abreu e Júnior (2005) verificaram os gradientes térmicos entre a periferia e o centro de briquetes autorredutores submetidos a aquecimento externo variando de 1000°C a 1350 °C, observando significativas diferenças de temperatura entre a periferia e o interior das amostras, comprovando a forte característica endotérmica das reações de redução dos briquetes.

Baseado na análise dos trabalhos dos diversos autores já citados, além dos estudos de Rao (1974), Frueham (1977), Abraham e Ghosh (1979), Martins (2002)b, Mourão e Takano

(2003) e outros, pode-se enumerar os principais fatores que afetam de modo significativo a cinética das reações de autorredução, como adiante descrito:

- Na medida em que a temperatura aumenta, as reações de redução são favorecidas, aumentando-se 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 central 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.
- A composição da atmosfera externa afetará a cinética na medida em que interferir na pressão parcial de CO no interior dos aglomerados.

De forma geral, pode-se visualizar esquematicamente na Figura 11 as etapas em que se processam os fenômenos de autorredução e que se encontram adiante descritas, seguindo a numeração indicada na figura:

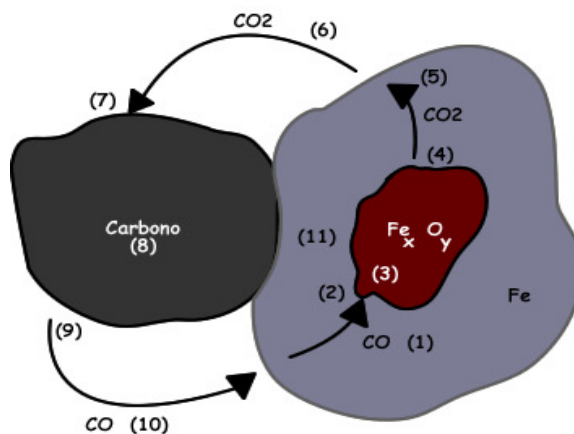


Figura 11. Etapas da autorredução
Fonte: adaptado D'Abreu et al.(2008)

- (1) - Difusão de CO através dos poros da camada de ferro metálico.
- (2) - Adsorção de CO pelo óxido Fe_xO_y .
- (3) - Reação de redução dos óxidos Fe_xO_y .
- (4) - Dessorção de CO_2 da superfície do óxido.
- (5) - Difusão do CO_2 através da camada porosa de Fe metálico.
- (6) - Transporte do CO_2 nos poros da mistura.
- (7) - Adsorção de CO_2 pelo carbono.
- (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.

3.9 Desenvolvimento e tendências em autorredução

Numa análise geral de diversos trabalhos já publicados nas últimas décadas sobre o tema redução carbotérmica e autorredução, constata-se vários estudos objetivando o entendimento dos fatores que interferem nas reações entre óxidos de ferro e carbono presentes em aglomerados ou misturas destas substâncias. Inicialmente, nos anos setenta e oitenta do século passado, as pesquisas estavam voltadas à compreensão dos mecanismos que seriam fundamentais ao desenvolvimento de processos de redução direta de minérios de ferro com a utilização de carbono como redutor. Posteriormente, motivados principalmente por demandas econômicas e ambientais, os estudos se intensificaram a partir dos anos noventa e nesta última década, em função do potencial de utilização da tecnologia da autorredução para o reaproveitamento dos resíduos ferrosos gerados nas usinas siderúrgicas.

Com o visto sobre o tema até o momento, pode-se dizer que diversas vertentes têm conduzido os estudos em autorredução. A principal delas tem sido a que se refere ao entendimento dos mecanismos físico-químicos que regem estas reações. Os mecanismos e a dinâmica das reações de redução de óxidos de ferro através de um redutor carbonoso, em compósitos autorredutores, integram um processo muito complexo que envolve transferência de calor, transferência de massa e reações químicas heterogêneas. Em virtude desta complexidade, os estudos nesta área têm abordado ora os aspectos globais que interferem na fenomenologia da autorredução, ora aspectos específicos. Conforme Júnior (2002), apesar do consenso entre a maioria dos autores referente a alguns mecanismos e fatores que interferem

nas reações, como a redução ocorrendo através de intermediários gasosos e o controle sobre o processo exercido pela reação de Boudouard, ainda existem dúvidas acerca dos mecanismos cinéticos controladores das taxas globais de reação.

Pode-se creditar parte desta incerteza a fatores experimentais, não só referentes à escala como também referentes à metodologia dos ensaios. Como visto anteriormente, foi demonstrado que a taxa de transferência de calor aos aglomerados autorredutores tem grande influência no grau de redução das amostras. Desta forma, certamente haverá diferenças nos graus de metalização obtidos em ensaios efetuados nas mesmas condições termodinâmicas utilizando-se amostras de tamanhos e formatos diferentes, ou ainda, que tenham sido submetidas previamente a um “encharcamento térmico” em patamares elevados de temperatura.

Outra vertente de pesquisas em autorredução tem abordado aspectos morfológicos e estruturais do ferro formado nas reações, tal como os estudos de Martins, D’Abreu e Júnior (2005) que descrevem as diferentes morfologias do ferro metálico formado na redução de briquetes autorredutores de minério hematítico e carvão mineral, tanto na superfície como no interior dos agregados em temperaturas entre 1000° e 1350 °C. Ainda, os estudos de Santos, Mourão e Takano (2007, 2008) nos quais os autores se utilizam de microscopia ótica em altas temperaturas para analisar as estruturas formadas em micropelotas autorredutoras em temperaturas entre 1150 a 1350°C.

Outros autores tem se dedicado ao modelamento matemático dos parâmetros físicos e cinéticos que influenciam as reações de autorredução. Nesta linha de estudo pode-se citar Moon e Sahajwalla (2003), Donskoi e McElwain (2003) e Kumar e Roy (2005). Em outra linha, alguns trabalhos tem sido direcionados à caracterização das matérias-primas objetivando sua reciclagem por autorredução, tais como os de Gonçalves, (2004), Nascimento et al. (1998) e Cunha (2006).

Finalmente, tem-se a linha de pesquisa que busca o conhecimento e aplicação da tecnologia da autorredução em casos concretos, mediante confecção e ensaio de briquetes ou pelotas autorredutoras para utilização dentro de um contexto industrial. Estas pesquisas, algumas delas descritas no presente estudo, tem o objetivo tanto de viabilizar na prática a tecnologia da autorredução como também obter subsídios para futuras aplicações.

Devido ao potencial de aplicação da tecnologia da autorredução na reciclagem de resíduos ferrosos, sendo possível a utilização de uma gama de subprodutos minerais ou vegetais e resíduos como fonte de material carbonoso, abre-se amplas possibilidades de pesquisa neste setor. O utilização de aglomerados autorredutores em outros tipos de fornos de fusão, do tipo de indução ou rotativo é uma possível perspectiva de aplicação. O emprego da tecnologia da autorredução na recuperação de outros resíduos metálicos além do ferro, tais como resíduos de cromo e de óxidos de metais não-ferrosos, ainda não foi devidamente explorada, existindo poucos trabalhos nesta linha. Vê-se então que esta tecnologia ainda está em desenvolvimento e possui excelentes perspectivas futuras. Na sequência do presente estudo, detalha-se informações acerca da carepa, dos finos de carvão vegetal e da operação de briquetagem.

3.10 A carepa de aciaria

Do montante de resíduos gerados nas usinas siderúrgicas as carepas representam de 10 a 20 kg/t aço produzido (TAKANO et al., 2000). As carepas são compostas basicamente por óxidos de ferro (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) e diferentemente dos demais resíduos siderúrgicos, apresentam poucas impurezas adicionais, desde que coletadas e dispostas adequadamente nos pátios ou armazéns de resíduos. Como já se observou no item 3.3.1, as carepas geradas nas usinas integradas encontram várias possibilidades de reciclagem no próprio processo siderúrgico da usina. Por outro lado, em grande parte das usinas semi-integradas, as carepas não encontram aplicação e este material geralmente tem como destinação aterros de resíduos industriais ou é co-processado em indústrias cimenteiras.

O Ferro forma com o oxigênio três óxidos principais: a hematita, a magnetita e a wustita. A hematita (Fe_2O_3) é o maior estado de oxidação do ferro, contendo 30,06% de oxigênio e 69,94% de ferro quando pura. Os minérios de ferro brasileiros são praticamente todos do tipo hematítico, em sua maioria anidros e com alto teor de ferro (VIEIRA et al., 2003). A magnetita (Fe_3O_4), corresponde a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. Cristaliza no sistema cúbico de face centrada, como os espinélios e é magnética, propriedade muitas vezes aproveitada para a separação parcial da ganga quando é minério. A wustita (FeO) é termodinamicamente instável em temperaturas abaixo de 570°C , entretanto se mantém em temperaturas abaixo desta num estado metaestável (ROSS, 1980). Não corresponde exatamente a fórmula estequiométrica, contendo entre 23,1 a 25,6% de oxigênio.

O excesso de oxigênio pode ser representado como uma carência de ferro, o que permite representar este óxido por $Fe_{1-y}O$, ou ainda por Fe_xO , onde x está em torno de 0,95.

Um conceito bastante utilizado em siderurgia é o de grau de oxidação (GO). A hematita, quando pura, possui o ferro no mais elevado estado de oxidação, sendo este nível definido como igual a 100%. Qualquer outro óxido de ferro ou mistura de óxidos, terá um grau de oxidação menor. Desta forma, o grau de oxidação de uma determinada carepa, constituída por uma mistura de hematita, magnetita e wustita, será determinado pela razão entre a quantidade real de oxigênio combinada com o ferro na mistura, que é proporcional à proporção de cada óxido, e a quantidade teórica de oxigênio que teria o material, se todo o ferro presente estivesse na forma de hematita (ROSS, 1980), conforme a equação (14). Analogamente, o grau de redução (*GR*) de uma amostra composta de óxidos de ferro pode ser compreendido como a diferença entre 100% e o grau de oxidação deste material.

$$GO = \frac{O_{Fe_2O_3}}{O_{\text{combinado com Fe}}} \quad (14)$$

3.11 A produção de carvão vegetal e a geração de finos no Estado do Rio Grande do Sul

A produção de carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul tem como sua fonte principal de matéria-prima o florestamento de eucalipto (*eucalyptus* spp.) e de acácia negra (*Acácia mearnsii* De Wild.) (ROHDE, 2008). A acácia negra, originária da Austrália, de cuja casca é extraído o tanino, insumo utilizado no curtimento de peles, teve seu cultivo para fins industriais iniciado na década de 1940. Este cultivo teve rápida expansão devido ao incremento da industrialização do couro, em função do numeroso rebanho bovino existente. O eucalipto teve o maior incentivo para seu cultivo a partir das décadas de 1960 e 1970, em razão de incentivos fiscais e da implantação da Indústria de Celulose Borregaard, atual Aracruz Celulose, localizada no município de Guaíba no Estado do Rio Grande do Sul (RS).

O aumento da base florestal de acácia negra e de eucalipto garantiu novas fontes de renda para os produtores rurais das regiões mais próximas às indústrias consumidoras, substituindo em grande parte as atividades tradicionais da agricultura e pecuária. Posteriormente, em função de exigências da indústria e da queda de preços da casca de acácia, muitos produtores direcionaram o cultivo para o mercado de lenha e produção de carvão vegetal.

Geograficamente, a produção de carvão vegetal concentra-se no RS nas regiões do Vale do Caí, Vale do Taquari e no Baixo Jacuí (ROHDE, 2008). Os municípios destas regiões tem um perfil fundiário composto em sua maioria de pequenas propriedades rurais (ENCARNAÇÃO, 2001). A produção de carvão nestas propriedades geralmente emprega mão de obra familiar e por esta razão, os fornos de carvão encontram-se amplamente distribuídos nas localidades.

Diferentemente dos estados onde a maior demanda de carvão vegetal é direcionada à produção de ferro gusa ou de outras aplicações metalúrgicas, no Rio Grande do Sul, em função de mudanças de hábitos da população e à forte urbanização ocorrida a partir da segunda metade do século passado, o mercado de carvão vegetal é focado principalmente na utilização do produto no preparo de alimentos, em especial do tradicional churrasco.

Tendo em vista a escassez da literatura disponível atualizada sobre a produção de carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul e principalmente sobre a geração dos finos de carvão vegetal, tornou-se necessário o levantamento “in loco” dos dados e informações descritas a seguir.

O processo de fabricação de carvão emprega fornos de alvenaria de tijolos de barro cozidos, com capacidade normal de cerca de 9 a 10 m³ de lenha de Acácia ou Eucalipto por ciclo de produção. O modelo do forno empregado para a carbonização da madeira é praticamente o mesmo em todas as localidades. Existem fornos com capacidades maiores, porém são em menor número e geralmente estão sendo construídos por adaptação do produtor à Portaria SEMA 024/07, que, em princípio, limita a capacidade instalada em dois fornos por produtor. Esta Portaria complementa a de nº 03/95, que dispõe sobre os critérios e procedimentos para a localização e o licenciamento dos fornos de carvão vegetal no estado, editada em função da poluição atmosférica gerada pela atividade.

Os sistemas de produção variam um pouco conforme a região e o produtor. Em Brochier, que é o município de maior produção, conhecido como a “Capital do Carvão Vegetal”, é comum grandes atacadistas comprarem a lenha e a fornecerem aos produtores individuais, para que estes efetuem a tarefa de carbonizar a madeira nos seus fornos. Estes atacadistas remuneram a atividade de queima. Posteriormente, um caminhão do atacadista vai recolher os sacos que contém o carvão bruto e os conduz a uma instalação central de beneficiamento.

Visualiza-se na Figura 12 um forno característico da região produtora de carvão vegetal do Rio Grande do Sul.



Figura 12. Forno de carbonização típico, município de Pareci Novo - RS

A produção do carvão inicia-se com a colocação da lenha no interior do forno e fechamento da sua abertura lateral de carga e descarga com uma chapa de ferro. Após, é feita a ignição da lenha com utilização de restos de madeira mal carbonizada, através de uma abertura localizada na parte superior do forno. Tão logo aceso, o forno tem esta abertura superior lacrada com uma chapa de ferro redonda e auxílio de barro. Na medida em que o fogo vai descendo através da carga, o operador vai obstruindo pequenos orifícios laterais do forno, chamados gateiras, utilizando-se de tampões de tijolos e barro, com objetivo de limitar a quantidade de ar admitida no processo de carbonização da lenha. Através do andamento da operação e pelo aspecto que adquirem os fumos desprendidos do forno no final do processo, o operador estabelece o encerramento do período de carbonização.

O tempo médio de combustão controlada da madeira, de modo a transformá-la em carvão, é de três dias. Entretanto, é necessário deixar cada forno esfriar mais um período de tempo variável, em função da estação do ano e de condições climáticas. Este tempo é também em média três dias. Ainda mais, existe um período para a carga e descarga do carvão produzido. Em resumo, um forno tem um ciclo médio de produção de cerca de sete a oito dias para cada carga.

Alguns fatores podem afetar o rendimento e a marcha dos fornos. Dentre estes, a qualidade da lenha empregada: a lenha de acácia negra produz um carvão de melhor qualidade que a de eucalipto, bem como apresenta um maior rendimento de carvão por metro cúbico de lenha. A questão da época do ano também é importante; no verão obtém-se maiores rendimentos, tendo em vista a lenha estar mais seca. Com excesso de vento ocorre uma queda no rendimento, tendo em vista a maior aeração dos fornos. Por termo médio, cada forno produz cerca de 800 kg de carvão vegetal em cada ciclo.

O processamento do carvão acabado é bastante simples. Consta de um peneiramento para a retirada dos finos e eventualmente de pedaços de madeira não carbonizados. Na sequência, o carvão peneirado é embalado em sacos de 3, 4 e 5 quilos na maioria. Ocasionalmente e em carvões de menor qualidade, são feitas embalagens de 10 kg, que são encaminhadas a consumidores diversos, em especial forjarias. Este é o produto final.

A produção e o processamento do carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul gera quantidades expressivas de finos que tem pouca aplicação. Existem algumas iniciativas de utilização destes finos na confecção de briquetes de carvão ou de remessa a outros estados, porém estas destinações, face às dificuldades logísticas ou operacionais, ainda são tímidas frente às quantidades geradas. Na sua maior parte os finos gerados são simplesmente removidos dos locais de processamento e distribuídos sobre o solo das proximidades por não apresentarem mercado consumidor sustentável

O carvão vegetal é bastante friável, portanto durante as etapas de produção, estocagem, peneiramento e transporte, acabam sendo gerados finos em quantidade variável, em função do processamento e de fatores relacionados à matéria-prima empregada. Quando a lenha se encontra mais úmida ou ocorre excesso de vento, tem-se uma maior quantidade de geração de finos. A lenha em diâmetros maiores também leva a um aumento deste percentual. Outro fator importante é denominado de “requeima”, que ocorre quando passa o tempo apropriado de tampar os orifícios do forno. Nesta situação, parte do carvão já produzido é queimado, aumentando a quantidade de finos e o teor de cinza destes.

Os finos retirados por peneiramento do carvão vegetal variam em percentual, sendo cerca de 8 a 10% do peso total produzido. Quanto à granulometria, os finos selecionados situam-se na fração de 10 mm ou menor, que é a malha de peneira utilizada pela maioria dos produtores. A retirada dos finos muitas vezes é executada diretamente após a retirada do carvão dos fornos, sendo remetido aos atacadistas o material já pré-processado.

Nas Figuras 13 e 14 visualiza-se instalação de peneiramento de carvão e pilha de descarte dos finos gerados.



Figura 13. Peneiramento do carvão vegetal



Figura 14. Pilhas de descarte de finos

Com referência a uma estimativa do volume aproximado da geração destes finos de carvão vegetal, verificou-se através de pesquisa junto ao setor produtivo que nas regiões produtoras de carvão vegetal do Vale do Caí, Vale do Taquari e no Baixo Jacuí, no estado do Rio Grande do Sul, existem cerca de 3000 fornos em atividade. A produção de carvão estimada é de 6.000 a 8.000 t/mês. A geração de finos de carvão vegetal decorrente pode atingir cerca de 500 a 800 t/mês.

Pelo fato do beneficiamento final e do empacotamento ser executado em instalações maiores ou centralizadas (atacadistas), existe a possibilidade da coleta dos finos, bem como um melhor controle sobre sua qualidade e granulometria.

Fatores logísticos também favorecem o aproveitamento dos finos de carvão vegetal, uma vez que os municípios produtores encontram-se próximos entre si, e em relação ao parque industrial, possível consumidor deste resíduo, existente na grande Porto Alegre (num entorno de até 100 km).

3.12 Briquetagem

Tendo em vista o interesse da técnica de briquetagem para o presente estudo, e baseando-se no trabalho desenvolvido por Carvalho e Brink (2004), apresenta-se a seguir aspectos importantes deste processo.

O termo aglomeração é empregado para designar algumas operações aplicadas a materiais de granulometria fina para transformá-los em corpos ou fragmentos coesos, por meio da ligação rígida das partículas entre si, através de mecanismos físicos e/ou químicos, conferindo-lhes tamanho e forma adequados à sua utilização. As tecnologias de aglomeração surgiram da necessidade de aproveitamento das frações mais finas do processamento de minérios, carvões ou ainda resíduos em geral. Os três principais processos de aglomeração de finos usados na indústria mineral-metalúrgica são a pelotização, a sinterização e a briquetagem, cujos produtos respectivos são a pelota, o sinter e o briquete.

A briquetagem consiste na aplicação de pressão na mistura de finos de resíduos com objetivo de obter um corpo compacto de forma pré-definida. Neste processo são utilizados moldes ou matrizes de tamanho e forma convenientes e pode ser executado com auxílio ou não de aglutinantes, dependendo da matéria-prima empregada e das propriedades requeridas ao elemento constituído, denominado briquete.

Os aglutinantes são utilizados quando o material a ser aglomerado não possui resistência à compressão e ao impacto após a compactação. Em resíduos siderúrgicos normalmente é empregado um aglomerante composto de cal e melação de cana. Outros aglomerantes utilizados são o silicato de sódio ou ainda resíduos da indústria alimentícia ou papeleira, como o lignosulfonato ou soluções de dextrina. Os briquetes produzidos com aglutinantes são normalmente produzidos em baixas pressões, de maneira a evitar uma nova fragmentação das partículas. Para a produção de briquetes sem aglutinantes, necessita-se que as partículas estejam situadas o mais próximo possível uma das outras, compensando a ausência de uma substância aglutinante. Muitos materiais orgânicos e inorgânicos podem ser briquetados sem a utilização de aglutinantes.

Previamente à briquetagem, a operação de mistura dos materiais integrantes do briquete juntamente com o aglutinante deve ser cuidadosamente executada de maneira que se obtenha uma uniformidade de composição e que a distribuição do aglutinante ocorra de forma homogênea em toda a superfície do material a ser briquetado. Estas precauções são necessárias à manutenção da qualidade do briquete e da resistência mecânica requerida aos processos onde será aplicado. Este fator se torna ainda mais relevante para o caso de briquetes autorredutores.

Em alguns casos, como em resíduos siderúrgicos contendo alto teor de ferro metálico ou onde o material a ser aglomerado apresenta resistência mecânica elevada, é possível utilizar-se a técnica de briquetagem à quente. O aquecimento das partículas pode atingir a temperatura de 1000°C, o que torna possível, por exemplo, a briquetagem de minério de ferro e pós gerados em altos-fornos. A temperatura superior limite de aquecimento é aquela capaz de fundir as partículas. Algumas aplicações da briquetagem à quente são a reciclagem de resíduos metálicos produzidos em operações mecânicas, do tipo usinagem. Neste caso os resíduos são aquecidos previamente à cerca de 700 °C antes de serem briquetados num equipamento do tipo rolo a uma pressão de cerca de 3000kg/cm². Outra aplicação de interesse comercial é a produção do HBI, que é a fabricação à quente de briquetes de ferro esponja. Neste caso, aproveita-se o calor contido no ferro esponja na saída dos reatores de produção, previamente ajustado em cerca de 700 °C e efetua-se a briquetagem à quente do material. Esta operação de briquetagem tem a função de obter um material mais compacto e aglomerar os finos produzidos, reduzindo a reoxidação do material através da diminuição da superfície exposta à atmosfera.

O processo de briquetagem pode ser executado em prensas de rolos, onde o material é alimentado continuamente entre dois rolos paralelos. Outras formas de briquetagem são a extrusão contínua em máquinas do tipo maromba ou ainda em prensas hidráulicas, onde os moldes são preenchidos intermitentemente.

A briquetagem através de prensas de rolos é o processo mais utilizado. Nesta técnica, a compressão do material se dá no espaço existente entre dois rolos, que montados um diante do outro, giram com velocidade de rotação igual e em sentidos contrários. A pressão exercida sobre a mistura cresce de forma progressiva ao longo do percurso do material, atingindo o valor máximo no ponto de menor distância entre os rolos, caíndo rapidamente após a liberação do aglomerado.

A forma das cavidades dos cilindros de compactação e por consequência do briquete, é função da briquetabilidade do material, ou seja sua suscetibilidade à compactação. Um outro fator importante na determinação da forma é a finalidade da utilização do briquete. A pressão exercida no material e da distância entre os rolos tem uma margem de ajuste mediante regulagem da distância entre os rolos e da taxa de alimentação do equipamento. Esta regulagem também é feita para compensar o desgaste contínuo dos rolos ao longo do tempo.

Depois de fabricados, os briquetes devem possuir as qualidades necessárias à sua aplicação, tais como: resistência à compressão, ao impacto, à abrasão e à penetração de água. Essas características permitirão aos briquetes serem manuseados, estocados e resistirem a choques ou gradientes térmicos, mantendo sua integridade. Dentre os ensaios a serem realizados pode-se medir a resistência à compressão, à quedas e a gradientes de temperatura sem colapso, ou seja, temperatura de choque ou percentual de briquetes crepitados em determinada faixa de temperatura. Estes são fatores importantes a serem medidos em briquetes que terão por finalidade a inclusão na carga de fornos de fundição.

Nas figuras 15 e 16 visualiza-se o esquema de funcionamento da briquetagem através de rolos e da forma das cavidades presentes nos rolos em um equipamento aberto.

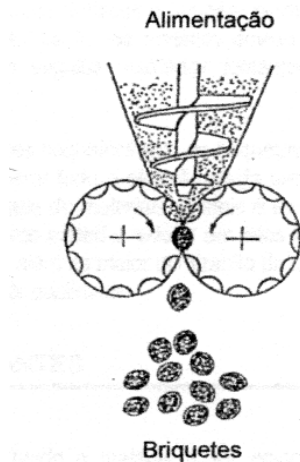


Figura 15. Briquetagem através de rolos.
Fonte: Carvalho e Brink (2004)



Figura 16. Cavidades dos rolos de briquetagem.
Fonte: Renova – São Paulo

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão apresentados dentro deste item, os dados referentes às matérias-primas e o detalhamento dos procedimentos executados.

4.1 Carepas de aciaria elétrica

As carepas são oriundas de uma usina siderúrgica e provenientes das atividades de lingotamento, laminação, usinagem e forjaria. Nas atividades de lingotamento e laminação as carepas são removidas dos tarugos aquecidos mediante jatos de água sob pressão e conduzidas hidraulicamente para hidrociclones onde ocorre sua separação do fluxo de água. Nas linhas de produção existem três hidrociclones, denominados C1, C2 e C3. As carepas destes ciclones são periodicamente retiradas por meios mecânicos e removidas para o setor de armazenagem correspondente. As carepas provenientes das demais atividades da usina são previamente trabalhadas para efetuar a recuperação de resíduos de ferro metálico nelas presente, e que constituem parte da sucata interna de retorno. Este resíduo é denominado de carepa processada.

4.1.1 Coleta e preparação das carepas

Contando com a colaboração do pessoal responsável pelo setor ambiental da usina e com a finalidade de fixar-se um padrão único de carepa para este estudo, representativo da totalidade das carepas geradas, efetuou-se durante um período de três semanas um controle mássico da carepa coletada nos diversos ciclones e da carepa processada. Desta forma, estabeleceu-se as frações de geração de carepa em cada ponto de origem, em relação ao total gerado. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 5:

Tabela 5. Frações mássicas de geração de carepa

ORIGEM DA CAREPA	FRACÃO MÁSSICA (%)
CICLONE 01 (C1)	31,43
CICLONE 02 (C2)	24,96
CICLONE 03 (C3)	6,61
CAREPA PROCESSADA	37,00
TOTAL	100,00

De posse destes dados, coletou-se na usina o material correspondente a cada ponto de geração e posteriormente preparou-se uma mistura representativa da totalidade das carepas geradas na usina, numa massa total de 1000 kg. Após a pesagem das diferentes frações de carepas, as mesmas foram misturadas com pás e a mistura foi homogeneizada com auxílio de uma betoneira.

Na sequência do trabalho, foi efetuada a retirada seguindo procedimento estabelecido pela NBR 10.007 (ABNT, 2004), de uma amostra representativa com a finalidade de caracterização. O restante do material preparado foi reservado para uso posterior na confecção dos briquetes. Aspectos dos procedimentos podem ser visualizados nas Figuras 17 e 18.



Figura 17. Mistura prévia das carepas.



Figura 18. Homogeneização da mistura das carepas.

A preparação das carepas consistiu num peneiramento da mistura homogeneizada em peneira de 5,0 mm, sendo que o material retido nesta peneira, em torno de 5% da massa total, foi cominuído para o ajuste nesta granulometria. Cerca da metade da massa de carepas peneirada foi submetida a uma cominuição posterior a fim de preparar um lote de carepa com granulometria menor. Desta maneira o lote das carepas ficou fracionado em dois outros lotes, um denominado de “carepa peneirada” e o outro de “carepa triturada”.

As operações de cominuição das carepas foram executadas em moinho de martelos da marca Garthen mod. GT 2000 MD, localizado nas instalações da Renova, em Canoas-RS e visualizado nas Figuras 19 e 20.



Figura 19. Moinho de martelos Garthen GT 2000 MD.



Figura 20. Aspecto interno do moinho utilizado.

4.1.2 Caracterização das carepas

A amostra das carepas homogeneizadas foi quarteada e após cominuição prévia abaixo de 0,149mm, executada em moinho de bolas de laboratório, separadas alíquotas para os ensaios de caracterização. Amostras da “carepa bruta peneirada” e da “carepa triturada” foram submetidas à análise granulométrica. Os ensaios efetuados são descritos a seguir.

a) Análise granulométrica

Consiste na classificação da amostra em uma série de peneiras, de maneira a observar-se a distribuição de massa da carepa nas diversas granulometrias. O resultado permite um melhor conhecimento sobre o material e auxilia no planejamento da utilização posterior das carepas. Uma amostra de “carepa peneirada”, pesando 3503 g, e outra de “carepa triturada”, pesando 2185g, ambas obtidas por quarteamento e previamente secas em estufa à 105°C, foram classificadas em peneiras conforme as especificações de malha, constantes da Tabela 6.

Tabela 6. Especificações das peneiras utilizadas no ensaio granulométrico da carepa

Escala Tyler	Abertura (mm)
14	1,410
20	0,840
28	0,590
35	0,420
48	0,297
65	0,210
100	0,149
150	0,105
200	0,074
270	0,053

b) Análise Elementar

A carepa teve os elementos Fe, Cr, Al, Ni, Si, W e P determinados através de análise quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por plasma (ICP – *Inductively Coupled Plasma*). A preparação e digestão das amostras para análise elementar por ICP seguiu a metodologia EPA 3050B. A amostra foi previamente seca em estufa a 105°C. Em síntese, o procedimento consistiu em pesar 0,5 g de amostra global seca, cominuída totalmente abaixo de 0,149 mm, à qual foi adicionado 10 ml de ácido nítrico 1:1, sendo posteriormente submetida a aquecimento (temp 95°C ± 5°C) até que os fumos marrons (NO₂), que indicam a oxidação da amostra terminem. Após esta etapa, foi mantido o aquecimento e adicionado 10 ml de ácido clorídrico 1:1, mantendo-se o aquecimento por algumas horas. Após o resfriamento da solução, adicionou-se 5 ml de peróxido de hidrogênio a 30% para oxidar possíveis interferentes e melhorar a visualização, uma vez que a solução fica completamente transparente. Após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml e avolumado com água deionizada. A leitura dos extratos foi realizada por ICP no equipamento marca Liberty RL – sequencial ICP-EOS, localizado na sede da empresa Renova, em São Paulo-SP.

c) Análise por Difração de Raios-X - DRX

A caracterização da estrutura cristalina da carepa por difração de raios-X, foi realizada em um aparelho marca SIEMENS modelo D 500, no Instituto de Física da UFRGS. A amostra de carepa foi moída em granulometria abaixo de 0,074 mm, sendo a difratometria de raios-X executada com fonte de cobre.

d) Análise por espectroscopia Mössbauer- EM

O efeito Mössbauer ou ressonância nuclear gama foi utilizado na quantificação dos óxidos de ferro presentes na carepa. Comparando-se com a difratometria de raios-x, a Espectrometria Mössbauer pode detectar seletivamente quantidades menores de compostos, em torno de 1%, possibilitando ainda evidenciar pequenas deformações locais e vacâncias. Para esta análise foi usado um Espectrômetro Mössbauer convencional, de aceleração constante, do Instituto de física da UFRGS.

e) Análise via úmida de ferro total e ferro metálico

Após moagem de uma amostra da carepa a abaixo de 0,149 mm, fez-se a homogeneização e o quarteamento retirando-se uma parcela de 10 g para a execução de análise por via úmida de ferro total, seguindo o procedimento previsto na NBR 8577 (ABNT, 1984). Analogamente, aproveitando esta preparação, fez-se novo quarteamento e separou-se outra parcela de 10g para análise de ferro metálico via úmida, seguindo o procedimento constante no apêndice. Estas análises foram executadas no laboratório do LEAmet, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

4.2 Finos de carvão vegetal

Os finos de carvão vegetal são um resíduo proveniente da classificação através de peneiras do carvão vegetal produzido comercialmente, sendo o material utilizado neste trabalho originário do município de Brochier-RS. Não foi possível determinar as espécies florestais que deram origem à amostra, sendo mais provável que seja uma mistura de material procedente de eucalipto e de acácia negra.

4.2.1 Coleta e preparação dos finos de carvão vegetal

Para a execução deste estudo coletou-se um lote representativo de cerca de 300 kg de finos de carvão vegetal em empresa processadora de carvão do município de Brochier-RS. Seguiu-se os procedimentos recomendados pela NBR 10.007 (ABNT, 2004). Do lote coletado foi separada uma amostra dos finos em seu estado e granulometria originais, com a finalidade de efetuar as análises de caracterização. A quantidade restante foi cominuída em moinho de martelos, marca Garthen, mod GT2000 MD, localizado nas instalações da Renova, no município de Canoas-RS, e reservada para a confecção dos briquetes. Esta cominuição foi efetuada uma vez que é sabido, a partir da literatura, que as reações de autorredução tem sua cinética favorecida pela diminuição da granulometria do material carbonoso empregado. Do carvão cominuído também foi separada uma amostra para a análise granulométrica.

4.2.2 Caracterização dos Finos de carvão vegetal

A caracterização química dos finos de carvão vegetal foi efetuada através da amostra bruta coletada e representativa deste material. Esta amostra foi homogeneizada e quarteada antes da separação e preparação das frações destinadas aos diversos ensaios adiante descritos. O material cominuído foi somente submetido à análise granulométrica.

a) Análise granulométrica

Consiste na classificação da amostra em uma série de peneiras, de maneira a observar-se a distribuição de massa nas diversas granulometrias. A distribuição granulométrica tanto dos finos de carvão “in natura” como cominuídos trará informações relevantes acerca do processo de moagem e do carvão a ser utilizado na confecção dos briquetes. Uma amostra dos finos de carvão coletados, pesando 2421 g e outra do carvão cominuído, pesando 542 g, foram classificadas em série de peneiras. Na Tabela 7 visualiza-se as especificações de malha referente aos finos de carvão vegetal e na Tabela 8, as especificações referentes ao carvão cominuído.

Tabela 7. Especificações de malha para ensaio granulométrico dos finos de carvão

Escala Tyler	Abertura (mm)
5/8	15
1/4	6,35
4	4,75
9	2
20	0,84
35	0,42
48	0,297
60	0,25
100	0,149
200	0,074
270	0,053

Tabela 8. Especificações de malha para ensaio granulométrico do carvão cominuído

Escala Tyler	Abertura (mm)
12	1,68
14	1,41
20	0,84
28	0,59
35	0,42
48	0,297
65	0,21
100	0,149
150	0,105
200	0,074
270	0,053

b) Análise imediata e elementar dos finos de carvão vegetal

Após moagem de parte da amostra padronizada de finos de carvão, uma parcela foi cominuída abaixo de 0,250 mm, visando execução da análise imediata seguindo o procedimento previsto na NBR 8112 (ABNT, 1986). A análise imediata determina os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo do material. A análise elementar indica a composição química do carvão em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, numa base isenta de umidade e cinzas. Para a análise do enxofre foi utilizado o equipamento LECO SC-432 do LEAmet/UFRGS. A análise dos demais elementos foi executada pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC do Estado do Rio Grande do Sul, seguindo o procedimento previsto na NBR 8293 (ABNT, 1983) e ASTM D-5373/2008, utilizando o instrumental da LECO Corporation, modelo CHN-600.

c) Testes de reatividade ao CO₂

O ensaio de combustão e de reatividade ao CO₂ foi realizado numa termobalança Netzsch STA 409C localizada no Laboratório de Siderurgia/UFRGS no Centro de Tecnologia. O equipamento consiste basicamente de um forno resistivo acoplado a uma balança analítica com entrada superior e saída inferior para o fluxo gasoso. A amostra, com massa de 300 mg e granulometria inferior a 0,074 mm, é colocada num cadinho sustentado por um termopar conectado ao braço da balança, o que permite registrar a variação da massa em função da temperatura da amostra e do tempo de ensaio. Esse equipamento permite estudar reações gás-sólido em que o acompanhamento da reação se dá através da variação de peso do sólido (o que caracteriza uma análise termogravimétrica). Os testes de reatividade foram realizados na isoterma de 1050°C durante 1h, numa vazão de 50 mL/min de CO₂.

A reatividade foi determinada através da equação da taxa, $R = 1/m_0 (dm/dt)$, onde R é a taxa de reação, m_0 é a massa inicial desvolatilizada e m é a massa no instante de tempo t, em base seca e isenta de cinzas (bsic). A conversão ou percentual de fração convertida em gás pode ser expressa por $X = (m_0 - m) / (m_0 - m_c)$, onde X é a conversão, m_0 é a massa inicial desvolatilizada, m_c é a massa das cinzas (bs) e m é a massa no instante de tempo em que a conversão é avaliada.

4.3 Outros materiais utilizados na confecção dos briquetes

Além da carepa e dos finos de carvão vegetal, foram utilizados na confecção dos briquetes cal hidratada e melaço de cana, cujas características principais foram fornecidas pelos fabricantes e constam das Tabelas 9 e 10:

Tabela 9. Características da Cal

CARACTERÍSTICAS	(%)
Sílica + res. insol.	4,55
Óxido de cálcio (CaO)	39,48
Óxido de magnésio (MgO)	28,82
Perda ao fogo	26,48

Tabela 10. Características do melaço

CARACTERÍSTICAS	
Brix	83,8
Sacarose	35,61%
Açúcares redutores totais	58,21%
Cinzas	12,93%
Ferro	1,00%
pH	5,2

4.4 Metodologia para a confecção dos briquetes autorredutores

Para a confecção dos briquetes autorredutores foi necessário um estudo preliminar de modo a estabelecer os principais critérios a serem adotados. Em função da prática corrente, custos industriais e dados da literatura, optou-se pela utilização de melação e cal como agentes de união das partículas do briquete. As proporções dos ligantes foram estabelecidas a partir das proporções usuais, sendo adaptadas em função de pré-testes no equipamento de briquetagem. A Figura 21 apresenta o fluxograma da metodologia experimental adotada para a confecção dos briquetes autorredutores.

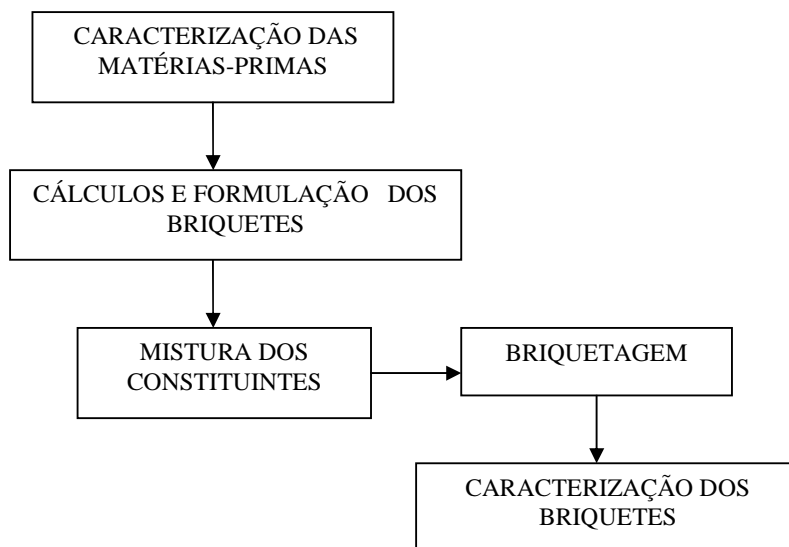


Figura 21. Fluxograma da metodologia de confecção dos briquetes.

4.4.1 Critérios de cálculo das proporções dos constituintes do briquete

Para o cálculo das proporções entre a carepa e os finos de carvão vegetal, partiu-se dos dados obtidos com as caracterizações das matérias-primas, referentes à quantificação do ferro e dos seus óxidos presentes nas carepas e das análises do carvão vegetal. Os resultados destas caracterizações serão apresentados nos itens 5.1 e 5.2 do presente estudo. O cálculo da quantidade de redutor baseou-se em critérios cinéticos e termodinâmicos já comentados no capítulo 3.

Considerando que a temperatura mínima teórica para a redução da wustita para ferro metálico em aglomerados autorredutores com carbono fica em torno de 700°C, utilizou-se apenas o teor de carbono fixo do carvão, desconsiderando-se o carbono presente nos voláteis, os quais se desprendem na sua maior parte em temperaturas inferiores a esta.

Considerando ainda que é necessário uma alta pressão parcial de CO no equilíbrio wustita/ferro metálico, optou-se para que a quantidade utilizada de carbono nos briquetes levasse à formação de CO nas equações químicas globais de redução. Este critério é reforçado por estudos nos quais verifica-se que a cinética de briquetes autorredutores é favorecida caso a proporção entre o carbono e oxigênio seja pelo menos igual a 1:1. Como o objetivo é propor uma formulação de um briquete utilizável no FEA, sendo importante neste caso um adicional de energia, previu-se ainda um excesso estequiométrico de 25% de carbono. Este aporte de energia é possível no FEA tendo em vista a técnica de pós-combustão usualmente empregada na atualidade. Para os metais oxidados em menor proporção considerou-se somente o manganês e o cromo.

Seguindo os critérios acima descritos, considerou-se as proporções dos agentes ligantes, cal e melaço, fixadas em 4% e 6% respectivamente, restando a proporção de 90% da massa destinada ao conjunto carepa/agente redutor. O cálculo da proporcionalidade de carvão e carepa objetivou a remoção total do oxigênio presente nos óxidos redutíveis pelo carbono, na proporção estequiométrica entre carbono e oxigênio de 1:1.

O desenvolvimento dos cálculos das proporções em massa de cada constituinte do briquete serão apresentados no item 5.3. quando de posse dos resultados das caracterizações.

4.4.2 Critérios e método de confecção dos briquetes autorredutores

Considerando a finalidade de utilização no forno elétrico à arco e objetivando uma melhor avaliação do comportamento termodinâmico dos briquetes, optou-se pela confecção de dois lotes de briquetes, ambos com a mesma composição. O primeiro lote, denominado briquete tipo 01, foi confeccionado com a carepa bruta somente ajustada a granulometria abaixo de 5mm e o segundo lote, denominado briquete tipo 02, com a carepa triturada. O carvão vegetal adicionado como agente de redução possuía a mesma granulometria nos dois lotes. A caracterização da carepa e dos finos de carvão vegetal será apresentada no capítulo 5.

Os materiais foram pesados em balança eletrônica e misturados com auxílio de uma betoneira, sendo após introduzidos diretamente na alimentação do equipamento de briquetagem. Previamente à confecção dos briquetes e entre os lotes, foi executada uma limpeza do circuito. A confecção dos briquetes efetuou-se nas instalações da Renova Resíduos, em São Paulo, num equipamento da marca Komarek B400, com sistema de briquetagem à frio, em rolos, e capacidade de 7 t/hora.

Foram confeccionados 200 kg de briquetes de cada tipo. Na Figura 22 visualiza-se o instrumental utilizado na pesagem e homogeneização das misturas e na Figura 23 o equipamento de briquetagem.



Figura 22. Balança e betoneira utilizadas na confecção dos briquetes.



Figura 23. Equipamento de briquetagem.

4.5 Ensaios efetuados nos briquetes autorredutores

Após a confecção dos briquetes, foram separados cerca de 30 kg de cada lote de briquetes, os quais foram transportados para a UFRGS e submetidos a diversos ensaios, conforme adiante descrito:

a) Análise do teor de ferro total

Separou-se de cada lote uma amostra de três briquetes que após foram cominuídos abaixo de 0,149 mm e quarteados, retirando-se uma parcela de 10 g para a execução de análise por via úmida de ferro total, seguindo o procedimento previsto na NBR 8577. Estas análises foram executadas no laboratório do LEAmet, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

b) Determinação da densidade aparente dos briquetes

A determinação da densidade aparente foi efetuada mediante a imersão de cinco unidades de cada lote, pesadas previamente, em um volume pré-estabelecido de 200 ml de água deionizada numa proveta graduada. O quociente entre a massa de cada briquete e o volume deslocado nos fornece a densidade em cada ensaio. O resultado final representa a média das medições efetuadas para cada lote. Este parâmetro tem importância para o planejamento do transporte dos briquetes e a sua possível utilização na carga de fornos ou em outros equipamentos de redução.

c) Ensaio de resistência à compressão

Para este ensaio foi utilizado equipamento para medição de ponto de ruptura à compressão fabricado pela empresa Peso Real Ltda., localizado na Empresa Renova, em São Paulo-SP. O instrumento é provido de um indicador digital e uma célula de carga, com capacidade de até 9807 N. As medidas de resistência foram executadas após 24 horas de fabricação, com os Briquetes “à verde” e após 30 dias de cura à frio. As medidas foram efetuadas mediante a introdução de um corpo-de-prova (briquete) no equipamento, como pode ser observado na Figura 24. Em seguida é aplicada hidraulicamente uma pressão crescente e um “software” efetua o registro do pico da pressão observada no ponto de ruptura do material em ensaio. As medições não seguiram uma norma específica e foram o resultado da média das medições de cinco briquetes de cada lote, tanto “à verde” como após cura. Na Figura 24 visualiza-se este equipamento e na Figura 25 a tela do software de leitura.



Figura 24. Equipamento de ensaio de compressão.



Figura 25. Tela de leitura do ponto de ruptura.

d) Ensaios de comportamento dos briquetes frente à gradiente térmico

Nestes ensaios procura-se verificar alguns aspectos referentes ao comportamento físico dos briquetes frente à variação brusca de temperatura a que serão submetidos por ocasião de sua introdução como parte de uma carga fria em um forno aquecido. Esta avaliação é um dos itens necessários à averiguação da aptidão do uso dos briquetes como carga do EAF. Basicamente, duas principais condições adversas podem ocorrer por ocasião do aquecimento dos briquetes em alta temperatura: a crepitação¹ e o inchamento catastrófico² (D'ABREU et al., 2008).

Em função do aquecimento dos briquetes em alta temperatura é esperada também uma diminuição da sua resistência mecânica, em função da decomposição dos ligantes, porém este aspecto somente terá possibilidade de ser avaliado visualmente por ocasião da retirada do material do cadinho após os ensaios de redução.

A verificação da aptidão dos briquetes às variações térmicas existentes no forno foi realizada de forma qualitativa. Foram efetuados ensaios pontuais nas temperaturas de 1100 e 1200° C, bem como foi feita uma avaliação durante a inclusão da carga de briquetes no forno, e após a descarga e resfriamento do material remanescente durante os ensaios de redução dos briquetes. Salienta-se que esta avaliação é preliminar, sendo necessário um maior número de ensaios para uma melhor verificação do comportamento estrutural dos briquetes frente ao aquecimento.

4.6 Ensaios de redução

Com objetivo de verificar o comportamento autorredutor dos briquetes em função do tempo, em patamares elevados de temperatura, briquetes de cada lote foram submetido a uma bateria de ensaios de redução pirometalúrgica. Os ensaios dos dois lotes de briquetes foram efetuados nas temperaturas de 1100, 1200 e 1260°C, medidas com auxílio de termopar e visor digital, nos tempos de 10, 15, 20 e 30 minutos para cada temperatura.

¹ **Crepitação:** é a degradação de aglomerados autorredutores em partículas pequenas devido à evolução de gases durante o aquecimento (pequenas explosões).

² **Inchamento:** é uma expansão volumétrica do aglomerado durante a redução carbotérmica

Os ensaios de redução dos briquetes foram executados num forno mufla da marca Sanchis existente no Laboratório de Siderurgia – LASID do Centro de Tecnologia da UFRGS (Fig.26), mediante a utilização de um cadinho de grafita revestido internamente com massa refratária composta de sílica e alumina, previamente curado a 1200°C (Fig.27).



Figura 26. Forno mufla utilizado nos ensaios.



Figura 27. Cadinho de grafita revestido com refratário de sílica e alumina.

Para cada bateria de ensaios, o cadinho foi previamente aquecido até atingir a temperatura desejada, sendo mantido nesta temperatura por cinco minutos para estabilização térmica. Em seguida, briquetes do lote em estudo foram carregados no cadinho pré-aquecido e mantidos sob aquecimento durante o tempo estabelecido. Após o término do tempo determinado para cada ensaio, o cadinho com o material remanescente era retirado do forno e o conteúdo transferido para outro cadinho de grafita onde era submetido a resfriamento rápido com nitrogênio líquido. Posteriormente, foram executadas análises químicas via úmida de ferro total e ferro metálico no material resultante do ensaio, visando obter-se o grau de metalização dos briquetes submetidos aos testes de redução.

Desta forma, em cada faixa de temperatura foram efetuados quatro ensaios, correspondentes aos tempos referidos, totalizando doze ensaios para cada lote de briquetes. Os experimentos foram executados sob pressão e atmosfera ambiente, sendo que em cada ensaio foram utilizados dois briquetes pesando aproximadamente 150 g cada. Assim, o procedimento experimental está resumido nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11. Grade de ensaios para os briquetes do lote 01

Temperatura/tempo	10 min	15 min	20 min	30 min
1100°C	BRIQ1 ^{10 min} _{1100°C}	BRIQ1 ^{15 min} _{1100°C}	BRIQ1 ^{20 min} _{1100°C}	BRIQ1 ^{30 min} _{1100°C}
1200°C	BRIQ1 ^{10 min} _{1200°C}	BRIQ1 ^{15 min} _{1200°C}	BRIQ1 ^{20 min} _{1200°C}	BRIQ1 ^{30 min} _{1200°C}
1260°C	BRIQ1 ^{10 min} _{1260°C}	BRIQ1 ^{15 min} _{1260°C}	BRIQ1 ^{20 min} _{1260°C}	BRIQ1 ^{30 min} _{1260°C}

Tabela 12. Grade de ensaios para os briquetes do lote 02

Temperatura/tempo	10 min	15 min	20 min	30 min
1100°C	BRIQ2 ^{10 min} _{1100°C}	BRIQ2 ^{15 min} _{1100°C}	BRIQ2 ^{20 min} _{1100°C}	BRIQ2 ^{30 min} _{1100°C}
1200°C	BRIQ2 ^{10 min} _{1200°C}	BRIQ2 ^{15 min} _{1200°C}	BRIQ2 ^{20 min} _{1200°C}	BRIQ2 ^{30 min} _{1200°C}
1260°C	BRIQ2 ^{10 min} _{1260°C}	BRIQ2 ^{15 min} _{1260°C}	BRIQ2 ^{20 min} _{1260°C}	BRIQ2 ^{30 min} _{1260°C}

Os ensaios consideraram os briquetes como parte de uma carga fria a ser adicionada no forno, desta forma foi efetuado o carregamento dos briquetes no cadinho pré-aquecido a partir da temperatura ambiente, com auxílio de uma haste metálica provida de uma concha de inox. A principal função do cadinho revestido, com massa de aproximadamente 5,5 kg, era atuar como um receptáculo neutro para a carga de briquetes, além de funcionar como um reservatório de calor para as reações endotérmicas de redução, condição esta similar à carcaça aquecida de um forno ao receber uma carga fria.

Apesar disso, verificou-se que a cada abertura do forno para efetuar o carregamento, mesmo sendo bastante rápida (cerca de três segundos), ocorria uma queda da temperatura interna pela entrada de ar frio e pelas demais perdas térmicas. Esta diferença se situava entre 50 e 70°C e o tempo de recuperação da temperatura interna do forno, indicada pelo termopar, variava cerca de sete minutos para a temperatura de 1100°C, de doze a quinze minutos para a temperatura de 1200°C e de vinte a vinte e cinco minutos para a temperatura de 1260°C.

Visualiza-se na Figura 28 exemplos de perfis térmicos médios levantados nos ensaios, para cada faixa de temperatura em ensaios de vinte minutos de duração. O tempo de zero a cinco minutos representa o intervalo de pré-aquecimento do cadinho, resultando num tempo total de ensaio de vinte e cinco minutos. O tempo de cada ensaio começou a ser contado no momento da abertura do forno e carregamento dos briquetes no cadinho pré-aquecido, ocorrendo neste momento a queda da temperatura. Verifica-se, conforme pode ser observado na Figura 28, um comportamento similar das curvas em cada faixa de temperatura, observando-se o tempo maior de recuperação para as faixas de temperaturas mais altas.

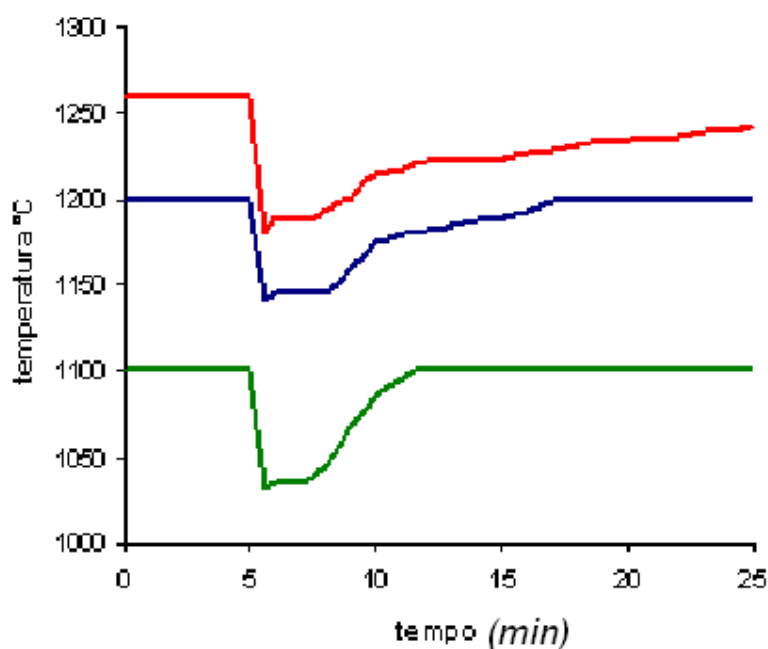


Figura 28. Perfil térmico do forno durante os testes

As etapas dos ensaios de redução podem ser descritas na sequência abaixo:

- a) acionamento do forno com o cadinho em seu interior até atingir a temperatura nominal de cada ensaio;
- b) manutenção da temperatura por cinco minutos para estabilização térmica do cadinho;
- c) desligamento do forno e abertura para carregamento dos briquetes;
- d) acionamento do forno pelo tempo estipulado para cada ensaio;
- e) desligamento do forno e abertura para a retirada do cadinho;
- f) transferência do conteúdo para outro cadinho com nitrogênio líquido;
- g) inspeção e devolução do cadinho aquecido para o forno;
- h) coleta da amostra resfriada para posterior análise.

As Figuras 29 a 32 mostram respectivamente as etapas de carregamento dos briquetes no forno, retirada do cadinho com posterior transferência e resfriamento do conteúdo através de nitrogênio líquido.



Figura 29. Briquetes para carregamento.



Figura 30. Carregamento dos briquetes.



Figura 31. Retirada do cadinho do forno.



Figura 32. Resfriamento em nitrogênio líquido.

4.7 Ensaio de redução - fusão

Este ensaio teve por finalidade avaliar o rendimento metálico dos briquetes em condições otimizadas de redução seguido de fusão, bem como a correspondente geração de escória. O ensaio foi realizado em um forno da marca Linn, modelo HT 2100 e aquecimento resistivo, existente no Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da UFRGS. Este forno consiste basicamente de um tubo de grafita vertical com diâmetro de 145 mm, colocado em uma câmara isolada termicamente. O tubo e a câmara recebem durante a operação injeção de argônio de alta pureza para a remoção dos gases.

A temperatura máxima de operação do forno é de 2100°C, com potência ativa de 16 kW. O ensaio foi conduzido utilizando tubo de grafita e cadinho de alumina com 99% de pureza e capacidade de 1 litro. O aquecimento do forno foi feito na razão de 5°C por minuto, atingindo-se a temperatura máxima de 1550°C, sendo a massa fundida mantida nesta temperatura por 30 minutos neste patamar, sendo após resfriado à temperatura ambiente. O ensaio foi efetuado com quatro briquetes pertencentes ao lote 01, durante o tempo de cinco horas e dez minutos. Na Figura 33 visualiza-se o esquema do forno utilizado e o posicionamento da carga de briquetes em seu interior. Na Figura 34 observa-se uma fotografia do forno utilizado no ensaio.

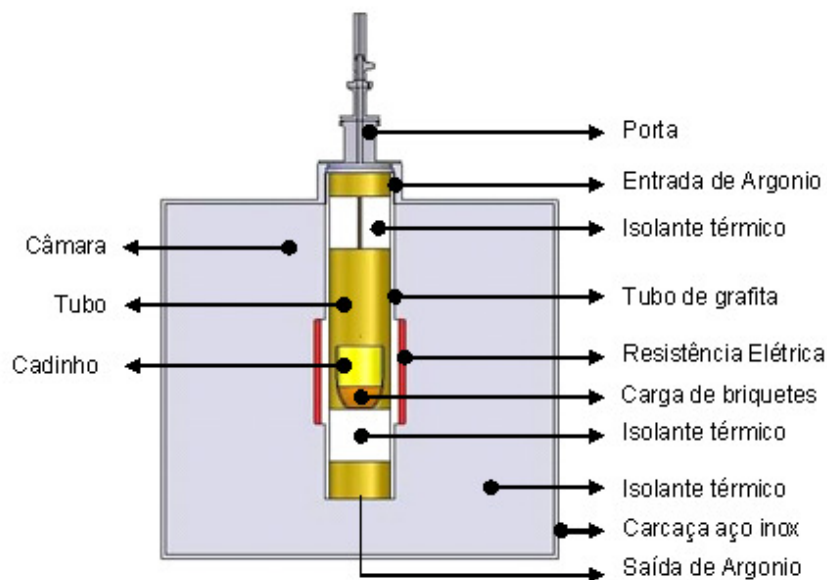


Figura 33. Diagrama do forno usado no ensaio de redução-fusão.
Fonte: adaptado de Bielefeldt et al. (2007)



Figura 34. Forno resistivo utilizado no ensaio de redução-fusão.

A liga ferrosa obtida no ensaio de redução-fusão será posteriormente caracterizada em seus principais constituintes através de espectrometria de emissão ótica por centelha, utilizando-se de um espectrômetro marca Spectro pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS. Os dados de entrada do ensaio encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. Dados de entrada do ensaio de redução-fusão

Dados de entrada	Massa (g)
Massa do cadinho	431,9
Massa dos briquetes	592,7
Massa total	1024,6

4.8 Estimativa do consumo de energia pelos briquetes autorredutores

Para a simulação do consumo energético dos briquetes, utilizou-se o aplicativo FactSage versão 5.5.0, disponível no NTCm – Núcleo de Termodinâmica Computacional, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS. Este é um software comercial desenvolvido para o tratamento de propriedades termodinâmicas e cálculos em química metalúrgica, descrito na literatura por Bale et al. (2002). O FactSage, cuja interface pode ser visualizada na Figura 35, é um aplicativo que consiste numa série de informações, dados, módulos de manipulação e de cálculo, que podem acessar bancos de dados de substâncias puras e de soluções. Os dados utilizados pelo software foram desenvolvidos através de otimização de dados da literatura usando técnicas avançadas de modelagem. Baseado em modelos termodinâmicos de cada fase, o aplicativo avalia as fases presentes em determinado equilíbrio termodinâmico de um sistema, fornecendo os correspondentes dados. O resultado pode ser utilizado para cálculo de fases em equilíbrio e também propriedades termodinâmicas. Neste aplicativo, o estado de equilíbrio é determinado pela minimização da energia de Gibbs do sistema.

Os seguintes bancos de dados foram utilizados para efetuar este balanço energético:

- a) FACT53 - Engloba dados termodinâmicos de 4549 compostos sólidos líquidos, gasosos e iônicos.
- b) FToxid - Contém dados de óxidos puros e soluções de óxidos de 20 elementos, aplicado a escórias, vidros, cerâmicos e refratários.
- c) FSsteel - Base de dados para ligas de aço.

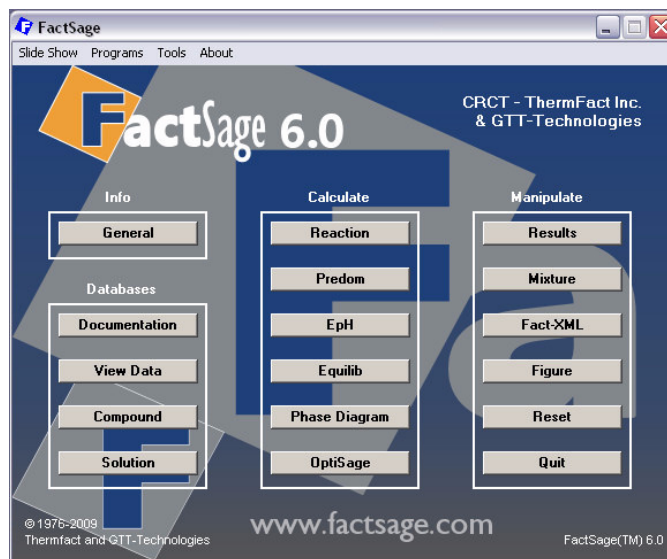


Figura 35. Interface do aplicativo FactSage versão 6.0
Fonte: FactSage.com (2009)

Para este estudo, foi utilizado o *Módulo Equilib* do aplicativo. Este módulo é aplicado ao cálculo da concentração de espécies químicas num estado de equilíbrio termodinâmico considerado, a partir de elementos ou compostos selecionados, considerando algoritmos para a minimização da energia de Gibbs naquele estado. Desta forma, avalia a possibilidade de reação entre as diversas substâncias previamente selecionadas no estado de equilíbrio em questão, indicando quais compostos poderão ser formados e em que proporção, não levando em conta questões cinéticas.

Para uma avaliação do consumo energético do briquete, considerou-se o estado de equilíbrio, a uma atmosfera, entre os diversos componentes do briquete autorredutor, tanto na temperatura padrão de 25°C como a 1550 °C e avaliando a variação de entalpia entre os dois estados. Para efeito comparativo de consumo energético, obteve-se os dados relativos a variação de entalpia da massa de 100g de uma liga composta por 96% de ferro e 4% de carbono, similar ao gusa, no mesmo intervalo de temperatura. Nos cálculos, será levado em conta o carbono total presente nos briquetes e para simplificação desta análise serão desconsiderados na avaliação os componentes minoritários. De posse dos resultados de caracterização, será apresentado no item 5.8 a composição do briquete utilizada nesta simulação.

Foi efetuado também um procedimento indireto de avaliação do possível consumo energético do briquete em relação à carga normal do FEA através do estudo comparativo de dados da literatura, já relacionados neste trabalho na seção 3.3.1, referentes a ensaios de

utilização de briquetes como refrigerantes em convertedores. Como há diversidade de processos, esta avaliação é apenas indicativa, mas pode-se visualizar algumas analogias termodinâmicas, tais como oxidação do carbono dissolvido no banho pelo oxigênio, gerando energia, e analogamente a redução dos óxidos de ferro tanto pelo carbono dissolvido como pelo carbono dos próprios briquetes, no caso de serem autorredutores.

Complementando este estudo, efetuou-se uma avaliação idealizada do possível ganho energético caso fosse queimado o CO gerado nas reações de redução e o excedente de carbono da formulação do briquete. Nesta avaliação considerou-se que 70% do calor gerado pela queima do CO e do carbono, através da adição de oxigênio ao sistema, seria em princípio aproveitada, simulando uma situação de pós-queima existente no FEA. Os cálculos foram efetuados aproveitando os dados fornecidos pelo FactSage, referentes aos compostos gerados pela autorredução do briquete a 1550°C, bem como o valor da diferença de entalpia anteriormente citada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados a seguir os resultados referentes aos ensaios de caracterização da carepa e dos finos de carvão vegetal, principais matérias-primas do briquete. Em seguida encontram-se os cálculos da composição dos briquetes e os demais resultados dos ensaios efetuados. Ao final do capítulo são apresentadas as estimativas de consumo energético e considerações acerca da inclusão de briquetes autorredutores na carga de FEA. Em paralelo à apresentação dos resultados são feitas as considerações pertinentes a cada caso.

5.1 Caracterização da Carepa

Após preparação das carepas, visualiza-se na Figura 36 à esquerda a carepa bruta e à direita a carepa triturada, ambas dispostas em vidros de relógio de 84 mm de diâmetro.

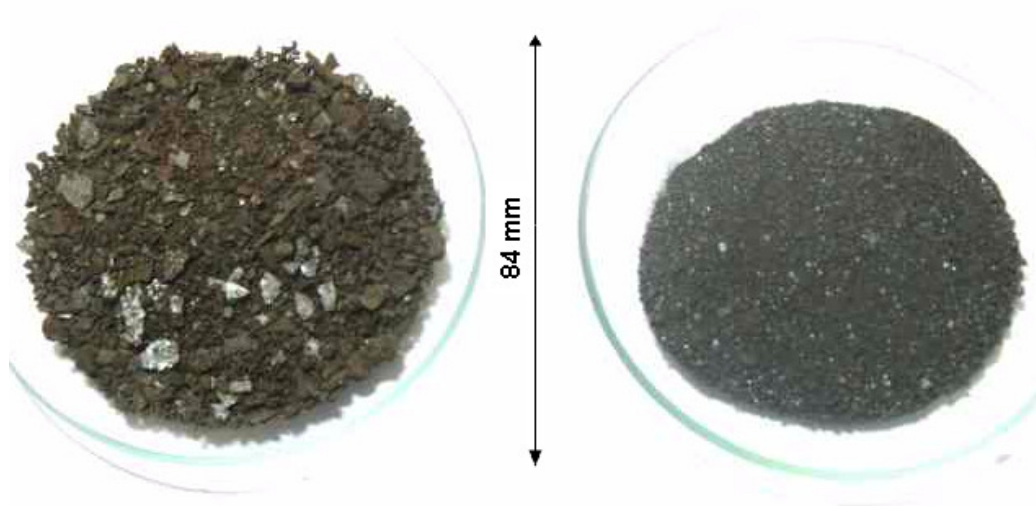


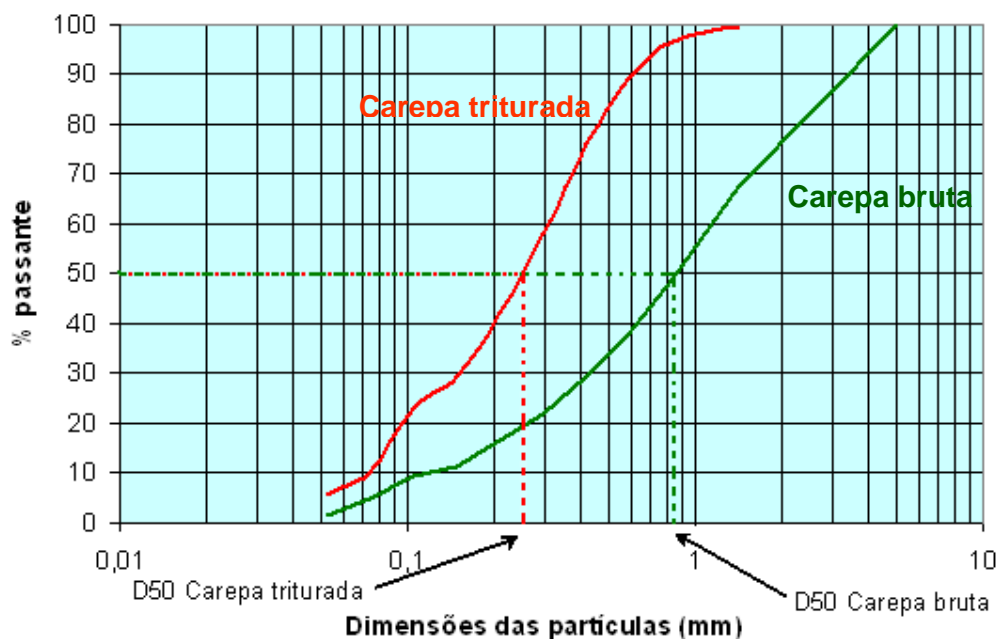
Figura 36. Aspecto carepa bruta (à esquerda) e carepa triturada

Os dois tipos de carepa foram submetidos a análise granulométrica em série de peneiras, obtendo-se os resultados constantes da Tabela 14.

Tabela 14. Análise granulométrica carepa bruta e carepa triturada

Escala Tyler	Abertura (mm)	Carepa bruta (%) passante	Carepa triturada (%) passante
270	0,053	1,39	5,8
200	0,074	4,55	9,93
150	0,105	9,38	23,05
100	0,149	11,29	29,18
65	0,21	16,23	42,15
48	0,297	21,71	57,95
35	0,42	29,22	76,11
28	0,59	37,74	88,98
20	0,84	49,02	96,81
14	1,41	67,18	99,64
4	5	100	100

Ao observar-se os dados da Tabela 14, verifica-se que a operação de cominuição efetuou uma mudança do perfil granulométrico da carepa, porém sem um aumento muito significativo das frações mais finas (abaixo de 0,074 mm). Verifica-se uma concentração da amostra cominuída entre os tamanhos 0,149 e 0,42 mm, em comparação com a carepa bruta, onde a maior parte do material possui granulometria maior que 0,84 mm. Encontra-se na Figura 37 as curvas de distribuição granulométrica da carepa bruta e da carepa triturada. Pode-se observar os pontos D50 destas amostras, representando a maior granulometria atingida por 50% da massa das amostras.

**Figura 37.** Curva granulométrica da carepa bruta e carepa triturada.

O gráfico da Figura 37 permite visualizar que para a carepa bruta metade das partículas tem granulometria até 0,85 mm aproximadamente e a outra metade possui tamanhos entre 0,85 e 5 mm. Para a carepa cominuída, observa-se na mesma figura que a metade da amostra tem tamanhos menores que 0,25 mm e que praticamente a totalidade possui tamanhos menores que 1,4 mm.

Os resultados da análise química elementar da carepa, encontra-se na Tabela 15. Este resultado foi adotado para os dois tipos de carepa. Pode-se observar que o elemento majoritário é o ferro, ocorrendo a presença de pequenas quantidades de outros metais. Por estes resultados, observa-se que a carepa possui poucos contaminantes ou elementos provenientes de ligas, sendo relevante o teor de alumínio, que deverá ser escorificado por ocasião da redução e fusão dos óxidos de ferro. O teor aproximado de oxigênio da amostra pode ser obtido por estimativa, através do cálculo do oxigênio removível, constante da Tabela 25, item 5.3, que é cerca de 22%, adicionado ao teor de oxigênio associado ao alumínio em 3,7 g, considerando-se este elemento na forma de óxido, totalizando em 25,7%

Tabela 15. Caracterização química da carepa por ICP, EOS % em massa.

Elementos	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	W	O
%	1,95	0,32	69	0,65	0,1	0,05	0,83	25,7

O difratograma correspondente à análise por raios-x da carepa encontra-se na figura 38, onde visualiza-se os elementos cristalinos presentes na amostra. Picos observados na análise de raios X identificam a presença dos três óxidos de ferro na amostra de carepa, ou seja, a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO). Este resultado pode ser visualizado na Tabela 16:

Tabela 16. Resultados da análise de raios-x para óxidos de ferro.

Afastamento interplanar (Å)	Constituinte	Fórmula molecular
d = 2,14	wustita	FeO
d = 2,53	magnetita	Fe_3O_4
d = 2,70	hematita	Fe_2O_3

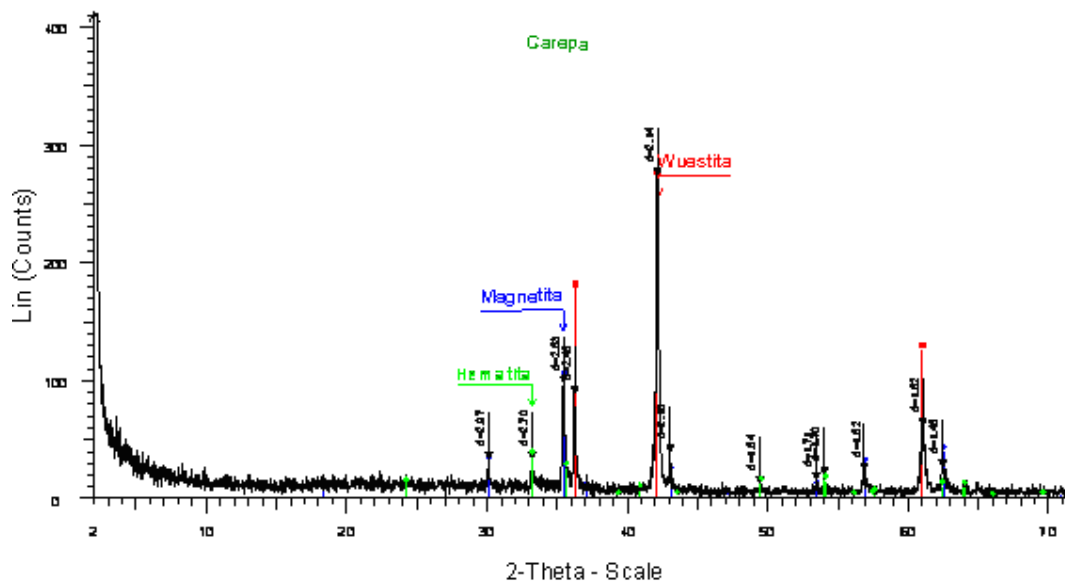


Figura 38. Difratograma da análise por raios-x da carepa

A quantificação dos óxidos de ferro (hematita, magnetita e wustita), já assinalados por difração de raios-x, juntamente com o ferro metálico, foi executada pela Espectroscopia Mössbauer, e o resultado pode ser visualizado na Figura 39.

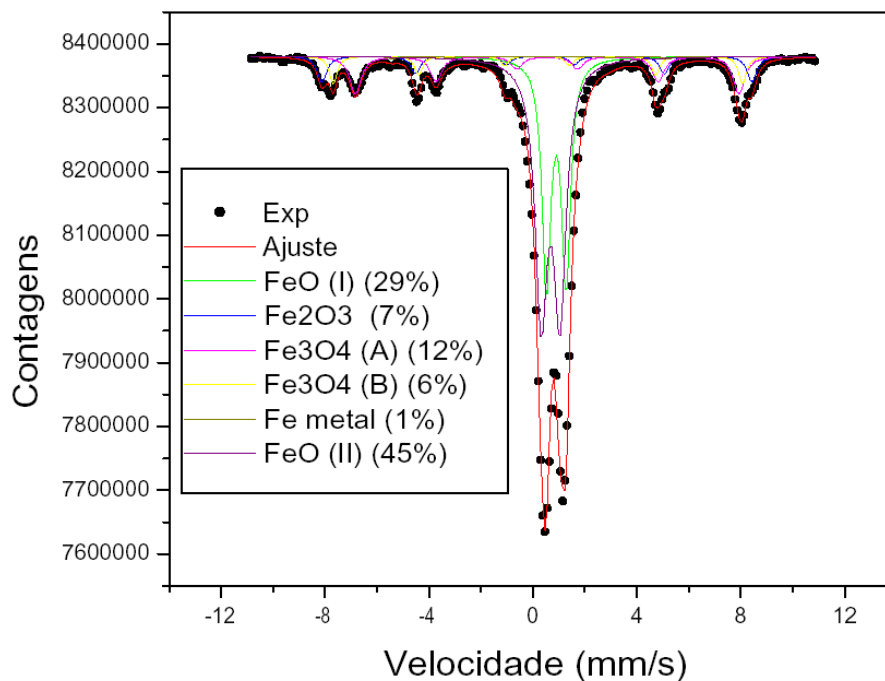


Figura 39. Análise por Espectroscopia Mössbauer da carepa.

Ajustando-se os resultados verifica-se a predominância da wustita sobre os demais óxidos de ferro presentes na amostra. Ao verificar-se na literatura outros trabalhos onde consta caracterização de carepas, verifica-se que o teor de wustita é usualmente maior que o dos demais óxidos (CUNHA et al., 2006) e os teores são semelhantes aos do presente estudo. A quantificação das formas de ferro presentes na carepa encontra-se tabulada na Tabela 17.

Tabela 17. Quantificação dos compostos de ferro na carepa por Espectroscopia Mössbauer, % em massa.

CONSTITUINTE	Fe metálico	FeO	Fe₃O₄	Fe₂O₃	Total
%	1%	74%	18%	7%	100,0

Obteve-se também por via úmida os teores de ferro total e ferro metálico na amostra de carepa. Os valores estão plotados na Tabela 18. Considerando as várias repetições efetuadas nestas determinações e sendo esta a metodologia a ser empregada na avaliação do grau de metalização dos briquetes, optou-se por utilizar-se estes valores na caracterização da carepa.

Tabela 18. Teores de ferro total e metálico da carepa por via úmida.

TEORES DE FERRO	%
Fe_{Total}	70,2
Fe^o	2,2

O resumo da etapa de caracterização da carepa pode ser visualizado na tabela 19, onde constam os valores ajustados proporcionalmente para os principais componentes de interesse para este estudo em função dos teores dos óxidos de ferro encontrados na análise por Espectroscopia Mössbauer e pelo teor de ferro metálico e total.

Tabela 19. Composição química da carepa, % em massa.

CONSTITUINTE	FeO	Fe₂O₃	Fe₃O₄	Fe^o	Outros	Total
%	67,9	6,4	16,5	2,2	7,0	100,0

5.2 Caracterização dos finos de carvão vegetal

O aspecto dos finos de carvão coletados e após a cominuição pode ser observado na Figura 40, visualizando-se à esquerda os finos de carvão como coletados e à direita, após a cominuição.

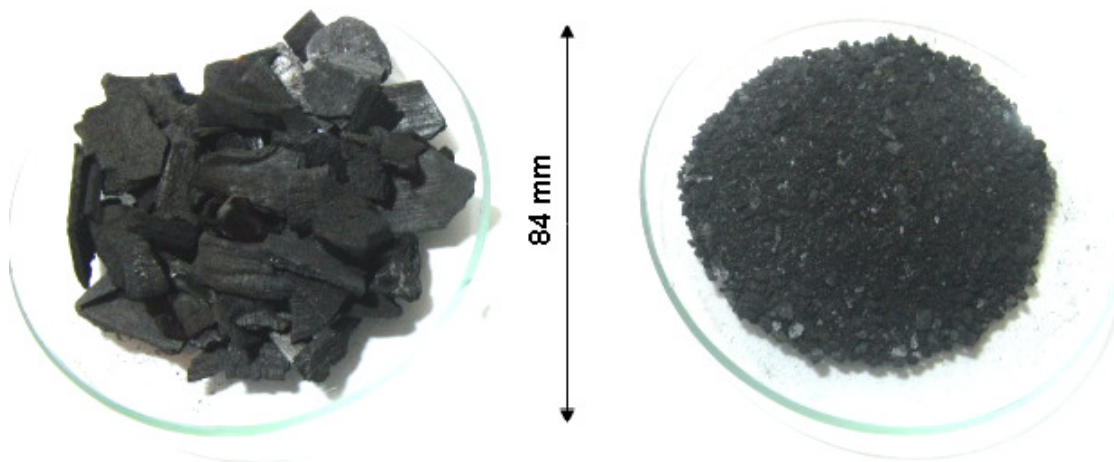


Figura 40. Finos de carvão vegetal coletados (à esquerda) e após cominuição.

Os resultados da análise granulométrica dos finos de carvão vegetal coletados e após cominuição podem ser observados nas Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Tabela 20. Análise granulométrica dos finos de carvão vegetal

Escala Tyler	Abertura (mm)	Finos de Carvão (%) passante
270	0,053	0,5
200	0,074	1,02
100	0,149	2,02
60	0,25	4,92
48	0,297	7,32
35	0,42	9,32
20	0,84	11,92
9	2	18,15
4	4,75	44,91
¼	6,35	59,03
⅝	15	100

Tabela 21. Análise granulométrica dos finos de carvão vegetal cominuídos

Escala Tyler	Abertura (mm)	Carvão cominuído (%) passante
270	0,053	4,94
200	0,074	7,69
150	0,105	15,15
100	0,149	19,87
65	0,21	28,57
48	0,297	39,47
35	0,42	55,89
28	0,59	70,76
20	0,84	86,22
14	1,41	97,94
12	1,68	100

Verifica-se na análise dos dados constantes das Tabelas 20 e 21 o ajuste granulométrico promovido pela cominuição. O material cominuído teve sensível melhora do estado físico em função da finalidade de sua utilização, ocorrendo maior concentração do carvão cominuído nas faixas granulométricas menores (menor que 0,297mm) em comparação com os finos de carvão antes do beneficiamento.

Encontram-se na Figura 41 as curvas de distribuição granulométrica dos finos de carvão vegetal coletados e do material após sua cominuição em moinho de martelos. Pode-se observar o ponto D50 destas amostras, indicando para os finos de carvão que metade das partículas tem granulometria menor que 5,4 mm e a outra metade possui tamanhos entre 5,4 e 15 mm. Pode-se verificar também que os finos de carvão vegetal possuem um baixo percentual em granulometrias abaixo de 0,1 mm, indicando a necessidade de cominuição.

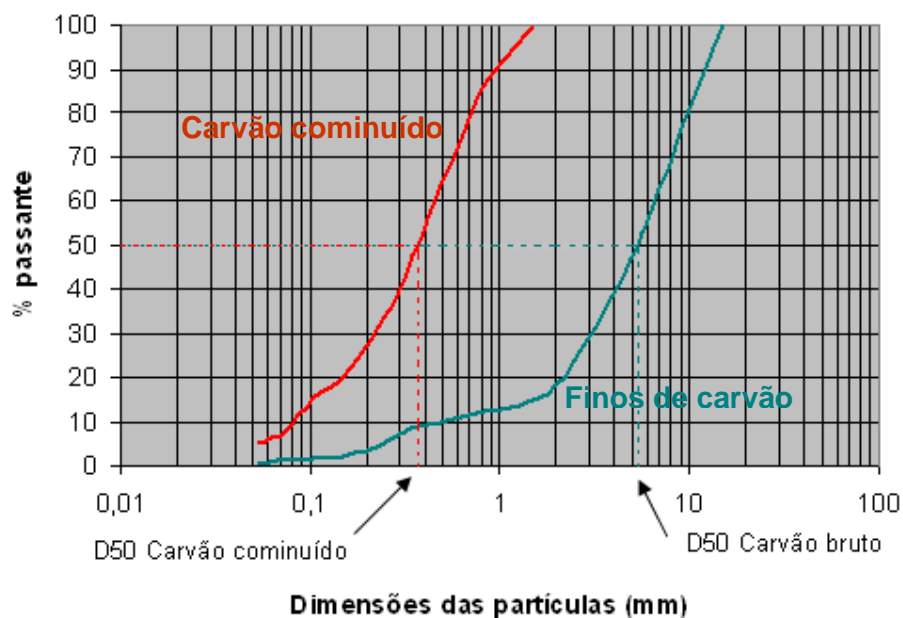


Figura 41. Curvas granulométricas dos finos de carvão vegetal, antes e após a cominuição.

Observa-se na mesma Figura 41 que para os finos de carvão cominuídos a metade da amostra tem tamanhos menores que 0,37 mm. Também verifica-se que cerca de 90% da amostra possui tamanhos menores que 1,0 mm. Com este material foram confeccionados os briquetes. A aplicação deste resíduo como agente de redução carbotérmica em briquetes autorredutores deverá ter sua cinética favorecida mediante esta operação prévia de ajuste de granulometria .

O resultado das análises imediata e elementar dos finos de carvão vegetal pode ser visualizado na Tabela 22. O percentual de cinzas destes finos (9,57%), comparado com a média do teor de cinzas em carvões vegetais é maior, porém não é excessivo, uma vez que os carvões vegetais em processos de redução como altos-fornos, possuem geralmente entre 1% a 4% de cinzas (VITAL, et al.1989 e ASSIS, 2008). Entretanto, verificando-se na literatura a variação dos teores de cinza de finos de carvão vegetal, observa-se que podem variar numa ampla faixa, na maior parte entre 10% e 25% (BRITO, 1993 e BUZIN, 2009). Observando-se os finos de carvão vegetal percebe-se a existência de casca carbonizada cuja presença, conforme estudo de Vital et al. (1989), provoca um aumento do teor de cinzas

Tabela 22. Análise imediata em base seca (b.s.) e análise elementar dos finos de carvão vegetal, % em massa.

COMPONENTES	%
Matéria volátil (b.s.)	20,17
Cinzas (b.s.)	9,57
Carbono fixo (b.s.)	70,26
Umidade	6,05
Carbono total	76,46
Hidrogênio	2,92
Nitrogênio	1,19
Oxigênio	9,86
Enxofre	0,059
Fósforo	0,05

Um teor de cinzas muito elevado implicaria no uso de maior quantidade de carvão como agente de redução nos briquetes antorredutores, para um mesmo efeito, uma vez que necessariamente o teor de carbono fixo decairia. Um baixo teor de cinzas implica também numa menor quantidade de impurezas a serem escorificadas, colaborando para o balanço energético global do briquete.

Pode-se também observar na Tabela 22 o teor de enxofre presente nos finos de carvão e de fósforo. Fósforo e enxofre são elementos deletéreos na maioria das ligas de aço empregadas. Com relação ao teor de enxofre verificado na amostra, o valor obtido se mostra baixo, o que é usual em carvões vegetais, e se mostra satisfatório para o emprego destes finos como agente redutor em processos de fabricação de aço. Em relação ao fósforo presente nos finos de carvão, o teor é aceitável para o uso siderúrgico, considerando a origem desta fonte

de carbono. A diferença observada entre o teor de carbono total e o teor de carbono fixo, aproximadamente 6%, é devido principalmente à quantidade de carbono presente nos voláteis. Como a maior parte deste carbono se desprende em temperaturas mais baixas em relação às temperaturas onde ocorre a redução dos óxidos de ferro, pouco participa destas reações. Entretanto, este carbono dos voláteis, poderá contribuir para o balanço global de energia das reações de redução – fusão dos briquetes, desde que seja convenientemente queimado pelo aporte de oxigênio durante a operação de fusão da carga do FEA.

A seguir estão os resultados de reatividade ao CO_2 das amostras de finos de carvão vegetal. A Figura 42 mostra a curva de conversão em função do tempo de reação na temperatura de 1050°C . Observa-se nesta figura que os finos de carvão vegetal empregados converteram quase a totalidade da sua massa no tempo de quatro minutos, sendo este um resultado característico de carvões mais reativos.

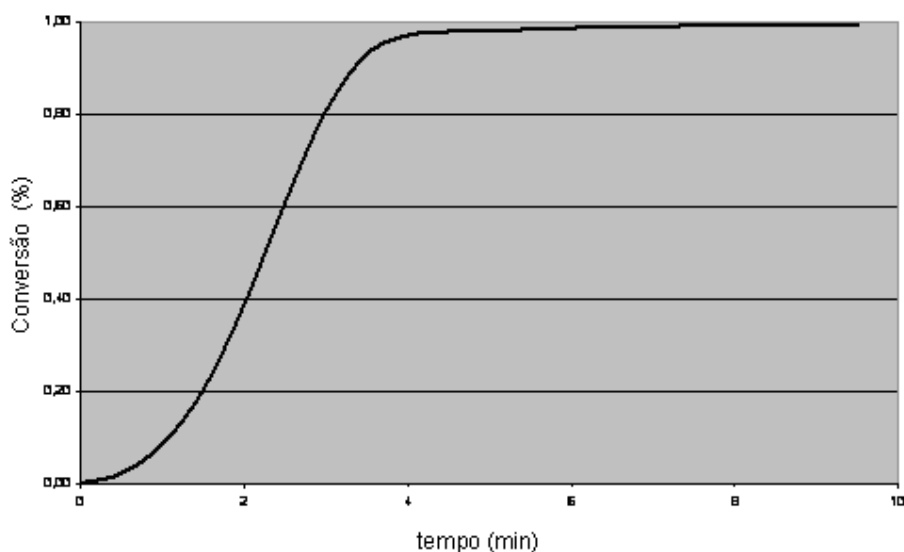


Figura 42. Curva de conversão em função do tempo para os finos de carvão vegetal ($T = 1050^\circ\text{C}$)

A Figura 43 mostra a variação da reatividade dos finos de carvão vegetal em função do tempo. É importante salientar, com relação à reatividade máxima, e às taxas de conversão, que os valores obtidos com os finos de carvão vegetal em estudo são superiores àqueles normalmente encontrados em carvões minerais. A maior reatividade do material carbonoso empregado nos briquetes autorredutores é um fator cinético importante uma vez que um carvão mais reativo terá a possibilidade de gerar uma maior quantidade de CO num espaço de tempo menor, favorecendo a elevação da concentração e da pressão parcial deste gás redutor

no interior do briquete. Dessa forma, pode-se dizer que estes finos de carvão vegetal são agentes redutores utilizáveis quando se pretende atingir uma maior cinética de redução, como é o caso dos briquetes autorredutores.

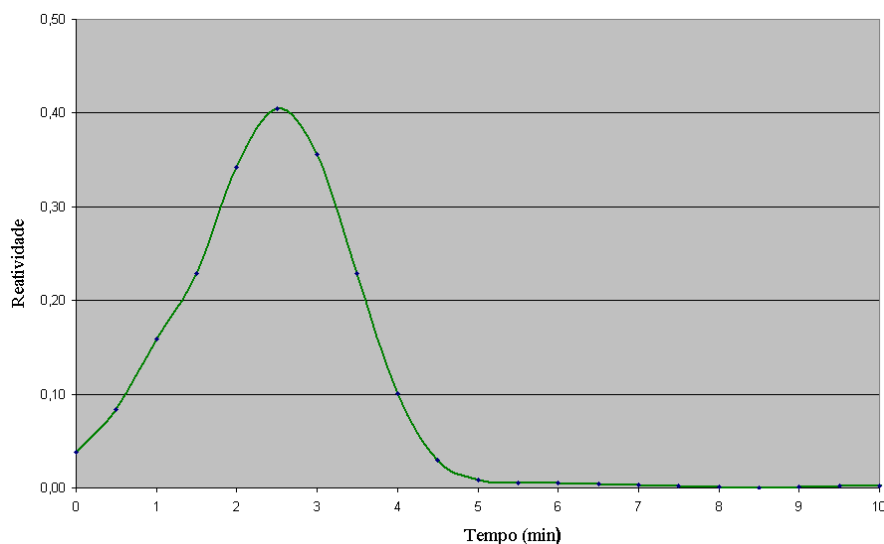


Figura 43. Reatividade em função do tempo dos finos de carvão vegetal

Na Tabela 23 é apresentada a reatividade máxima ao CO_2 em base seca e isenta de cinzas, bem como os tempos de conversão (tempo para a taxa máxima de conversão e o tempo de 50% de conversão). Os valores constantes da tabela 23 também poderão ser observados de forma aproximada na Figura 42 ($t_{C50\%}$) e na Figura 43 (R_{Max} e $t_{\text{máx}}$).

Tabela 23. Testes de reatividade ao CO_2 a 1050°C em base seca isenta de cinzas por TGA.

R_{Max} , $t_{\text{máx}}$ e $t_{C50\%}$

Amostra	$R_{\text{máx}}$ bsic (min^{-1})	$t_{\text{máx}}$ (min)	$t_{C50\%}$ (min)
Finos de carvão vegetal	0,405	2,5	2,3

Uma comparação das diferenças de reatividade entre o carvão vegetal, carvão mineral e misturas destes pode ser observada na Figura 44. Nesta Figura estão plotados os valores de reatividade de carvão vegetal proveniente de Minas Gerais, com 4,69% de cinza – CV, carvão mineral proveniente das Minas do Leão, com 15,68% de cinzas – CL e misturas destes dois

carvões, conforme estudo de Pohlman (2007), utilizando-se de metodologia semelhante à empregada no presente trabalho.

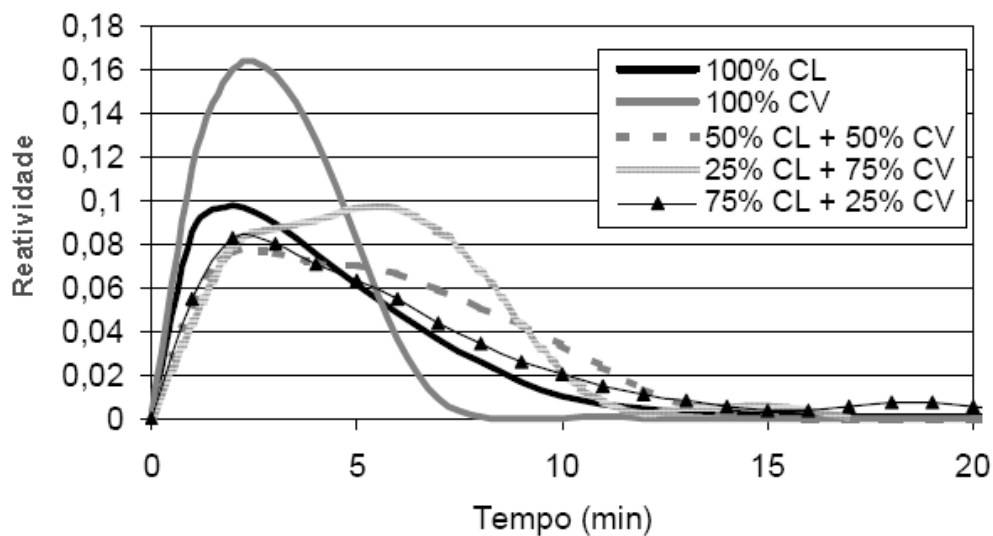


Figura 44. Reatividade de carvões vegetal, mineral e misturas
Fonte: adaptado de POHLMAN, 2007

Pode-se verificar na figura 44 os maiores valores de reatividade do carvão vegetal em função do tempo. Os carvões provenientes de biomassa pertencem ao grupo de materiais carbonosos mais reativos devido a sua estrutura porosa e altamente desordenada (KASTANAKI et al. 2002).

5.3 Composição e confecção dos briquetes

Conforme os critérios descritos na seção 4.4.1 deste trabalho, efetuou-se o cálculo da composição dos briquetes. Para estimar a quantidade de oxigênio a ser removido da carepa, utilizou-se dos dados constantes na Tabela 24 e os dados de constituição da carepa constantes da Tabela 14 e 18 deste trabalho.

Tabela 24. Percentual de oxigênio de óxidos.

Óxido	% de oxigênio
FeO	22,26
Fe ₂ O ₃	30,05
Fe ₃ O ₄	27,64
MnO	22,54
Cr ₂ O ₃	31,58

A Tabela 25 apresenta o cálculo da massa de oxigênio a ser removido da carepa em composição centesimal, desconsiderando-se os óxidos presentes em proporções muito baixas (soma < 1%):

Tabela 25. Massa de oxigênio removível em 100 g de carepa

Óxido	Cálculo	Massa de oxigênio (g)
FeO	67,9 x 0,2226	15,11
Fe ₂ O ₃	6,4 x 0,3005	1,92
Fe ₃ O ₄	16,5 x 0,2764	4,56
MnO	0,84 x 0,2254	0,19
Cr ₂ O ₃	0,47 x 0,3158	0,15
Total		21,93

Mantendo a relação estequiométrica de carbono para oxigênio em 1:1, fica:

$$\begin{aligned}
 16 \text{ g Oxigênio} &\rightarrow 12 \text{ g Carbono} \quad \text{então:} \\
 21,93 \text{ g Oxigênio} &\rightarrow x \text{ g Carbono} \\
 &x = 16,45 \text{ g de Carbono}
 \end{aligned}$$

Ainda, necessita-se de um fator de correção para a quantidade equivalente de finos de carvão vegetal a ser empregada e que para fins de cálculo utilizou-se o valor corresponde ao teor de carbono fixo destes finos. Este fator é $100/70,26 = 1,42$. Desta maneira, a quantidade de carvão equivalente é igual a:

$$16,45 \text{ g} \times 1,42 = 23,4 \text{ g carvão para 100 g de carepas.}$$

Como estipulou-se um adicional estequiométrico de 25% o valor correspondente fica:

$23,4 \times 1,25 = 29,25 \text{ g de carvão, ficando a massa de carepa mais o carvão em } 129,25 \text{ g.}$

Desta massa de carepa e carvão, pode-se calcular o percentual de cada componente:

$$\text{Fração de carvão} = \frac{29,25}{129,25} = 0,226$$

$$\text{Fração de carepa} = \frac{100}{129,25} = 0,774$$

Como a fração de carepa e carvão no briquete representará somente 90% da massa do briquete, sendo os 10% restantes de 4% de cal e 6% de melação, fica a divisão proporcional em:

$$90 \text{ g de mistura carepa + carvão} \begin{cases} \nearrow x 0,226 = 20,34 \text{ g de finos de carvão vegetal} \\ \searrow x 0,774 = 69,66 \text{ g de carepa} \end{cases}$$

Ajustando-se os valores, obtém-se na tabela 26 a composição do briquete adotada no presente estudo:

Tabela 26. Composição do briquete, % em massa

CONSTITUINTES	%
Carepa	69,5
Carvão	20,5
Melação	6
Cal	4

A seguir, efetuou-se a confecção dos dois lotes de briquetes previstos, como pode ser visualizado nas Figuras 45 e 46.



Figura 45. Confeção dos briquetes.



Figura 46. Confeção de um lote de briquetes.

Na Figura 47 visualiza-se o aspecto dos briquetes, os quais apresentam 74 mm de comprimento, 49 mm de largura e 37 mm de espessura.

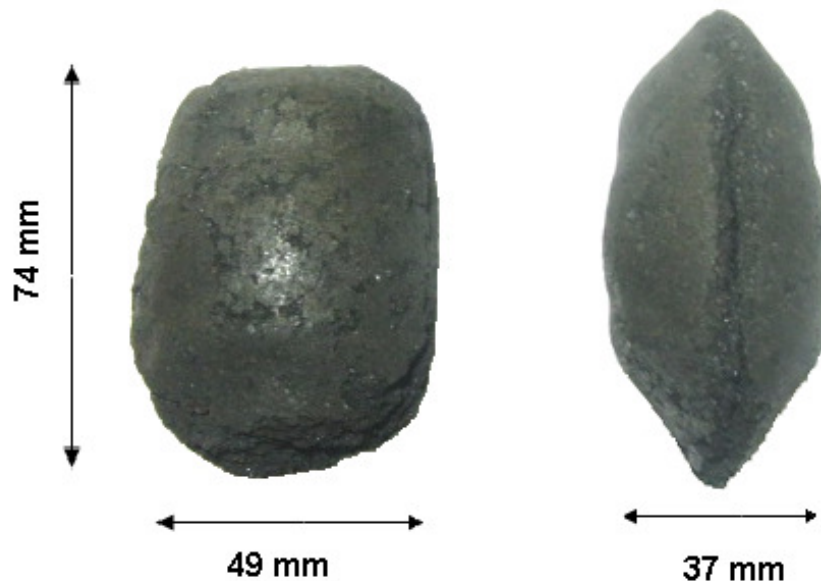


Figura 47. Dados dimensionais dos briquetes prontos.

5.4 Caracterização dos briquetes autorredutores

Executando-se os procedimentos citados na seção 4.1.2, obteve-se por via úmida os teores de ferro total e ferro metálico para os briquetes do lote 01 e do lote 02. As análises apresentaram pequena variação nos teores e dentro do erro dos métodos empregados, portanto pode-se considerar os mesmos valores para os teores de ferro em ambos os lotes de briquetes. Na tabela 27 observam-se os valores da densidade aparente dos briquetes, sendo que o lote 02, confeccionado com a carepa triturada, apresentou uma densidade aparente ligeiramente maior que a do lote 01, confeccionado com a carepa bruta.

Verifica-se também na Tabela 27 que o ensaio de resistência após a cura dos briquetes do lote 01 apresentou um resultado maior do que o lote 02. Isto pode ser justificado pela granulometria maior e pela geometria lamelar das partículas de carepa que compõe o briquete, conforme pode ser observado na Figura 36. A carepa bruta, ao ser aglomerada juntamente com os demais componentes, aparentemente formou um compósito de maior resistência mecânica.

Tabela 27. Características químicas e físicas dos briquetes

BRIQUETE	Lote 01	Lote 02
Ferro Total (%)	51	51
Ferro metálico (%)	1,6	1,6
Densidade aparente (g/cm ³)	2,29	2,43
Resistência 24 hs, à verde, em Newtons	219,7	238,3
Resistência 30 dias, após cura, em Newtons	564,9	470,7

O teor de 51 % de ferro total está um pouco acima do previsto teoricamente, que é em torno de 49%, considerando a composição dos briquetes. Entretanto, salienta-se que a operação de briquetagem provoca aquecimento dos briquetes e juntamente com o processo de cura, faz com que água presente nas matérias-primas evapore. Em função disto e executando-se um balanço de massa dos componentes dos briquetes, obtém-se um quadro geral das suas características, que pode ser visualizado nas Tabelas 28 e 29.

Tabela 28. Componentes principais do briquete, % em massa

Componentes Principais	%
FeO	49,3
Fe ₂ O ₃	4,7
Fe ₃ O ₄	12,0
Fe _{met}	1,6
carbono fixo	16,4
voláteis	7,2
ganga total	7,5
MgO	1,0
CaO	2,0
Al ₂ O ₃	3,0
SiO ₂	1,5

Tabela 29. Componentes minoritários do briquete, % em massa

Componentes Minoritários	%
Cobalto	ND
Cromo	0,22
Manganês	0,45
Molibdênio	ND
Níquel	0,07
P ₂ O ₅	< 0,01
S	< 0,02
Tungstênio	0,57
Vanádio	ND
Zinco	ND

5.5 Ensaios de avaliação de crepitação, inchamento e resistência mecânica

Durante os ensaios efetuados, verificou-se a não ocorrência de crepitação. O fenômeno da crepitação está bastante relacionado com os teores de umidade do aglomerado e a porosidade do mesmo. As melhores condições do briquete neste quesito são um baixo teor de umidade ($< 1\%$) e boa porosidade ($> 25\%$) (D'ABREU et al., 2008). Com relação ao inchamento dos briquetes, este foi considerado normal, tanto no lote 01 como no lote 02, em todas as faixas de temperaturas de experimentação, tanto pontuais como nas dos ensaios de redução.

Visualiza-se na Figura 48, à direita, um briquete submetido à 1200°C durante dez minutos e posteriormente resfriado no cadinho para avaliação de sua integridade. Observa-se na Figura 48 as trincas laterais presentes no corpo do briquete e que indicam o fenômeno do inchamento. À esquerda, a título de comparação, pode ser visualizado um briquete antes de ser reduzido. As dimensões principais do briquete reduzido sofreram poucas alterações verificando-se o inchamento de forma mais pronunciada na linha mediana central.



Figura 48. Briquete reduzido a 1200°C , à direita, apresentando inchamento

O inchamento dos briquetes é considerado normal até 20% de expansão e é atribuído principalmente à redução da hematita para magnetita (D'ABREU et al., 2008). Valores acima de 20% de expansão são considerados anormais ou catastróficos. A resistência mecânica da carga de briquetes diminui bastante quando ocorre inchamento anormal, causando degradação do aglomerado durante a redução devido a esta perda de resistência mecânica. O inchamento dos aglomerados autorredutores é bastante sensível à intensidade de aquecimento e na faixa de temperaturas de redução entre 800°C e 1150°C .

A causa principal atribuída ao inchamento anormal ou catastrófico é a formação de filamentos de ferro, denominados *whiskers*, formados durante a redução da wustita a ferro metálico. É recomendado para minimizar o inchamento ultrapassar rapidamente a faixa de temperatura entre 900°C e 1200°C e operar com alta intensidade de transferência de calor e a temperaturas acima de 1200°C (D'ABREU et al.,2008).

Nestes ensaios qualitativos percebeu-se, ao retirar o material remanescente dos ensaios de redução do cadinho aquecido, que a resistência mecânica à quente do briquete diminuía com o aumento de temperatura e do tempo de exposição ao gradiente térmico. Este fato pode ser creditado à destruição do aglomerante orgânico das partículas (melaço) e pelo consumo dos finos de carvão vegetal tanto pelas reações de redução como pela atmosfera oxidante do forno.

Em outro ensaio qualitativo, realizado na temperatura de 1260°C, com aquecimento durante vinte minutos e deixando-se esfriar a carga no próprio cadinho por 12 horas, observou-se uma diminuição do inchamento e a formação de ferro esponja com estrutura bastante porosa, e relativamente frágil, não se verificando resíduo carbonoso. Não se observou sinterização pronunciada neste ensaio e a alta porosidade resultante pode ser em parte creditada à baixa densidade dos finos de carvão vegetal empregados. Na Figura 49 visualiza-se uma fratura longitudinal do briquete reduzido.

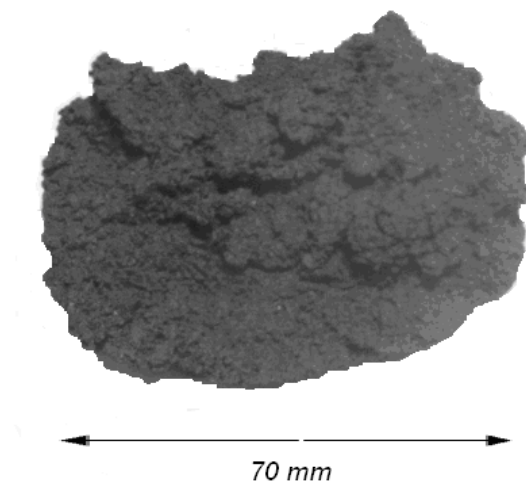


Figura 49. Interior de briquete reduzido a 1260°C

A resistência mecânica à frio dos briquetes (Tab. 27) foi considerada apenas regular, tendo em vista que briquetes de resíduos semelhantes apresentaram resistência à frio de cerca de 980 N. Como nas condições dos ensaios de redução efetuados ocorre pouca sinterização, é esperado um decaimento da resistência mecânica naquelas temperaturas. Pode-se visualizar na Tabela 30 um resumo das principais características físicas apresentadas pelos briquetes, tanto à frio como nas temperaturas de 1200 e 1260°C. Para outras temperaturas não houve avaliação.

Tabela 30. Resumo características físicas dos briquetes.

Característica	Lote 01	Lote 02
Crepitação	não	não
Inchamento	normal	normal
Resist. mecânica à frio	regular	regular
Resist. mecânica à quente	baixa	baixa

Deve-se salientar que as características físicas apresentadas pelos lotes de briquetes não representam uma generalização para qualquer lote a ser fabricado com as matérias-primas utilizadas neste estudo. Devido à possibilidade de alteração de alguns parâmetros, como por exemplo o teor de umidade, que caso seja majorado poderia levar à ocorrência de crepitação, ou ainda uma variação nas condições de aquecimento dos briquetes que pode ocasionar o fenômeno do inchamento pronunciado, a apreciação destas características depende de cada lote específico e das condições de utilização. Em complementação, pode-se dizer também que variações no tipo e nas quantidades de aglomerantes, nas condições de briquetagem e no teor de finos de carvão, podem alterar uma propriedade importante que é a resistência mecânica à frio, qualidade esta essencial ao transporte e manuseio dos briquetes.

5.6 Ensaios de redução

Executando-se a bateria de ensaios de redução dos dois lotes de briquetes e as análises químicas no material remanescente, após cada ensaio, estabeleceu-se o grau de metalização dos briquetes, que representa o percentual de ferro metálico sobre a quantidade de ferro total de cada amostra e cujos resultados se encontram nas Tabelas 31 e 32, respectivamente para os lotes 01 e 02.

Tabela 31. Grau de metalização em % em função do tempo e da temperatura para o lote 01.

Temperatura/tempo	10 min	15 min	20 min	30 min
1100°C	16,4	31,2	69,6	88,7
1200°C	35,2	69,3	78,3	93,2
1260°C	56,7	84,8	88,3	93,3

Tabela 32. Grau de metalização em % em função do tempo e da temperatura para o lote 02.

Temperatura/tempo	10 min	15 min	20 min	30 min
1100°C	11,3	25,3	49,1	76,8
1200°C	31,6	62,8	74,8	89,2
1260°C	49,4	84,4	88,4	94,1

Antes da moagem e homogeneização das amostras reduzidas para execução das análises químicas, verificou-se através da observação dos corpos-de-prova que permaneceram íntegros a presença de uma camada externa em sua maior parte constituída de ferro reduzido e uma camada interna onde predomina material carbonoso e óxidos de ferro ainda não reduzidos. Esta diferenciação foi mais nítida para os ensaios realizados nas temperaturas de 1200°C e 1260°C, os quais apresentam grau de metalização mais elevado.

Este fato evidencia a importância da transferência térmica para que as reações de redução ocorram e este é um fator de relevância na cinética dos briquetes autorredutores. Deve-se salientar que este resultado é também devido às maiores dimensões dos briquetes em relação às pelotas empregadas na maioria dos estudos de autorredução já realizados, o que põe em maior evidência este fator. A Figura 50 mostra parte de um briquete reduzido apresentando uma camada externa de maior grau de metalização e uma camada interna onde predomina os óxidos não reduzidos.

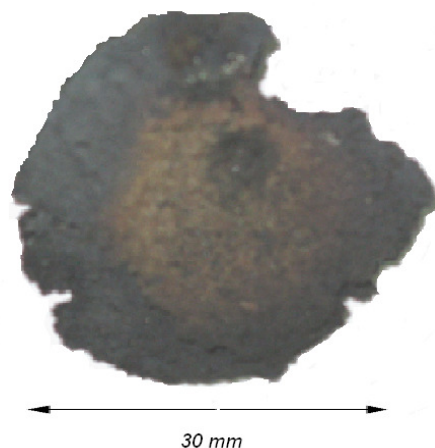


Figura 50. Visão interna de um briquete reduzido

Neste estudo, em razão dos briquetes constituírem uma carga fria que será submetida a aquecimento repentino em altas temperaturas no interior de uma carcaça aquecida, pode-se visualizar a autorredução dos briquetes, nestas condições termodinâmicas, como ocorrendo através de uma “frente de redução” que progride para o interior do briquete na medida da suficiência do calor aportado para as reações de redução. Deve-se salientar, como já observado no capítulo 3.8 e nos diversos estudos já realizados, que diversos outros fatores interferem nas reações químicas, sendo o principal deles a Reação de Boudouard, para qual a maior reatividade dos finos de carvão vegetal contribui de forma importante.

Na Figura 51 visualiza-se uma representação esquemática da metalização de um briquete autorredutor acontecendo através de uma “frente de redução”, ou mesmo “frente de metalização”, onde há a ocorrência de uma maior concentração de ferro na forma metálica em uma faixa periférica do briquete sob aquecimento.

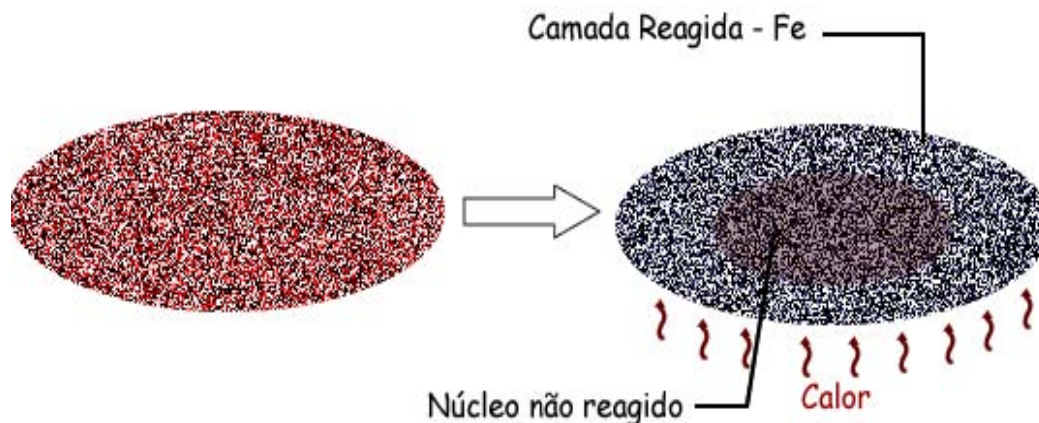


Figura 51. Representação esquemática da redução de um briquete sob aquecimento repentino em alta temperatura.

Salienta-se, entretanto, que em situações onde há uma maior porosidade nos óxidos de ferro, que permita uma maior mobilidade de gases, tanto redutores como de produtos da reação, no interior das partículas ou aglomerados de óxidos, a metalização pode ocorrer de forma disseminada em toda a extensão do aglomerado ou partícula (ROSS et al., 1980).

Conforme o trabalho de outros pesquisadores, em briquetes ou pelotas autorredutoras também pode ocorrer metalização simultânea em várias regiões, na forma de partículas (MARTINS, 2002a; SANTOS et al., 2008). Entretanto, estas metalizações simultâneas estão bastante vinculadas ao regime termodinâmico dos ensaios e ao tamanho dos corpos-de-prova. Para uma melhor visualização e comparação dos resultados dos ensaios, os mesmos foram plotados em gráficos de grau de metalização (%) x tempo de reação (min), conforme visualiza-se nas Figuras 52 e 53, respectivamente para os lotes 01 e 02.

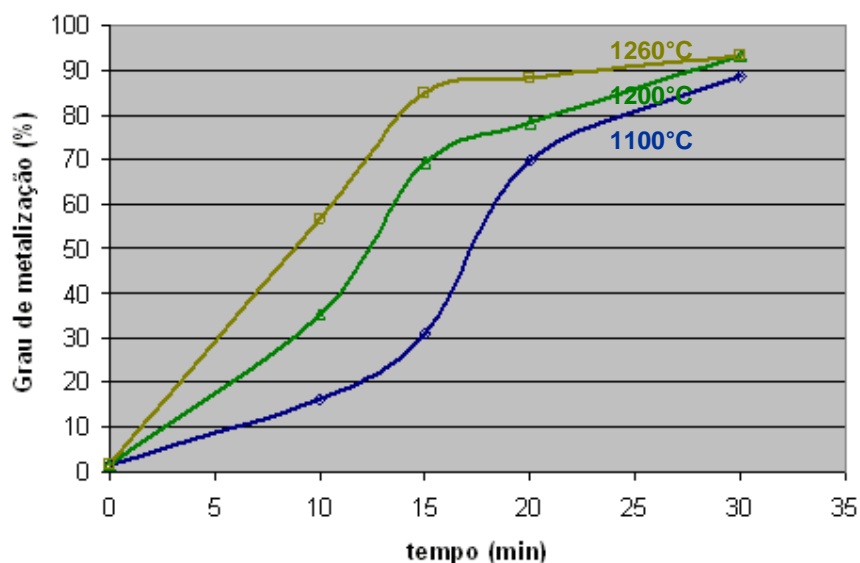


Figura 52. Grau de metalização em função do tempo e temperatura dos briquetes do lote 01.

Observando-se os dados plotados nos gráficos das Figuras 52 e 53 verifica-se o comportamento do grau de metalização em função das temperaturas de ensaio para cada lote de briquetes. Quanto maior a temperatura, maior é a taxa de conversão metálica em função do tempo. Uma vez que a redução dos óxidos de ferro nas faixas de temperatura dos ensaios se processa primordialmente através do CO, a geração deste gás através da reação de Boudouard vai interferir diretamente na velocidade de redução. Como a reação de Boudouard é endotérmica e dependente da temperatura, a transferência de calor aos briquetes tem influência neste processo. Este resultado concorda com estudos já realizados em autorredução de óxidos de ferro através de redutores carbonosos (JÚNIOR, 2002; SUN & LU, 1996).

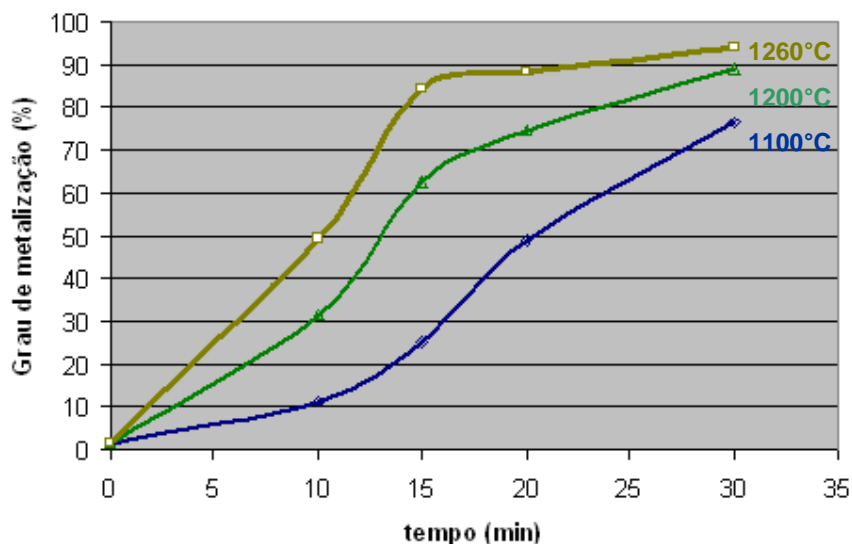


Figura 53. Metalização em função do tempo e temperatura dos briquetes do lote 02.

Por outro lado, pode-se verificar que para os dois lotes de briquetes, em todas as faixas de temperaturas, existe uma tendência de convergência dos graus de metalização para tempos maiores de ensaio. Esta diminuição da cinética da reação a partir de certo tempo é uma das características de reação dos aglomerados autorredutores de óxidos de ferro. Nos dois lotes, na faixa de temperatura de 1260°C, verifica-se uma tendência maior de redução da cinética das reações, a partir de 15 minutos, quando se atinge cerca de 85% de conversão metálica.

Estes resultados são similares aos obtidos por Sun e Lu (1996), que obtiveram cerca de 90% de conversão na faixa de 1200°C, apesar de utilizarem pelotas de menor diâmetro em vez de briquetes como utilizado neste estudo. Deve-se salientar, segundo os estudos desses autores, a possibilidade de alcançarem-se incrementos no grau de metalização utilizando-se de aglomerados autorredutores com menores dimensões, quando submetidos às mesmas condições termodinâmicas de redução.

Ainda, na temperatura de 1100°C, verifica-se um tempo inicial maior para alcançar taxas de conversão maiores, para ambos os lotes, o que sugere a maior influência da transferência térmica como fator limitante da cinética das reações neste patamar de temperaturas e com a geometria dos briquetes estudados. Nesta situação o que ocorre é uma limitação da oferta de CO, pela menor taxa de conversão do carbono em CO em função da menor cinética da reação de Boudouard em temperaturas mais baixas. Esta “inércia térmica” é mais significativa nos

patamares de temperatura de 1100 e 1200°C. Na temperatura de 1260°C as taxas de reação mantêm uma relação aproximadamente constante com o tempo até a fase de diminuição da cinética, em ambos os lotes de briquetes. Este fator, que provoca um retardamento da cinética das reações de redução, melhor observado nas curvas de metalização dos patamares de temperatura mais baixos, difere de alguns estudos realizados com pelotas autorredutoras, que apresentam curvas de metalização regulares mesmo em temperaturas mais baixas. A razão mais provável pode ser a diferença de geometria e do tamanho dos aglomerados utilizados neste e naqueles estudos.

Júnior (2002), observou experimentalmente gradientes térmicos entre o núcleo e a superfície do briquete, atribuindo à atuação dos óxidos dos aglomerados como refratários e à ocorrência de reações endotérmicas no interior do aglomerado como causas principais destes gradientes. Esta diferença térmica existente no início da autorredução e com maior relevância nas faixas de temperatura mais baixas foi por Júnior (2002), denominada de “incubação térmica”.

Para uma melhor comparação do comportamento de cada lote de briquete frente às mesmas condições termodinâmicas de redução, plotou-se os resultados do grau de metalização obtido dos dois lotes de briquetes em gráficos correspondentes às temperaturas de reação, como visualizados nas Figuras 54, 55 e 56.

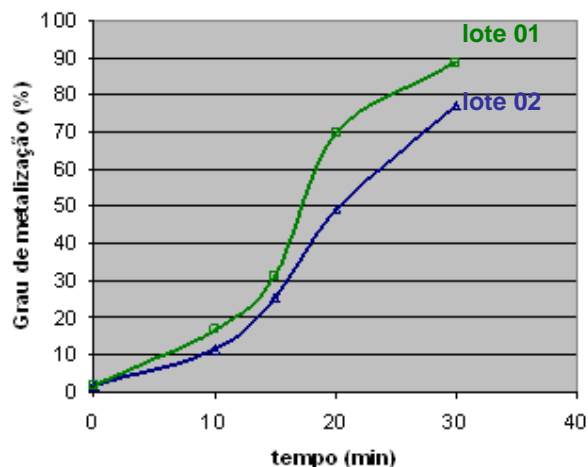


Figura 54. Grau de metalização dos lotes a 1100°C.

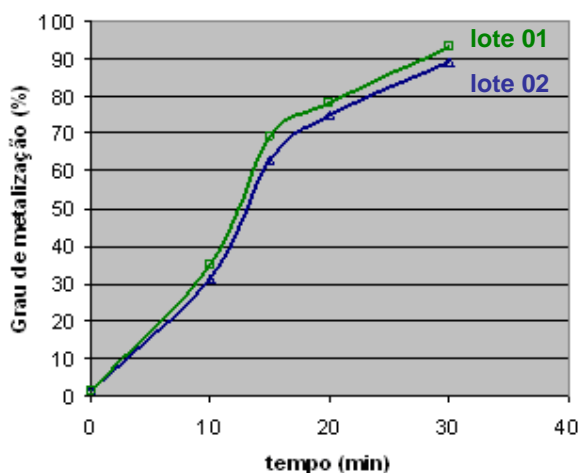


Figura 55. Grau de metalização dos lotes a 1200°C.

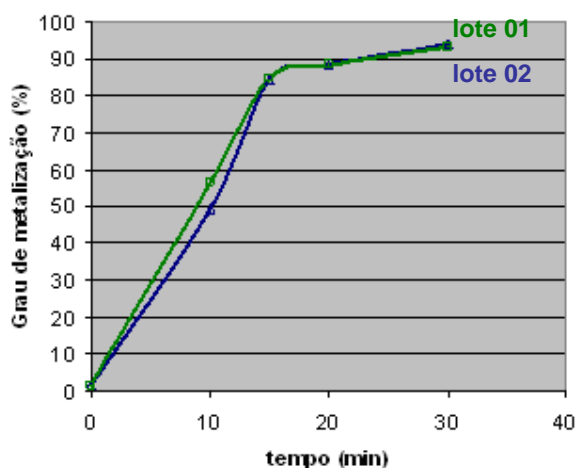


Figura 56. Grau de metalização dos lotes a 1260°C.

Analisando os gráficos correspondentes a cada faixa de temperatura de ensaio percebe-se uma diferença nas taxas de metalização entre os dois lotes de briquetes, marcadamente na temperatura de 1100°C. Esta diferença nos graus de metalização diminui na temperatura de 1200°C até o desempenho se tornar semelhante na temperatura de 1260°C. O comportamento dos briquetes frente às condições de redução leva a conseqüências importantes:

- os briquetes correspondentes ao lote 01, de carepa mais grosseira (peneirada), apresentaram desempenho melhor na faixa de temperatura mais baixa (Figura 53).
- não há diferença significativa de desempenho dos briquetes nas faixas de temperatura mais elevadas, nas condições deste estudo;

- os resultados até agora alcançados parecem indicar a opção do uso de carepa somente peneirada – lote 01 (peneira de 5,0 mm) na confecção dos briquetes para uso industrial, o que leva a menores custos de fabricação por evitar uma operação prévia de moagem da carepa, além da possibilidade de um melhor desempenho em baixas temperaturas de redução.

Deve-se, entretanto, salientar que apesar de ser notada uma tendência de comportamento termodinâmico dos briquetes, as constatações anteriormente descritas não podem ser tomadas como definitivas em função do pequeno número de ensaios efetuados. Um maior número de ensaios seria necessário, juntamente com um tratamento estatístico adequado, para que se possa ter maior segurança nas conclusões.

Uma possível explicação do comportamento diferenciado dos briquetes do lote 02 em faixas de temperatura mais baixa (1100°C) é a ocorrência de uma melhor transferência inicial de calor nos briquetes do lote 01 em relação aos do lote 02. Isto pode acontecer pela circunstância das partículas maiores de carepa possibilitarem melhor condutividade térmica em comparação com as partículas menores, pertencentes ao lote 02, rodeadas de carvão de baixa densidade, que neste caso pode agir como isolante térmico num primeiro momento. Este fato poderá ser melhor esclarecido em trabalhos futuros, através da medição da temperatura interna do briquete durante a redução.

A utilização da carepa com granulometria mais grosseira na fabricação dos briquetes também favorece as propriedades físicas dos briquetes com ela fabricados, como a maior resistência mecânica à frio, em comparação com os briquetes confeccionados com a carepa triturada. A porosidade maior (menor densidade) dos briquetes do lote 01 também é favorável à menor ocorrência do fenômeno da crepitação e inchamento catastrófico.

5.7 Ensaio de redução – fusão

Na execução do ensaio, observou-se a redução e posterior fusão da massa de metal reduzido na faixa de temperatura entre 1350 e 1400°C. Após o resfriamento à temperatura ambiente o material reduzido apresentava-se na forma de uma massa solidificada ao fundo do cadinho, rodeada na sua parte superior por uma linha de escória, margeando o cadinho de alumina e apresentando nítida separação. Sobre o metal reduzido apresentava-se uma massa pulverenta de resíduo carbonoso não reagida.

Os dados de saída do ensaio estão colocados na tabela 33 e as frações de massa dos diversos constituintes estão na tabela 34. A massa de liga ferrosa produzida pode ser visualizada na Figura 57.

Tabela 33. Dados de saída do ensaio de redução-fusão

Dados de saída	Massa (g)
Massa de liga ferrosa	318,8
Massa da escória	37,35
Massa resíduo carbono	6,52

Tabela 34. Frações obtidas no ensaio de redução-fusão em massa

Constituintes	%
Liga metálica	53,8
Escória	6,3
Resíduo de carbono	1,1
Voláteis	38,8
Total	100



Figura 57. Liga ferrosa obtida no ensaio de redução-fusão.

Efetuada-se a análise elementar da liga metálica obtida, obteve-se a composição percentual dos vários elementos constituintes da liga ferrosa. Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 35.

Tabela 35. Constituintes da liga ferrosa obtida no ensaio de redução-fusão, % em massa.

Componentes	%
Ferro	92,67
Carbono	3,29
Cromo	1,63
Manganês	1,10
Silício	0,32
Níquel	0,56
Enxofre	0,03
Fósforo	0,07
Tungstênio	0,03
Outros	0,3
Total	100,0

A importância deste ensaio está primeiramente em fornecer qual será o melhor rendimento possível do briquete em liga metálica, já que a redução-fusão ocorreu em condições favoráveis à maximização deste rendimento. Paralelamente, é possível obter uma melhor informação acerca das correntes de material geradas pela redução, uma vez que o ensaio envolveu uma massa maior de briquetes. Avaliando o aspecto físico das correntes de saída na fase sólida, verifica-se que a composição do briquete está equilibrada e o teor de basicidade da escória gerada está adequado, uma vez que a mesma fundiu completamente. O excesso de carbono do briquete acabou se incorporando na liga metálica e no resíduo sobranete.

A discussão dos resultados da análise elementar tem uma importância relativa em função da forma de obtenção desta liga, uma vez que não corresponde ao que seria possível dentro do ambiente termodinâmico do FEA. É de relevância, entretanto, a avaliação dos teores máximos alcançados pelo enxofre e fósforo, que são elementos prejudiciais ao aço acima de certos limites. O teor de enxofre encontra-se dentro da faixa de tolerância para a maioria dos aços, portanto não trará problemas adicionais. O fósforo está acima do valor de tolerância que fica em torno de 0,04% para a maioria dos aços. A presença de fósforo era esperada em função do redutor empregado e do caráter autorredutor dos briquetes. Entretanto, o impacto deste teor de fósforo agregado pelo agente redutor terá uma importância relativa tendo em vista o percentual de briquetes a ser eventualmente utilizado juntamente com a carga fria do FEA,

bem como em função da composição do restante da carga. Pode-se notar também a presença de elementos de liga, sendo relevantes os teores de cromo, níquel, manganês e tungstênio. Estes elementos são provenientes das carepas e podem ter uma oscilação de seus teores em função da sua origem. De qualquer modo, caso seja necessário, correções na composição da carga fria do FEA podem ser executadas durante a fabricação de outros tipos de aço.

5.8 Estimativa do balanço de energia dos briquetes autorredutores.

Considerando a possibilidade da utilização dos briquetes autorredutores objeto deste estudo como parte da carga fria de fornos elétricos a arco, faz-se necessário uma estimativa preliminar do possível consumo energético dos briquetes em comparação com a carga normal destes fornos. Para este objetivo, utilizando-se do aplicativo FactSage, efetuou-se uma estimativa da variação de entalpia dos constituintes principais do briquete, obtidos através das caracterizações constantes da Tabela 28 e submetidos às condições operacionais destes fornos, ou seja, no intervalo aproximado de temperatura entre 25 e 1550°C. Evidentemente, os resultados representam apenas uma analogia do possível consumo energético, já que os processos reais possuem particularidades e características individuais que levam a um afastamento relativo das condições teóricas. Na Tabela 36 encontram-se os valores utilizados, em unidades de massa.

Tabela 36. Constituintes considerados do briquete para simulação termodinâmica.

Constituinte	Massa (g)
FeO	49,3
Fe ₂ O ₃	4,7
Fe ₃ O ₄	12,0
Fe	1,6
Carbono	18,4
CaO	2,0
SiO ₂	1,5
Al ₂ O ₃	3,0
H ₂ O	3,0
MgO	1,0
Total	96,5

Os resultados fornecidos pelo aplicativo podem ser vistos em sua totalidade no Anexo B deste trabalho e na Tabela 37, de forma resumida, onde são apresentados os componentes principais das fases geradas e as massas aproximadas.

Tabela 37. Constituintes no equilíbrio a 1550°C.

Fase	Constituintes	massa (g)
gás ideal	CO	32,62
	H ₂	0,33
Fe-liq	Fe	51,89
	C	2,83
	Si	0,22
Escória líquida	MgO	0,59
	SiO ₂	1,02
	CaO	2
	Al ₂ O ₃	1,94
Sólidos	C	1,58
	MgAl ₂ O ₄	1,4
	Total	96,42

O aplicativo forneceu a variação de entalpia dos componentes do briquete, já considerando as reações químicas ocorridas. Com a finalidade de comparação de consumo energético, efetuou-se um cálculo através do mesmo software da variação de entalpia de uma massa de 100g de uma liga composta por 96% de ferro e 4% de carbono, entre 25 e 1550°C que denominou-se de “gusa”. Pode-se observar na Tabela 37 que a massa total de liga de ferro e carbono formada pela reação dos componentes do briquete, prevista teoricamente, é de 54,72 gramas, representando uma liga com 5,1% de carbono. Desconsiderando a pequena diferença de composição da liga com o gusa, para efeitos de comparação, calculou-se proporcionalmente a variação de entalpia para a produção de 100 g de liga através dos componentes do briquete. Os resultados podem ser vistos na Tabela 38.

Tabela 38. Incremento de entalpia entre 25°C e 1550°C.

Sistema a 1550°C	ΔH° (calorias)
96,5 g briquete	85.101,2
100 g de gusa	34.158,6
100 g liga	155.521,2

Verifica-se então que teoricamente é previsto um consumo cerca de 4,55 vezes maior em energia para produzir 100 g de liga fundida a 1550°C, através dos briquetes, em comparação com o consumo energético necessário à fusão e aquecimento de 100 g de liga 96% ferro, 4% de carbono na mesma temperatura de 1550°C.

Efetuada-se uma correlação com dados da literatura, já citados na seção 3.3.1, verifica-se que em estudos onde foram empregados briquetes de carepas em convertedores LD, encontrou-se como fator de equivalência de refrigeração entre briquetes de carepa e a sucata normalmente usada, valores que variaram entre 1,7 e 2,6 unidades de massa de sucata para cada unidade de massa de briquetes. Para fins de análise desta correlação de consumo energético, os briquetes experimentados nestes trabalhos foram numerados sequencialmente como BRQ 01, confeccionado somente com carepas (DUKELOW et al., 1995), BRQ 02, contendo carepas e 40% do carbono teórico para redução (BALAJEE et al., 1995) e BRQ 03 autorredutor com excesso de carbono de 10% (D'ABREU et al., 1999). Estimando o rendimento em liga metálica da sucata como 96% e o dos briquetes em 50%, o consumo energético equivalente na produção e/ou fusão da mesma quantidade de liga metálica pode ser qualitativamente estimado e os dados visualizados na Tabela 39:

Tabela 39. Consumo energético equivalente de briquete x sucata em conversor LD.

Briquete	kg liga/ kg briquete produzida	Fator equivalente brq/sucata	kg liga/kg sucata equivalente produzida	Consumo energético briquete / sucata
BRQ 01	0,5	2,6	2,5	5 vezes maior
BRQ02	0,5	2,2 a 2,6	2,1 a 2,5	4,2 a 5 vezes maior
BRQ03	0,5	1,7	1,63	3,3 vezes maior

Desprezando-se a diferença de entalpia existente entre a liga simulada (gusa) pelo FactSage e uma sucata comum, além das diferenças experimentais e de composição dos briquetes, verifica-se uma relativa proximidade dos valores estimados de consumo energético dos briquetes em relação ao calor despendido em uma carga normal, obtido por simulação termodinâmica.

É necessário, entretanto, fazer ressalvas à abordagem simulada pelo software termodinâmico. Primeiramente, a situação prevista na simulação dos componentes do briquete é a mais desfavorável, uma vez que não ocorre aproveitamento da energia possível de ser

gerada através da queima do monóxido de carbono e do carbono excedente na liga metálica e que sobra. A questão do aproveitamento energético adicional pelo sistema de pós-queima com oxigênio é de relevância ao considerar-se a hipótese de inclusão de briquetes na carga fria de um FEA. Ainda, os gases provenientes das reações e eventualmente da combustão, podem ser evacuados do forno em temperaturas mais baixas, o que provocaria perdas menores de energia.

Nesta abordagem inicial aproximada do possível ganho energético a ser alcançado, considerou-se somente a combustão do monóxido de carbono gerado e dos excedentes de carbono da liga metálica e carbono livre. Foram feitos cálculos desta energia, baseados em dados termodinâmicos constantes em Carvalho et al. (1985). Nesta estimativa, considerou-se os valores em mol, massa e energéticos, gerados pelo “software” termodinâmico, bem como os reagentes e produtos na temperatura padrão de 25°C (298 K), efetuando-se os ajustes necessários, à adequação da situação simulada pelo aplicativo FactSage, conforme segue:

- Para o monóxido de carbono:

Fez-se uso da relação: $(H_{1823} - H_{298}) = A T + B \times 10^{-3} T^2 + C \times 10^5 T^{-1} + D$

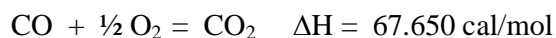
onde: T = temperatura em graus Kelvin;

A, B, C e D são coeficientes obtidos de Carvalho et al. (1985) e específicos para o CO
 $(H_{1823} - H_{298}) =$ variação de entalpia entre 25 e 1550°C, expresso em Kelvin p/ CO

$$\begin{aligned} \text{Fica : } (H_{1823} - H_{298}) &= 6,79 \times 1823 + 0,49 \times 10^{-3} \times (1823)^2 + 0,11 \times 10^5 \times 1823^{-1} - 2105 \\ &= 11.907,6 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Como são gerados 1,165 moles de CO, fica: $11907,6 \times 1,165 = \mathbf{13.872,3}$ calorias, valor do calor sensível do CO a 1550°C .

Considerando agora a combustão do CO com oxigênio a 25°C:



São gerados igualmente 1,165 moles de CO₂ e o calor produzido em 298 K será de $67.650 \times 1,165 = \mathbf{78.812,2}$ calorias.

Em função de que neste caso se terá CO₂ em vez de CO na composição dos produtos, calcula-se a entalpia do CO₂ a 1823 K, utilizando-se a relação já citada e os coeficientes correspondentes ao gás carbônico, obtidos de Carvalho et. al (1985), ficando:

$$\begin{aligned}(H_{1823} - H_{298}) &= 10,57 \times 1823 + 1,05 \times 10^{-3} \times (1823)^2 + 2,06 \times 10^{-5} \times 1823^{-1} \\ &= 18.935,6 \text{ cal/mol}\end{aligned}$$

Já que se tem 1,165 moles de CO₂ o calor sensível deste gás a 1550°C será de 18.935,6 x 1,165 = **22.060** calorias.

- Para o carbono presente na liga e sobranete

Igualmente para o carbono, admitindo que um total de 4,2 g possa ser queimado (dados da Tabela 37), transformando-se totalmente em CO₂, fica o cálculo como segue:

- calculando-se inicialmente o calor sensível do carbono a 1550°C. Utilizando-se de tabelas constantes em Carvalho et. Al (1985), encontra-se o valor de 7.465 cal/mol para esta temperatura. Como são 0,35 moles de carbono, o valor fica em **2.612,7** calorias, a ser descontada da estimativa feita pelo FactSage.

- utilizando-se da equação de formação de CO₂ a partir do carbono e oxigênio, o ganho energético a 25°C fica:



Como são 0,35 moles o calor gerado fica em 0,35 x 94050 = **32.917,5** calorias

Calculando-se a entalpia deste gás a 1550°C, fica 0,35 x 18.935,6 = **6.627,5** calorias, .

Balanco de energia térmica no briquete

Verifica-se que o cálculo efetuado é idealizado, como se fosse possível aproveitar toda a energia gerada e todas as reações somente ocorressem de forma completa. Na prática ocorrem perdas térmicas para o exterior do forno e as reações são incompletas e complexas, ou seja, nem todo o carbono e CO são oxidados completamente, disponibilizando menos energia que a previsão teórica. Ainda, podem ocorrer reações de reoxidação de parte do ferro, gerando energia.

Em vista disso, estimou-se um rendimento térmico líquido das reações de oxidação do monóxido de carbono e do carbono da liga e sobranço em 70%, o que é razoável considerando operações metalúrgicas semelhantes. Neste balanço energético atribuiu-se valor positivo para a energia calculada para os briquetes pelo aplicativo FactSage a 1550°C, bem como para os calores sensíveis do CO₂, tanto aquele originado pela combustão do CO como aquele gerado pela combustão do carbono da liga e excedente. O CO₂ proveniente das combustões é introduzido no sistema, e necessita de calor para elevar sua temperatura de 25 para 1550°C. Da mesma forma, foi atribuído valor negativo ao calor sensível do CO e do carbono que saem do sistema e também aos calores aportados pelas reações de combustão do CO e do carbono, na base de 70% do valor obtido nos cálculos. O resultado encontra-se na Tabela 40.

Tabela 40. Balanço energético do briquete com aporte de energia pela queima do CO gerado e carbono excedente

Constituinte	ΔH (calorias)
Briquetes FactSage	+ 85.101
Calor sensível CO	- 13.872
Calor sensível do carbono	- 2.612
Calor sensível CO ₂ do CO	+ 22.060
Calor sensível CO ₂ do C	+ 6.627
70% calor combustão CO	- 55.168
70% calor de combustão C	- 23.042
TOTAL	+ 19.094

Considerando ainda que a liga metálica gerada nesta situação, onde o carbono foi reduzido para cerca de 0,2%, terá massa aproximada de 52 gramas, pode-se fazer uma inferência deste consumo energético para uma massa equivalente de 100 gramas o que resulta num consumo energético de 36.719 calorias, aproximadamente. Comparando-se este resultado com o consumo previsto pelo FactSage para a liga de gusa que foi de 34.158 calorias, verifica-se que o resultado calculado é superior em cerca de 7,5%. Ou seja, o consumo energético para se produzir a mesma quantidade de metal fundido será acrescido de somente 7,5% de energia, nas condições desta simulação.

Desta maneira, pode-se visualizar que o aproveitamento energético do carbono e do monóxido gerado nas reações de redução pode chegar teoricamente a compensar a maior parte da diferença energética de consumo entre os briquetes autorredutores e uma liga de gusa, quando fundidos num FEA provido de sistema de injeção de oxigênio. Evidentemente que este conceito somente será válido nas condições aqui propostas sabendo-se que na prática, caso ocorra a introdução de briquetes no FEA, os resultados poderão variar bastante em função das condições de cada operação industrial. A contrapartida deste aproveitamento energético se traduz num consumo maior de oxigênio por ocasião da fusão da carga. A importância desta simulação é demonstrar teoricamente que a possibilidade de inclusão de quantidades maiores de briquetes autorredutores numa operação industrial do FEA será favorecida pela adequação do sistema de pós-queima através da adição de quantidades maiores de oxigênio.

O resultado obtido é compatível com as informações relatadas por Godinskii et al. (2003), conforme consta na seção 3.3.2 deste trabalho, onde os autores relatam um consumo adicional de energia elétrica de somente 0,2% em corridas com inclusão de briquetes, ressaltando porém a necessidade de um aporte maior de oxigênio, na razão de 20%, por tonelada de aço produzido.

5.9 A inclusão de briquetes autorredutores na carga do FEA

Ao longo deste trabalho avaliou-se várias características de briquetes autorredutores confeccionados com carepa e finos de carvão vegetal. O estudo da possibilidade de inclusão destes aglomerados na carga de um forno à arco elétrico demanda os cuidados operacionais necessários ao bom êxito da operação, tendo em vista estas características. Algumas considerações podem ser feitas a respeito, com a finalidade de auxiliar no planejamento de ensaios práticos com os briquetes no FEA, da forma que segue:

- Os briquetes, como relatado por Godinskii et al. (2003), por constituírem-se basicamente de óxidos de ferro e aglomerantes, possuem propriedades magnéticas reduzidas em relação à sucata normal, o que pode causar dificuldades na utilização de carregamento magnético dos cestões. Desta forma a carga dos briquetes, caso representem uma quantidade significativa, poderá demandar um tempo maior, o que deverá ser considerado nas operações do forno.

- Devido à sua baixa resistência mecânica é necessário que os briquetes sejam posicionados no cestão de carga sobre uma camada de sucata leve e cobertos por material semelhante, evitando o esmagamento de quantidade significativa de briquetes por sucata pesada. Numa sucata de baixa densidade, os briquetes terão possibilidade de posicionarem-se nos vãos da sucata, permanecendo relativamente protegidos.
- Quanto ao posicionamento no cestão, é conveniente que se situem em posição intermediária e periférica, de maneira que ao ser introduzida a carga no forno os briquetes fiquem numa posição afastada da parte superior e do fundo, evitando o contato direto inicial com o arco formado e com o fundo contendo metal líquido. Desta forma evita-se gradientes de aquecimento iniciais extremos, que podem provocar colapso dos briquetes, prejudicando as reações de redução e o rendimento metálico.
- É necessário considerar a possibilidade da adição de quantidades adicionais de oxigênio por ocasião da fusão da carga de modo a se obter o melhor rendimento energético do carbono adicional existente na formulação do briquete e completar a queima do monóxido de carbono gerado pelas reações de redução. Um percentual maior de inclusão de briquetes na carga dependerá desta providência para ser efetiva. Caso isso não seja efetuado, as quantidades de briquetes adicionadas à carga fria do forno terão que ser relativamente baixas para não comprometer significativamente o rendimento energético do forno.

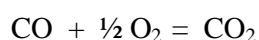
Com relação ao possível desempenho dos briquetes como parte da carga fria do FEA, pode-se dizer em face dos ensaios realizados, que os melhores resultados poderão ser alcançados caso os briquetes sejam submetidos a temperaturas acima de 1200°C, situação onde a cinética das reações é mais favorecida. Apesar de não ser especificamente estudado neste trabalho, a análise de fraturas de briquetes reduzidos juntamente com dados da literatura, indicam que uma melhora na taxa de metalização poderá ser alcançada através da utilização de briquetes de menores dimensões.

Como já foi visto, a estimativa do real consumo energético dos briquetes em comparação com a carga normal do FEA apresenta algumas dificuldades práticas de aferição. Estas dificuldades estão relacionadas com o ambiente termodinâmico onde as reações ocorrem, o que pode variar não só de um equipamento a outro, mas também em função das condições de utilização dos briquetes no forno. O pleno aproveitamento energético dos voláteis despreendidos pelo carvão vegetal e do excesso de carbono introduzido na composição do briquete dependem destes fatores operacionais. Por outro lado o briquete é um composto,

cujos componentes reagem entre si produzindo liga metálica, escória e gases, onde várias reações químicas e transformações físicas ocorrem, cada qual colaborando positiva ou negativamente para o balanço energético global da autorredução, dificultando a exata avaliação teórica da influência de cada um destes fenômenos.

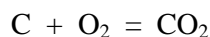
Com relação ao gasto adicional de oxigênio, pode-se fazer uma estimativa, com base nos cálculos feitos por ocasião da avaliação do consumo energético dos briquetes, do modo que segue:

a) pela reação de oxidação do CO:



Como para cada mol de CO necessita-se de 0,5 mol de oxigênio, se forem oxidados 1,165 moles de CO, vão ser necessários 0,583 moles de oxigênio.

b) pela reação de oxidação do carbono:



Para cada mol de carbono necessita-se de uma quantidade equivalente de moles de oxigênio. Se forem oxidados 0,35 moles de carbono, vão ser necessários 0,35 moles de oxigênio. Somando-se os dois resultados têm-se que vão ser consumidos 0,933 moles de oxigênio por 100 gramas de briquetes. Este valor é cerca de 30 gramas de oxigênio, o que significa que o consumo deste insumo representa aproximadamente 30% da massa dos briquetes utilizados na carga do FEA, para o caso das reações de oxidação serem completas. Esta possível inclusão de oxigênio deve ser considerada tanto sob o ponto de vista dos custos operacionais como para um bom aproveitamento energético dos briquetes.

Alternativamente, pode-se considerar a hipótese de reduzir a quantidade de gusa da carga fria do FEA, como forma de compensar o carbono introduzido pelo briquete e assim evitar a utilização de quantidades maiores de oxigênio na fusão da carga. O gusa, entretanto, possui o carbono na forma combinada com o ferro e uma composição variável. Além disso contém outros elementos que ao serem oxidados produzem energia, sendo relevante o teor de silício. A avaliação desta possibilidade e o cálculo da quantidade de gusa equivalente a ser substituído por sucata comum vai depender da composição do gusa utilizado na carga, das condições operacionais do forno e da quantidade de briquetes utilizados em cada corrida.

Das considerações efetuadas anteriormente infere-se que a introdução de briquetes de carepa e carvão na carga de um forno de fusão vai ocasionar efeitos negativos no rendimento energético e metálico. Isto vai ocorrer principalmente caso se mantenham as mesmas condições operacionais utilizadas numa carga normal, sem a adição de briquetes, em especial o aporte energético. Dependendo do percentual da carga substituída por briquetes, qualitativamente, os principais efeitos possíveis de serem verificados são os seguintes:

- Em função do maior consumo energético dos briquetes em relação a uma carga metálica é esperada uma diminuição gradativa da temperatura de saída da liga metálica fundida e da escória. Esta variação vai estar vinculada à quantidade de briquetes utilizada em cada corrida. Este efeito, entretanto, pode ter uma relativa inércia na sua observação, principalmente no caso de pequenas adições de briquetes, em razão das condições operacionais de cada forno.
- Como o rendimento metálico dos briquetes testados pode atingir no máximo 53,8%, é esperada uma diminuição no rendimento metálico das corridas, salvo se as quantidades de sucata ou gusa puderem ser substituídas em dobro por briquetes, considerando-se um rendimento do briquete em 50%. Em consequência, existirá também um aumento na quantidade de escória gerada, em função do percentual de briquetes da carga.
- Em razão do excesso estequiométrico de carbono nos briquetes, caso este elemento não seja convenientemente oxidado, pode-se esperar um gradativo aumento no teor de carbono do aço produzido.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos na presente pesquisa e nas discussões realizadas ao longo do corpo do trabalho, pode-se concluir que:

- a) Os finos de carvão vegetal gerados a partir da fabricação do carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul, em especial do município de Brochier/RS, tem propriedades químicas e físicas que tornam adequada sua utilização como agente de redução na confecção de briquetes autorredutores de óxidos de ferro, uma vez convenientemente preparados.
- b) Os briquetes autorredutores fabricados com carepas de aciaria e finos de carvão vegetal, apresentaram boa resposta qualitativa em ensaios de aquecimento repentino em altas temperaturas, não se verificando a ocorrência significativa de crepitação e inchamento catastrófico.
- c) Nos ensaios de redução propriamente ditos tanto o lote de briquetes feito com a carepa bruta como o lote de briquetes confeccionado com a carepa triturada tiveram desempenho semelhante em temperaturas acima de 1200°C. Os briquetes confeccionados com a carepa bruta apresentaram uma melhor taxa de redução em temperaturas na faixa dos 1100°C.
- d) A cinética das reações de redução é mais rápida em patamares de temperatura mais elevados, seguindo uma curva característica e de acordo com resultados alcançados por outros pesquisadores.
- e) Foi constatado a existência de uma “inércia térmica”, ou seja, um retardamento das reações de redução no início do período de aquecimento. Júnior (2002) constatou fato semelhante somente denominando-o de período de “incubação térmica”.
- f) Nos briquetes autorredutores submetidos à aquecimento repentino em altas temperaturas, verificou-se que a metalização ocorre através de uma “frente de redução”. Esta camada com maior teor de ferro metálico se inicia na periferia do briquete sob aquecimento e avança para o interior na medida da passagem do tempo e da suficiência do aporte de calor necessário às reações de redução.

- g) Através da simulação termodinâmica e cálculos de balanço térmico verificou-se que o briquete consome uma quantidade maior de energia para produzir uma mesma massa de liga metálica fundida, na razão teórica de aproximadamente 4,5 vezes. Da mesma forma, concluiu-se teoricamente que caso seja possível o aproveitamento da energia térmica da combustão do monóxido de carbono proveniente das reações de redução e do carbono excedente, esta diferença energética pode ser diminuída.
- h) Uma análise global dos resultados permite concluir pela potencialidade do uso no FEA de briquetes autorredutores fabricados com carepas e finos de carvão vegetal como componentes principais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados alcançados e as perspectivas de desenvolvimento da tecnologia da autorredução, através da inclusão de briquetes diretamente em fornos de fundição, além de outras aplicações, pode-se sugerir as seguintes abordagens para a continuidade de estudos neste tema:

- a) Avaliação de briquetes autorredutores confeccionados com as mesmas matérias-primas, somente com dimensões menores ou formatos diversos, objetivando avaliar as taxas de metalização nestas situações. O objetivo é verificar a possibilidade de obter-se maiores velocidades de redução. Esta maior cinética pode beneficiar a utilização de um maior percentual de briquetes na carga de um FEA.
- b) Ampliar os estudos sobre o consumo energético dos briquetes, tanto a nível de simulação computacional como através de ensaios de redução-fusão de briquetes devidamente caracterizados, de modo a possibilitar a criação de um modelo matemático que poderá servir de base para um software específico para esta avaliação.
- c) Tendo em vista que na maioria das fundições de menor porte são utilizados fornos de indução, estender o estudo da inclusão da carga de briquetes autorredutores para este tipo de forno, avaliando os prós e contras.
- d) Já na mesma linha e utilizando-se de um melhor conhecimento do consumo energético dos briquetes autorredutores e de sua cinética, estudar a viabilidade teórica e prática de obter-se um briquete que possa ser utilizado em fornos que não disponham de injeção de oxigênio.
- e) Verificar a possibilidade de utilização de outros resíduos carbonosos oriundos de biomassa na produção destes aglomerados, servindo como sugestão a utilização de resíduos florestais carbonizados, que atualmente são um problema nas regiões produtoras de lenha de eucalipto e acácia negra.
- f) Estudar a influência da reatividade de carvões ou resíduos de biomassa na cinética de briquetes autorredutores, buscando formulações com maior desempenho. Na mesma linha, estudar a possibilidade de alteração das propriedades dos resíduos carbonosos na busca de um melhor desempenho dos briquetes.

- g) Expandir os estudos de autorredução para outros resíduos, tanto oriundos da siderurgia como de outras indústrias. Também é relevante o direcionamento destes estudos para outros resíduos metálicos, como aqueles que contém metais não ferrosos.
- h) Estudar a possibilidade de fabricação de briquetes autorredutores mistos, contendo óxidos e ferro metálico, e também de ligas metálicas, para uso em fornos de indução.
- i) Como foi feita a previsão teórica que a utilização de maiores quantidades de oxigênio durante a fusão da carga pode levar à manutenção do consumo de energia elétrica do forno em patamares aceitáveis, expandir os estudos nesta linha buscando aperfeiçoar modelos teórico-práticos que possam melhor dimensionar esta questão. Alternativamente, é possível estudar a viabilidade de substituição de parte do gusa da carga por briquetes, sendo neste caso necessário uma avaliação e cálculos específicos para cada composição de briquete, gusa e método operacional. Na mesma linha, estudar o modelamento do sistema de pós-queima, bem como sua dinâmica prática, de maneira a criar condições de ampliar a carga de briquetes numa operação industrial do FEA.
- j) Estudar a influência da composição das cinzas dos carvões empregados bem como dos agentes ligantes utilizados na fabricação dos briquetes na formação da escória, sua fusibilidade e influência que pode exercer nas operações de fusão e refino do aço.
- k) Estudar a transferência de calor em briquetes submetidos a aquecimento repentino, através de medições de temperatura em seu interior, bem como a influência da condutividade térmica sobre o grau de metalização alcançado.
- l) Estudar a formulação de novos agentes ligantes para briquetes autorredutores visando melhorar suas propriedades físicas tanto à frio como em altas temperaturas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, M. C.; GHOSH, A. Kinetics of reduction of iron oxide by carbon. **Ironmaking and Steelmaking**, N^o 1, 1979. pp. 14-23.

ARAÚJO, L.A. **Manual de Siderurgia**, vol 1 – produção. Editora Arte & Ciência, São Paulo, 1997, 470 pg

ANDRADE, M.L.; CUNHA, L.M.; GANDRA, G. A Ascensão das Mini-mills no Cenário Siderúrgico Mundial – BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n^o 12 pg 51-76, set 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5373-08 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, 9p, 2008.

ASSIS, C. F. C. **Caracterização de carvão vegetal para injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte** – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto UFOP, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.007. Amostragem de Resíduos Sólidos, 21 pg, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112. Carvão Vegetal – Análise Imediata, 05 pg, Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8293. Carvão Mineral – Determinação de Umidade, 6 pg, Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8577. Minério de Ferro – Determinação do Teor de Ferro Total por Dicromatometria, 8 pg, Rio de Janeiro, 1984, confirmada em 2004.

BALAJEE, S.R.; CALLAWAY, P.E.; KEILMAN, L.M. Production and BOF Recycling of Waste Oxide Briquettes Containing Steelmaking Sludges, Grit, and Scale at Inland Steel., in: **ISS Steelmaking conference proceedings**, 1995. pgs. 51-65.

BALE,C.W.; CHARTRAND,P.; DEGTEROV,S.A.; ERIKSSON,G.; HACK,K.; MAHFOUD, R.; MELANÇON,J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, Vol. 26, nr.2, Junho,2002, p.189-228

BATISTA, E. A gestão de Resíduos e co-produtos na Arcelos Mittal Tubarão, 2008, in: **2º Wokshop de Sustentabilidade do Setor Siderúrgico Brasileiro**, disponível em : http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/20080327_2workshopagregado_EltonBatista.pdf.

BERUTTI, F.A. **Briquetagem de Finos de Ferro-Esponja Para Utilização em Aciaria Elétrica**, Dissertação de Mestrado, PPGEMM - UFRGS, 1989.

BIELEFELDT, V.W.; MARCON, L.; VILELA, A.C.F. Estudo da Modificação de Inclusões de Alumina com Cálcio em Escala Laboratorial, in: **XXXVIII Seminário de Aciaria Internacional**, Belo Horizonte, MG, 2007, pg 788-796.

BRITO, J.O. Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico, **IPEF, Instituto de Estudos e Pesquisas Florestais**, Circular Técnica n° 181, out/1993.

BUZIN, P. J. W. K.; BAGATINI, M. C.; SCHNEIDER, I. A. H.; VILELA, A. C. F; OSÓRIO, E. Caracterização de Finos de Carvão Vegetal Produzidos no Estado do Rio Grande do Sul para uso em briquetes autorredutores, in Contribuição técnica ao 64º **Congresso Anual da ABM**, 2009, 13 a 17 de julho, Belo Horizonte, MG.

CAMPOS, V.F., **Fundamentos da Redução Direta de Minério de Ferro** – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica/UFMG, 1978, 63 p.

CARVALHO, J. L. R.; ASSIS, P. S.; CAMILO, R. D.; FIGUEIRA, R. M.; CAMPOS, V. F. – **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**, UFMG, Belo Horizonte, 1985, 392 pg.

CARVALHO, E. A.; BRINCK, V. **Briquetagem, Tratamento de Minérios**, Centro de Tecnologia Mineral, 4ª. edição, Rio de Janeiro, 2004 pg 613 a 636.

CUNHA, A.F.; MOL, M.P.G.; MARTINS, M.E.; ASSIS, P.S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos, in: **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto n° 59, 2006, pg 111-116.

D'ABREU, J.C.; OLIVEIRA, L.R.F.; BENTES, M.A.G. Auto-redução de briquetes de resíduos siderúrgicos, in: **XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro**, Belo Horizonte, MG, 1999.

D'ABREU, J.C.; MOURÃO, M. B.; COSTA, P. H. C.; JÚNIOR, J. H. N.; MARCHEZE, E. **Curso de Auto-redução Carbo-metalotérmica – 7° Simpósio Brasil-Japão**, 2008.

DANILOV, E.V. Economical Method of Recycling Metallurgical and Mill Scale by the Sifrer Technology in an Arc Steelmaking Furnace, in **Metallurgist**, vol. 47, nos. 5, pg. 49-50, may 2003, New York.

DONSKOI, E., MCWELWAIN, D.L.S. Estimation and modeling Parameters for Direct Reduction in Iron Ore/Coal composites: Part 2 Kinetic Parameters in: **Metallurgical and Materials Transactions B** , vol 34B, 2003.

DUKELOW, D.A., WERNER, J.P., SMITH, N.H., Use of Waste Oxides in The Great Lakes BOP, in: **ISS Steelmaking conference proceedings**, 1995, pgs. 67-72.

Electric Arc Furnace in Encyclopedia, http://www.torgig.com/Electric_arc_Furnace, acessado em 28/03/2009

ENCARNAÇÃO, F. Redução do impacto ambiental na produção de carvão vegetal e obtenção de ácido pirolenhoso como alternativa para proteção de plantas. In: **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentavel**, Porto Alegre, v.2, n° 4, out/dez. 2001 p. 20-23.

EPA 3050b, disponível em <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethod/sw846/pdfs/3050b.pdf>, acessado em 30/01/2009.

FACTSAGE, disponível em <http://www.Factsage.com>, acessado em 01/mai/2009

FRUEHAN, R. J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. **Metallurgical Transactions B**, vol. 8B, June 1977. pp. 279-286.

GERDAU, disponível em [http://www.gerdau.com /produtos-e-serviços / PRODUTOS_SERVIÇOS_IMAGEM/bfile.axd](http://www.gerdau.com/produtos-e-serviços/PRODUTOS_SERVIÇOS_IMAGEM/bfile.axd), acessado em 25/08/2008.

GODINSKII, N. A.; KUSHNAREV, N. N.; YAKHSHUK, D. S.; KOTENEV V.I.; BARSUKOVA, E.Y. Use of Iron-Carbon-Bearing Briquets in Electric Steelmaking, in: **Metallurgist**, vol 47, no. 1 pp 43-45, jan, 2003.

GONÇALVES, J. M. **Estudo de Caracterização e Avaliação da Influência do Tempo na Redução Carbotérmica do Pó de Aciaria Elétrica** – Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS, 2004.

HECK, N.C., VILELA, A.C.F., Análise Termodinâmica Computacional da Produção de Aço Inoxidável – Fundamentos. In: **60° Congresso anual da ABM**, BH, MG, 2005.

HEPUT, T.; SOCALICI, A.; ARDELEAN, E.; ARDELEAN M. Environment Ecological Process in Hunedoara Area Through Reinsertion in Economic Circuit of Scrap and Pulverous Waste. In: *Journal of Engineering Annals of Faculty of Engineering Hunedoara, Romania*, volume 7, fascículo 3, pp299. 2009.

IBS - Instituto Brasileiro de Siderurgia - **Produção de aço bruto por processo**, disponível em http://www.ibs.org.br/estatísticas_janeiro_2009_arquivos/sheet003.htm, acesso em 03/03/2009a.

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia – **Produção Mundial de aço**, disponível em http://www.ibs.org.br/estatísticas_janeiro_2009_arquivos/sheet004.htm, acesso em 03/03/2009b.

IBS - Instituto Brasileiro de Siderurgia - **Siderurgia Brasileira: Relatório de Sustentabilidade 2008**, disponível em http://www.ibs.org.br/downloads/relat_sust_ibs_2008.pdf

JÚNIOR, J. H. N. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**. 2002.143 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

JUNIOR, J.H.N., D'ABREU, J.C. – Tecnoed Trios Convertendo custos em lucro, in: **XXXV Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas**, set. 2005, Florianópolis, SC, Brasil.

KASTANAKI, E., VAMVUKA, D. **A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends**. Fuel, V. 85, p. 1186-1193, 2006.

KUMAR, A., ROY, G.G. Application of the Generic Algorithm to Estimate The Parameters Related to the Kinetics of the Reduction of the Iron Ore, Coal Mixture. In: **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol 36B, 2005.

KURUNOV, I. F., TITOV, V. N., BOL'SHAKOVA O. G., - Analysis of the Efficiency of Alternative Methods for recycling Iron-bearing Metallic Wastes., in **Metallurgist**, n° 11, p 39-42, 2006.

LUCIO, A. **Físico química metalúrgica**, vol 1,UFMG, Belo Horizonte, 1981, 340 pg.

MARTINS, J. Microestruturas de pelotas feitas com mistura de redutor e finos de minério, **Rev. Escola de Minas**, vol, 55 no. 3 Ouro Preto, MG, 2002a.

MARTINS, K. M. Morfologia do Ferro metálico em briquetes auto-redutores – Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, PUC/RJ, 2002b.

MARTINS, K.M., D'ABREU, J.C., JÚNIOR, J.H.N., Aspectos Morfológicos e teor de carbono do ferro metálico gerado na redução de briquetes auto-redutores, in: **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.2, no.2 p.1-5, dez 2005.

MINITEC Minitecnologias – Engenharia e Projeto para Siderurgia, disponível em <http://wwwminitecnologica.com.br>, acessado em 20/07/2008.

MOON, J. SAHAJWALLA, V. Investigation into the role of the Boudouard reaction in self-reducing iron oxide and carbon briquettes, in: **Metallurgical and Materials Transactions**, vol 37B, april 2006, pg 215-221.

MOON, J., SAHAJWALLA, V. Kinetic Model for the uniform Conversion of Self reducing Iron Oxide and carbon Briquettes, in **ISIJ International**, Vol.43, no. 08, pp 1136-1142 – 2003.

MOURÃO, M. B. ; TAKANO, C. . Self-reducing pellets for ironmaking:reaction rate and processing. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Londres, v. 24, n. 3-4, p. 183-202, 2003.

NAKAMURA, J.; SILVA, M.J. – Forno Elétrico, novas tecnologias flexibilizam a carga, in: **Metalurgia & Materiais** n° 588, vol 64, mai 2008 pg 171-173

NASCIMENTO, R.C., SILVA, G. F.B. L., CAPOCCHI, J.D.T., TAKANO, C., MOURÃO, M.B. Caracterização de Resíduos Sólidos de Aciaria a Oxigênio Visando Reciclagem por Auto-redução.,in: **XXIX Seminário de Redução de Minério de Ferro, Belo Horizonte, MG**, 1998.

OHLWEILER, O. A., **Química Analítica Quantitativa**, vol 1, 2ª. Ed., Livros Técnicos e Científicos, 1976, 365 pg.

OLIVEIRA, L.C.P. Panorama da Gestão de resíduos – Evolução e tendências, in: **workshop de gerenciamento de resíduos sólidos no setor minero-metalúrgico**, Nov/2004, disponível em: http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama_da_Gestão_Resíduos.pps, acessado em 27/02/2009.

PAIXÃO, J.M., Aglomeração à frio de resíduos minero-metalúrgicos, 2008, in: **2° Workshop de Sustentabilidade do Setor Siderúrgico Brasileiro**, disponível em : http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/20080327_2workshopagregado_JoséMarioPaixão.pdf.

PÉRET, A. T.; MIRANDA, F.; FRANCO, J.O.A.; RIBEIRO, L.G.; CANTARINO, M.V. – Gestão de Resíduos Sólidos e co-produtos um estudo de caso: Arcelormittal Aços Longos. In: **63° Congresso Anual da ABM, 2008, anais** pg 1733-1743.

POHLMAN, J. G. Caracterização e avaliação da reatividade de misturas de carvão gaúcho e carvão vegetal para injeção em altos-fornos. Trabalho de diplomação, Departamento de Metalurgia, UFRGS, 2007.

PORTARIA SEMA n° 024/07, Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, ano LXV, n° 133, de 16 de julho de 2007.

PORTARIA SEMA n° 03/95, disponível em <http://www.ipef.br/legislação/detalhes.asp?.id = 2610>, acessado em 15 de dezembro de 2008.

RAO, Y. K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. **Metallurgical Transactions**, vol. 2, May 1971. pp. 1439-1447.

RAO, Y. K. A physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates. I- Reduction of hematite by carbon. In: **Chemical Engineering Science**, vol 29, 1974, pp 1435-1445.

RIZZO, E.M.S. **Introdução aos Processos Siderúrgicos**, ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2005, 150 p.

ROHDE, G. M., Carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul, In: Atlas Socioeconômico Rio Grande do Sul, disponível em <http://www.scp.rs.gov.br /atlas/default.asp.>, acesso em 12 dez 2008.

ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**, McGrawhill, Tokyo, 1974, 546 p.

ROSS, H.U.; McADAMS,D.; MARSHALL, T. Physical Chemistry in: – Direct Reduction Iron – **Technology and economics of production and use**, **Iron Steel Society of AIME**, 1980, chapter 3, physical Chemistry, pgs 9-34.

SANTOS, D.M., MOURÃO, M.B., TAKANO, C., In situ optical Microscopy Contribution in High Temperatures Carbothermic Reduction Iron Ore Characterization, in: **6° IAS Ironmaking Conference**, 2007, Rosário, Argentina

SANTOS, D.M., MOURÃO, M.B., TAKANO, C., Análise Qualitativa e Quantitativa do Ferro metálico Formado na Redução Carbotérmica em Elevadas Temperaturas de Pelotas autorredutoras de Minério de Ferro., in: **63° Congresso anual da ABM**, Santos SP, 2008.

SUN, S. LU, W.K., A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites in: **Steelmaking Conference Proceedings**, 1996, pp 641 – 648.

SEATON, C. E.; FOSTER, J. S.; VELASCO, J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. **Transactions of ISIJ**, vol. 23, 1983. pp. 490-496.

TAKANO, C.; DEODORO, J. T. C.; NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B.; LENZ, G.; MARTINS, D. S. A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. In: **Seminário Nacional sobre Reuso/reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais**, 2000, São Paulo. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, 2000.

TARCIZO, A. Gestão de Resíduos portadores de Ferro e Carbono, 2008, in: 2° Wokshop de Sustentabilidade do Setor Siderúrgico Brasileiro, disponível em : http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/20080327_2workshopagregado_AndreTarcizo.pdf

TOCCHETTO, M.R.L. ; PEREIRA, L. C. ; BERNARDES, Andréa Moura ; NASCIMENTO, Luis Felipe Machado Do . ESTRATÉGIAS AMBIENTAIS EM GRANDES EMPRESAS COM ATIVIDADE GALVÂNICA NO RIO GRANDE DO SUL.. *Tecnológica*, Santa Cruz do Sul, v. 8, n. 2, p. 29-42, 2004.

TURKDOGAN, E. T.; VINTERS J. V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. **Carbon**, vol. 8, 1970. pp. 39-53.

VIEIRA, C.B., ROSIÈRE, C.A., PENA, E.Q., SESHADRI, V., ASSIS, P.S.; Avaliação Técnica de Minérios de Ferro para sinterização nas siderúrgicas e mineradores brasileiros: uma análise crítica, in: **Revista Escola de Minas**, vol 56, n° 2, Ouro Preto, abr/jun 2003.

VIEIRA, A.T.O., NASCIMENTO, F.A.S., ECHTERNACHT, J.H., OLIVEIRA, J.R., BENTES, M.A.G., FUSCO, P.R., REIS, W.L.C., - Reciclagem Industrial de Resíduos Siderúrgicos através do Processamento de Pelotas Auto-redutoras., in: **XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas**, set 2007, Salvador- BA

VITAL, B.R., ANDRADE, A.M., VALENTE, O.F. – Influência da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de Eucalyptus Grandis, **IPEF**, n° 41/42 p. 44-49, jan/dez 1989.

WALKER, P.L.; RUSINKO, F.; AUSTIN L. G. Gás reactions of Carbon in: **Advances in Catalysis**, vol 11, pp 133-221 – Academic Press, New York, 1959.

ZANONI, C – Análise Energética em um forno elétrico à arco – Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004, 161 pgs.

Vários Autores – **Seminário La Reduccion de los Minérios de Fierro, Reduccion Directa** 1975 Anais, tomo 1, Porto Alegre, 1975.

ANEXO A

MÉTODO ANALÍTICO PARA FERRO TOTAL

1. Pesar 0,2 gramas de amostra, com precisão de 0,1 mg, para um erlenmayer de 250 mL.
2. Dissolver com 15 mL de ácido clorídrico concentrado e 2 mL de solução de cloreto de estanho 15% , cobrir com um vidro de relógio e aquecer até completa dissolução - de 30 a 60 minutos - (se diminuir o volume, colocar mais ácido clorídrico ou água destilada).
3. Adicionar solução de clorato de sódio 0,68% (até ficar amarelo – 2-5 mL) e deixar ferver até completa evaporação do cloro (aproximadamente de 20 a 30 min.).
4. Adicionar solução de cloreto de estanho 15% gota a gota, até que a última torne a solução incolor (adicionar 2 a 3 gotas em excesso).
5. Esfriar e adicionar 50 mL de água destilada e 15 mL de solução de cloreto de mercúrio 5%. Esperar dois minutos para a formação de um precipitado branco sedoso, se este for cinza ou preto, a solução deve ser desprezada, pois indica excesso de cloreto de estanho.
6. Adicionar 25 mL de mistura ácida, 1 mL de solução indicadora de difenilaminosulfonato de sódio e titular com solução de bicromato de potássio 0,1 N.
7. Perto do ponto final a solução torna-se azul esverdeada. Adicionar lentamente a solução de bicromato até mudança de cor para violeta azul intenso.
8. Cálculo do percentual de ferro total:

$$\% \text{Fe}_T = \frac{V \times N \times 0,05585 \times 100}{P}$$

Onde:

V = Volume de solução de bicromato gasta na titulação

N = Normalidade da solução de bicromato

P = Peso da amostra

MÉTODO ANALÍTICO PARA FERRO METÁLICO - PROC. COM CuSO_4

a) Reagentes necessários

- 1) Solução de CuSO_4 a 4%
- 2) ácido sulfúrico p.a (H_2SO_4)
- 3) zinco metálico p.a. (em pó)

b) Procedimento:

1. Pesar 0,5 gramas de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para o copo de erlenmayer de 300 mL.
2. Adicionar 50 mL de solução de CuSO_4 a 4%.
3. Aquecer e manter em ebulição branda por sessenta minutos. Manter o volume com adições de água quente durante o aquecimento.
4. Diluir com 30 mL de água fria e filtrar para separar o resíduo, recebendo o filtrado em becker de 600 mL (usar papel de média porosidade).
5. Lavar o resíduo com água até o volume total de aproximadamente 200 mL.
6. Eliminar o resíduo (pode ser utilizado para outros ensaios).
7. Ao filtrado adicionar 10 mL de H_2SO_4 e zinco metálico (~ 2,5 g) e cobrir o becker com vidro de relógio.
8. Deixar em repouso por cinco horas até cessar a reação e desaparecer todo o vestígio de coloração azul (cobre não reduzido). Caso persista a cor azulada, adicionar mais pó de zinco e aguardar.
9. Filtrar em papel de baixa porosidade e lavar o resíduo com água quente .
10. Esfriar.
11. Adicionar 20 mL de solução ácida sulfofosfórico e três gotas de indicador.
12. Titular com solução de bicromato até virar para violeta.

Cálculo:

$$\% \text{ Fe} = \frac{V \times (N \times 0,05585 \times 100)}{P}$$

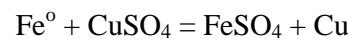
Onde:

V = Volume de solução de bicromato gasta na titulação

N = Normalidade da solução de bicromato (0,1)

P = Peso da amostra

Reação Química :



ANEXO B

Variação de entalpia dos componentes do briquete entre 25°C e 1550°C

T = 1550.00 C

P = 1.00000E+00 atm

V = 1.99176E+02 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gram	TEMPERATURE/C	PRESSURE/atm	STREAM
FeO_wustite(s)_FACT53	4.9300E+01	25.00	1.0000E+00	1
Fe2O3_hematite(s)_FACT53	4.7000E+00	25.00	1.0000E+00	1
Fe3O4_magnetit(s)_FACT53	1.2000E+01	25.00	1.0000E+00	1
Fe_bcc(s)_FACT53	1.6000E+00	25.00	1.0000E+00	1
C_graphite(s)_FACT53	1.8400E+01	25.00	1.0000E+00	1
CaO_lime(s)_FACT53	2.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
SiO2_quartz(l)(s)_FACT53	1.5000E+00	25.00	1.0000E+00	1
Al2O3_gamma(s)_FACT53	3.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
H2O_ice(s)_FACT53	3.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
MgO_periclase(s)_FACT53	1.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1

	EQUIL AMOUNT mol	MOLE FRACTION	FUGACITY atm
PHASE: gas_ideal			
CO_FACT53	1.1648E+00	8.7487E-01	8.7487E-01
H2_FACT53	1.6649E-01	1.2505E-01	1.2505E-01
CO2_FACT53	6.8533E-05	5.1476E-05	5.1476E-05
H2O_FACT53	3.7666E-05	2.8291E-05	2.8291E-05
O2_FACT53	2.9821E-16	2.2399E-16	2.2399E-16
TOTAL:	1.3314E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: Fe-LIQUID			
	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Fe	5.1892E+01	9.4421E-01	6.2029E-01
C	2.8298E+00	5.1490E-02	8.3798E-03
Al	1.3491E-02	2.4548E-04	4.6360E-05
Si	2.2283E-01	4.0545E-03	1.3920E-04
Mg	5.8834E-05	1.0705E-06	1.8939E-04
O	1.5410E-05	2.8039E-07	1.9587E-06
AlO	4.8492E-05	8.8233E-07	2.2944E-06
Al2O	7.8900E-06	1.4356E-07	2.2935E-07
SiO	1.2190E-05	2.2181E-07	5.6236E-07
MgO	1.0761E-04	1.9580E-06	5.4298E-06
Ca	8.1963E-08	1.4914E-09	1.9799E-06
CaO	2.2756E-05	4.1406E-07	8.2525E-07
TOTAL:	5.4958E+01	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: DSlag-liq			
	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
MgO	5.9424E-01	1.0676E-01	9.5547E-02
SiO2	1.0233E+00	1.8385E-01	1.8246E-03
CaO	2.0000E+00	3.5932E-01	1.7123E-02
Al2O3	1.9485E+00	3.5007E-01	2.4341E-02
MgCO3	8.8168E-09	1.5841E-09	6.7408E-10
CaCO3	2.5317E-08	4.5486E-09	1.0087E-08
TOTAL:	5.5660E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
	gram		ACTIVITY
C_graphite(s)_FACT53	1.5794E+00		1.0000E+00
MgAl2O4_spinel(s)_FACT53	1.4315E+00		1.0000E+00

Cp_SUM_PHASES	DELTA_H	DELTA_S	DELTA_G	DELTA_V
cal.K-1	cal	cal.K-1	cal	dm3
9.05598E+00	8.51012E+04	9.44244E+01	-1.13495E+05	1.99176E+02

Mass fraction of system components:

	gas_ideal	Fe-LIQUID	DSlag-liq
Fe	0.0000E+00	9.4421E-01	0.0000E+00
Ca	0.0000E+00	2.9741E-07	2.5680E-01
Si	0.0000E+00	4.0546E-03	8.5936E-02
Al	0.0000E+00	2.4615E-04	1.8527E-01
Mg	0.0000E+00	2.2513E-06	6.4382E-02
O	5.6540E-01	1.6176E-06	4.0760E-01
C	4.2442E-01	5.1490E-02	7.7151E-10
H	1.0183E-02	0.0000E+00	0.0000E+00

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.00E-68

Variação entalpia liga metálica 96% Fe e 4% C (gusa)

T = 1550.00 C
 P = 1.00000E+00 atm
 V = 0.00000E+00 dm3

STREAM	CONSTITUENTS	AMOUNT/gram	TEMPERATURE/C	PRESSURE/atm	STREAM
	FeO_wustite(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	Fe2O3_hematite(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	Fe3O4_magnetit(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	Fe_bcc(s)_FACT53	9.6000E+01	25.00	1.0000E+00	1
	C_graphite(s)_FACT53	4.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	CaO_lime(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	SiO2_quartz(1)(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	Al2O3_gamma(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	H2O_ice(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1
	MgO_periclase(s)_FACT53	0.0000E+00	25.00	1.0000E+00	1

PHASE:	Fe-LIQUID	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	ACTIVITY
		gram		
	Fe	9.6000E+01	9.6000E-01	7.3156E-01
	C	4.0000E+00	4.0000E-02	4.2127E-03
TOTAL:		1.0000E+02	1.0000E+00	1.0000E+00
		gram		ACTIVITY
	Fe(liq)_FACT53	0.0000E+00		7.3156E-01
	Fe_bcc(s)_FACT53	T 0.0000E+00		7.2709E-01
	Fe_fcc(s2)_FACT53	T 0.0000E+00		7.2270E-01
	C_graphite(s)_FACT53	0.0000E+00		5.0272E-01
	Fe3C(liq)_FACT53	0.0000E+00		4.8773E-01
	Fe3C(s)_FACT53	T 0.0000E+00		2.6779E-01
	C_diamond(s2)_FACT53	0.0000E+00		2.6585E-01
	Fe3C(s2)_FACT53	T 0.0000E+00		2.3709E-01
	C2Fe5_c2fe5<m5(s)_FSste1	0.0000E+00		2.2689E-03

Cp_SUM_PHASES	DELTA_H	DELTA_S	DELTA_G	DELTA_V
	cal.K-1	cal	cal	dm3

	9.98163E+00	3.41586E+04	3.49585E+01	-4.73647E+04
				0.00000E+00

Mass fraction of system components:

	Fe-LIQUID
Fe	9.6000E-01
C	4.0000E-02

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.00E-68

Data on 4 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their valid temperature range