

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA DO FERRO
METÁLICO E NA FORMAÇÃO DA COLAGEM EM DIFERENTES TIPOS DE
PELOTAS DE REDUÇÃO DIRETA”

Autor: Jean Philippe Santos Gherardi de Alencar

Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade Castro

Belo Horizonte, Dezembro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Jean Philippe Santos Gherardi de Alencar

“AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA DO FERRO
METÁLICO E NA FORMAÇÃO DA COLAGEM EM DIFERENTES TIPOS DE
PELOTAS DE REDUÇÃO DIRETA”

Dissertação de Mestrado apresentada
no Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e
de Minas da Universidade Federal de
Minas Gerais

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade Castro

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2015

Aos meus pais, Rosemary e Roberto, pela educação e carinho recebidos na vida.

Ao meu irmão, Rodrigo, por ser meu melhor amigo.

Aos meus avós, por terem vislumbrado este momento.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a elaboração deste trabalho e, em especial:

A Deus, por tudo aquilo que proporciona.

Aos meus pais, pelo apoio e assistência.

Ao meu irmão e amigos, pelo companheirismo durante este período.

À Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional.

À CAPES/PROEX, FAPEMIG e CNPQ pelo apoio ao programa de pós graduação PPGEM/UFMG.

À Vale, pelos recursos disponibilizados.

Ao Professor Luiz Fernando, pelas recomendações e amparo como orientador.

A Doutora Valdirene Resende pela forma didática e atenciosa com que auxiliou na execução do trabalho.

Ao Engenheiro Ivan Simunovic pela experiência técnica repassada.

Aos gestores, Rogério Carneiro, Hamilton Pimenta e Humberto Oliveira, pelo incentivo ao meu desenvolvimento profissional.

Aos demais colegas da equipe de Assistência Técnica e Marketing Técnico da Vale, Flávio Dutra, Magno Ribeiro, Fernando Júnior, Washington Mafra, Marcus Emrich, Silvio Maranha, Felipe Pimenta, Vinícius Moraes, Leandro Webster, Fabrício Parreira, Delciane Porfiro, André Mansur, Aloísio Borges, pelo suporte oferecido no decorrer deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVO	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1.	Processo de Redução Direta	3
3.1.1.	Histórico.....	3
3.1.2.	Cenário Atual de Produção de Ferro Esponja.....	4
3.1.3.	Fundamentos do Processo.....	6
3.1.4.	Parâmetros de Controle de Qualidade	9
3.2.	Exigência de Qualidade da Pelota para Uso em Redução Direta	12
3.2.1.	Qualidade Química	12
3.2.2.	Qualidade Física	16
3.2.3.	Qualidade Metalúrgica.....	18
3.3.	Fenômeno da Colagem de Pelotas	19
3.3.1.	Contexto e Definição	19
3.3.2.	Mecanismos de Colagem	23
3.3.3.	Influência da Temperatura	28
3.3.4.	Influência da Composição Gasosa.....	31
3.3.5.	Materiais de recobrimento que mitigam o efeito da colagem.....	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1.	Materiais	35
4.2.	Metodologia	37
4.2.1.	Preparação das Amostras e Aplicação dos Materiais de Recobrimento	38
4.2.2.	Redução das Amostras.....	40
4.2.3.	Caracterização dos Materiais Reduzidos	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1.	Resultados dos Índices de Aderência.....	43
5.2.	Resultados dos Índices de Colagem.....	43
5.3.	Caracterização do Material Reduzido	48
5.3.1.	Avaliação Macroscópica	48
5.3.2.	Avaliação no MEV	50
5.3.3.	Avaliação de EDS	57
5.3.4.	Avaliação de Espectroscopia Mössbauer e DRX	59
6.	CONCLUSÃO	63
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
8.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma de uma planta Midrex de redução direta (PENA, 2008).....	4
Figura 3.2 – Distribuição de produção de ferro reduzido entre os principais processos industriais (MIDREX, 2015).	5
Figura 3.3 – Produção de DRI no mundo por região (WSA, 2015).	5
Figura 3.4 – Diagrama de equilíbrio Baur-Glaessner do Fe, H ₂ , H ₂ O, C e CO ₂ (NĚMEC, 2010).	8
Figura 3.5 – Aparência do DRI e HBI (ATSUSHI, 2010).	10
Figura 3.6 – Perfil dos Catalisadores do Reformador (CAPRIOTTI, 2012).	13
Figura 3.7 – Impacto de pelota com finos no processo (ALENCAR, 2014a).	19
Figura 3.8 – Evolução da produtividade dos fornos Midrex (ATSUSHI, 2010).....	20
Figura 3.9 – Fluxograma de sopro de oxigênio (ATSUSHI, 2010).....	20
Figura 3.10 – Fluxograma de uso do OXY + (ATSUSHI, 2010).....	21
Figura 3.11 – Fotos de manutenção de reatores RD após problemas de cachos (ALENCAR, 2014a).	22
Figura 3.12 – Crescimento de precipitados de ferro fibroso (KOMANTINA, 2004). ...	23
Figura 3.13 – Várias formas do ferro fibroso na superfície do minério de ferro reduzido (KOBAYASHI, 1985).	23
Figura 3.14 – Evolução Crescimento de precipitados de ferro fibroso (PONTHEKANDATH, 2007).	26
Figura 3.15 – Ancoragem por pontes de fase líquida (ALENCAR, 2014b).....	27
Figura 3.16 – Análise de EDS confirmando presença de serpentinito (ALENCAR, 2014b).	27
Figura 3.17 – Correlação exponencial do índice de colagem com a temperatura (PEREIRA, 2012).	28
Figura 3.18 – Correlação entre o índice de colagem e a temperatura máxima alcançada no teste (ALENCAR, 2014b).....	29
Figura 3.19 – Morfologia do ferro metálico via MEV em diferentes temperaturas (YI, 2013).	30
Figura 3.20 – Efeito da composição de gás sobre o IC de pelotas em diferentes temperaturas (YI, 2013).	31
Figura 3.21 – Imagens via MEV de morfologia da superfície de colagem das atmosferas: (a) CO, (b) H ₂ /(CO+H ₂) = 0,44 e (c) H ₂ (YI, 2013).....	32
Figura 3.22 – Índice de colagem das pelotas por agente de recobrimento e dosagens utilizados, a 950°C (PEREIRA, 2012).	33
Figura 3.23 – Correlação entre o %MgO e o índice de colagem, em 950°C (PEREIRA, 2012).	33
Figura 4.1 – Fotos da microscopia ótica e análise de poros das pelotas.	36
Figura 4.2 – Foto da técnica de imersão para aplicação de recobrimento nas pelotas. ..	39
Figura 4.3 – Foto do forno RUL.	40
Figura 4.4 – Fluxograma de procedimento para aceitar os resultados.....	41
Figura 5.1 – Gráfico dos Índices de Colagem em Diferentes Temperaturas para as Pelotas P1, P2 e P3.	44
Figura 5.2 – Gráfico das Interações entre os Fatores Temperatura e Pelota.	45
Figura 5.3 – Resultados dos Índices de Colagem com Intervalo de Confiança, Agrupados por Tipo de Pelota.	45

Figura 5.4 – Resultados dos Índices de Colagem com Intervalo de Confiança, Agrupados por Temperatura.	46
Figura 5.5 – Distribuição dos Resíduos em Função dos Valores Preditos.	46
Figura 5.6 – Distribuição dos Resíduos em Função do Tempo.	47
Figura 5.7 – Resultados de IC em Função da %MgO.	48
Figura 5.8 – Foto das pelotas após redução e tamboramento: (a) P1 à 850°C, (b) P2 à 850°C, (c) P3 à 850°C, (d) P1 à 950°C, (e) P2 à 950°C, (f) P3 à 950°C, (g) P1 à 1050°C, (h) P2 à 1050°C e (i) P3 à 1050°C.	49
Figura 5.9 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P1 reduzida na temperatura de 850 °C.	51
Figura 5.10 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P2 reduzida na temperatura de 850 °C.	52
Figura 5.11 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P3 reduzida na temperatura de 850 °C.	52
Figura 5.12 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P1 reduzida na temperatura de 950 °C.	53
Figura 5.13 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P2 reduzida na temperatura de 950 °C.	54
Figura 5.14 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P3 reduzida na temperatura de 950 °C.	54
Figura 5.15 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P1 reduzida na temperatura de 1050 °C.	55
Figura 5.16 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P2 reduzida na temperatura de 1050 °C.	56
Figura 5.17 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P3 reduzida na temperatura de 1050 °C.	56
Figura 5.18 – Áreas registradas no MEV e que foram varridas por análise de EDS de elementos químicos nas pelotas: (a) e (b) P1, (c) e (d) P2, (e) e (f) P3.	58
Figura 5.19 – Imagem do MEV de superfície da pelota P1 reduzida a 1050°C e análise química semi-quantitativa via EDS do ponto em destaque evidenciando a presença de serpentinito.....	59
Figura 5.20 – Espectro Mössbauer da amostra P1 à 950°C.....	60
Figura 5.21 – Espectro Mössbauer da amostra P2 à 950°C.....	60
Figura 5.22 – Espectro Mössbauer da amostra P3 à 950°C.....	61
Figura 5.23 – Difratoograma da pelota reduzida P2 à 950°C.....	62
Figura 5.24 – Difratoograma da pelota reduzida P3 à 950°C.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 – Principais Plantas do Mundo de Reatores RD (MIDREX,2014).....	6
Tabela III. 2 – Especificação do DRI e HBI (ATSUSHI, 2010).	10
Tabela III. 3 – Comparação entre DRI's produzidos a partir de diferentes pelotas (BATTLE, 2014).	12
Tabela III. 4 – Correlação entre H ₂ S e a Limitação do Reformador (CAPRIOTTI, 2012).	13
Tabela III. 5 – Limites granulométricos recomendados para pelotas RD (CAPRIOTTI, 2012).....	17
Tabela III. 6 – Limites granulométricos recomendados para granulados RD (CAPRIOTTI, 2012).....	17
Tabela III.7 – Resultado da Difração de Raios-x do Serpentinó Puro e do Pó Extraído do Material Pós-Redução (ALENCAR, 2014b).	34
Tabela IV. 1 – Caracterização química dos insumos.....	35
Tabela IV. 2 – Caracterização física das pelotas.	35
Tabela IV. 3 – Caracterização visual do aspecto das pelotas antes da redução.....	35
Tabela IV. 4 – Caracterização física dos insumos.	37
Tabela IV. 5 – Plano de testes.....	38
Tabela V. 1 – Dados de IA das Amostras.....	43
Tabela V. 2 – Análise de Variância para o IC	44
Tabela V. 3 – Shapiro-Wilk Teste para os Resíduos.	47

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RD – Redução Direta

CTF – Centro de Tecnologia de Ferrosos

DRI – Direct Reduced Iron

HBI – Hot Briquetted Iron

CDRI – Cold Direct Reduced Iron

AF – Alto-Forno

EAF – Electric Arc Furnace

BOF – Basic Oxygen Furnace

ISO – International Standards Organization

IA – Índice de Aderência

IC – Índice de Colagem

GM – Grau de Metalização de um dado ferro-esponja

RC – Resistência à Compressão

Fe_{MET} – Percentual de Ferro Metalizado

Fe_{TOT} – Percentual de Ferro Total

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Energy Dispersive Spectrometer

DRX – Difração de Raios-X

CSU – Central South University of China

CFD – Computational Fluid Dynamics

RESUMO

O processo de redução direta tem sido responsável por um volume de produção de aço considerável, principalmente em países onde os custos de gás e energia elétrica são mais acessíveis. Os novos projetos têm se apresentado bastante competitivos tanto tecnicamente quanto economicamente devido às grandes capacidades e produtividades esperadas. Um dos principais avanços que possibilitou alcançar elevadas taxas de produtividade foi o aumento da temperatura dos gases de redução. Ao mesmo tempo, um efeito indesejado ocorre com o uso de elevadas temperaturas, que é o fenômeno da colagem de pelotas. Nesse contexto, o presente trabalho avaliou quais eram os efeitos do aumento de temperatura sobre o índice de colagem e como esses poderiam estar associados às mudanças de microestrutura e morfologia, com foco em diferentes pelotas de mercado. Foi constatado que a temperatura exerce grande influência na evolução morfológica: em 850°C o ferro metálico geralmente está deformado e erodido, em 950°C o ferro fibroso passa a estar mais presente, enquanto que em 1050°C há ferro fibroso mais longo e ferro metálico de alta energia recém-precipitado. Sendo tanto o ferro fibroso quanto o recém-precipitado os que causaram os maiores índices de colagem. Observou-se também que em 1050°C o índice de colagem foi muito elevado para todas as pelotas e que a presença do agente de recobrimento não foi suficiente para deter o entrelaçamento das superfícies ferrosas. No que diz respeito às pelotas, notou-se que nas temperaturas de 850°C e 950°C, a pelota P3, com maior teor de MgO, apresentou os menores índices de colagem, o que pode ser justificado pela distorção que o Mg causa ao formar as ferritas de magnésio, retardando a evolução morfológica do ferro metálico.

ABSTRACT

The direct reduction process has been responsible for a considerable steel production volume, especially in countries where gas and electricity costs are more affordable. New projects have been very competitive in terms of technical and economic issues due to large capacities and expected productivities. One of the major advances which made it possible to achieve high rates of productivity was the temperature increase of the reduction gas. On the other hand, an undesired effect occurs with the use of higher temperatures, which is the sticking phenomenon of pellets. In this context, this work aimed to evaluate the effects that the temperature increase and morphology lead to the formation of clusters for different market pellets. It was found that the temperature has great influence on morphological evolution: at 850 °C the metallic iron is usually deformed and eroded; at 950 °C the fibrous iron happens to be more present, while in 1050 °C there is larger fibrous iron and fresh precipitated iron with high energy. Both, the fibrous iron and the newly precipitated iron were those who caused the highest clustering indexes. It was also observed that in 1050 °C, the clustering index was very high for all pellets and the presence of the coating agent was not enough to avoid the anchoring between the ferrous surfaces. Regarding the pellet, it was noted that at temperatures of 850 °C and 950 °C, the pellet with more MgO concentration, showed the lowest level of cluster formation. This fact can be explained by the distortion that the Mg causes by the formation of magnesium ferrites, delaying the morphological evolution of the metallic iron.

1. INTRODUÇÃO

Os fornos de Redução Direta (RD) são reatores de contracorrente que têm como função reduzir uma carga sólida por meio de gases, gerando um produto também sólido que muitas das vezes será destinado a uma unidade de Forno Elétrico a Arco (EAF). Devido a uma conjectura de fatores como escassez de sucata, maturidade de tecnologia de processo, redução de custos, a maioria dos reatores RD começaram a ganhar mercado apenas na década de 70. Ao longo dos anos, vários desenvolvimentos tecnológicos têm sido feitos a fim de se aumentar a produtividade e reduzir os custos de operação. O principal artifício utilizado para alavancar a produtividade foi a elevação de temperatura, a qual é responsável pela melhoria da cinética de redução (ATSUSHI, 2010). Todavia, há restrições para que este aumento de temperatura seja alcançado em fornos RD que vão desde aspectos de engenharia de processo até as limitações de matéria-prima. No primeiro caso, o que é mais usual de ocorrer é a injeção de oxigênio e mais gás natural antes da entrada dos gases redutores no reator. Enquanto que a restrição fundamental do ponto de vista da matéria-prima é o fenômeno da colagem de pelotas, que é inevitável a partir de certas temperaturas e condições de redução (FANG, 2002). Tal fenômeno consiste basicamente na sinterização do ferro gerado durante a redução, aglomerando as pelotas e formando cachos resistentes. Em função disso, alguns distúrbios na operação podem acontecer, tais como: diminuição da permeabilidade do leito, fusão do material nas paredes do reator, obstrução dos bicos injetores de gás de redução e redução da produtividade (ALENCAR, 2014a). Todavia, existem ações que podem ser tomadas com o intuito de mitigar o aparecimento desses cachos. Dentre elas, a que é mais comum na indústria é a aplicação de dispersões coloidais contendo óxidos de materiais refratários, que servem como recobrimento e impedem a formação em demasia dos cachos. Neste cenário, o presente trabalho visou conhecer em mais detalhes quais são as implicações que a temperatura exerce na estrutura e morfologia no material reduzido e qual a relação desses aspectos com o índice de colagem para diferentes tipos de pelota. Os resultados obtidos nesse trabalho poderão servir como base para sugestão de melhorias na escolha dos métodos de teste a altas temperaturas de redução e possibilitando, assim, a continuação dos avanços tecnológicos de elevação de temperatura e produtividade nos reatores RD.

2. OBJETIVO

Avaliar o índice de colagem de diferentes tipos de pelotas em distintas temperaturas de redução.

Investigar a morfologia do ferro metálico através da caracterização das pelotas reduzidas e correlacionar a mesma com os respectivos índices de colagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados inicialmente alguns históricos e conceitos sobre o processo de redução direta. Em seguida serão abordados aspectos do mercado de redução direta, dos parâmetros de qualidade das pelotas destinadas à redução direta e tudo que é relativo ao fenômeno de colagem.

3.1. Processo de Redução Direta

3.1.1. Histórico

O processo de produção de aço através de forno elétrico foi demonstrado por Sir William Siemens em 1878 e praticado industrialmente pela primeira vez por Heroult na França em 1899. No entanto, esta tecnologia permaneceu sem destaque por vários anos, pois a rota AF/BOF (Alto-Forno/Conversor a Oxigênio) era muito mais competitiva na época. Apenas em 1950, com a disponibilidade de energia e sucata em preços mais acessíveis que algumas usinas não integradas e a base de fornos elétricos a arco começaram a crescer. Em 1943, a companhia mexicana Hojolata y Laminas S. A., depois conhecida por Hylsa, começou a sua produção de aço por meio do processo de forno elétrico de redução a arco. No entanto, as operações da companhia foram fortemente afetadas devido a uma escassez de sucata local e ao alto preço da sucata importada. Por conta desse fato, a Hylsa decidiu desenvolver sua própria tecnologia, o processo Hyl, que assim revolucionava a rota do forno elétrico e apresentava uma nova fonte metálica para o mesmo através do DRI (Ferro Diretamente Reduzido). Em 1946, a Divisão de Combustíveis de *Midland-Ross Corporation*, em Ohio, desenvolveu tecnologia para endurecer pelotas de óxidos de minério de ferro. Tal companhia também trabalhou num reformador de CO₂ estequiométrico para processamento de gás natural e, a partir da combinação desses dois métodos, foi criado um novo processo de redução direta denominado Midrex. Sua primeira planta foi construída em Portland, Oregon em 1969 (MOURÃO, 2007). Os processos de redução a base de gás provaram ser bem sucedidos técnica e economicamente na década de 70 e, em função disso, inúmeras plantas Midrex e Hyl foram vendidas. Durante o início da década de 1980, a recessão

nos Estados Unidos provocou uma desaceleração mundial nas indústrias metalúrgicas, porém, a produção EAF (Forno Elétrico a Arco) continuou a crescer devido ao seu capital e custos operacionais vantajosos em relação a rota AF/BOF. Atualmente, as principais plantas de RD da Midrex têm um desenho semelhante ao que é mostrado na Figura 3.1.

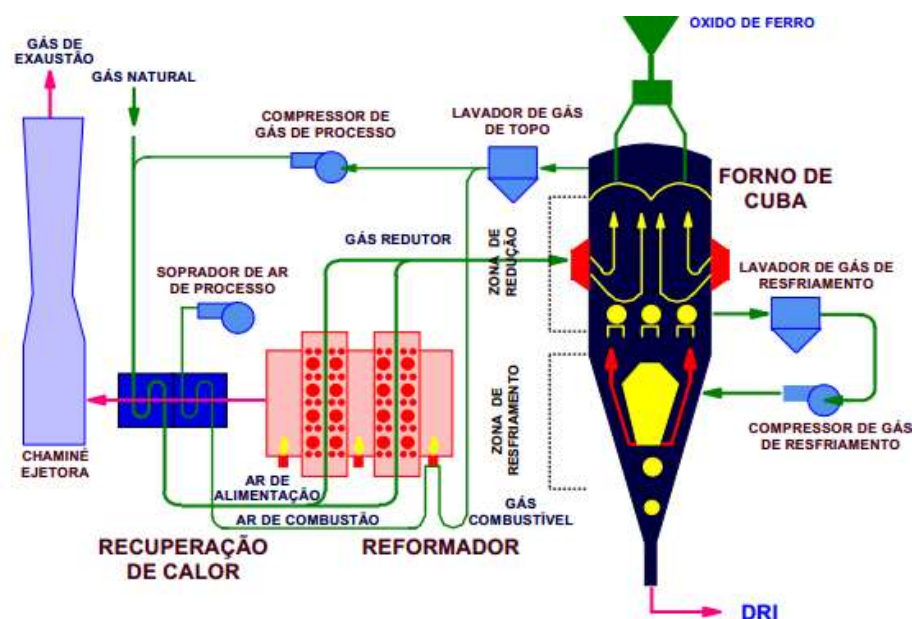


Figura 3.1 – Fluxograma de uma planta Midrex de redução direta (PENA, 2008).

3.1.2. Cenário Atual de Produção de Ferro Esponja

De acordo com dados de 2014 (WSA, 2015) a produção mundial de DRI ultrapassou a marca de 74 Mt/ano. Em comparação com 2013, houve um ligeiro decréscimo de produção devido a restrições de gás natural na Índia e interrupções de produção em algumas regiões devido a fatores de mercado. Atualmente, o número de tecnologias capazes de reduzir diretamente minério de ferro é alto, pode-se citar como exemplos: Midrex, Hyl, SL/RN, Krupp-CODIR, DRC, Kinglor Metor, ACCAR, Purofer, Carbetto de Ferro e FINMET (BATTLE, 2014). Todavia, o líder mundial de produção de DRI é o processo Midrex que responde por um pouco mais de 63% do volume global, como mostra a Figura 3.2.

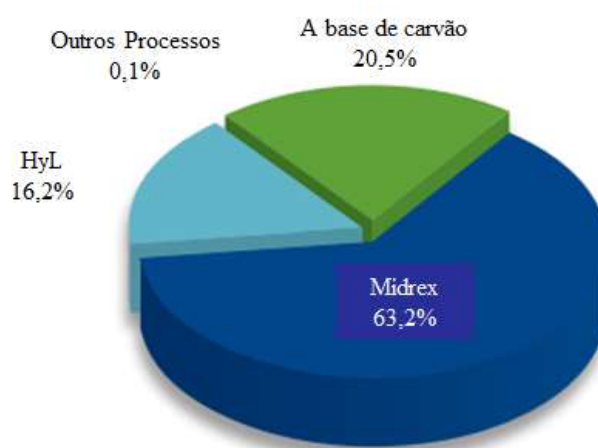


Figura 3.2 – Distribuição de produção de ferro reduzido entre os principais processos industriais (MIDREX, 2015).

As principais regiões produtoras no mundo são: Oriente Médio, composto por Bahrein, Irã, Omã, Catar, Arábia Saudita e Emirados Árabes Unidos; Ásia, majoritariamente Índia; e América Latina, com Argentina, México e Trinidad e Tobago (Figura 3.3).

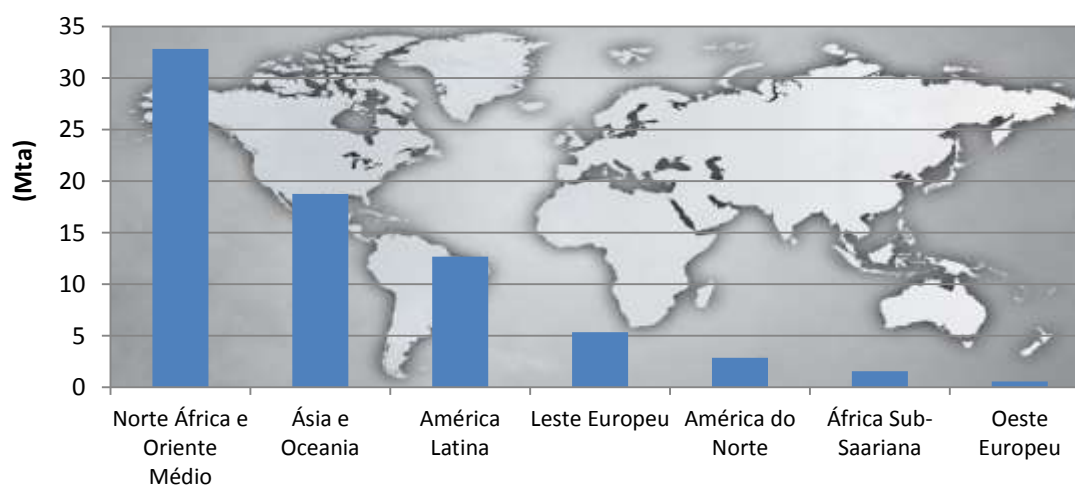


Figura 3.3 – Produção de DRI no mundo por região (WSA, 2015).

Estes países têm em comum a alta disponibilidade de gás natural a baixo custo, o que influencia diretamente a competitividade de seus processos e produtos. A concentração do crescimento desse mercado na área do Golfo Pérsico tem como causa o avanço recente de novas usinas como no caso específico de Bahrein com a entrada da planta da SULB. Além disso, países como a Arábia Saudita e Qatar também fomentaram bastante a produção de DRI por conta do forte desenvolvimento industrial e

urbanístico. As maiores plantas em operação no mundo e as que ainda estão em construção são apontadas na Tabela III.1.

Tabela III. 1 – Principais Plantas do Mundo de Reatores RD (MIDREX,2014).

Planta	País	Capacidade (Mt/a)	Início	Estado*
SIDOR I&II	Venezuela	1,64	77/79	O
Hadeed	Arábia Saudita	4,31	82/83/92/99/07	O
OEMK – I-IVI	Rússia	1,67	83/85/85/87	O
AM Point Lisas	Trinidad&Tobago	2,20	80/82/99	O
Khouzestan Steel Co.	Irã	1,84	89/90/92/01	O
EZDK	Egito	2,32	86/97/00	O
Essar	Índia	5,32	90/92/04/06/10	O
Mobarakeh Steel	Irã	5,50	92/93/94/06/14	O
Qatar Steel	Catar	1,90	78/07	O
JSW	Índia	3,85	93/94/07/14	O
AM Lázaro Cardens	México	3,20	88/91/97	O
Nu-Iron	Trinidad&Tobago	1,60	06	O
LGOK	Rússia	3,20	07/16	O/C
LISCO	Líbia	1,75	89/90/97	O
Lion	Malásia	1,54	08	O
HOSCO	Irã	1,65	09/10	O
Jindal Shadeed	Omã	1,50	11	O
Jindal Steel & Power	Índia	2,70	93/94/95/96/00/15	O
SULB	Bahrein	1,50	13	O
Saba	Irã	1,50	14	O
ESISCO	Egito	1,76	15	O
Voestalpine	EUA	2,00	16	C
Ternium	México	1,79	83/95/98	O
Emirates Steel	EAU	3,20	09/11	O
Suez Steel	Egito	1,95	13	O
Nucor Steel	EUA	2,50	13	O
Ezz Rolling Mills	Egito	1,90	15	C
JSPL	Índia	2,50	16	C

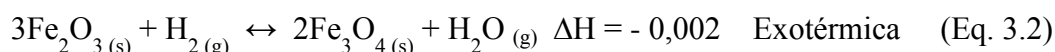
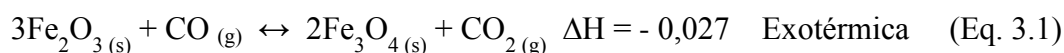
*O = Operando; C = Construindo.

3.1.3. Fundamentos do Processo

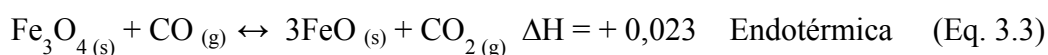
A redução direta do minério de ferro consiste, simplificada, em obter ferro metálico na forma sólida a partir de um óxido de ferro que na maioria das vezes é um granulado ou pelota. As formas de óxidos mais típicas no processo são a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4). Quando se tem a hematita, a primeira etapa consiste na redução dela a magnetita, que pode ser feita tanto pela presença de CO ou H_2 como

mostra as Equações 3.1 e 3.2 respectivamente. Em seguida, a magnetita passa para wustita (Eq.3.3 e Eq.3.4) e por fim a wustita sofre redução alcançando o estágio de ferro metálico, conforme as Equações 3.5 e 3.6.

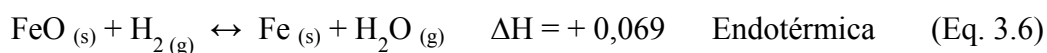
Primeira etapa: Hematita para Magnetita (11% em massa de O é retirada)



Segunda etapa: Magnetita para Wustita (22% em massa de O é retirada)



Terceira etapa: Wustita para Ferro Metálico (67% em massa de O é retirada)



**valores de ΔH em Gcal, considerando $T=800$ °C e por tonelada de Fe.*

Cada uma dessas reações pode ser reversível. Para que elas ocorram no sentido de redução é necessário que a razão entre os gases redutores e os respectivos gases oxidantes seja maior que a proporção de equilíbrio de reação (CAPRIOTTI, 2012). A Figura 3.4 apresenta o diagrama Baur-Glaessner, responsável pela identificação das fases em equilíbrio mediante as condições de composições gasosas e pressões definidas. Basicamente, o que vai determinar a presença do ferro metálico é o quão concentrado estará a atmosfera em relação aos gases redutores. Num processo Midrex padrão, as razões entre os gases redutores de entrada são $(\text{CO}/\text{CO}_2) = 14,7$ e $(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 9,8$; enquanto que nos gases de topo são $(\text{CO}/\text{CO}_2) = 1,3$ e $(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,5$.

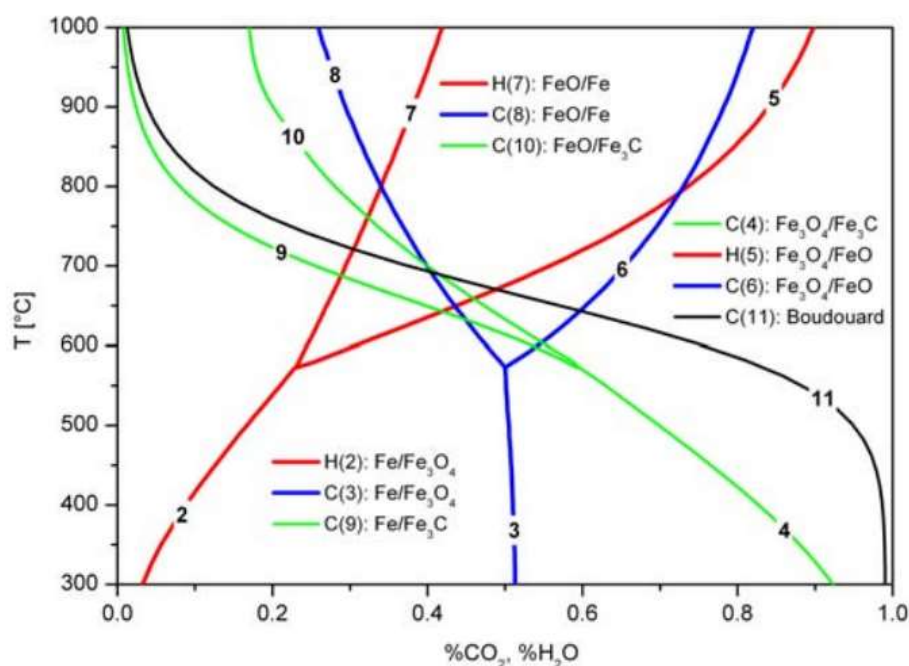
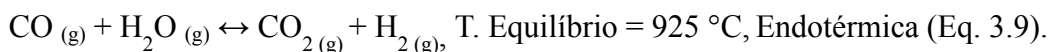
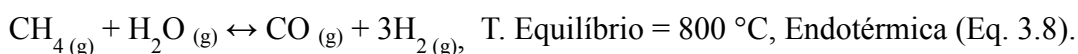
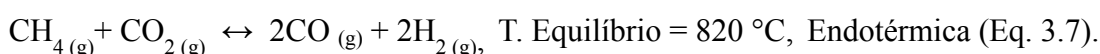


Figura 3.4 – Diagrama de equilíbrio Baur-Glaessner do Fe, H₂, H₂O, C e CO₂ (NĚMEC, 2010).

Outro ponto primordial para o processo, além das etapas de redução, é a parte de formação/regeneração dos gases redutores, que acontece após a saída de gases no topo e direcionamento dos mesmos para a estação do reformador. As principais reações promovidas no reformador são mostradas abaixo nas Equações 3.7, 3.8 e 3.9.



As reações de reforma são altamente endotérmicas e por conta disso necessitam de catalisadores para terem uma taxa de reação significativa. A reforma do gás CO₂ produz quantidades iguais de CO e H₂, ao passo que a reforma do H₂O gera 3 vezes mais H₂ que CO. Logo, a quantidade de H₂ e CO do gás formado dependem da quantidade de entrada de H₂O e CO₂ no reformador. Além dos aspectos termodinâmicos, há de se ressaltar também o papel da cinética que afeta diretamente a produtividade do processo.

A taxa de reação é função de muitos fatores e consiste de uma série de passos, dentre eles (CAMPOS, 1980):

1. Difusão dos gases redutores pela camada limite em volta do aglomerado
2. Difusão dos gases redutores pela camada porosa do material
3. Reações químicas nas interfaces de minério de ferro
4. Difusão dos gases oxidados do interior do aglomerado para fora
5. Difusão dos gases oxidados pela camada limite para o fluxo principal de gases do leito

Os passos 1 e 5 são influenciados pela temperatura, concentração dos gases e vazão no leito. Já os passos 2 e 4 dependem simultaneamente da temperatura, concentração dos gases e estrutura física do aglomerado (SAAB, 1982). Cada uma dessas etapas pode impactar mais fortemente ou não as operações, tendo em vista as peculiaridades que vão desde aspectos de recursos e equipamentos até condições e qualidades das matérias-primas que existem em cada usina.

3.1.4. Parâmetros de Controle de Qualidade

O produto oriundo dos fornos de RD é sempre sólido e metalizado, no entanto, existem diferenças a respeito da continuação da cadeia que podem mudar um pouco as características destes produtos. Basicamente, quando o produto reduzido segue para a aciaria que fica no mesmo local, via correia transportadora, por exemplo, o nome do produto é DRI, já quando ele é trasladado para outro lugar para depois ser transformado em gusa ou aço, pode-se ter o CDRI ou o HBI. Este último consiste na prensagem da descarga do forno de redução direta, transformando o material rico em ferro metálico num briquete com baixa porosidade, resistente e capaz de ser manuseado por longas distâncias e colocado em navios. Através da Figura 3.5 é possível ver a diferença de aspecto e forma entre o DRI e o material briquetado, HBI. Em 2013 foram movimentados, via transporte transoceânico, mais de 14 Mt de CDRI e HBI (MIDREX TECHNOLOGIES, 2014).

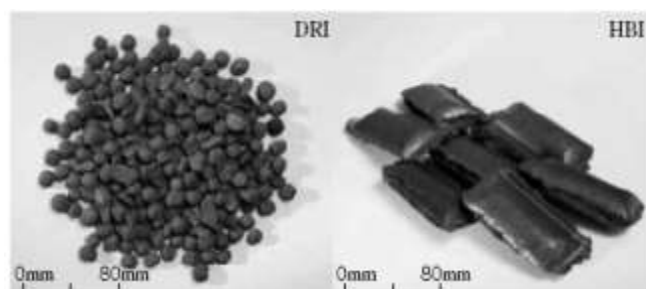


Figura 3.5 – Aparência do DRI e HBI (ATSUSHI, 2010).

A Tabela III.2 apresenta especificações típicas de DRI e HBI. Em vários parâmetros as qualidades são similares nesses dois produtos, porém o HBI tem como principal diferença a densidade, que precisa ser alta para que o material se compacte e com isso diminua os riscos de reoxidação.

Tabela III. 2 – Especificação do DRI e HBI (ATSUSHI, 2010).

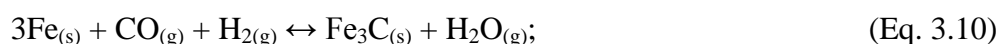
	DRI	HBI
Fe total (%)	90-94	90-94
Fe met (%)	83-89	83-89
Metalização (%)	92-95	92-95
Carbono (%)	1,0-3,5	1,0-3,5
P (%)	0,005-0,09	0,005-0,09
S (%)	0,001-0,03	0,001-0,03
Ganga (%)	2,8-6,0	2,8-6,0
Mn, Cu, Ni, Mo, Sn, Pb e Zn (%)	traços	traços
Densidade real (t/m ³)	1,6-1,9	1,6-1,9
Densidade aparente (t/m ³)	3,4-3,6	5,0-5,5
Temperatura de descarga (°C)	40	80

Além disso, como se pode notar, em todos os produtos a meta principal é alcançar um mínimo de metalização (~93,0%) e carburização (~2,0%). Dessa maneira, é inerente ao processo tomar e controlar algumas ações a fim de que este objetivo maior seja atingido. A carburização, por exemplo, é controlada pela adição de gás natural seja ela via a entrada dos gases redutores na cuba, na zona de resfriamento ou diretamente no forno.

As principais variáveis que afetam a carburização são (CAPRIOTTI,2012):

- Concentração de gás natural na zona de resfriamento;
- Concentração de gás natural na zona de transição;
- O enriquecimento de gás natural;
- A proporção CO/CO₂;
- Qualidade do minério.

A carburização do DRI pode ocorrer de dois modos: (i) através da formação de cementita (Equações 3.10 a 3.12) e (ii) pela geração de carbono grafite (Equações 3.13 a 3.15). A carburização a partir de gás CO é considerada prejudicial sob o ponto de vista de redução no interior do forno, uma vez que cria oxidante, já a carburização a partir de CH₄ é benéfica para o aumento do potencial redutor no reator.



Por outro lado, a metalização, é controlada por mais fatores. Por exemplo, se a metalização está abaixo da especificação do DRI, devem-se checar todas as condições de processo e matéria-prima que estavam vigentes há 4-6 h atrás. Uma primeira ação que pode ser tomada é aumentar a vazão dos gases redutores. Secundariamente, deve-se checar a temperatura do reator e observar se alguma anomalia ou medição incorreta possa estar ocorrendo. Parâmetros adicionais que devem ser observados são o peneiramento da matéria-prima e a composição de gases de redução. Em linhas gerais se se aumentar a proporção de H₂ e CO, a metalização tende a aumentar também (CAPRIOTTI, 2012).

3.2. Exigência de Qualidade da Pelota para Uso em Redução Direta

A operação ajustada e controlada do reator por intermédio de seus parâmetros sustenta a perenidade de qualidade do produto final. No entanto, existem inúmeros requisitos de qualidade, aos quais as matérias-primas devem atender para que seja possível alcançar esse patamar. Na Tabela III.3, pode-se observar a distinção entre duas pelotas comercializadas e o que isso representou na qualidade final do DRI.

Tabela III. 3 – Comparação entre DRI's produzidos a partir de diferentes pelotas (BATTLE, 2014).

Material	Pelota Rica em Ferro	Pelota Pobre em Ferro
<i>Pelota</i>		
Fe ₂ O ₃	97,25	91,37
SiO ₂ + TiO ₂	1,26	5,60
Al ₂ O ₃	0,55	0,28
CaO	0,65	1,49
MgO	0,25	1,25
P	0,03	0,00
S	0,01	0,01
<i>DRI</i>		
Fe total	92,31	84,73
Metalização	94,00	94,00
Fe metálico	86,78	79,66
FeO	7,10	6,52
C	2,40	2,40
SiO ₂ + TiO ₂	1,70	7,42
Al ₂ O ₃	0,75	0,37
CaO	0,88	1,97
MgO	0,34	1,65
P	0,04	0,00
S	0,01	0,01

As principais propriedades químicas, físicas e metalúrgicas que são levadas em consideração tanto por fornecedores quanto clientes são descritas a seguir.

3.2.1. Qualidade Química

Devido ao fato de que todo o processo de redução direta ocorre sem transformação de fases, apenas no estado sólido, tem-se que todas as impurezas contidas nos aglomerado óxidos permanecem no DRI. Logo, o ideal é que o material a ser

enfundado tenha o menos possível de ganga, principalmente a ácida, além de baixos teores de P e S que também são prejudiciais ao aço. No caso específico do S, ele deve ser sempre menor que 10 ppm, pois ao ser fracionado no reator ele é carregado junto com outros gases de saída (H_2O e CO_2) e segue em direção ao reformador. Nesse momento ele tende a se depositar na superfície interna dos catalisadores, que tem como principal elemento o níquel, e reduz a atividade dos mesmos, como é mostrado na Tabela III.4. A contaminação com o enxofre é reversível e à medida que o teor de H_2S se reduz, a atividade dos catalisadores volta ao normal. No entanto, uma contaminação com arsênio ou chumbo é irreversível para os catalisadores e exige uma troca dos mesmos, caso aconteça. A Figura 3.6 mostra como são os catalisadores que fazem parte dos reformadores dos gases.

Tabela III. 4 – Correlação entre H_2S e a Limitação do Reformador (CAPRIOTTI, 2012).

Concentração de H_2S	Capacidade do Reformador
10ppm	100%
20ppm	90%
30ppm	70%

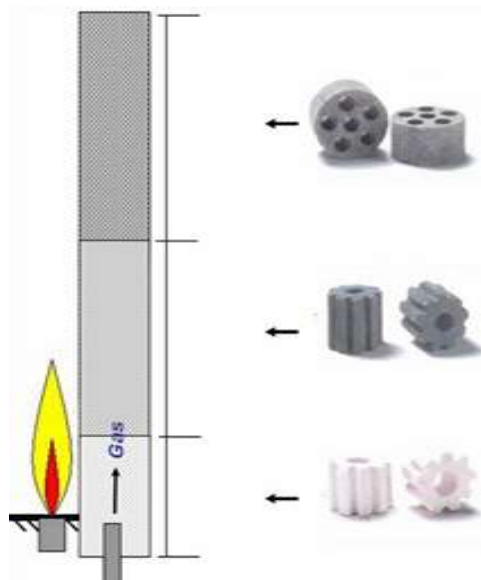


Figura 3.6 – Perfil dos Catalisadores do Reformador (CAPRIOTTI, 2012).

Com relação aos outros elementos de ganga, os predominantes no DRI são SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO e estes são removidos quase que por completo na formação de

escória no EAF. Porém, teores residuais desses elementos, bem como outros elementos traços das matérias-primas podem se dissolver e permanecer no banho metálico, causando impactos nas características finais do aço. Tais impactos decorrem do fato de que nas etapas de RD e EAF os recursos e processos são escassos para se fazer um refino apropriado do aço. Logo abaixo, há um resumo dos elementos que podem ser encontrados nas matérias-primas do processo RD e quais suas consequências quando estão presentes no aço (IIMA,2015):

- Enxofre: diminui a ductilidade e resistência ao impacto especialmente na direção transversal de laminação. A soldabilidade diminui com o aumento do conteúdo de enxofre. O enxofre é encontrado principalmente sob a forma de inclusões de sulfetos. Níveis de enxofre devem ser normalmente baixos. A única exceção é aços de usinagem, onde o enxofre é adicionado ao melhorar a usinabilidade.
- Fósforo: aumenta a resistência e a dureza, ao passo que diminui a ductilidade e resistência ao impacto. Os efeitos adversos sobre a ductilidade e tenacidade são maiores em aços temperados e de alto teor de carbono. O fósforo é controlado em níveis baixos. Sua remoção no banho de aço pode ser feito em ambiente oxidante com a presença de óxidos básicos como o CaO.
- Manganês: geralmente é benéfico para a qualidade da superfície, especialmente em aço resulfurizado. O manganês contribui para a resistência e dureza. O aumento da resistência é dependente do teor de carbono. O aumento do teor de manganês diminui a ductilidade e a soldabilidade, mas menos que o carbono. O manganês tem um significativo efeito sobre o endurecimento do aço.
- Cobre: em quantidades significativas é prejudicial para os aços de trabalho a quente. O cobre pode ser prejudicial para a qualidade da superfície. O cobre melhora a resistência à corrosão atmosférica quando presentes em quantidades superiores a 0,20%. Aços de intemperismo são vendidos com maior do que 0,20% de cobre.

- Chumbo: é praticamente insolúvel em aço líquido. No entanto, o chumbo é adicionado às vezes a aços carbono e liga por meio de dispersão mecânica durante o vazamento para melhorar a usinabilidade.
- Boro: melhora a capacidade de endurecimento. Aços tratados com boro são produzidos numa gama de 0,0005 a 0,003%. Sempre que o boro é substituído em parte por outras ligas, isso deve ser feito apenas pensando-se em dureza, porque o teor reduzido de outros elementos de liga pode ser prejudicial para outras aplicações. O boro é mais eficaz em aços de carbono mais baixo.
- Cromo: é adicionado para aumentar a resistência do aço à corrosão, para aumentar a temperabilidade e para melhorar a resistência à alta temperatura. Como elemento de endurecimento, o Cromo é frequentemente usado como o níquel para produzir o material com propriedades mecânicas superiores. O cromo é um forte formador de carboneto. Os complexos carbonetos de ferro-cromo entram em solução na austenita lentamente; portanto, um tempo de aquecimento suficiente deve ser provido para depois realizar-se a têmpera.
- Níquel: é elemento alfacênico. O níquel não forma carbonetos no aço. Mantém-se em solução na ferrita, fortalecendo-a. O níquel aumenta a temperabilidade e resistência ao impacto dos aços.
- Molibdênio: aumenta o endurecimento do aço. Ele melhora a resistência à fluência de aços de baixa liga.
- Zircônio: pode ser adicionado a aços de alta resistência baixa liga para alcançar melhorias nas características de inclusão. O zircônio faz com que as inclusões de sulfeto sejam globulares ao invés de alongadas, melhorando a resistência e ductilidade na transversal.
- Nióbio: aumenta a resistência à deformação e, em menor grau, a resistência à tração do aço de carbono. A adição de pequenas quantidades de nióbio pode aumentar significativamente a resistência ao escoamento dos aços. Suas principais contribuições são para formar precipitados acima da temperatura de transformação, e para retardar a recristalização da austenita, assim promovendo uma microestrutura de grãos finos, melhorando a resistência e ductilidade.

- Titânio: retarda o crescimento do grão e, assim, melhora a tenacidade. O titânio é igualmente utilizado para atingir melhorias nas características de inclusão. O titânio também provoca o aparecimento de inclusões de sulfeto globulares ao invés de alongadas.
- Vanádio: aumenta a resistência à deformação e a resistência à tração do aço de carbono. A adição de pequenas quantidades de vanádio pode aumentar significativamente a resistência de aços. O vanádio é um dos principais contribuintes para o endurecimento via precipitação em aços micro ligados. Quando a liga é processada termo mecanicamente de maneira apropriada, controlando a ferrita e tamanho de grão, há um aumento correspondente da tenacidade.

Outro aspecto importante diz respeito à umidade. O ideal considerando o manuseio no pátio, eficiência de peneiramento e aporte térmico do forno é que a umidade das pelotas ou granulados estejam entre 2 e 6%.

3.2.2. Qualidade Física

A integridade física das pelotas no interior do reator e a sua distribuição granulométrica são de fundamental importância para o processo. Ambos os fatores vão determinar as condições de permeabilidade do leito, o que é imprescindível para os reatores contracorrente. Abaixo são listadas as principais características físicas visadas nos materiais a serem usados nos reatores RD:

- Distribuição granulométrica: a faixa granulométrica das pelotas desejável para uso em fornos RD é o mais estreito possível. No caso de pelotas se espera que o tamanho esteja distribuído entre 6,3 e 19 mm e que a média fique entre 10 e 12,5 mm. Já para o granulado, a meta é ter o material entre 6,3 e 35 mm e média entre 16 e 32 mm (CAPRIOTTI,2012). As Tabelas III.5 e III.6 apresentam, respectivamente, para pelota e granulado, a distribuição ideal.

Tabela III. 5 – Limites granulométricos recomendados para pelotas RD (CAPRIOTTI, 2012).

Abertura de Peneira (mm)	% Retida
+ 25	1 máximo
+ 6,3 -10	8 máximo
-6,3	1 máximo

Tabela III. 6 – Limites granulométricos recomendados para granulados RD (CAPRIOTTI, 2012).

Abertura de Peneira (mm)	% Retida
+ 32	5 máximo
+ 6,3 -10	8 máximo
-6,3	2 máximo

- Porosidade: este parâmetro é importante, pois ele tem correlação direta tanto com a resistência à compressão quanto com a redutibilidade do material. Os valores típicos de porosidade de pelotas variam de 20-26% (CAPRIOTTI, 2012).
- Resistência à compressão: é importante controlar este fator uma vez que, na maioria das vezes, as pelotas após serem produzidas tem um longo caminho até chegarem ao local de consumo e é preciso garantir que elas tenham baixa tendência à fratura e geração de finos. Um valor considerado como mínimo para média de resistência de pelotas no embarque é de 250 daN/p (CAPRIOTTI, 2012).
- Resistência ao impacto: este tipo de propriedade não é usual nas bases de negociações entre clientes e fornecedores de pelotas. Seu objetivo é complementar o ensaio de resistência à compressão, estimando qual seria a degradação da pelota durante manuseio e transporte. É também conhecido como *Drop Test*. O valor tido como referência para pelotas é 95% mínimo (+6,3mm) para pelotas (PAQUET, 2005).

- Abrasão: é uma propriedade diretamente relacionada ao acabamento da pelota e sua resistência ao atrito. Os valores de abrasão menor que 6% são considerados bons para as pelotas RD.

A fim de manter os finos dentro do forno em um nível baixo é interessante ressaltar também a necessidade de outros dois pontos: (i) um peneiramento adequado dos materiais da carga antes do carregamento e (ii) boas propriedades físicas e de redução–degradação do aglomerado.

3.2.3. Qualidade Metalúrgica

A facilidade com que se retira o oxigênio do aglomerado e a capacidade de se alcançar um material parcialmente ou totalmente reduzido no final do processo de redução direta, são os pontos de atenção de qualidade metalúrgica. Dentre alguns fatores que afetam essas características, estão: a estrutura interna do aglomerado, porosidade, composição química e mineralógica. Além disso, outro aspecto importante que interfere nas propriedades metalúrgicas é a forma como o ferro metálico é gerado que pode, em certos casos, ocasionar a colagem das pelotas. Abaixo seguem os principais parâmetros de controle de qualidade metalúrgica das pelotas RD:

- Grau de Metalização e Degradação sob Redução: os valores almejados para Degradação sob Redução e GM são, respectivamente, 2% e 93%. Valores de Degradação muito acima de 2% podem afetar significativamente a permeabilidade do leito e, por conseguinte o controle da operação, da mesma forma que, pelotas com metalização inferior a 93% impactariam no consumo energético e de gás da planta e até mesmo na produtividade. Na Figura 3.7 é possível constatar os impactos da geração de finos no interior do reator. Ao sair de uma condição de consumo de 0% de pelota “A” para uma condição de 70%, o operador viu sua vazão de gases cair mais de 5000 Nm³/h e seu diferencial de pressão subir mais de 100 mmHg.

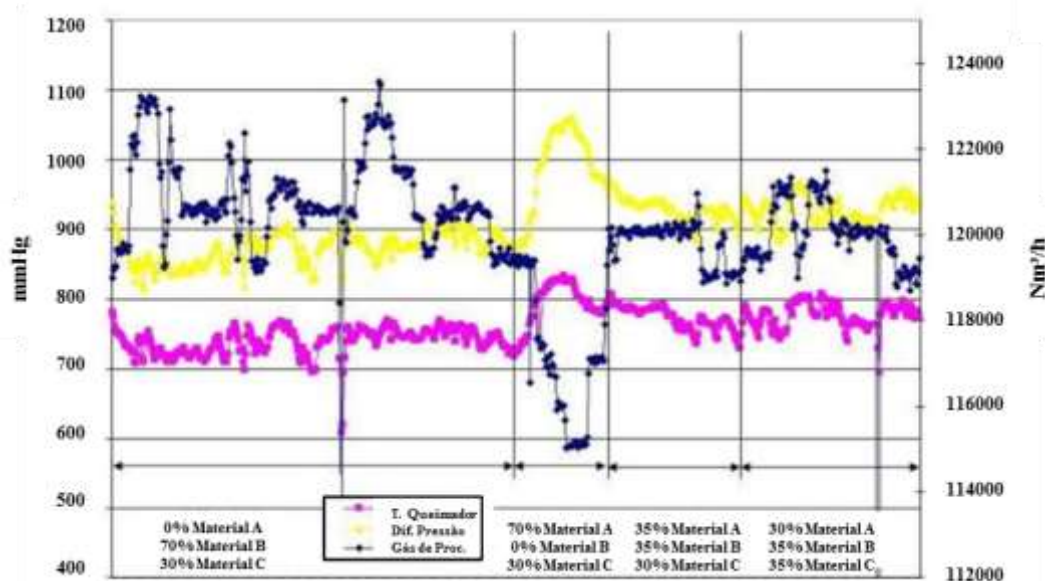


Figura 3.7 – Impacto de pelota com finos no processo (ALENCAR, 2014a).

- Índice de Colagem: este parâmetro que é medido usualmente através de norma ISO11256 tem como referência um valor máximo de 10%. Acima disso, nas condições da ISO11256, há evidências de que o material trará problemas à operação do forno.

3.3. Fenômeno da Colagem de Pelotas

3.3.1. Contexto e Definição

Ao longo dos anos, vários desenvolvimentos tecnológicos têm sido feitos na rota de redução direta a fim de aumentar a produtividade e diminuir os custos da mesma. Um desses propulsores de melhoria foi o aumento da temperatura dos gases de redução (GRISCOM, 2000). Com uma temperatura de entrada maior, a cinética de redução é favorecida e conseqüentemente a produtividade aumenta. A Figura 3.8 mostra quais foram as evoluções principais de processo que permitiram elevar a temperatura dos gases de redução e, conseqüentemente, aumentaram a produtividade dos reatores.

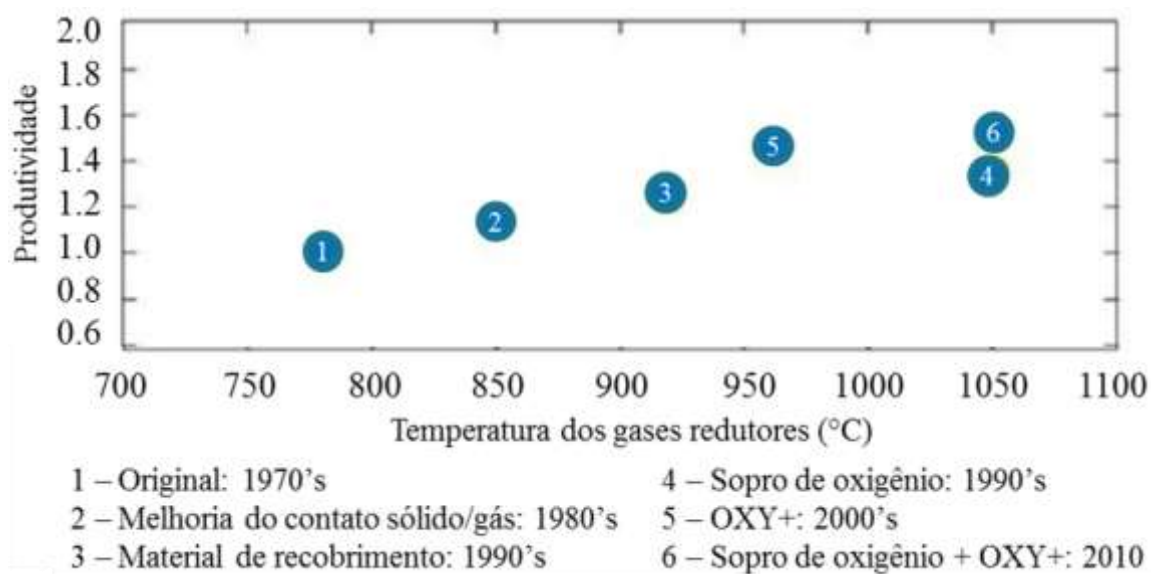


Figura 3.8 – Evolução da produtividade dos fornos Midrex (ATSUSHI, 2010).

Constata-se que ações como o recobrimento de pelotas que mitigam o efeito da colagem e a adição de oxigênio aos gases de redução foram ações primordiais para alavancar a produção. Injetar oxigênio de alta pureza é capaz de aumentar a temperatura dos gases para níveis acima de 1000 °C. Embora haja o inconveniente de se consumir parte do H_2 e CO da mistura, o aumento da temperatura pode significar aumento da produtividade de até 20% (ATSUSHI, 2010). Nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente, são apresentados o fluxo de realização do sopro de oxigênio e do $OXY +^{\circledR}$.

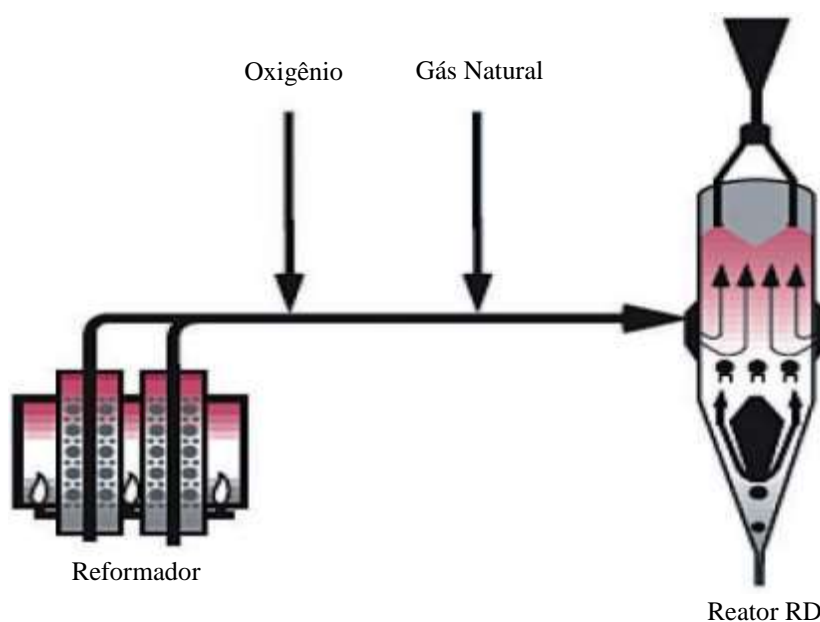


Figura 3.9 – Fluxograma de sopro de oxigênio (ATSUSHI, 2010).

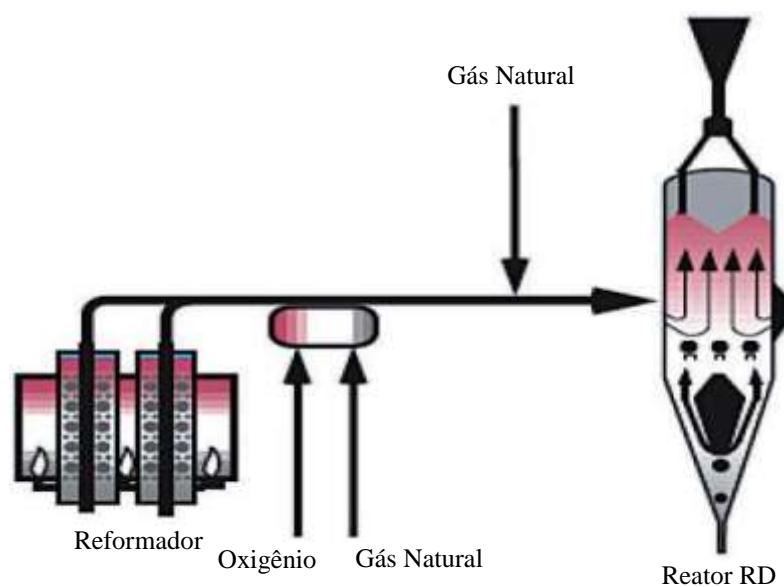


Figura 3.10 – Fluxograma de uso do OXY + (ATSUSHI, 2010).

Além do aumento de produtividade, outras vantagens podem ser citadas oriundas da elevação da temperatura, que são elas:

- Aumento da metalização da carga;
- Diminuição do tempo de resfriamento do reformador;
- Redução de perdas térmicas;
- Melhoria da resistência mecânica do DRI gerado;
- Produção de DRI menos sensível a oxidação.

Em função disso, a tendência geral dos produtores de DRI é utilizar as maiores temperaturas possíveis. Porém, há algumas restrições de processo e matéria-prima para que esse aumento seja feito sem critério. As limitações de matéria-prima estão atreladas ao fenômeno da colagem, o qual pode se definir como sendo a sinterização do ferro metálico gerado durante o processo de redução. O resultado dessa sinterização é a formação de aglomerados que, quando muito resistentes são denominados cachos (*clusters*), que prejudicam o escoamento e descida da carga ferrosa (KORTMAN, 2009).

A formação dos cachos no interior do forno RD normalmente começa a ocorrer na região próxima à entrada dos gases redutores. Primeiramente, isso se deve ao fato de que naquela região a temperatura é a maior de todas no interior do forno e segundo

porque a pressão exercida ali também é mais crítica devido à pressão superior da carga de pelotas e pressão lateral da entrada de gases. Assim, os cachos começam a se formar próximo a parede lateral do forno e vão expandindo em direção ao centro até que a obstrução a passagem de gás seja enorme e a necessidade de uma parada de manutenção aconteça. Nesses casos os prejuízos com produtividade e retomada de controle de processo são bem elevados. Na Figura 3.11, há algumas fotos que ilustram a formação de cachos dentro do reator e o reparo que é demandado para normalizar a situação.



Figura 3.11 – Fotos de manutenção de reatores RD após problemas de cachos (ALENCAR, 2014a).

3.3.2. Mecanismos de Colagem

A colagem das pelotas pode ocorrer devido a basicamente três fatores: (i) o crescimento de ferro fibroso precipitado nas interfaces entre pelotas, (ii) a aparição de ferro recém precipitado de alta energia de superfície e (iii) a formação de fase líquida devido a presença de uma mistura eutética de óxidos (YI, 2013). No que diz respeito ao estudo da formação do ferro fibroso, vários estudos já foram realizados no passado. Genericamente, após se iniciar a formação dos ferros fibrosos na superfície, os mesmos crescem em comprimento e alcançam a fronteira com outros ferros fibrosos e dando início, assim, ao entrelaçamento e formação dos cachos (figuras 3.12 e 3.13).

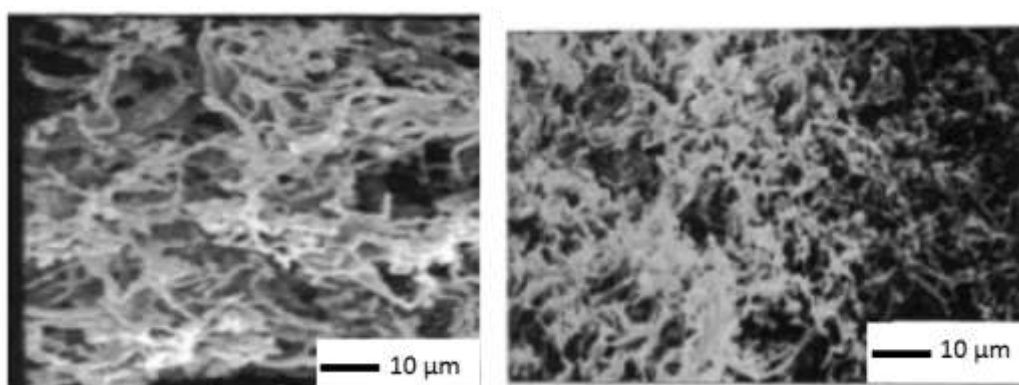


Figura 3.12 – Crescimento de precipitados de ferro fibroso (KOMANTINA, 2004).

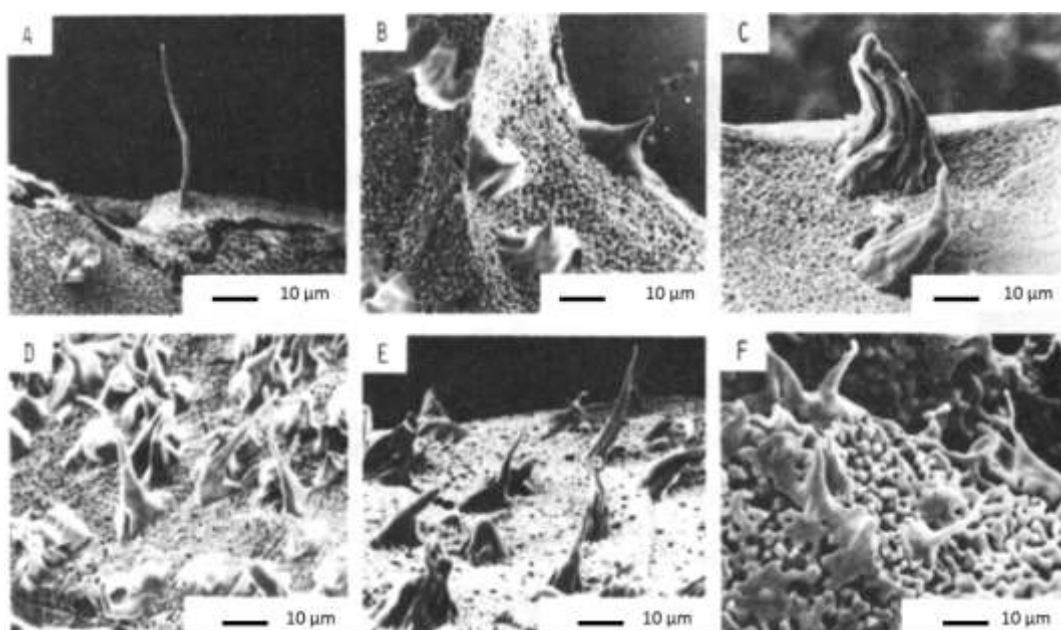


Figura 3.13 – Várias formas do ferro fibroso na superfície do minério de ferro reduzido (KOBAYASHI, 1985).

Há de se ressaltar que a presença do ferro fibroso está atrelada aos seus fatores de nucleação e redução a partir de uma wustita (NICOLLE, 1979):

- A reação química na superfície de um cristal de wustita envolve a transferência de um íon de oxigênio desde a sua sub-rede para o gás, a conversão de dois íons férricos para íons ferrosos e a migração da vacância associada, que vai do retículo cristalino do ferro para a superfície, onde esta desaparece.
- Como resultado, a relação Fe/O da wustita é aumentada na superfície e um gradiente é formado, causando a difusão de ferro para dentro e a difusão da vacância para fora, junto com as cargas positivas associadas.
- A atividade do ferro é mais alta na superfície e aumenta à medida que a redução prossegue, eventualmente podendo exceder a de precipitação, o que implica na formação de uma região supersaturada abaixo da superfície.
- Quando a atividade na superfície do ferro alcança um valor crítico, sendo esta alta o bastante para uma nucleação localizada, um núcleo de ferro é formado (usualmente em alguns defeitos da superfície).
- A atividade do ferro no núcleo é unitária e o ferro pode difundir de volta por força de um novo gradiente, da wustita supersaturada para o núcleo, assim fazendo com que o mesmo cresça. A remoção do oxigênio pelo gás continua nesse intervalo e pode fornecer ferro para a nova fase, assim como para a zona supersaturada vazia e para a wustita virgem.

Diante desse mecanismo, três condições de controle podem ocorrer no sistema:

- Controle por difusão: neste cenário a capacidade de transporte de íons de ferro para a porção interna é desprezível em relação à capacidade de produção de tais íons na superfície da partícula de wustita. Um núcleo de metal é formado no local de menor atividade crítica de ferro, cujo crescimento se dá através da remoção do oxigênio em volta do mesmo, de modo que mais íons de ferro possam contribuir para o aumento do volume. Os muitos núcleos que aparecem em vários outros pontos em curto espaço de tempo crescem radialmente nas suas periferias, sob a forma de placas, até que esses assumam a forma de camada de ferro.

- Controle por remoção de oxigênio: Nesse caso a capacidade de transporte para a superfície externa da partícula de wustita é muito superior à de produção de íons de ferro na superfície. A formação de ferro ocorre na presença de pequeno gradiente de redução e é praticamente uniforme em todo volume da partícula de wustita, que atua como um reservatório. A nucleação inicia e o ferro é alimentado por esse reservatório a um elevado gradiente, reforçando a suposição de velocidade de transporte muito superior à de redução. O crescimento então acontece sem nenhuma remoção significativa de oxigênio ao redor do núcleo, sendo esta uma condição que não deixa nenhuma outra possibilidade além do crescimento para fora da superfície. Um único ferro fibroso cilíndrico é formado e a supersaturação mantida em baixo nível, pois a nova fase funciona como um dreno.
- Controle misto: A formação de íons de ferro na superfície da partícula é comparável à capacidade de transporte desses íons para o interior da mesma. Desta forma, o crescimento dos íons acontece em uma zona limitada e a supersaturação engloba somente uma fração do volume da partícula. A atividade do ferro na superfície pode alcançar um valor crítico local em muitos pontos em um determinado período de tempo, onde muitos núcleos podem aparecer. O crescimento desses núcleos pode ocorrer por meio de duas fontes: o ferro crescendo na zona de supersaturação e a contínua reação de superfície. O oxigênio sendo removido nesses pontos, o núcleo cresce radialmente assumindo uma forma cônica.

O acompanhamento visual da redução de pelotas possibilitou reconhecer o aparecimento e crescimento do ferro fibroso de vários tamanhos e formas. Esse crescimento do ferro fibroso empurra as partículas umas contra as outras, aumentando o volume e causando o inchamento assim como mostra a Figura 3.14.

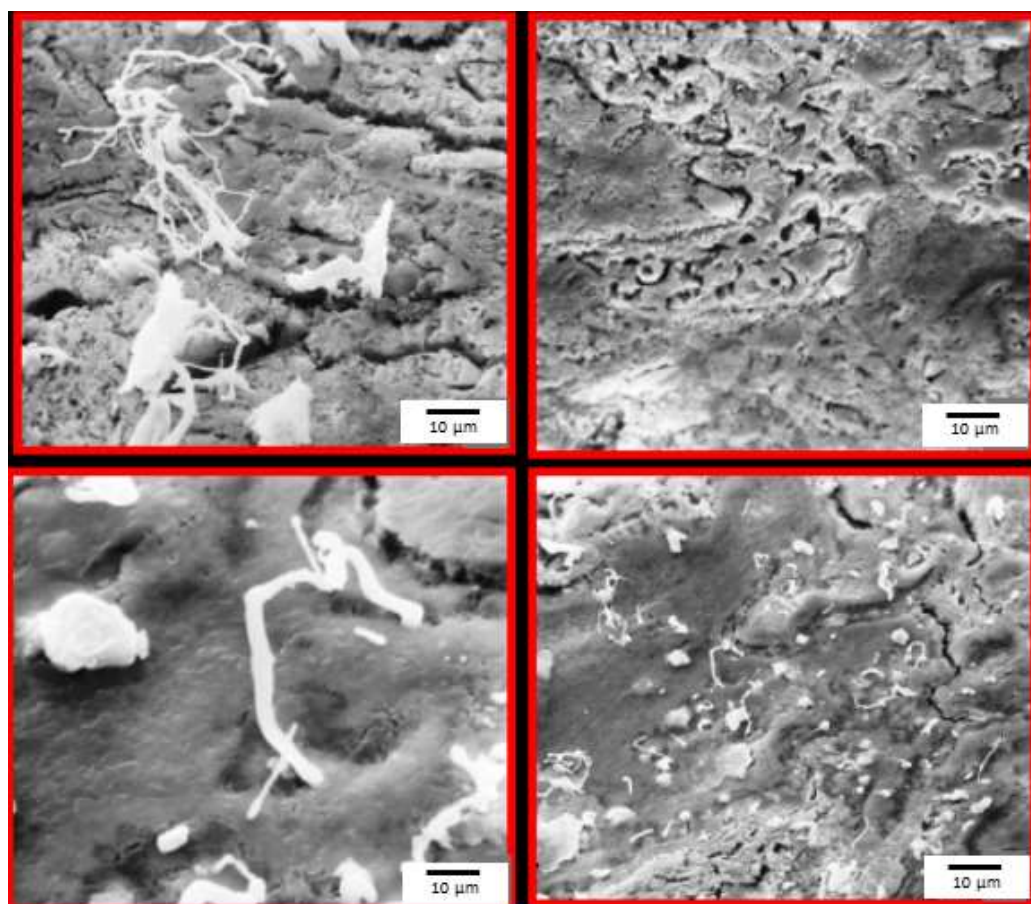


Figura 3.14 – Evolução Crescimento de precipitados de ferro fibroso (PONTHEKANDATH, 2007).

Por outro lado, a colagem devido ao surgimento de ferro metálico recém-precipitado também é citada em vários trabalhos (YI, 2013) e (ZHANG, 2012). Experimentos com partículas de ferro puro num leito fluidizado com passagem de N_2 demonstraram que a colagem se iniciava a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e teria como causa a força de adesão causada pela energia de superfície do ferro metálico (ZHONG, 2011). Não obstante, em outro trabalho (SHAO, 2011) foram feitas pesquisas de colagem de pó de ferro e a temperatura encontrada como crítica estava entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$ e, adicionalmente, foi observado que o diâmetro final das partículas de material reduzido aumentava com a elevação da temperatura reforçando que a temperatura potencializa a energia de superfície e provoca adesão. Tais valores de temperatura estão em consonância com a temperatura de Tammann do Fe, de $630\text{ }^\circ\text{C}$, na qual as moléculas de Fe já tem mobilidade o suficiente para transições mesmo em estado sólido (GOLUNSKI, 2007).

A temperatura de Tamman é a temperatura na qual a mobilidade e reatividade das moléculas de um sólido começam a ficar significativas.

Além disso, o terceiro mecanismo citado, de formação de ponte entre as pelotas por intermédio de uma fase líquida escorificada também já é de conhecimento. Em uma publicação recente (ALENCAR, 2014b), foi visto que num nível de dosagem maior de serpentinito, ao invés de se constatar uma redução do índice de colagem final acabou-se apurando um acréscimo no mesmo. Após uma investigação detalhada sobre as possíveis causas, percebeu-se que havia pelotas cujas interfaces estavam coladas devido às pontes de fases escória rica em Si e Mg, principais constituintes do serpentinito (Figuras 3.15 e 3.16).

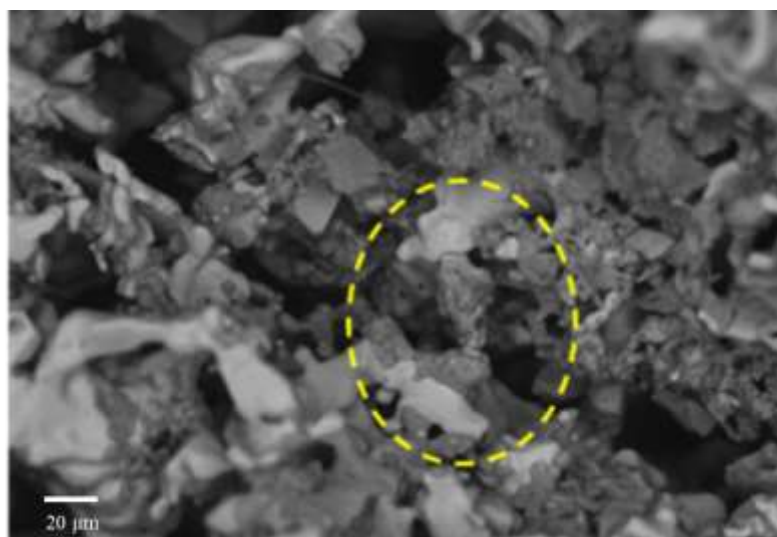


Figura 3.15 – Ancoragem por pontes de fase líquida (ALENCAR, 2014b).

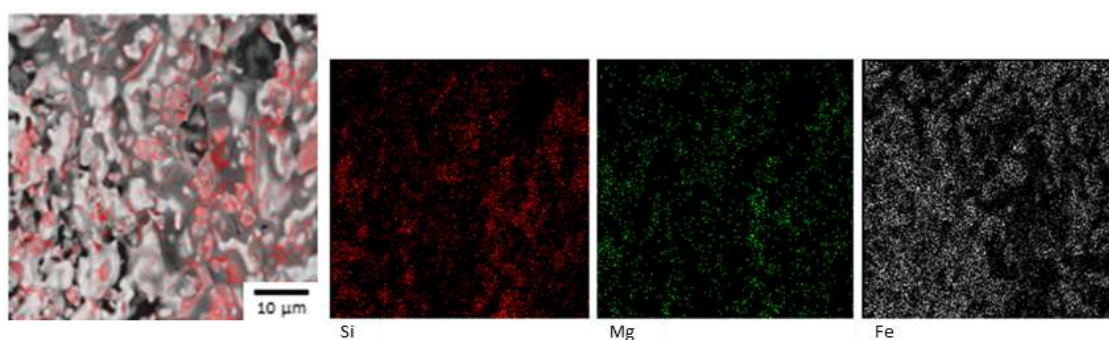


Figura 3.16 – Análise de EDS confirmando presença de serpentinito (ALENCAR, 2014b).

3.3.3. Influência da Temperatura

A colagem das pelotas é um fenômeno que pode ser observado a partir de certa temperatura. Esta temperatura é determinada pelo tipo de minério, composição química da pelota e pela composição dos gases redutores (FANG, 1991) e (FANG, 2002). Mantendo-se constante os outros parâmetros de redução, como composição gasosa e tempo de ensaio, a partir da faixa de temperatura de 1000 °C, a resistência dos cachos aumenta consideravelmente devido ao: (i) aumento da ductilidade e maleabilidade do material e consequente aumento gradual da área de contato entre as partículas devido à pressão do leito e (ii) aumento da densidade e espessura do ferro fibroso formado nas áreas de contato entre as partículas. Num trabalho feito por KORTMAN (2009) foi inclusive ressaltado que alguns ensaios de avaliação da colagem feitos segundo a ISO11256 e com temperatura de 950 °C tiveram que ser interrompidos a um grau de redução de apenas 84% devido ao alto diferencial de pressão do leito. Por conta disso, inferiu-se que a temperatura de 950 °C já estava próxima da temperatura de amolecimento e fusão da pelota utilizada nos testes.

Em outro trabalho (PEREIRA, 2012), foi-se avaliado também a temperatura de 950°C com os gases conforme a norma ISO e verificou-se que havia uma forte correlação entre temperatura e índice de colagem ao compilar os resultados de todos os agentes de recobrimento testados (Figura 3.17).

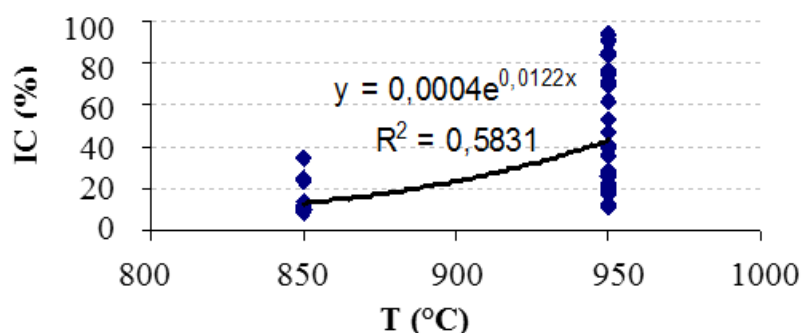


Figura 3.17 – Correlação exponencial do índice de colagem com a temperatura (PEREIRA, 2012).

Ainda no trabalho de ALENCAR (2014b), foi feita uma experiência de se realizar a redução com temperaturas elevadas através de um forno de amolecimento e

fusão. O teste era interrompido quando se alcançava um limite de pressão interna no porta-amostra de 200 mmH₂O. Depois deste ponto o forno começava a se resfriar e ao se retirar as amostras, as mesmas eram submetidas ao tamboramento. Pode-se ver na Figura 3.18 a correlação da temperatura máxima atingida nestes ensaios com os índices de colagem e consequentemente observar que após tais temperaturas, o tamboramento era insuficiente para desagregar os cachos devido à resistência mecânica adquirida.

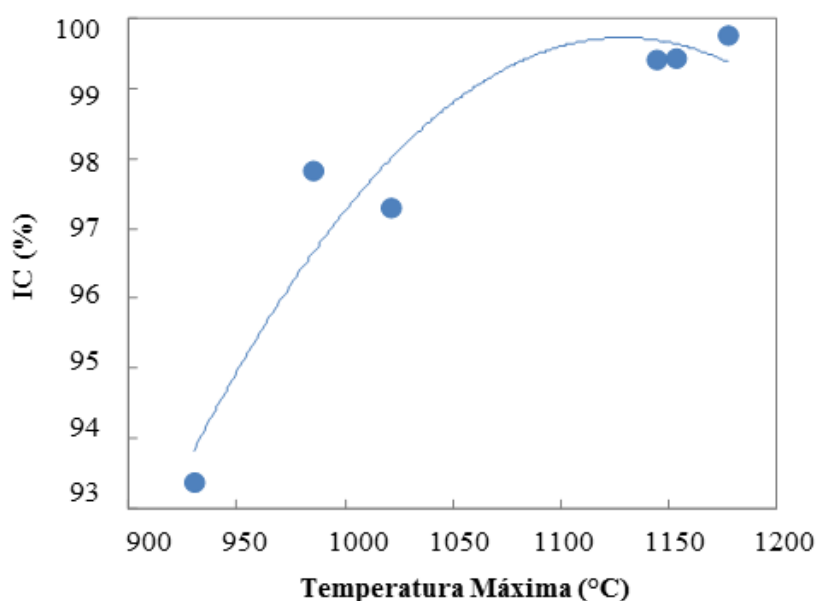


Figura 3.18 – Correlação entre o índice de colagem e a temperatura máxima alcançada no teste (ALENCAR, 2014b).

KHODAK (1990) realizou um trabalho no qual ele correlacionou o aumento da temperatura, grau de redução e carga externa aplicada com a resistência dos cachos formados.

Não obstante, a temperatura também acarreta mudanças na morfologia do material reduzido. Num trabalho realizado na CSU (YI, 2013), amostras de pelotas foram reduzidas até 90% de grau de redução em três diferentes temperaturas, 850 °C, 950°C e 1000°C e como pode ser visto na Figura 3.19, deram origem a morfologias diferentes de ferro metálico.

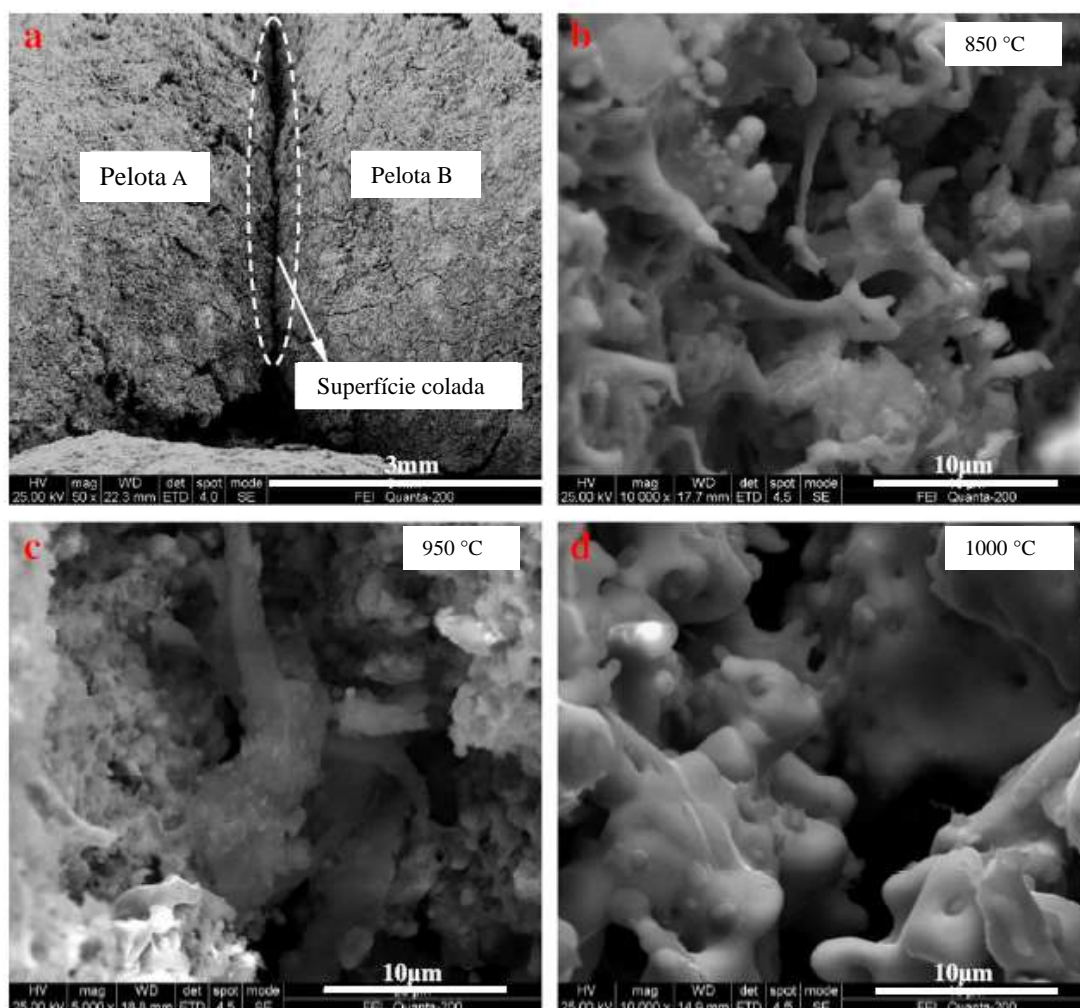


Figura 3.19 – Morfologia do ferro metálico via MEV em diferentes temperaturas (YI, 2013).

Na parte (b) da Figura 3.19, pode-se ver o ferro precipitado na forma fibrosa. Esse tipo de colagem se dá pelo contato entre os “pescoços” que vão se ancorando e formando pontes entre as pelotas. O crescimento e densificação do ferro fibroso podem ser notados na parte (c) da figura quando a temperatura já é de 950 °C. No entanto, o IC do teste a 950 °C ainda foi pequeno quando se comparado ao teste a 1000 °C e o motivo para isso foi a formação de ferro recém-precipitado de alta energia (parte (d) da Figura 3.22). Esse tipo de ferro precipitado e de alta energia facilmente cria uma pequena superfície e acarreta numa colagem elevada (YI, 2013) e (ZHANG, 2012).

3.3.4. Influência da Composição Gasosa

Ainda sobre o trabalho de YI (2013), contemplou-se no estudo o efeito de diferentes atmosferas redutoras, mesclando os gases H_2 e CO. Os resultados de IC estão compilados na Figura 3.20 e mostram a clara influência da participação de H_2 na formação dos cachos. À medida que o H_2 era adicionado o IC decrescia até ficar estável num patamar inferior. A inclinação existente antes do ponto de inflexão, no entanto, apresentou diferenças significativas em função da temperatura. Em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ o IC saiu de valores de 95% quando a atmosfera era 100% CO para 13% com atmosfera de 44% de H_2 .

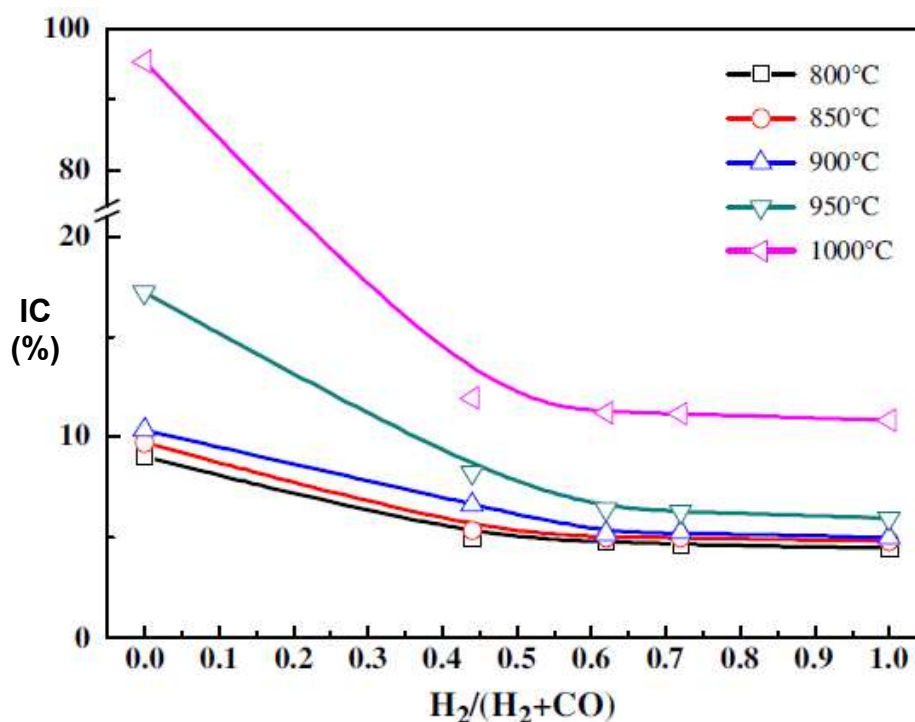


Figura 3.20 – Efeito da composição de gás sobre o IC de pelotas em diferentes temperaturas (YI, 2013).

Complementarmente aos testes de IC, YI (2013) realizou testes de microscopia a fim de identificar as diferenças impelidas por cada uma das atmosferas gasosas. Constata-se, pela Figura 3.21, que a atmosfera rica em CO gerou uma morfologia com um denso ferro precipitado. Enquanto que na atmosfera com H_2 foi notado a presença de ferro poroso. Sendo que, na atmosfera 100% de H_2 havia mais poros finos e estrutura fibrosa; já na mistura de 44% de H_2 os poros eram maiores, mas em menor quantidade.

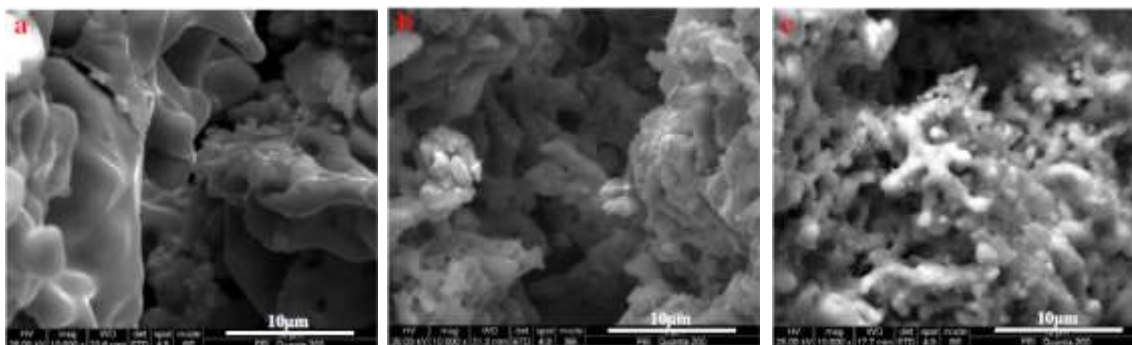


Figura 3.21 – Imagens via MEV de morfologia da superfície de colagem das atmosferas: (a) CO, (b) $H_2/(CO+H_2) = 0,44$ e (c) H_2 (YI, 2013).

Tal observação está alinhada com outros trabalhos (HAYASHI,1992), que quanto mais H_2 na atmosfera menor eram os poros que se formavam. Dessa maneira, pode-se inferir que os poros presentes na superfície bem como a sua estrutura influenciam no IC.

3.3.5. Materiais de recobrimento que mitigam o efeito da colagem

Historicamente, já houve várias iniciativas para se tentar diminuir os danos provocados pela colagem, dentre eles pode-se citar: (i) diminuição da temperatura do leito, (ii) redução do teor de Fe da carga, (iii) misturar coque e carvão ao leito de minério e (iv) utilizar recobrimento de óxidos refratários. As duas primeiras hipóteses divergem do que é buscado no procedimento operacional, pois diminuem a produtividade. Logo, o método mais comum e usado amplamente na indústria é a aplicação de materiais de recobrimento de característica cerâmica e refratária. Normalmente, a aplicação do agente de recobrimento é feita a úmido através da aspersão de uma dispersão coloidal feita com os óxidos. Os elementos químicos majoritários que compõem os agentes de recobrimento mais usuais de mercado são o Al, Ca e Mg.

Vários trabalhos já avaliaram agentes de recobrimento (STEEGHS, 1995), (COLLINS, 2001), (PEREIRA, 2012) e (ALENCAR, 2014b). Eles se destacam por terem sido realizados por grandes empresas da cadeia produtora de pelotas e avaliado uma gama numerosa de possíveis agentes de recobrimento, como: quartzito, sílica,

talco, dolomita, olivina, cal, cimento, calcário, magnesita, olivina, serpentinito, bentonita e rejeito de concentração. Nesses trabalhos, os materiais ricos em MgO foram mais eficazes na contenção da formação de cachos, mesmo em temperaturas maiores que a usada pela norma ISO11256. Na Figura 3.22 têm-se uma coletânea que mostra o quanto se destaca os resultados de IC para materiais ricos em MgO.

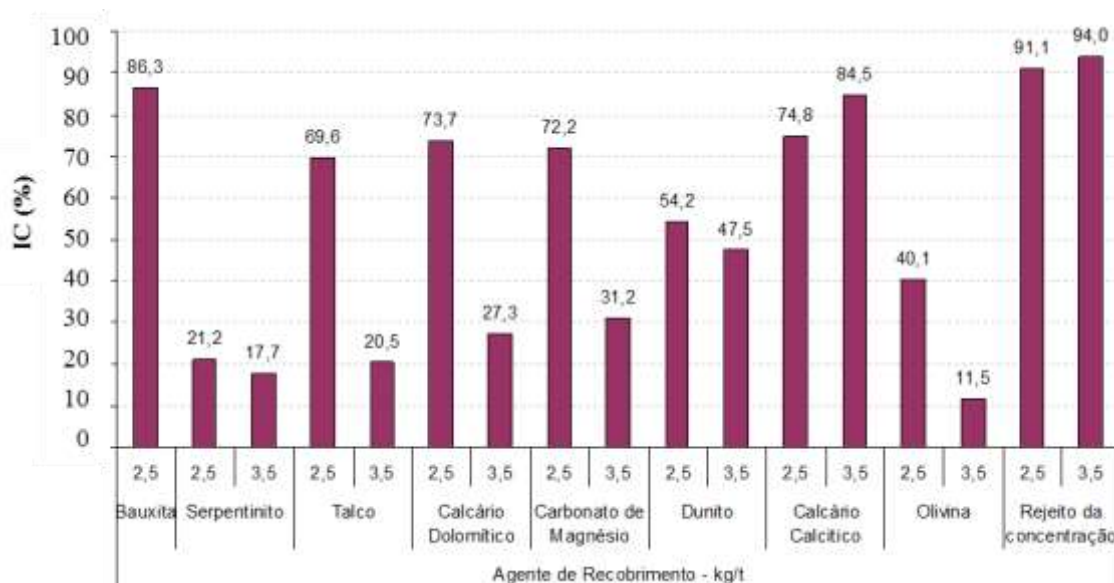


Figura 3.22 – Índice de colagem das pelotas por agente de recobrimento e dosagens utilizados, a 950°C (PEREIRA, 2012).

Numa correlação feita com os resultados obtidos nesse trabalho citado (PEREIRA,2012) fica claro o efeito do MgO no IC, conforme mostra a Figura 3.23. Tal atestação corrobora os resultados também visto noutro trabalho (LOPES,2004).

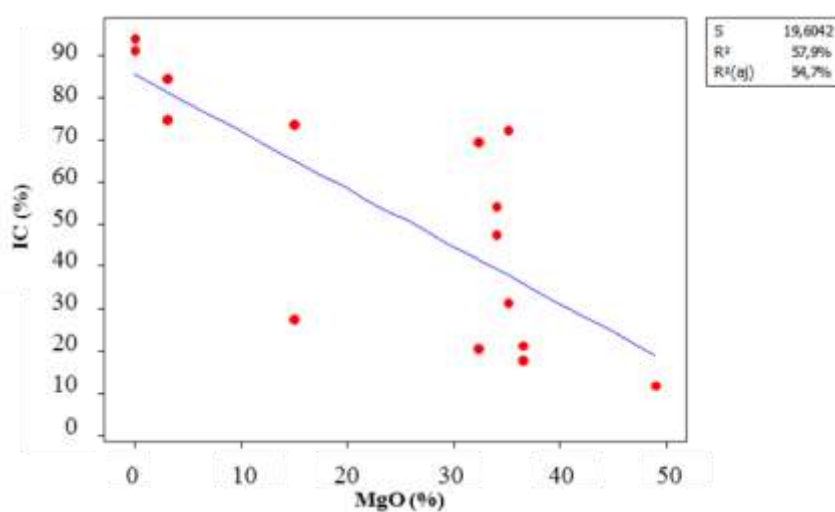


Figura 3.23 – Correlação entre o %MgO e o índice de colagem, em 950°C (PEREIRA, 2012).

No passado, já foram realizados testes que comprovaram que a presença de MgO na mistura com pó de wustita era como um inibidor para a formação do ferro fibroso (KASABGY, 1980). Uma possível justificativa para este efeito se encontra no fato de que os íons (Mg^{2+}) terem um tamanho pequeno e que pode influenciar na formação do ferro fibroso, quando produzem solução sólida com a wustita. O MgO é ainda mais eficiente que o CaO pois os íons de Mg^{2+} têm um tamanho menor que os de Ca^{2+} e Fe^{2+} , sendo eles, respectivamente, 0,60; 0,74 e 0,99 Å (NICOLLE,1979). Não obstante, em trabalho recente (ALENCAR, 2014b), onde as amostras foram submetidas à temperatura acima de 1000 °C e seguindo os demais parâmetros da norma ISO11256, os melhores resultados também foram obtidos com materiais ricos de MgO. O menor IC alcançado foi com o recobrimento via serpentinito e em análises completares de DRX foi possível ver que na superfície do material reduzido, além das fases ferruginosas, foram detectadas apenas dois silicatos formados principalmente por Ca e Mg (Tabela III.7). Tal fato aponta que o material de recobrimento serpentinito teve baixa reatividade com o substrato (pelota) durante a redução, fazendo o seu papel de barreira física e mitigando a formação de cachos.

Tabela III.7 – Resultado da Difração de Raios-x do Serpentinito Puro e do Pó Extraído do Material Pós-Redução (ALENCAR, 2014b).

Fases no Serpentinito puro	Fases no pó extraído após redução
Actinolita $Ca_2(Mg,Fe,Al)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Ferro metálico α -Fe
Vermiculita $(Mg,Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$	Wustita FeO
Clinocloro $(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	Silicato Mg_2SiO_4
Talco $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Silicato $CaMgSiO_4$
Antigorita $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais que foram estudados neste trabalho são: o agente de recobrimento serpentinito, pelota RD produzida industrialmente pela Vale em Vitória, e outras duas pelotas RD de mercado, além das respectivas pelotas reduzidas provenientes das diferentes condições de cada teste. Nas Tabelas IV.1 a IV.4 podem se encontrar, as caracterizações químicas e físicas dos materiais que fizeram parte do estudo.

Tabela IV. 1 – Caracterização química dos insumos.

Materiais	Fet	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	Mn	P	PPC
Pelota P1	67,61	1,33	0,44	0,69	0,06	0,09	0,026	0,08
Pelota P2	67,79	1,41	0,43	0,82	0,11	0,06	0,044	0,07
Pelota P3	67,79	0,79	0,17	0,94	0,64	0,07	0,026	0,06
Serpentinito	6,58	39,22	5,09	3,05	31,41	0,11	0,004	11,09

Tabela IV. 2 – Caracterização física das pelotas.

Propriedades Físicas	P1	P2	P3
RC (daN/p)	275	214	294
Abrasão (% -0,5mm)	5,8	7,4	4,8

Tabela IV. 3 – Caracterização visual do aspecto das pelotas antes da redução.

Características	P1	P2	P3
Normal	75,4	78,9	78,5
Trincas Pequenas	0,5	0	0
Trincas Largas	19,3	12,1	1,3
Geminadas	0	0	0
Cacos	4,8	9,0	20,2
Total	100	100	100

Apesar da escolha das pelotas ter sido fomentada pelo critério de volume de vendas no mercado RD, pode-se notar que as 3 pelotas possuem características distintas e que contribuem para a relevância do estudo. Do ponto de vista químico, a pelota P3 é bem diferente, pois apresenta volume de ganga ácida inferior e com teor de CaO e principalmente MgO mais elevados. Já as pelotas P1 e P2 apresentam teor de ganga

semelhante, sendo a divergência por conta do P mais alto da pelota P2. Com relação as propriedades físicas, constata-se que a P2 possui qualidade física abaixo das pelotas P1 e P3, o que também é ratificado por comentários de clientes RD no mercado. Ainda no que diz respeito às características físicas e de visual, as pelotas P1 e P2 apresentam mais trincas, enquanto que a pelota P3 tem mais cacos e isso está de acordo com os processos produtivos que também são distintos. P1 e P2 são produzidos em fornos de grelha móvel e com teor de carbono maior, enquanto que P3 é produzido em forno de grelha móvel e rotativo. Outro ponto importante com relação ao carbono fixo dessas pelotas é que ele está diretamente relacionado à presença de poros no interior das mesmas. Como pode ser visto na Figura 4.1, enquanto as pelotas P1 e P2 têm muitos poros, P3 tem poucos.

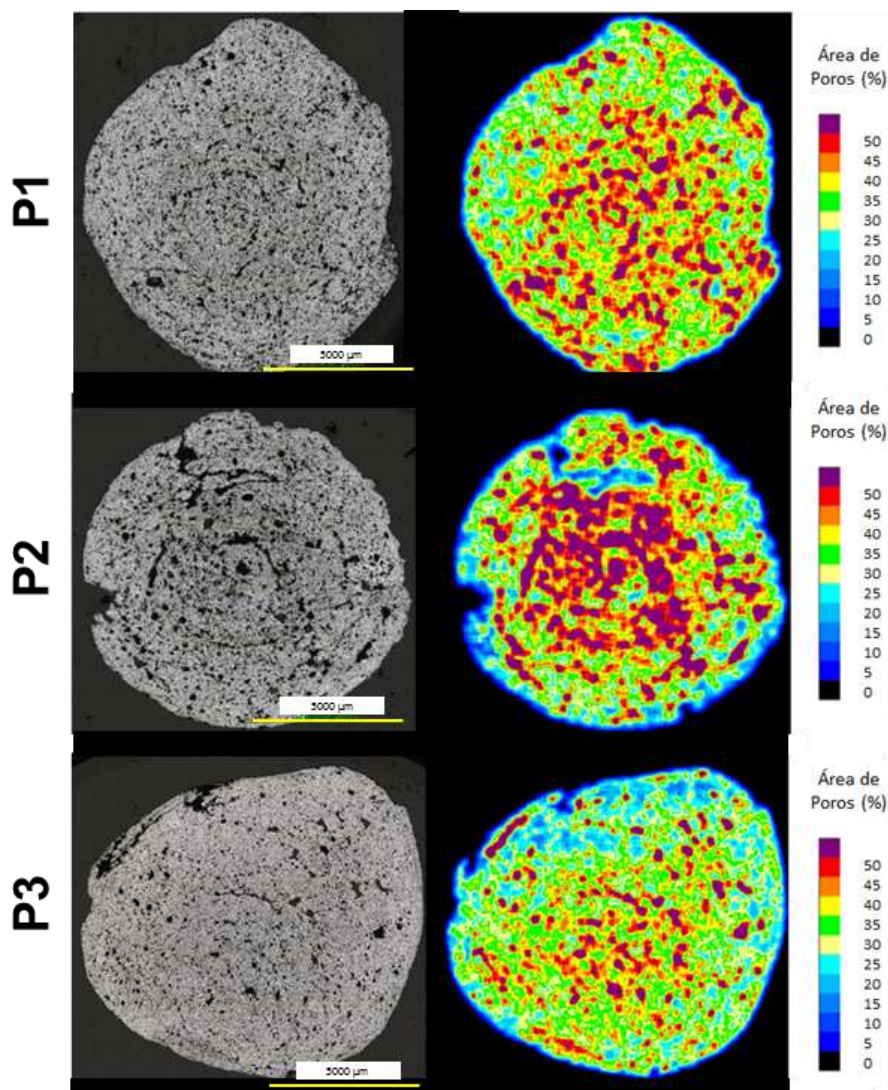


Figura 4.1 – Fotos da microscopia ótica e análise de poros das pelotas.

Tabela IV. 4 – Caracterização física dos insumos.

Amostra	Granulometria (% -45 μm)
Serpentinito	79,77*

* Peneiramento a úmido

Em relação ao agente de recobrimento escolhido, a opção foi feita com base nos resultados de trabalhos anteriores que mostraram que em altas temperaturas ele demonstrava uma tendência de ser mais efetivo no controle de formação de cachos (ALENCAR, 2014a) e (ALENCAR, 2014b).

4.2. Metodologia

As caracterizações químicas foram realizadas utilizando as instalações do laboratório químico do CTF. As determinações de ferro total foram feitas conforme a Norma ISO 2597-2 que emprega redução por cloreto de titânio (III) e titulação com dicromato de potássio através de um titulador marca Metrom, modelo Titrand. As análises de ferro (II) foram realizadas conforme a norma ISO 9035 que consiste na solubilização com ácido clorídrico e titulação com dicromato de potássio através de um titulador marca Metrom, modelo Titrand. As análises de Si, Al, Ca, Mg, P, Ti e Mn foram realizadas através da Norma ISO 11535. Um espectrômetro de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo (ICP-OES) Varian 715 ES com vista radial foi empregado. O equipamento estava acoplado com nebulizador seaspray, câmara de nebulização de quartzo duplo passo, umidificador de argônio e uma tocha de quartzo com tubo injetor de 1,8mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado utilizando argônio com 99,99% de pureza. Os fundentes utilizados para a fusão das amostras foram o $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e Na_2CO_3 . Uma solução de HCl de 25% foi utilizada para a dissolução da massa fundida. Os parâmetros instrumentais foram otimizados com solução multi-elementar SPECTROPURE. As análises de perda por calcinação (PPC) foram realizadas através de um analisador termogravimétrico (TGA) da marca LECO modelo 701. Os resultados de caracterização química foram aprovados através de ferramentas de controle e garantia da qualidade, tais como cartas de controle e utilização de materiais de referência certificados.

As análises granulométricas do insumo para recobrimento da pelota foi realizada por peneiramento a úmido usando peneiras quadradas com malha de aço acopladas em

peneirador vibratório do tipo Manupem para aberturas até 0,045 mm e granulômetro a laser (cilas) fabricado para granulometrias abaixo de 0,045 mm.

O plano de testes consistiu na realização de 3 níveis de temperatura de redução, (850°C, 950°C e 1050°C), para os 3 tipos de pelotas selecionadas, P1, P2 e P3 (Tabela IV.5). A redução das pelotas foi executada seguindo a norma ISO11256 com exceção da temperatura de teste.

Tabela IV. 5 – Plano de testes.

Pelota	Condição	Temperatura(°C)
P1	1	850
	2	950
	3	1050
P2	1	850
	2	950
	3	1050
P3	1	850
	2	950
	3	1050

A entrada de gases redutores acontecia quando a temperatura atingia o ponto de máximo previsto para cada um dos ensaios e tinha como composição gasosa: 45% H₂, 30% CO, 35% CO₂ e 5%N₂. Por fim, as amostras foram submetidas à avaliação de IC, análise de imagens e morfologia.

O procedimento detalhado de preparação e caracterização de amostras, aplicação do agente de recobrimento e os testes para determinação do índice de colagem e morfologia estão descritos a seguir.

4.2.1. Preparação das Amostras e Aplicação dos Materiais de Recobrimento

A pelota da Vale que foi utilizada neste trabalho foi coletada nas Usinas III e IV de Vitória. O ponto de amostragem encontra-se após a descarga do forno e peneiramento. Este ponto de amostragem é usado pelo laboratório de controle que avalia a qualidade física e química da pelota a cada 2h de produção. Já as outras duas

pelotas de mercado foram adquiridas mediante cessão de um cliente siderúrgico que as tinha em estoque. As amostras foram transportadas em tambores fechados até sua chegada ao CTF.

As etapas de preparação e aplicação de recobrimento nas pelotas foram feitas na seguinte ordem:

- Lavagem das pelotas com jateamento de água;
- Aquecimento das pelotas na mufla a 150 °C por 3h;
- Preparação da dispersão coloidal com o material de recobrimento;
- Aplicação de material de recobrimento nas pelotas;
- Avaliação a frio da adesão do material de recobrimento na pelota.

Os primeiros itens da preparação tiveram por objetivo eliminar os finos aderidos e qualquer possibilidade de pressão de vapor que pudesse existir nos poros superficiais da pelota e conseqüentemente influenciar na adesão do material de recobrimento. Paralelamente a isso, era iniciado o processo de preparação de solução que seria então colocada em contato com a pelota. O nível de dosagem foi o mesmo para todas as pelotas e igual a 3,5 kg/t. A solução preparada a partir dessa dosagem de material de recobrimento por massa de pelota visou obter uma densidade de solução de 1,13 g/cm³, que é um valor usualmente praticado em usina de pelletização. Em seguida, após as pelotas resfriarem, a solução foi aplicada por meio de imersão com auxílio de uma cesta metálica, conforme Figura 4.2.



Figura 4.2 – Foto da técnica de imersão para aplicação de recobrimento nas pelotas.

Com o objetivo de aferir a eficiência da aplicação do material de coating, um teste de absorção foi criado gerando um IA. Tal fator é baseado na massa das pelotas secas antes e após aplicação do coating e é calculado como mostra a Equação 4.1.

$$IA = [(M_f - M_i) * 100] / M_{MR} . \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde IA é um índice (%); M_f é a massa de pelotas secas após aplicação de recobrimento(g); M_i é a massa de pelotas antes da aplicação do recobrimento(g); M_{MR} é a massa seca do material de recobrimento aplicado(g).

4.2.2. Redução das Amostras

Todas as amostras, provenientes das 3 diferentes pelotas industriais, foram reduzidas a fim de se avaliar a susceptibilidade à colagem. O forno no qual as amostras foram reduzidas é o mesmo utilizado para executar os testes convencionais da norma ISO11256. A Figura 4.3 mostra o forno da Analógica utilizado para esses tipos de avaliações.



Figura 4.3 – Foto do forno RUL.

Excluindo-se a temperatura, pois esta variou de acordo com o ponto experimental, todas as condições da norma ISO11256 foram replicadas no trabalho: a quantidade de amostra por teste foi de 2,0 kg separadas nas faixas 50% de 10,0 a 12,5 mm e 50% de 12,5 a 16,0 mm; as reduções foram interrompidas quando alcançaram 95% de grau de redução; foi aplicada uma carga sob a retorta no valor de 1,5 kgf/cm² e a atmosfera gasosa utilizada foi 45% H₂, 30% CO, 15% CO₂ e 10% N₂.

Após o ensaio de redução, as amostras que estavam agrupadas eram submetidas ao tamboramento como no ensaio convencional de colagem a fim de se encontrar o IC. O critério de aceitação dos resultados também teve como referência o mesmo princípio adotado na norma ISO11256, podendo ter no máximo quatro testes realizados por ponto experimental (Figura 4.4).

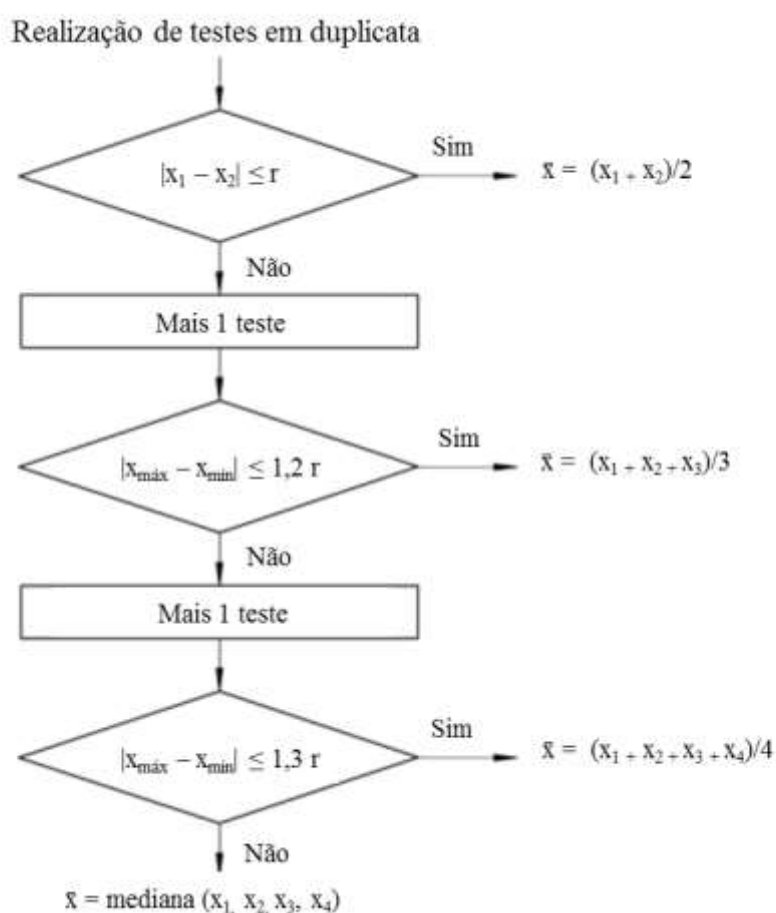


Figura 4.4 – Fluxograma de procedimento para aceitar os resultados.

4.2.3. Caracterização dos Materiais Reduzidos

Os fragmentos gerados a partir do tamboramento de cada um dos pontos experimentais foram destinados à caracterização. A primeira etapa da caracterização foi a análise macroscópica dos cachos e pelotas soltas por meio de fotografias a fim de se registrar o estado no qual a amostra se encontrava após redução e tamboramento. Em seguida, alguns fragmentos eram recolhidos e submetidos à pulverização para que fosse feita uma análise química. Enquanto que outras partes eram selecionadas para terem suas superfícies avaliadas no MEV. O microscópio utilizado para as análises é da marca Carl Zeiss, modelo EVO MA15. Mapas químicos e análises químicas pontuais de regiões selecionadas nas amostras foram obtidos usando um detector EDS acoplado ao microscópio.

Depois, alguns fragmentos foram amostrados e posteriormente pulverizados abaixo de 45 μ m para a análise difratométrica. Os mesmos foram analisados em um difratômetro de raios-X da PANalytical (modelo Empyrean) usando tubo de Co. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5-80° (2θ) com *step size* de 0,013°. As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio do software High Score Plus.

Ainda com as amostras pulverizadas foram realizados testes de espectroscopia Mössbauer. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente (298 K) com um espectrômetro operando em modo de aceleração constante com sinais de referência triangulares usando-se uma fonte de ^{57}Co difundida em uma folha de Rh. A acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal com 1024 canais e intervalo de velocidade de -11 a +11 mm/s. A calibração do espectrômetro foi realizada pela coleta do espectro do ferro metálico à temperatura ambiente. O ajuste do espectro foi realizado computacionalmente usando linhas Lorentzians ou distribuição dos parâmetros hiperfinos quando necessário.

Toda a caracterização microscópica foi consolidada com o objetivo de apontar quais as morfologias de ferro metálico estavam presentes nas superfícies, bem como de mostrar os elementos químicos em determinados pontos e ver a distribuição das fases ferrosas. Finalmente, com base nos ensaios de colagem e caracterização das pelotas reduzidas, foram estabelecidas correlações entre estes resultados e as variáveis: temperatura e tipo de pelota.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados dos Índices de Aderência

O parâmetro adotado para avaliar se o procedimento de aplicação de coating nos materiais de estudo era ou não eficiente foi o IA. Todas as amostras receberam o mesmo tipo de material de recobrimento, o serpentinito, e com a mesa dosagem específica, de 3,5 kg/t. A Tabela V.1 apresenta os resultados medidos de peso das amostras antes e depois da aplicação do recobrimento e seus respectivos IA's.

Tabela V. 1 – Dados de IA das Amostras

Pelota	M_i (g)	M_f (g)	M_{MR} (g)	IA (%)
P1	24000	24078	84	93
P2	24000	24071	84	85
P3	24000	24074	84	88

Pode-se notar que nenhum IA chegou a 100% e isto está relacionado ao fato de que o método de aplicação, mesmo em escala de laboratório, não consegue ser totalmente eficiente. Além disso, as imperfeições e rugosidades existentes na superfície das amostras também exercem influência no IA. A amostra P1 foi a que teve maior IA, representando então a tendência de que este material continha mais serpentinito atuando como uma futura barreira física. No entanto, os resultados das outras amostras estavam próximos demonstrando que o agente de recobrimento estava presente na maior parte da extensão delas.

5.2. Resultados dos Índices de Colagem

Os resultados de índice de colagem das amostras após o tamboramento dos cachos e peneiramento estão resumidos na Figura 5.1.

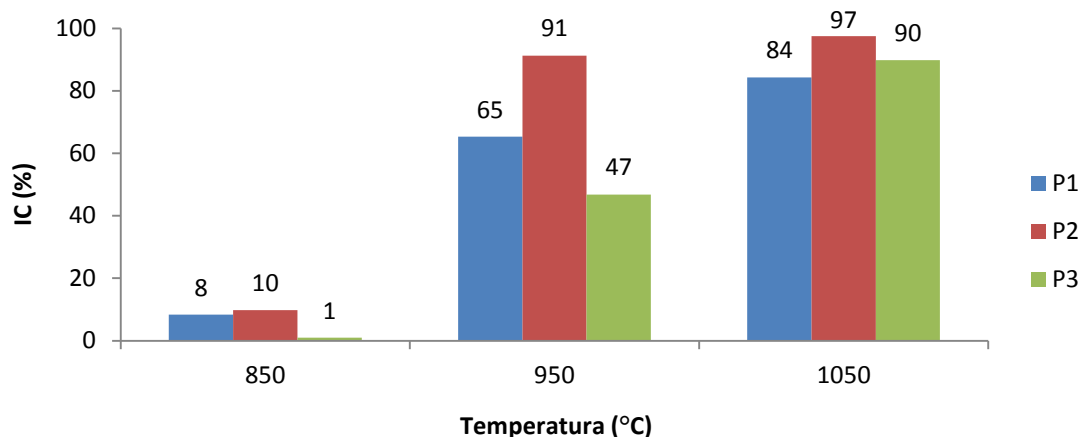


Figura 5.1 – Gráfico dos Índices de Colagem em Diferentes Temperaturas para as Pelotas P1, P2 e P3.

Constata-se pelos resultados que a influência da variável temperatura foi responsável pela mudança de patamares de respostas de forma muito mais intensa que variável pelota. Na temperatura máxima de 1050°C os níveis alcançados de IC são bastante elevados e com pouco distinção entre as médias de tipos de pelotas, o que prediz que esta temperatura é agressiva o suficiente a ponto de mitigar a ação do agente de recobrimento e as diferenças intrínsecas das pelotas sob redução.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela V.2, constitui-se no teste de hipótese nula para as variáveis isoladas e sua interação binária. Nessa tabela, observa-se que as variáveis: temperatura, pelota, bem como sua interação binária, apresentam um P-valor menor que 0,05, demonstrando que os mesmos são estatisticamente significativos para a variável resposta.

Tabela V. 2 – Análise de Variância para o IC

Parâmetros	Soma dos Quadrados	GL	Variância	F-Razão	P-Valor
Efeitos Principais					
A:Pelota	1297,33	2	648,664	13,45	0,0020
B:Temperatura	22851,0	2	11425,5	236,97	0
Interações					
AB	970,808	4	242,702	5,03	0,0208
Resíduo	433,934	9	48,2149		
Total	25553,1	17	476.186		

A interação entre pelota e temperatura pode ser mais bem vista com o auxílio da Figura 5.2, onde há uma inversão na ordem entre as pelotas P3 e P1 na temperatura de 1050°C. Porém, em todos os outros momentos, a pelota com maior índice de colagem foi a P2, seguido pela P1 e depois P3.

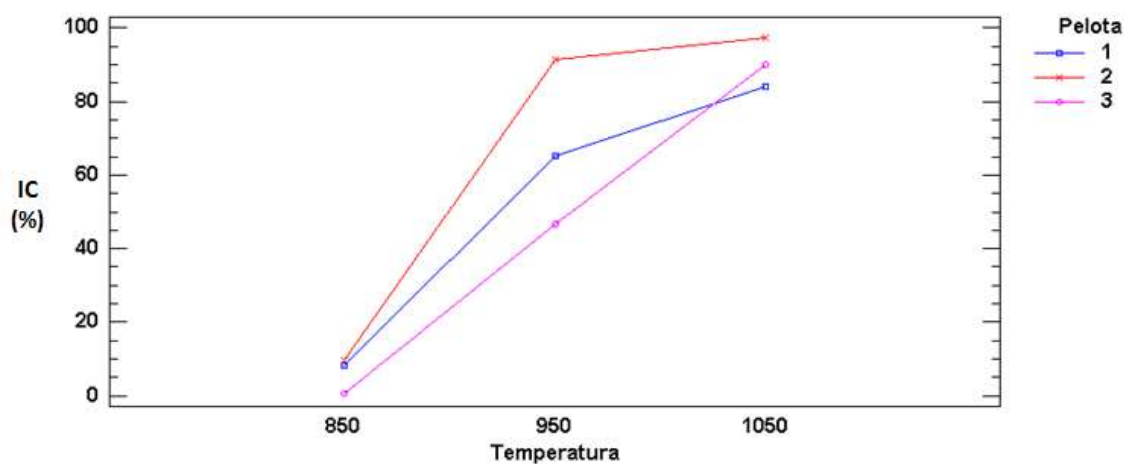


Figura 5.2 – Gráfico das Interações entre os Fatores Temperatura e Pelota.

Analisando os valores de IC categorizados pelo tipo de pelota, pode-se notar que a pelota P2 fica com um valor médio máximo enquanto que a P3 apresentou o valor médio mínimo dentre os grupos (Figura 5.3).

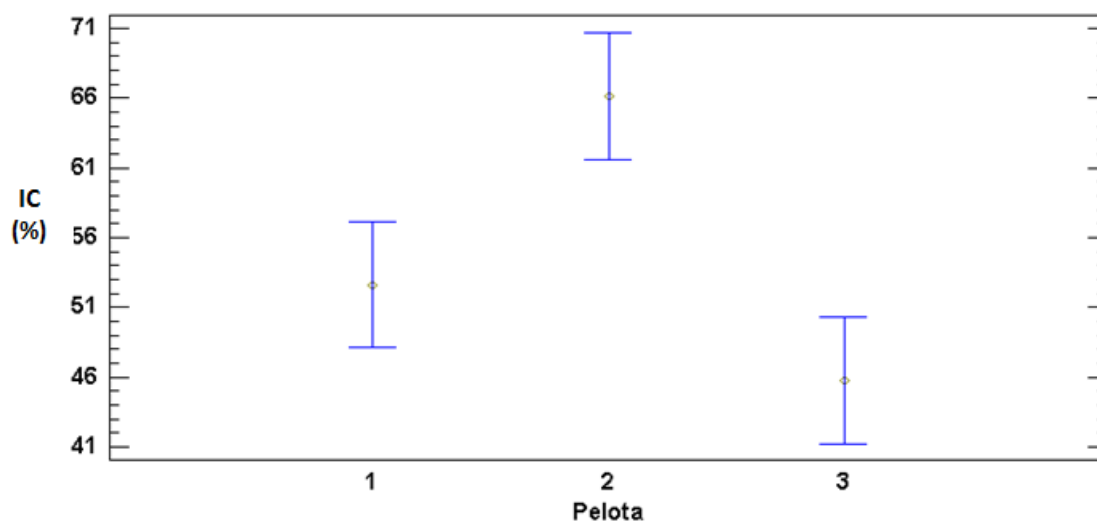


Figura 5.3 – Resultados dos Índices de Colagem com Intervalo de Confiança, Agrupados por Tipo de Pelota.

Ao realizar a mesma análise, mas agrupando os dados por temperatura, observa-se uma relação proporcional, na qual à medida que a temperatura aumenta o índice de colagem também se eleva (Figura 5.4).

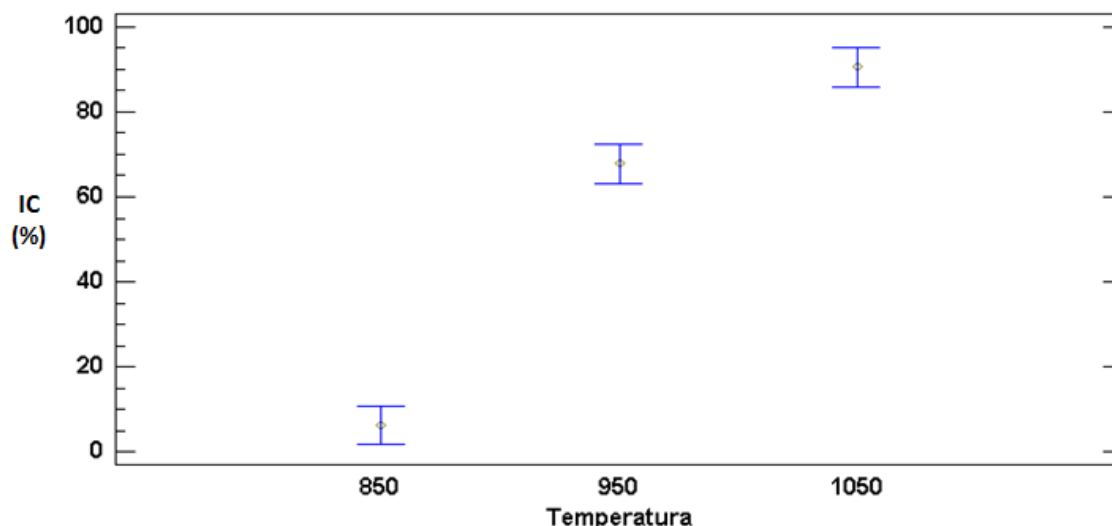


Figura 5.4 – Resultados dos Índices de Colagem com Intervalo de Confiança, Agrupados por Temperatura.

No intuito de verificar a adequação do modelo de análise de variância com os dados, foram feitos alguns testes. Basicamente, para validar um modelo de análise de variância é preciso que os resíduos variem homogeneamente devido ao conceito de variância constante, que variem aleatoriamente em relação ao tempo para provar independência, e que tenham normalidade (MONTGOMERY, 2003). Por intermédio das Figuras 5.5 e 5.6, percebe-se as premissas de variância homogênea e independência em relação ao tempo.

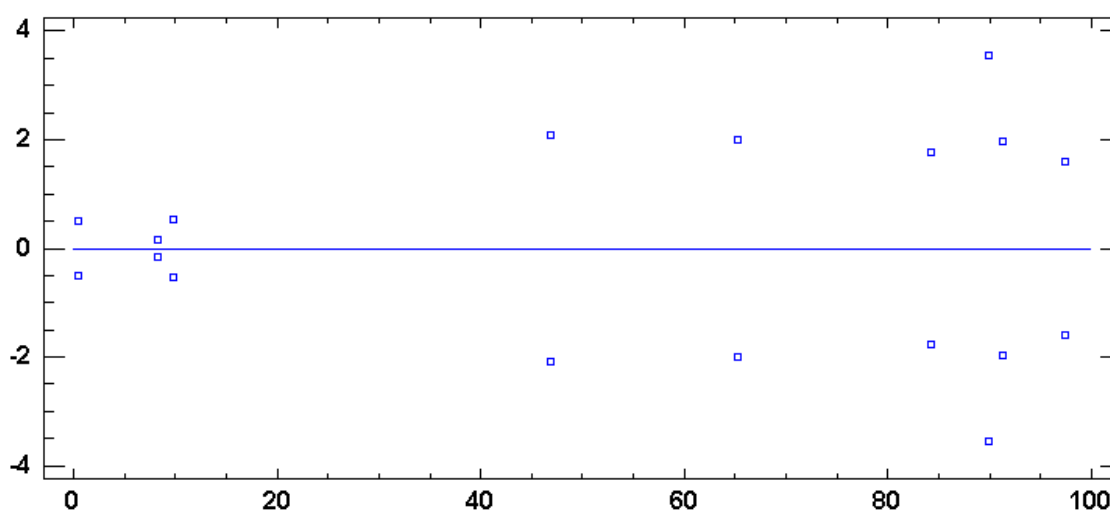


Figura 5.5 – Distribuição dos Resíduos em Função dos Valores Preditos.

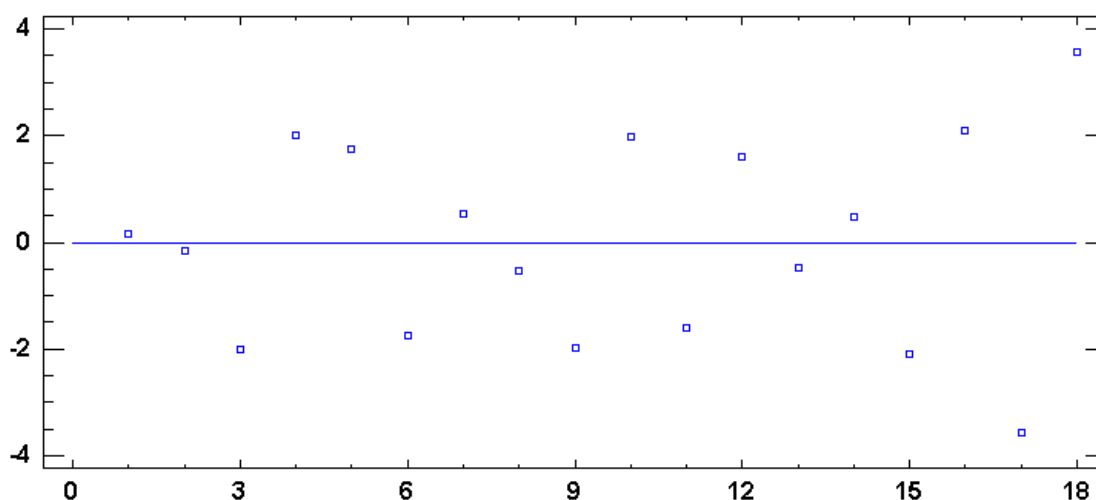


Figura 5.6 – Distribuição dos Resíduos em Função do Tempo.

Enquanto que, para provar a distribuição normal dos resíduos foi aplicado um teste de normalidade, chamado de Shapiro-Wilk teste. Este cálculo, mostrado pela Equação 5.1, determina um parâmetro W e através dele é possível determinar se um conjunto de dados de uma variável aleatória é bem modelada por uma distribuição normal ou não. Por inspeção da Tabela V.3, observa-se que como o P-Valor encontrado no teste é menor que 0,05 e, assim, não se pode rejeitar a hipótese nula de que os resíduos correspondam a uma distribuição normal.

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Tabela V. 3 – Shapiro-Wilk Teste para os Resíduos.

Parâmetro	Estatístico	P-Valor
W	0,808351	0,00147182

Além disso, ao se correlacionar os resultados de IC por teor de MgO percebe-se uma nítida tendência de que a presença do mesmo minimiza o IC (Figura 5.7).

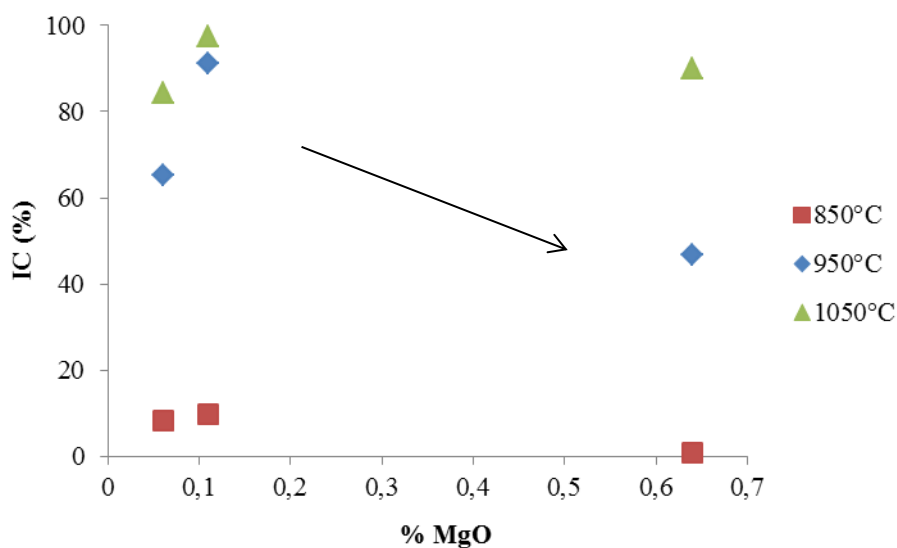


Figura 5.7 – Resultados de IC em Função da %MgO.

5.3. Caracterização do Material Reduzido

5.3.1. Avaliação Macroscópica

Os cachos provenientes das reduções foram tamborados e em seguida submetidos à avaliação. Primeiro foram tiradas fotografias no intuito de avaliar o aspecto macro dos cachos e registrar o estado dos mesmos. Na Figura 5.8 é apresentado um quadro resumo de todas estas fotografias. Basicamente, a pelota P3 foi a que manteve melhor aspecto. Ao passo que a pelota P2 teve a maior deformação e deterioração no aspecto macro visual das pelotas nas 3 temperaturas.

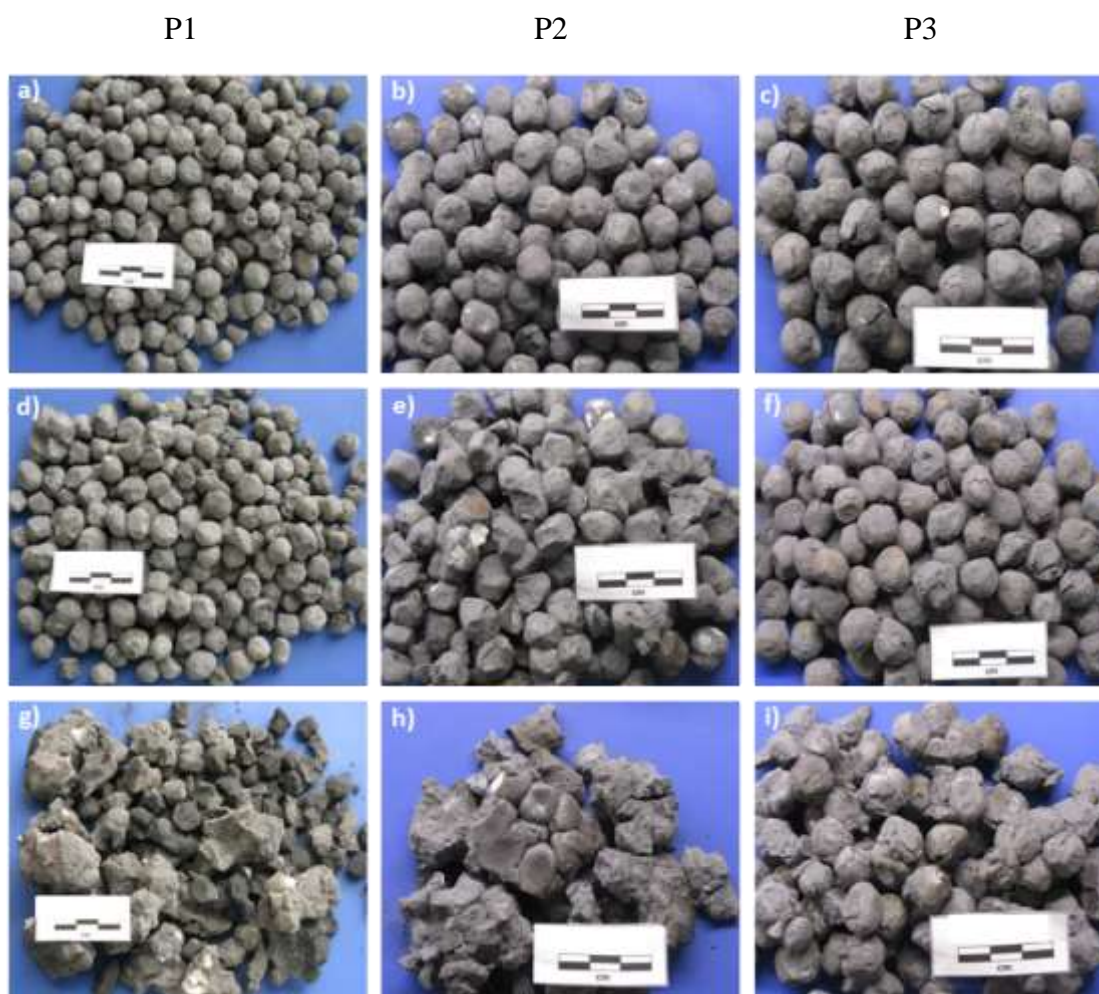


Figura 5.8 – Foto das pelotas após redução e tamboramento: (a) P1 à 850°C, (b) P2 à 850°C, (c) P3 à 850°C, (d) P1 à 950°C, (e) P2 à 950°C, (f) P3 à 950°C, (g) P1 à 1050°C, (h) P2 à 1050°C e (i) P3 à 1050°C.

5.3.1.1. Amostras sob redução à 850°C

Algumas poucas pelotas P1 e P2 apresentavam-se unidas, formando pares, porém nenhum cacho maior foi realmente observado. As amostras de P3 se encontravam completamente soltas, apesar de apresentarem mais fissuras e trincas após redução. Tais trincas muito provavelmente foram geradas durante a redução, na etapa de deslocamento dos gases na camada porosa, porque a pelota P3 é a de menor porosidade inicial, como já foi evidenciado na Figura 4.1.

5.3.1.2. Amostras sob Redução à 950°C

Nesse estágio as amostras apresentaram diferenças relevantes na avaliação macroscópica. Há de se destacar principalmente a situação da amostra P2, na qual foi nítida a constatação de vários cachos. É possível notar, inclusive, que as regiões limítrofes entre uma pelota e outra começam a desaparecer devido à interação de superfície na formação dos cachos. Por outro lado, a pelota P1 apresentou um número de cachos não tão alto, porém também era claro o número de pelotas degradadas e parcialmente destruídas, em função do tamboramento. Enquanto que a pelota P3 manteve-se mais uma vez como a pelota mais íntegra e com menos cachos.

5.3.1.3. Amostras sob Redução à 1050°C

Na condição de redução à 1050°C, percebe-se que a exposição das pelotas em tão longo tempo e alta temperatura causou degradações bastante severas. Nos casos das pelotas P1 e P2 os cachos formados eram grandes e já não era possível notar o formato esférico das pelotas que deram origem àqueles cachos. Esta deformação exacerbada se deve ao fato de que nestas temperaturas as pelotas estavam num nível de amolecimento consideravelmente alto e concomitante à pressão exercida, a plasticidade conferiu nova forma ao material. Por fim, a pelota P3 também formou cachos em demasia, porém ainda tinha caracterizada a forma das pelotas na maioria dos cachos.

5.3.2. Avaliação no MEV

Pedaços de cachos das amostras foram selecionados levando em conta alguns parâmetros como o aspecto visual e superfície de interface adequada para que se possibilitasse uma coleta de imagens robusta. A ideia de realizar essa varredura nas interfaces tinha como objetivo elucidar como as pelotas haviam se colado e, mais especificamente, como se dava a evolução morfológica do ferro metálico presente em função da temperatura.

5.3.2.1. Amostras sob Redução à 850°C

A presença marcante do ferro metálico nessa condição de redução se dá de forma bastante homogênea ao longo da matriz da pelota reduzida. Este ferro se apresenta numa forma deformada e com vários pontos de erosão. As 3 pelotas demonstraram essas características, no entanto, na análise da P3 é possível observar que há menos pontos de erosão. Tal fato pode ser explicado pela erosão, que é proveniente da retirada de oxigênio associada ao ferro e, que na pelota P3, ocorreu numa extensão menor do que nas outras. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram, respectivamente, as micrografias das superfícies das pelotas P1, P2 e P3.



Figura 5.9 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P1 reduzida na temperatura de 850 °C.

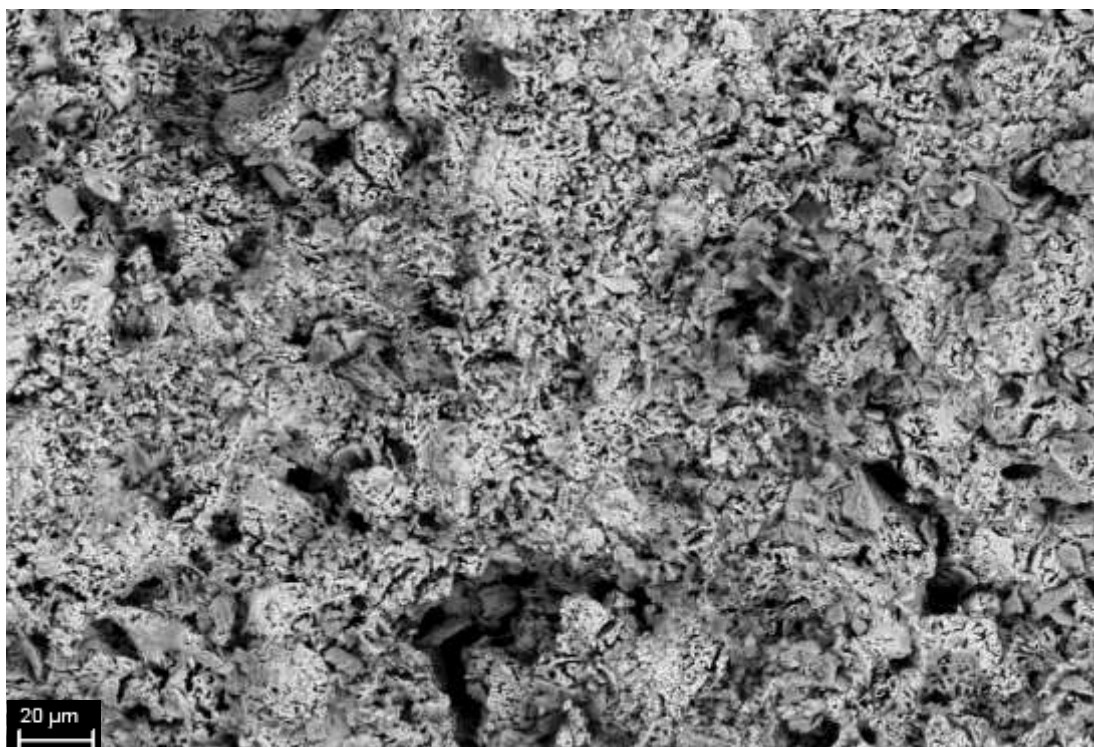


Figura 5.10 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P2 reduzida na temperatura de 850 °C.

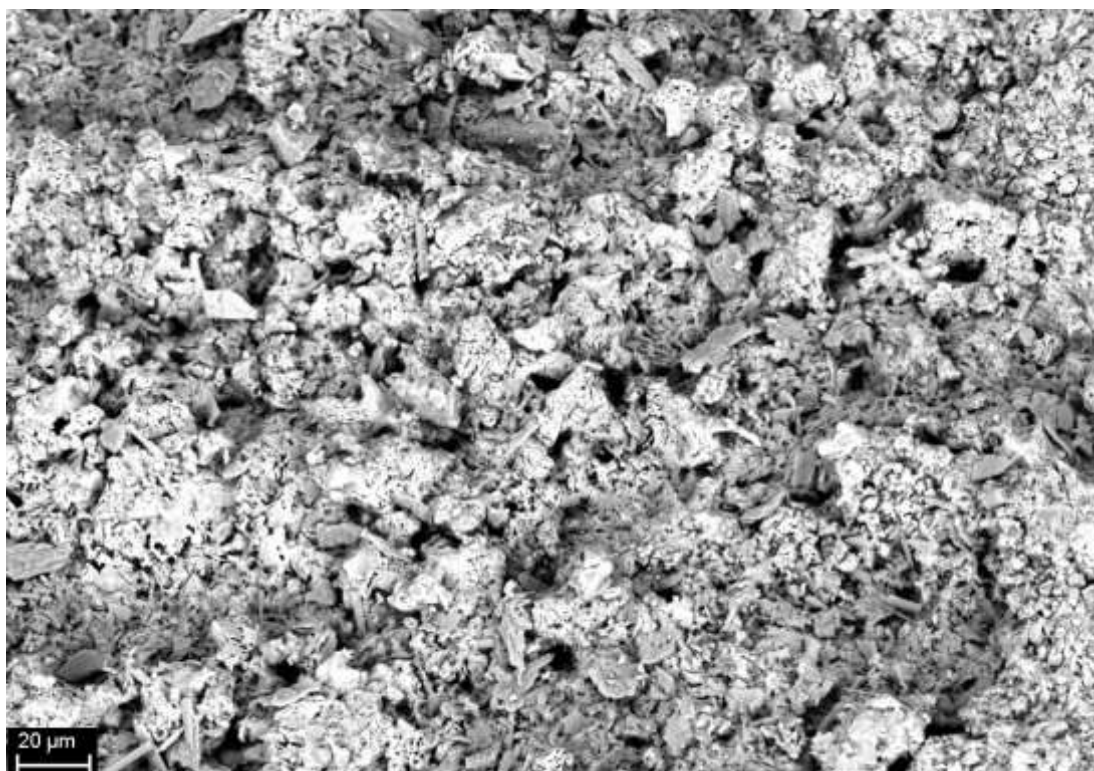


Figura 5.11 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P3 reduzida na temperatura de 850 °C.

5.3.2.2. Amostras sob Redução à 950 °C

Sob temperatura de redução de 950 °C já se tem a presença de ferro fibroso de forma exacerbada, formando uma forte ligação entre as pelotas. Essa estrutura de ferro metálico é muito conhecida, fundamentada, e é tida como uma das principais responsáveis pela formação dos cachos no processo de redução direta. Nas três pelotas notam-se essas formações. Na Figura 5.12 é dado destaque a maneira como o ferro fibroso está alongado e ancorando duas superfícies de pelotas P1 distintas. De maneira semelhante, na Figura 5.13 é possível ver ferros fibrosos bem desenvolvidos em toda extensão da superfície. Já na pelota P3, Figura 5.14, a presença da morfologia fibrosa é mais incipiente, por conta do atraso na evolução morfológica nessa pelota.

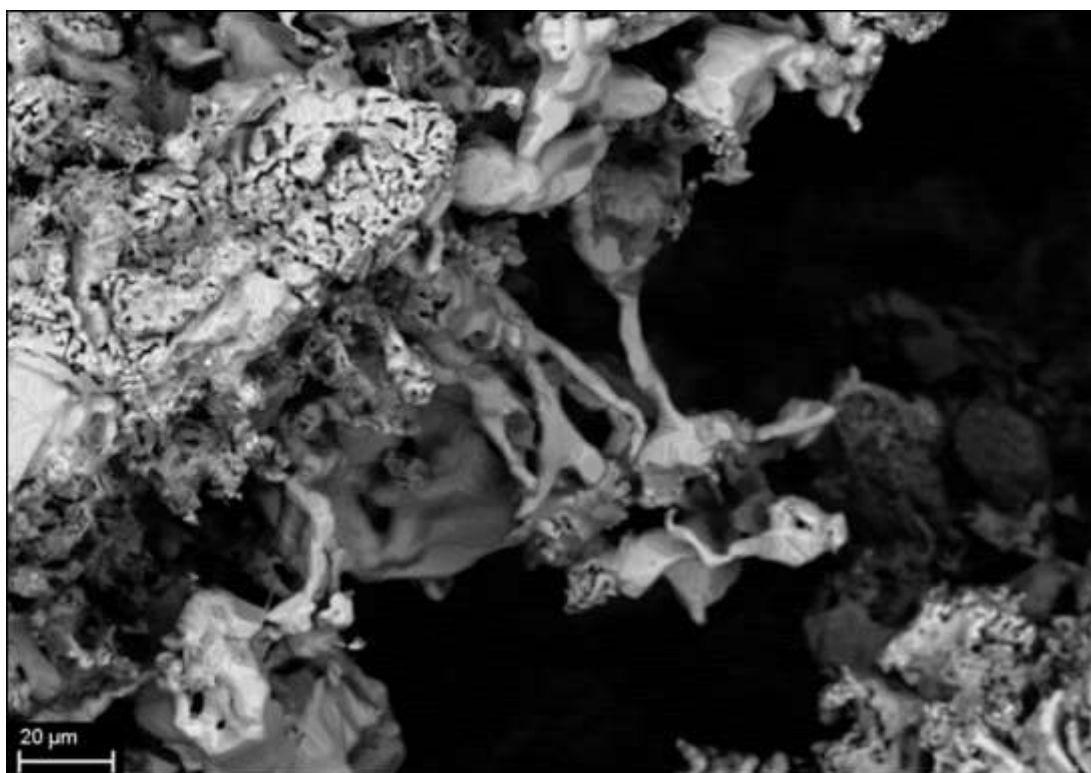


Figura 5.12 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P1 reduzida na temperatura de 950 °C.

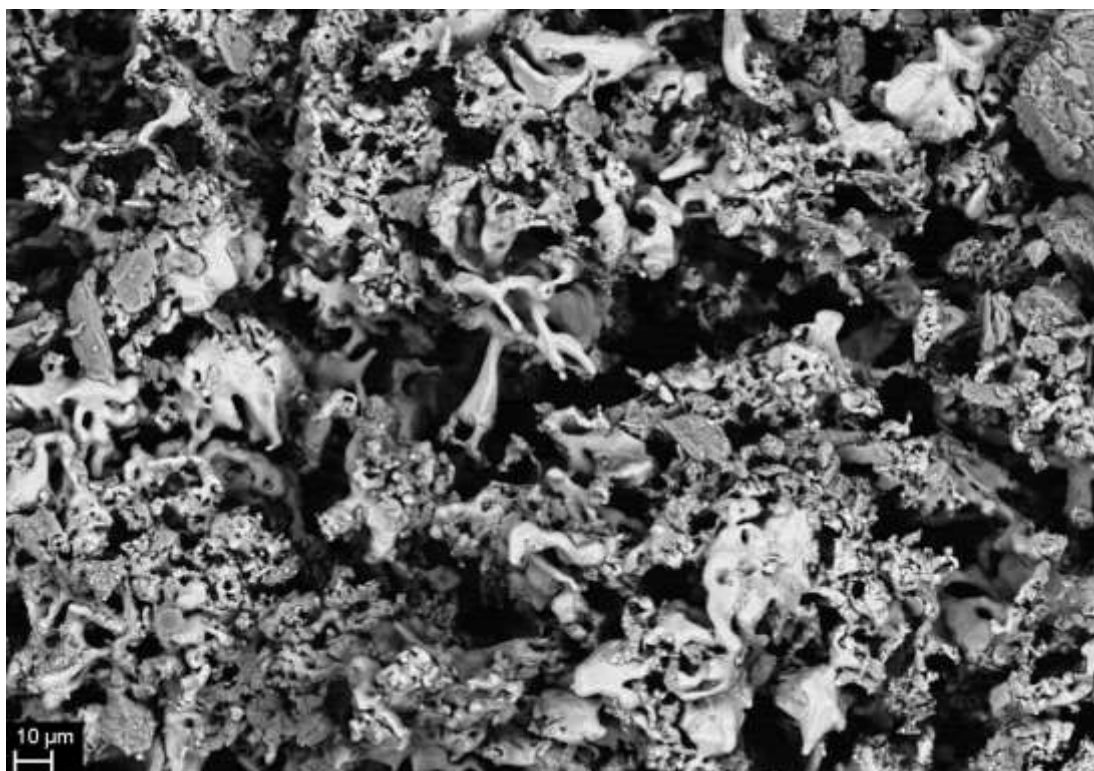


Figura 5.13 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P2 reduzida na temperatura de 950 °C.



Figura 5.14 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P3 reduzida na temperatura de 950 °C.

5.3.2.3. Amostras sob Redução à 1050°C

No nível de temperatura à 1050 °C as mudanças foram mais agressivas em termos de morfologia. O aspecto do ferro metálico passa a se apresentar uma estrutura completamente distorcida e heterogênea. Uma característica notável em todas as pelotas são as áreas com ferro metálico numa forma lisa, arredondada e recém-precipitada (Figuras 5.15 a 5.17). O racional é que em temperaturas muito elevadas e já com um amolecimento intenso todos os poros da morfologia são fechados e com isso ela passa a ser uma superfície mais lisa e de contornos arredondados, uma vez que o ajuste de entropia do sistema impele que a superfície seja minimizada. Por fim, ele também é dito recém-precipitado, pois, logo após a redução quando a temperatura volta a cair, o seu estágio de amolecimento regride e o material volta a ser sólido. De um modo geral, esse processo de transformação de morfologia promove uma densificação do ferro metálico, propiciando mais adesão e, conseqüentemente, gerando cachos muito resistentes, como também é citado em outros trabalhos (YI, 2013) e (KOMANTINA, 2004).

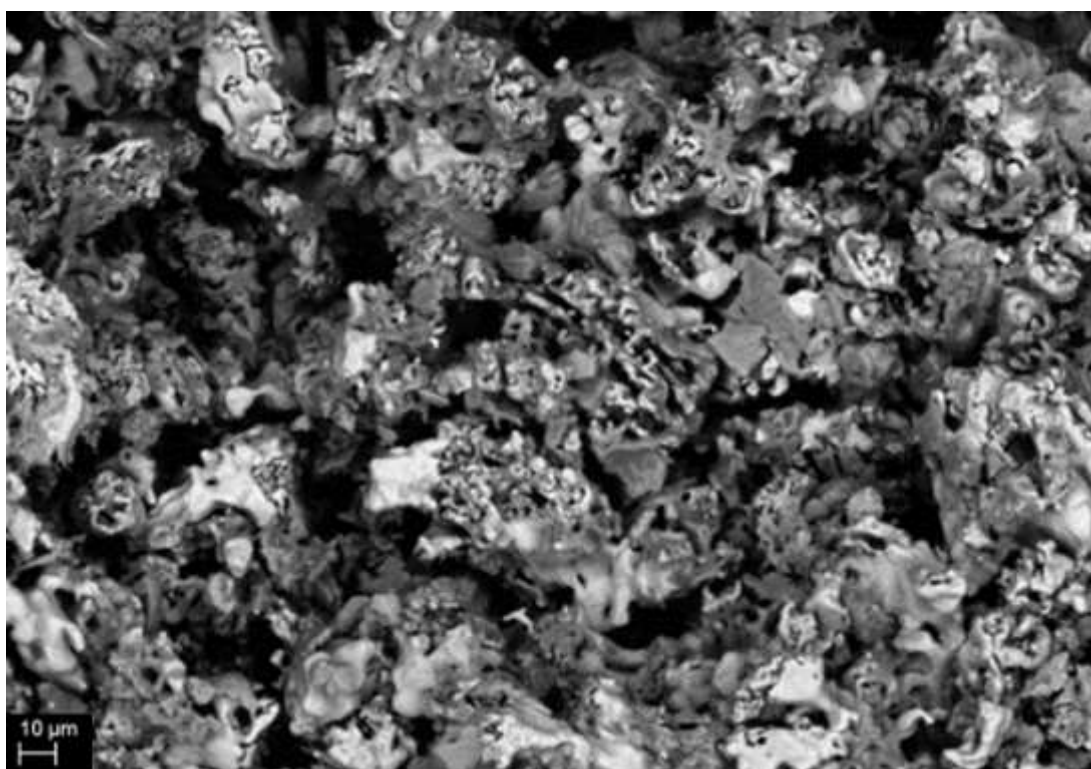


Figura 5.15 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P1 reduzida na temperatura de 1050 °C.

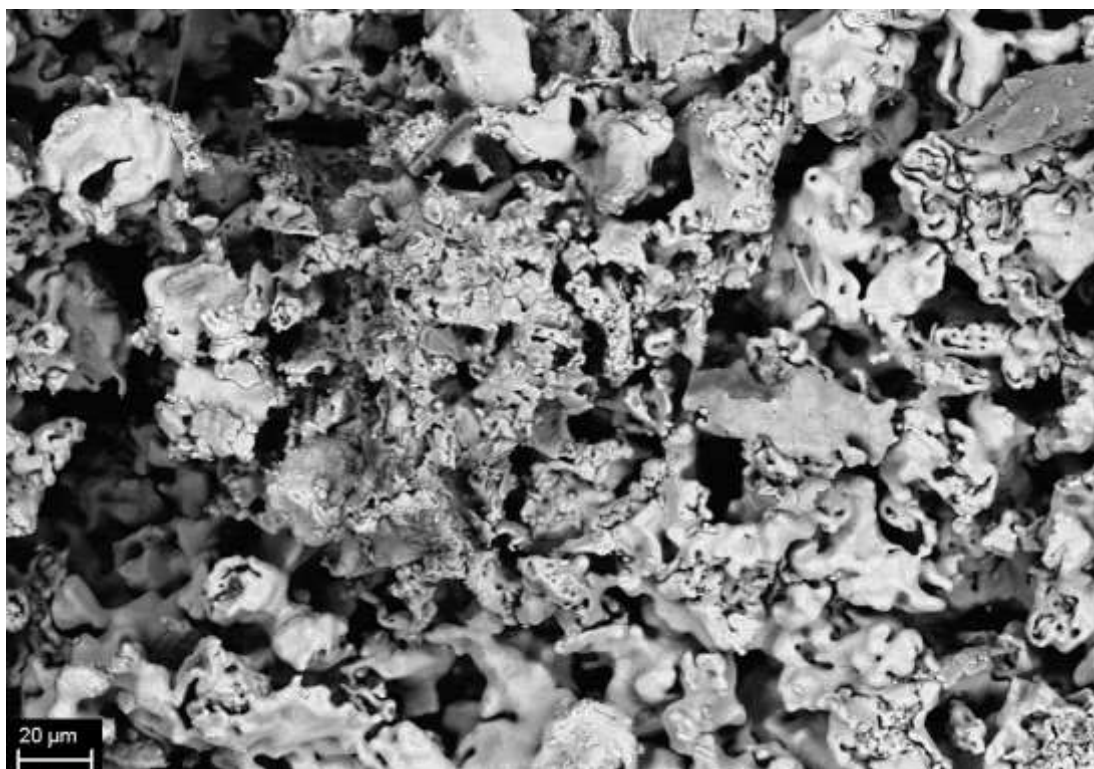


Figura 5.16 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P2 reduzida na temperatura de 1050 °C.

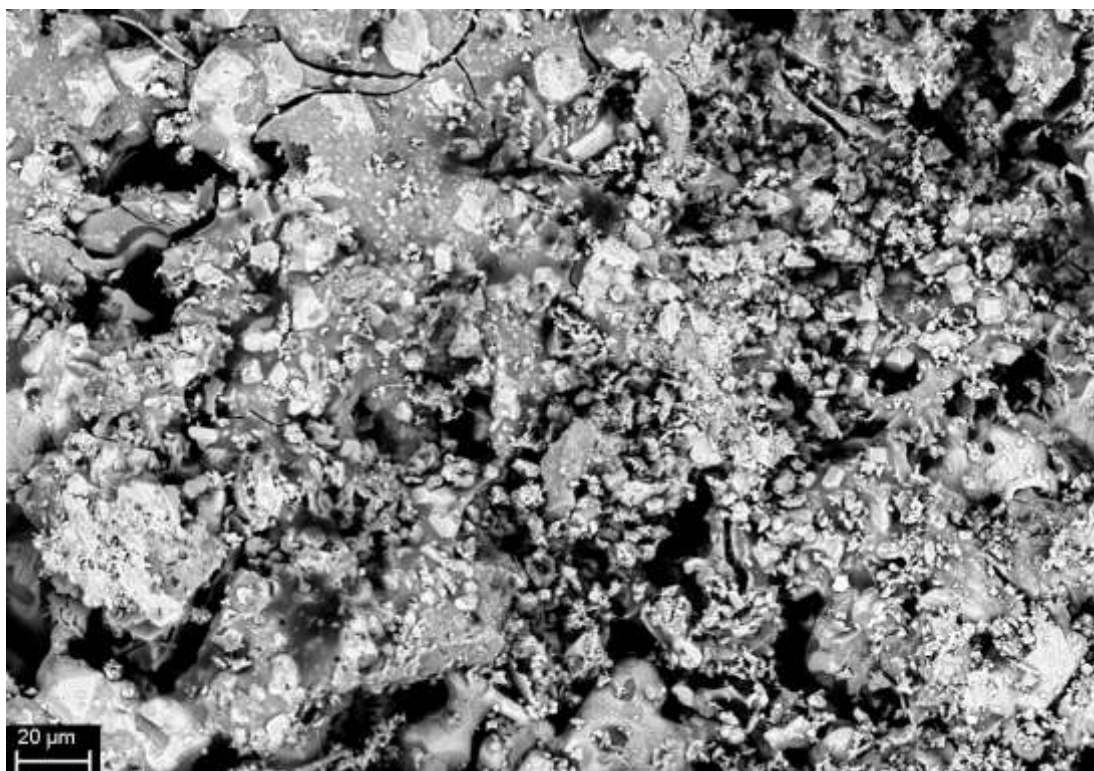


Figura 5.17 – Morfologia do ferro metálico via MEV da pelota P3 reduzida na temperatura de 1050 °C.

É interessante ressaltar também que na amostra de P3 a concentração das estruturas de ferro metálico recém-precipitado, liso e arredondado é menor quando se comparado visualmente com as imagens de P1 e P2, em função do relativo atraso na evolução morfológica.

5.3.3. Avaliação de EDS

Com a intenção de verificar a presença do agente de recobrimento nas interfaces e superfícies dos cachos de pelotas, algumas análises de imagens feitas com o MEV foram varridas com o auxílio do EDS acoplado. O resultado foi que em todas as superfícies analisadas continham resquícios do elemento Mg e Si, que são os principais constituintes do agente de recobrimento serpentinito. Nas temperaturas mais baixas, 850°C e 950°C, era possível ver nas regiões com menos pontos de ligação entre pelotas uma maior concentração de agente de recobrimento. Porém, em 1050°C, mesmo nas regiões onde o agente de recobrimento estava presente e estável, o ancoramento acontecia. Na Figura 5.18 observa-se que o Mg e Si estavam presentes e dispersos ao longo da superfície em todas as 3 pelotas na temperatura de 1050°C. Esta observação também condiz com os dados de IA apresentados anteriormente, os quais demonstravam que todas as pelotas retiveram de forma similar o agente de recobrimento em sua superfície.

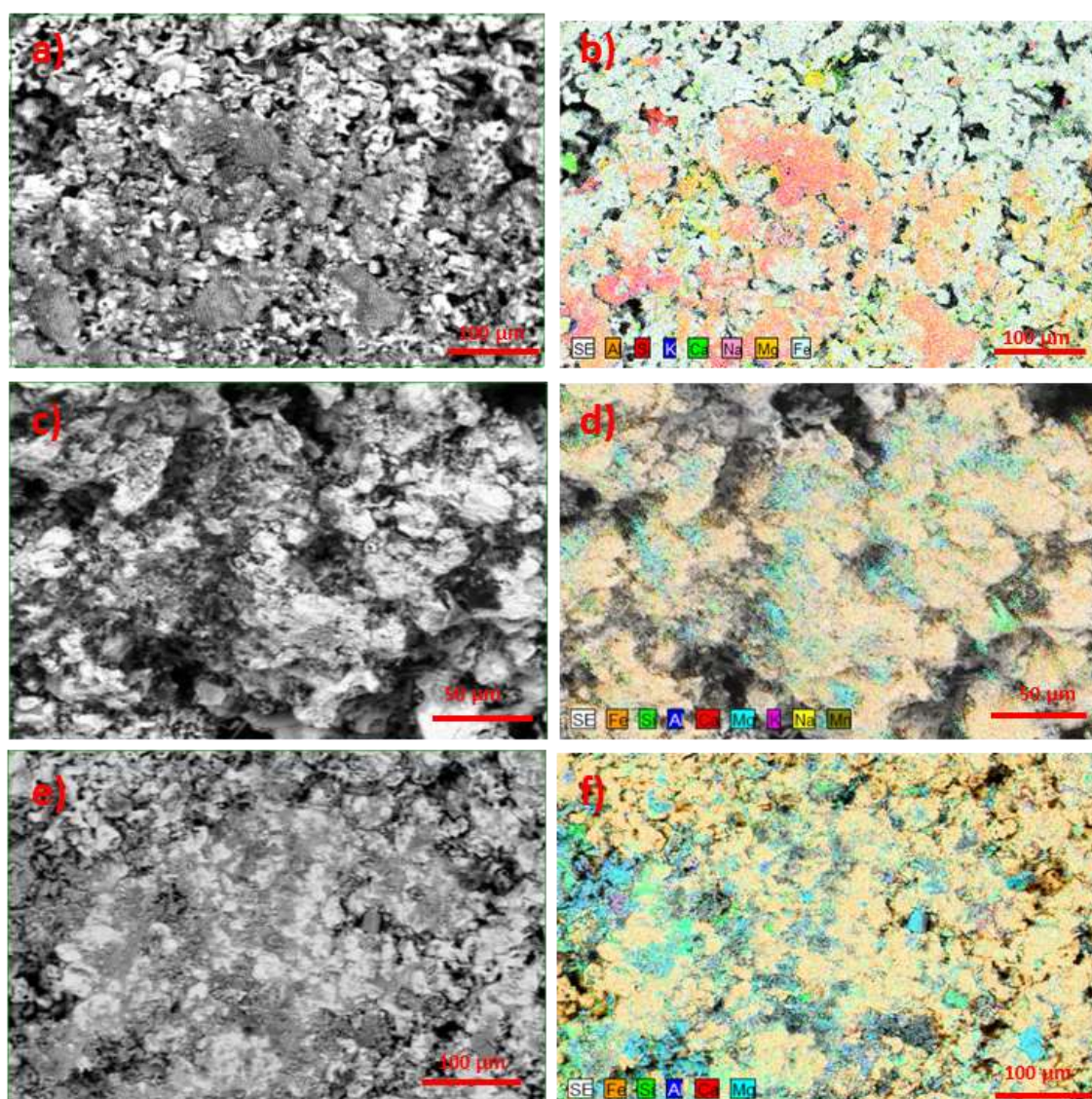


Figura 5.18 – Áreas registradas no MEV e que foram varridas por análise de EDS de elementos químicos nas pelotas: (a) e (b) P1, (c) e (d) P2, (e) e (f) P3.

Por inspeção dos resultados já apresentados nos itens anteriores, constata-se que o índice de colagem na temperatura de 1050°C foi elevado para todas as pelotas, mas ao mesmo tempo sabe-se que o agente de recobrimento ainda existia em boa parte da extensão superficial dos cachos. A justificativa para essa ineficiência do agente de recobrimento em tal temperatura pode estar apontada na Figura 5.19. Nela pode-se ver um fragmento de serpentinito com sua respectiva análise química semi-quantitativa, em volta de ferro fibroso, distorcido e recém-precipitado. O que leva a acreditar que com esses tempos de exposição a altas temperaturas a morfologia do ferro metálico se desenvolve muito intensamente a ponto de envolver o agente de recobrimento e até

mesmo se conectar fisicamente com ele. Tal constatação aponta para o fato de que existe um limite de eficiência para o uso dos agentes de recobrimento em função das condições de redução.

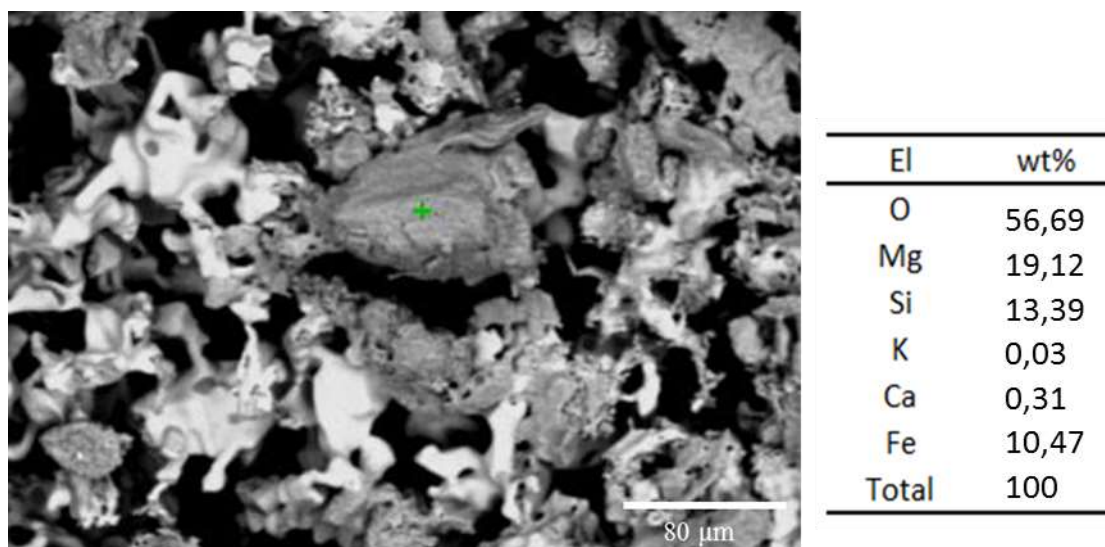


Figura 5.19 – Imagem do MEV de superfície da pelota P1 reduzida a 1050°C e análise química semi-quantitativa via EDS do ponto em destaque evidenciando a presença de serpentinito.

5.3.4. Avaliação de Espectroscopia Mössbauer e DRX

Uma das principais observações feitas a partir dos resultados de colagem foi de que a pelota P3 apresentou os menores índices nas temperaturas de 850°C e 950°C. Nesse sentido, foi feita uma avaliação através de espectroscopia Mössbauer e DRX a fim de identificar alguma diferença nas fases ferrosas presentes na P3 e que pudessem estar associadas ao efeito do MgO.

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22, encontram-se os espectros Mössbauer para as pelotas P1, P2 e P3, respectivamente, quando houve redução a 950 °C. Tal temperatura foi escolhida por conta da maior diferença existente entre os índices de colagem nesse ponto.

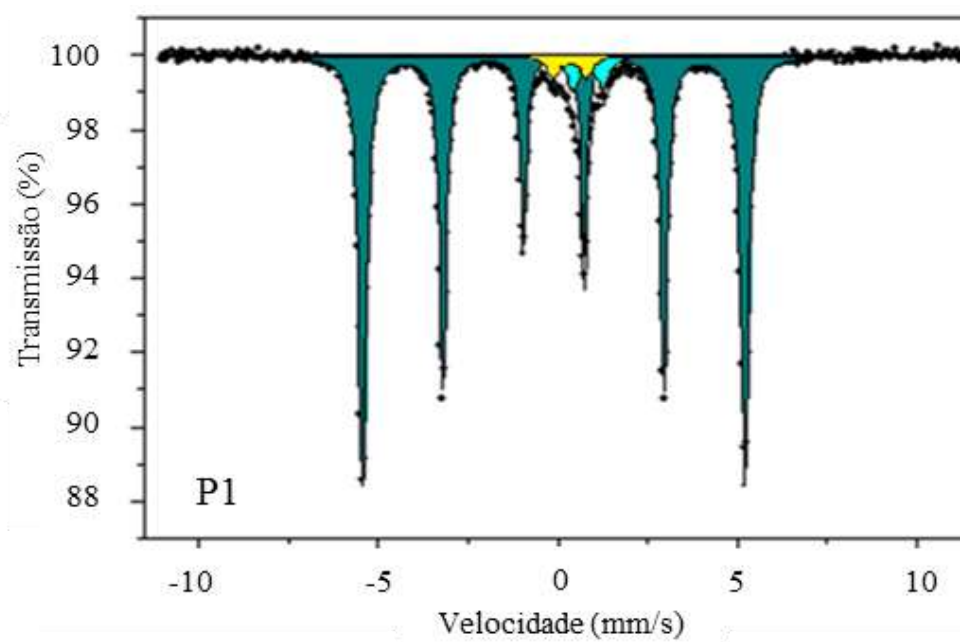


Figura 5.20 – Espectro Mössbauer da amostra P1 à 950°C.

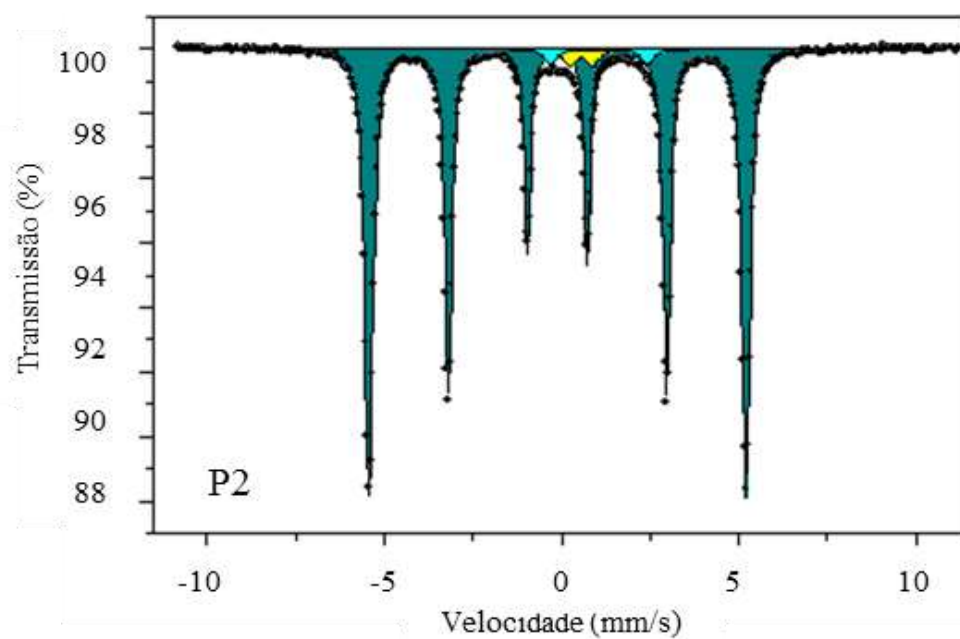


Figura 5.21 – Espectro Mössbauer da amostra P2 à 950°C.

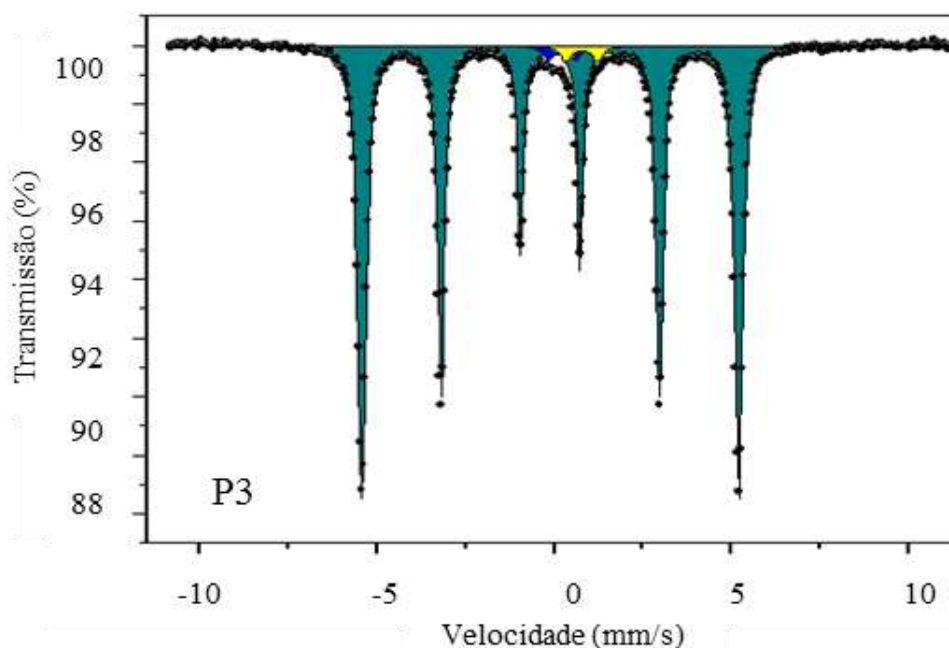


Figura 5.22 – Espectro Mössbauer da amostra P3 à 950°C.

Com relação as fases ferrosas apuradas nos materiais, o ferro metálico foi a fase majoritária em todos (verde escuro), seguido pela wustita (amarelo). Enquanto que a presença de magnetita não foi observada em nenhum dos casos. Dentre as diferenças, as amostras de P1 e P2 apresentaram outra fase caracterizada por silicatos (verde claro), já a pelota reduzida P3 apresentou uma fase que aponta a presença de ferrita (azul escuro). No intuito de complementar a análise de Mössbauer, as duas pelotas com maior e menor índice de colagem na temperatura de 950°C, P2 e P3, foram também levadas a DRX para elucidar as outras fases.

A Figura 5.23 mostra que a amostra P2 é composta principalmente por Fe metálico, sendo que wustita foi identificada como fase minoritária. Além destas fases, alguns picos, indicados pelas setas na figura, não foram identificados. Sugere-se que estes picos não identificados estejam associados à presença de silicatos, assim como na pelota P3.

Por outro lado, a Figura 5.24 mostra que a amostra P3 é composta majoritariamente por Fe metálico. Wustita e Mg-ferrita foram identificadas como fases minoritárias. Além destas fases, alguns picos, indicados pelas setas na figura, não foram identificados. Sugere-se que estes picos não identificados estejam associados à presença de silicatos.

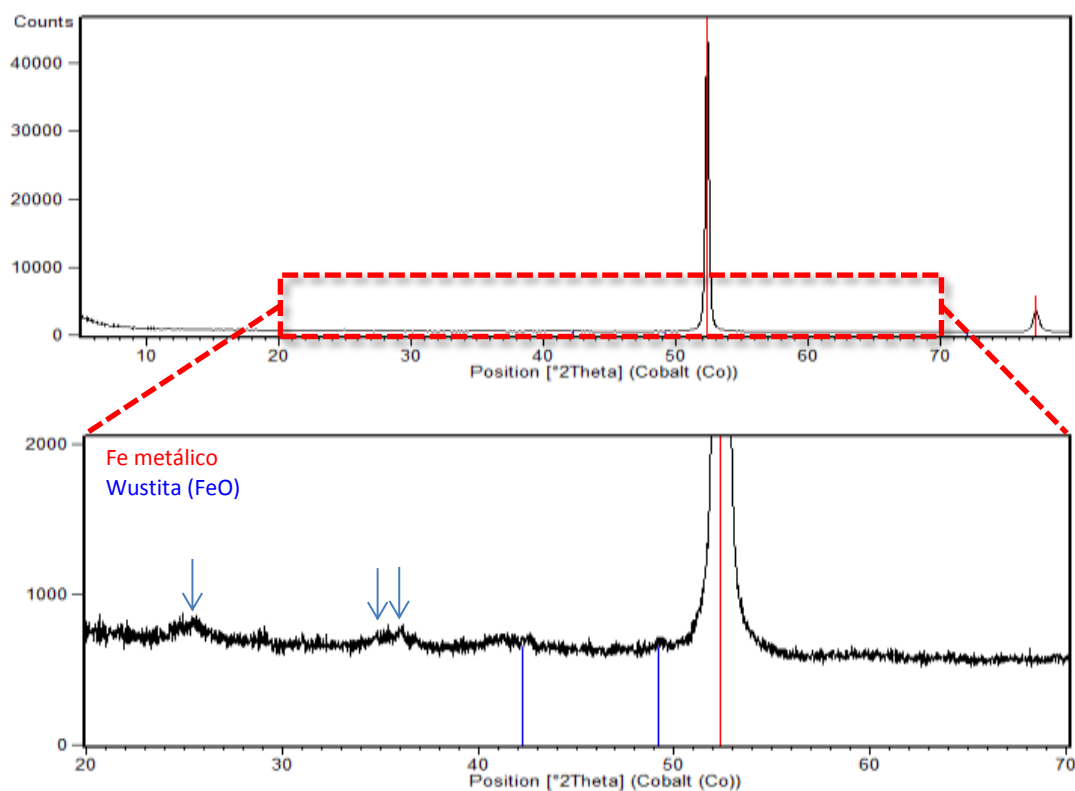


Figura 5.23 – Difratoograma da pelota reduzida P2 à 950°C.

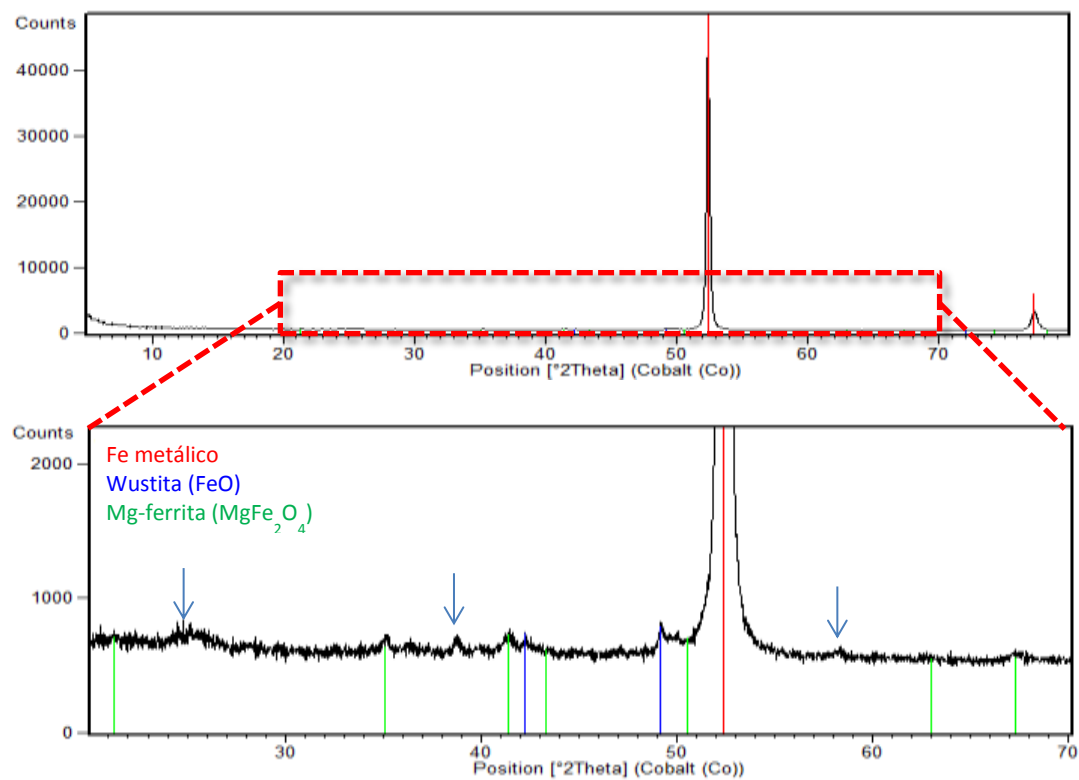


Figura 5.24 – Difratoograma da pelota reduzida P3 à 950°C.

Com base nos resultados de DRX e na análise química, indica-se que a ferrita identificada na amostra P3 contém predominantemente Mg, podendo a mesma conter outros elementos em sua estrutura, como por exemplo, Al e Ca. Esta indicação está baseada ao fato de que Mg-ferrita pura (MgFe_2O_4) é representada por dois sextetos no espectro Mössbauer e o componente associado a esta fase no presente espectro está representado por um dubleto (comportamento paramagnético). Este dubleto pode ter sido originado pela substituição parcial de Mg e/ou Fe na estrutura da ferrita e/ou por pequeno tamanho de partícula da fase. Sendo assim, há indícios de que a presença do Mg causou deturpações ao formar as ferritas de magnésio, retardando a evolução morfológica do ferro metálico e culminando num menor índice de colagem.

6. CONCLUSÃO

A tentativa de se avaliar as diferenças existentes entre as morfologias em função da temperatura e tipo de pelota e correlacioná-las com os índices de colagem obtidos foi feita com sucesso. Os principais pontos do trabalho são:

- Os Índices de Aderência ficaram próximos, dentro do esperado, demonstrando que o agente de recobrimento teve uma adesão efetiva na superfície de todas as pelotas.
- Percebeu-se que tanto a variável temperatura quanto tipo de pelota foram influentes para a variável resposta índice de colagem. Em temperaturas mais elevadas o Índice de Colagem foi sempre maior, independente do tipo de pelota. A pelota P3, que continha mais MgO, apresentou Índice de Colagem bem inferior que as demais para as temperaturas de 850°C e 950°C.
- Foi nítida a evolução que houve de morfologia em função da temperatura. No início a 850°C o ferro metálico se apresentava mais comumente na forma erodida e deformada, em 950°C a presença de ferro fibroso era a mais marcante e por fim, a 1050°C constatava-se uma formação mais heterogênea, distorcida, com ferros fibrosos de maior comprimento e ferro recém-precipitado e liso.
- Ao correlacionar os resultados de índices de colagem com as morfologias bem discriminadas pelas análises no MEV, pode-se notar que a presença de ferro deformado e erodido não acarreta em conexão suficiente para formação de

cachos. Por outro lado, a estrutura de ferro fibroso que é reconhecida a partir de 950°C, tem valores já considerados altos e que provavelmente dependem de quantos pontos de ancoragem efetivamente estão presentes nos cachos. Enquanto que à 1050°C, o ferro recém precipitado e de alta energia implica em formação de cachos de resistência elevadíssima, que praticamente não se desintegram com tamboramento e seriam problemáticos em experiências industriais.

- Em temperaturas de 1050°C de redução, os Índices de Colagem foram elevados em todas as pelotas, apesar das análises de EDS e MEV apontarem para a presença de elementos do agente de recobrimento da superfície. Tal fato corrobora a tese de que nestas circunstâncias de redução, o tempo e temperatura são demasiadamente elevados e acarretam numa morfologia de ferro metálico capaz de prevalecer sobre a barreira física do agente de recobrimento e estabelecer ligações fortes e resistentes.
- As análises de espectroscopia Mössbauer e DRX corroboram a ideia de que a pelota P3, que teve menor índice de colagem, tem como diferencial a presença de ferritas de Mg, as quais alteram o comportamento de redução e evolução da morfologia do material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugeridos para trabalhos futuros os seguintes itens diretamente relacionados com o trabalho realizado:

- Desenvolvimento de um teste laboratorial com um ciclo térmico mais condizente com a prática operacional dos reatores de Redução Direta e que respeite o limite de colagem catastrófica das matérias-primas. A partir desse desenvolvimento, avaliar qual o agente de recobrimento é o mais efetivo na prevenção de formação de cachos.
- Avaliar a influência da basicidade quaternária na colagem para um mesmo tipo de pelota, fabricada a partir de um mesmo feed e insumos.

- Avaliar num programa de simulação numérica fluido-computacional (CFD) o impacto da formação de cachos no desempenho de reator de redução direta, estabelecendo uma correlação entre índice de colagem com vazão de gases, produtividade e/ou tempo de residência no reator.
- Avaliar a interação de aplicação de supressor de pó e água de resfriamento com a adesão da dosagem de coating na pelota.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. AKZO NOBEL N. V., Arnhem, Netherlands, Harry. R. G. STEEGHS, Englewood, Colo. Method for producing reducible iron-containing material having less clustering during direct reduction and products thereof. C22B 1/24. US 277844. 5476532. 20 jul. 1994; 19 dez.1995.
2. ALENCAR, J.; EMRICH, M.; LEITE, A. e RESENDE, V. Avaliação do índice de colagem de pelotas RD Vale. Nova Lima: VALE S/A, Nov., 2014. [Relatório interno]
3. ALENCAR, J.; EMRICH, M. e LEITE, A. Estudo de alternativas de coating para temperaturas extremas de bustle gas. In: Anais do 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. ABM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2014.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. ABNT NBR ISO 3271; Pelotas de minério de ferro como insumo para alto-forno e redução direta – Determinação dos índices de tamboramento e abrasão. 1ª Edição. Rio de Janeiro, 7p, 2009.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. ABNT NBR ISO 4700 – Pelotas de minério de ferro como insumo para alto-forno e redução direta – Determinação da resistência à compressão. 1ª Edição. Rio de Janeiro, 6p, 2010.
6. ATSUSHI, M.; UEMURA, H. and SAKAGUSHI, T. Midrex® Processes. Kobelco Technology Review, n. 29, Dec. 2010.
7. BATTLE, T.; et al (Ed.) The Direct Reduction of Iron. In: SEETHARAMAN, S. (Ed.). Treatise on Process Metallurgy: Industrial process. New York: Elsevier, V.3, p. 89-176, 2014.

8. CAMPOS, V. Fundamentos da Redução Direta de Minérios de Ferro. Edições Engenharia, UFMG. Belo Horizonte, p. 20-28, 1980.
9. CAPRIOTTI, L. O. Operating and Maintenance Safety Procedure in the direct reduction plant. Villa Constitución: Development Maximize Technology, 1ª ed, p.120-124, 2012.
10. COLLINS, R., NORRMAN, L. Direct Reduction Pellets for the 21st century – a Case Study, Direct From Midrex, p.4, 2nd Quarter 2001.
11. FANG, J. Sticking problem in fluidized bed iron ore reduction [J]. Iron and Steel, 26(5): 11-15, 1991.
12. FANG, J. Theory of non-blast furnace ironmaking process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, p. 5-20, 2002.
13. GOLUNSKI, S. Why use platinum in catalytic converters? Platinum Metals Review V. 51, p.162, 2007.
14. GRISCOM, F.N., METIUS, G. E., KOPFLE, J. T., Ironmaking Technology for the New Millenium. Direct from Midrex, p.3-6, 2nd Quarter 2000.
15. HAYASHI, S., IGUSHI, Y. Factors Affecting the Sticking of Fine Iron Ores during Fluidized Bed Reduction. ISII International, V. 32, n. 9, p.962 – 971, 1992.
16. IIMA, International Iron Metallics Association. The Effects of Alloying Elements on Steel. Disponível em: <http://metallics.org.uk/the-effects-of-alloying-elements-on-steel/>. Acesso em: 10/12/2015.
17. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. ISO 11256 – Iron ore pellets for shaft direct-reduction feedstocks - Determination of the clustering index. Second edition. Genebra, p.13, 2007.
18. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. ISO 11257 – Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks – Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization. Second edition. Genebra, p.8, 2007.

19. KASABGY, T.E., LU, W-K. The Influence of Calcia and Magnesia in Wustite on the Kinetics of Metalization and Iron Whisker Formation. American Society for Metals and the Metallurgical Society of Aime. V. 11B, p.409, September, 1980.
20. KOBAYASHI, M., GUDENAU, H. W., BURCHARD, W. G. e SCHAEFER, H. C. Fibrous Growth of Iron Precipitates during Reduction of iron Ores by CO Gas. ISIJ International, V. 71, n. 9, p.1102-1109, 1985.
21. KHODAK, L. Z., BORISOV, Yu. I., MASHKOV, V. M. Conglomeration of Iron-ore Pellets under a Load in the Course of Reduction by Hydrogen. Russian Metallurgy, V. 3, p.9-12, 1990.
22. KOMANTINA, M., GUDENAU, H. W. The Sticking Problem During Direct Reduction of Fine Iron Ore in the Fluidized Bed. Metalurgija – Journal of Metallurgy, p.309 – 328. 2004.
23. KORTMAN, H.A.; RITZ, V.J. and MUNNIK, B. Improvement of DR pellets related to sticking and process by application of specifically adjusted coating minerals, SGA/AKZO Nobel Chemicals, 2009.
24. LOPES, F. S. Estudo do Fenômeno de Colagem das Pelotas Samarco Durante o Processo de Redução Direta. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 136p. , 2004. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais)
25. MIDREX Technologies, Inc. 2015. World Direct Reduction Statistics. Disponível em: <http://www.midrex.com/assets/user/media/MidrexStatsbook20141.pdf>. Acesso em: 29/09/2015.
26. MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. LTC: Rio de Janeiro, 2003.
27. MOURÃO, M.; et al. Introdução à Siderurgia. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. São Paulo. 428p. 2007.
28. NICOLLE, R., RIST, A. The Mechanism of Whiskers Growth in the Reduction. Metallurgical Transactions, V. 10B, p. 429-438, 1979.

29. NĚMEC, M.; WACKER, L. and GAGGĚLER, H. Optimization of the graphitization process at AGE-1. Proceedings of the 20th International Radiocarbon Conference, edited by A J T Jull RADIOCARBON, V. 52, n. 2–3, p 1380–1393, 2010.
30. PAQUET, G.; GOURDE, S.; GODIN, E. Physical tests: their meaning and relevance to iron ore pellets. Proceedings of the AISTech Conference, V.1, p. 133-145. 2005.
31. PENA, E. Q. Pelotização de Minérios de Ferro. Fundação Gorceix – NUPEC, 2008.
32. PEREIRA, J. G. Avaliação da utilização de diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem de pelotas durante o processo de redução direta; Dissertação de Mestrado; UFMG, 2012.
33. PONTHEKANDATH, M. Mysteries of reduction swelling of iron ores. In: CVRD DR SEMINAR, 6, Belo Horizonte, 2007.
34. SAAB, Magid Wahib. Modelamento matemático de reações gás-sólido não catalíticas com múltiplas camadas de produtos. 1982. 219p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1982.
35. SHAO, J.H.; GUO, Z.C. e TANG, H.Q. Influence of temperature on sticking behaviour of iron powder in fluidized bed, ISIJ International, V. 51, p.1290 -1295, 2011.
36. WONG, P. L. M., KIM, H. S., CHOI, C. H. Sticking behaviour in direct reduction of iron ore. Ironmaking and Steelmaking, V. 26, p. 53-57, 1999.
37. World Steel Association. Disponível em: <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/iron-archive/iron-annually/DRI_yearly_1980-2012/document/DRI%20annual%201980-2013.pdf> Acesso em 19/01/2015.
38. YI, L.; HUANG, Z. and JIANG, T. Sticking of iron ore pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide mixtures: Behavior and mechanism. Powder Technology, n. 235, p.1001–1007, 2013.

39. ZHANG, B.; GONG, X.; WANG, Z. e GUO, Z. A comparative study of influence of fluidized conditions on sticking time during reduction of Fe₂O₃ particles with CO. Powder Technology, n. 225, p.1-6, 2013.

40. ZHONG, Y.W.; GONG, X.Z.; WANG, Z. e GUO, Z.C. Effect of iron surfaces with nano/micro structures on the sticking of Fe₂O₃ in fluidized bed reduction, J.USTB, n. 33, p. 406–412, 2011.