

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia

Estudo da Redução-Fusão de Misturas Autorredutoras de Carepa e Coque de Petróleo
com Vistas à Utilização em Fornos Elétricos a Arco

Bruno Deves Flores

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre
2011

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, ao professor Eduardo Osório pela orientação, confiança, amizade e todos os incentivos, pessoais e profissionais.

Ao professor Antônio Cezar Faria Vilela por minha contribuição em minha formação acadêmica e pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisas do Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

Ao professor e amigo Mauricio Bagatini pela grande contribuição com minha formação acadêmica, por diversas discussões pertinentes a esse trabalho e pela amizade ao longo dos anos de trabalho em conjunto.

Aos meus pais, Claudio Flores e Tânia Deves pelo carinho, amor e por tornar possível essa conquista.

A Rafaela Baumgarten pela amizade, companheirismo e paciência ao longo de toda minha graduação.

Aos colegas e bolsistas de trabalho Ismael, Michel e Iara, os quais contribuíram de forma fundamental na execução de ensaios e análises.

A Gerdau Riograndense, em especial aos engenheiros Anderson Kempka e Anderson Badia pelo incentivo a este estudo.

Ao engenheiro Pedro Buzin por diversas discussões e observações pertinentes a esse trabalho.

A toda equipe do LASID pela contribuição e cooperação ao longo dos anos.

Aos meus colegas de graduação, em especial ao amigo Vagner Machado pelos anos de parceria e companheirismo.

A todos que participaram de forma direta ou indireta do meu caminho ao longo dos anos, o meu sincero obrigado.

RESUMO

Devido à inerente geração de resíduos as usinas de fabricação de aço vêm, buscando alternativas ambientalmente sustentáveis para a destinação de seus resíduos. Neste sentido os processos de redução-fusão de misturas autorredutoras se apresentam como uma alternativa promissora.

Nesse trabalho buscou-se entender os fenômenos envolvidos durante as etapas de redução e fusão de misturas autorredutoras de carepa (resíduo) e coque de petróleo em forno mufla, em condições que buscam uma aproximação da prática em fornos elétricos. Utilizou-se coque de petróleo como agente redutor para a redução dos óxidos de ferro da carepa, segundo a reação $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$. Foram preparadas amostras de 50g de mistura, na proporção de 85%-15% e 90%-10% de carepa e coque de petróleo, respectivamente. A mistura foi introduzida no forno na temperaturas de 1300°C e submetida ao aquecimento até a temperatura de 1500°C, com interrupção dos ensaios nos tempos de 2, 4, 6, 8 e 12 minutos. Após ensaio realizou-se análises de perda de massa, bem como análises dos produtos formados através de via úmida, difração de raios-X, análises visuais e analisador de carbono (LECO).

Foram necessários oito minutos de ensaio para se atingir a máxima conversão das amostras e a redução dos óxidos de ferro, a qual ocorre majoritariamente no estado sólido. Após a máxima perda de massa foram necessários mais 4 minutos (tempo de incubação) de ensaio para se atingir a total fusão das amostras. O comportamento de fusão das misturas está diretamente relacionada ao processo de carburação do ferro. A carburação direta foi apontada como o mecanismo principal para o aumento de carbono no ferro.

ABSTRACT

Due to the rising generation of waste steelmaking plants have recently seeking environmentally sustainable alternatives for the disposal of their waste. In this sense the process of smelting reduction using self-reduction mixtures plays a promising alternative.

This study aimed to understand the phenomena involved during the stages of reduction and melting of self-reduction mixtures of scale (residue) and petroleum coke in a muffle furnace under conditions to approach the industrial practice of electric arc furnaces. Petroleum coke was used as a reducing agent for reducing iron oxide scale, according to the reaction $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$. Samples of 50g of the mixture were prepared in the proportion of 85% -15% and 90% -10% of scale and petroleum coke, respectively. The mixture was introduced into the furnace at temperatures around 1300°C and heated to a temperature of 1500 ° C, with test interruption times of 2, 4, 6, 8 and 12 minutes. Mass loss and visual analysis were carried out after testing as well as analysis of the products formed by the wet way, X-ray diffraction, carbon analyser (LECO) and morphological analysis.

It took eight minutes of testing to achieve maximum conversion of the samples and the reduction of iron oxides, which occurs mostly in the solid state. After the maximum mass loss took another 4 minutes (incubation time) to achieve a total melting of the samples. The melting behavior of mixtures is directly related to the process of carburization of iron. The direct carburization was appointed as the main mechanism for the increase of carbon in iron.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Rotas de produção de aço	3
3.2 Fundamentos da Redução Carbotérmica de Óxidos de Ferro	10
3.3 Fundamentos da Autorredução	12
3.4 Aspectos Gerais da Fusão de Misturas Autorredutoras	15
3.5 Reciclagem de resíduos siderúrgicos.....	20
3.5.1 Carepa – Aspectos Gerais.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Matérias-primas	25
4.2 Formulação das Misturas Autorredutoras.....	27
4.3 Ensaio de Redução-Fusão em Forno Mufla.....	29
4.4 Avaliação do Rendimento dos Ensaios de Redução-Fusão em Forno Mufla.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Composição das Misturas Autorredutoras.....	36
5.2 Obtenção de Ferro através da Redução-Fusão em Forno Mufla	39
5.3 Caracterização do Ferro Metálico Formado	49

5.4 Mecanismos da Redução-Fusão das Misturas Autorredutoras.....	53
6. CONCLUSÕES.....	57
7. TRABALHOS FUTUROS.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma das rotas de produção de ferro aço.....	3
Figura 2. Produtos da redução direta, DRI e HBI (Midrex, 2010).....	6
Figura 3. Fluxo do processo Corex (Singh, 2008).....	8
Figura 4. Fluxo do processo ITmk3 (midrex website).	9
Figura 5. Processo Tecnored (Noldin, 2002).....	10
Figura 6. Diagrama de Chaudron (Adaptado de Lúcio, 1981).	12
Figura 7. Etapas da redução de aglomerados autorredutores (Noldin, 2002).....	14
Figura 8. Diagrama ferro carbono (Callister, 2007).	16
Figura 9. Comportamento de redução e fusão de pelotas autorredutoras (Gudenau et al 2005).....	17
Figura 10. Esquematização da carburação do ferro em misturas autorredutoras (Ohno et al., 2008).....	18
Figura 11. Esquematização do processo de carburação do ferro durante em um sistema contendo FeO, (a) redução do FeO da escória, (b) mecanismo de transporte do ferro através da escória e (c) carburação do ferro por Fe-C (adaptado de Ohno et al.,2004). 20	
Figura 12. Estrutura típica da carepa (Bagatini, 2011).....	23
Figura 13. Carepa (a) amostra de laboratório (b) pilha em planta siderúrgica.....	25
Figura 14. Distribuição granulométrica da carepa.....	26
Figura 15. Coque de petróleo.	27
Figura 16. Distribuição granulométrica do coque de petróleo.	27
Figura 17. Equipamentos utilizados para análise termogravimétrica (a) termobalança e (b) cadinho tipo copo. (colocar legenda na figura).....	29
Figura 18. Mistura de carepa e coque de petróleo acondicionada em “bags”.....	30

Figura 19. (a) Forno mufla utilizado para ensaios de redução-fusão e (b) figura esquemática de sua câmara interna do forno com cadinhos usados nos experimentos..	30
Figura 20. Perfil térmico dos ensaios de redução-fusão.....	31
Figura 21. Procedimento em de ensaio de redução-fusão em forno mufla, (a) carregamento das amostras, (b) fechamento da tampa do forno, (c) retirada das amostras do forno e (d) resfriamento em nitrogênio líquido.	32
Figura 22. Relação mássica $C_{\text{fixo}}/O_{\text{red}}$ das amostras estudadas (pontos em vermelho) e relação teórica para redução dos óxidos de ferro (linha verde).....	37
Figura 23. Análise termogravimétrica da mistura autorredutora A, com as variações de massa indicadas para cada etapa.....	38
Figura 24. Fração reagida para os ensaios de redução-fusão em forno mufla, mistura A (linha azul) e mistura B (linha vermelha).....	39
Figura 25. Difatogramas das amostras submetidas a ensaio de redução-fusão de (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10 e (f)12 minutos.	44
Figura 26. Morfologia das amostras tipo A em ensaio de redução-fusão após, a) 2, b) 4, c) 6, d) 8, e) 10 e f) 12 minutos.	46
Figura 27. Aspecto da amostra de doze minutos da amostra B.....	48
Figura 28. Análise de carbono do ferro formado.	49
Figura 29. Relação líquido e sólido para amostras entre 8 e 10 minutos de ensaio.	50
Figura 30. Microestrutura do ferro formado para amostra de 8 minutos.	51
Figura 31. Metalografia da amostra de 8 de ensaio de redução-fusão.	52
Figura 32. Microestrutura da amostra de 12 minutos de ensaio de redução-fusão.	53
Figura 33. Modelo topoquímico de reação das misturas submetidas a aquecimento em forno mufla, a) amostra após quatro minutos de teste, b) esquematização do mecanismo de redução das misturas e c) amostra após seis minutos de teste.....	54

Figura 34. Esquematização da carburação do ferro durante os ensaios de redução-fusão
..... 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estimativa de geração de resíduos siderúrgicos no Brasil e do Mundo (Cunha, 2006).....	21
Tabela 2. Composição da carepa utilizada no estudo.....	26
Tabela 3. Análise imediata do coque de petróleo.....	27
Tabela 4. Composição das misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo.....	36
Tabela 5. Análise via úmida da amostra A antes e após ensaios de redução-fusão.	42

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials
BOF – Basic Oxigen Furnace
atm - atmosfera
°C - temperatura em Celsius
 C_{fixo} - carbono fixo
cm – centímetro
DRI – direct reduction iron
DRX – difração de raios-X
FEA – Forno Elétrico a Arco
fr – fração reagida
g – grama
HBI – hot briquette iron
ICP – Inductively Coupled Plasma
m - metros
mm – milímetros
m(t) – perda de massa no instante t de ensaio
 m_{coq} – massa de coque
MV - matéria volátil
NBR - Norma Brasileira Registrada
 O_{red} – oxigênio redutível
RD – Redução Direta
RF – Redução-fusão
t - tempo

1.INTRODUÇÃO

A crescente expansão do setor siderúrgico nacional e mundial traz consigo a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de fabricação de aço, as quais sejam ambientalmente e economicamente sustentáveis. Nesse sentido, especialistas na área têm feito muitos esforços para incentivar o uso consciente de matérias-primas não renováveis, diminuição da emissão de gases poluentes, redução do consumo energético e reciclagem de resíduos siderúrgicos.

Processos alternativos de fabricação de ferro, ainda em desenvolvimento, tais como, TecnoRed e ITmk3, baseados no uso de aglomerados autorredutores, têm ganho destaque por apresentarem grande flexibilidade quanto ao uso de matérias-primas e alta eficiência. O princípio básico dessas novas tecnologias, consiste na fabricação de misturas entre óxidos ferrosos ligados a um agente redutor, que devido ao íntimo apresentam alta cinética de redução. Outra vantagem do uso desses materiais é a possibilidade de uso de resíduos, como matéria prima para a formulação dos aglomerados.

Em destaque, dentro dos resíduos potencialmente recicláveis no setor siderúrgico, se tem a carepa, a qual é gerada durante o processo de fabricação do aço, nas etapas de lingotamento e laminação. Este resíduo é basicamente constituído de óxidos de ferro e oferece interesse devido ao seu alto teor de ferro e baixa quantidade de contaminantes.

A reciclagem em plantas semi-integradas de fabricação de aço, as quais operam com fornos elétricos a arco, apresenta desvantagens devido à ausência de unidades de redução. Deste modo, até o presente momento não há indicativos concretos da reciclagem deste de carepa nesse tipo de usinas. Uma possível forma de reciclagem deste resíduo em FEA é o seu carregamento em conjunto com um agente redutor de modo a viabilizar a obtenção ferro metálico, por meio da redução dos óxidos de ferro da carepa, requerido no processo.

2. OBJETIVO

Objetivo Geral

Este estudo teve como objetivos avaliar a obtenção de ferro metálico a partir da redução-fusão de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo, buscando entender os fenômenos envolvidos durante a redução dos óxidos ferrosos e posterior fusão do ferro formado.

Objetivos Específicos

- Determinar uma relação entre carepa e coque de petróleo, para a produção de misturas autorredutoras;
- Avaliar o tempo necessário para a redução dos óxidos de ferro, contidos na carepa, sob condição de rápido aquecimento;
- Avaliar o tempo necessário para a fusão das amostras autorredutoras;
- Observar o comportamento de redução e fusão de amostras autorredutoras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Rotas de produção de aço

A produção de ferro e aço no mundo ocorre através de quatro diferentes rotas: altos fornos (AF), fornos elétricos a arco (FEA), redução direta (RD) e redução-fusão (RF). Estes processos apresentam fluxos de produção diferenciados como pode ser visto na figura 1.

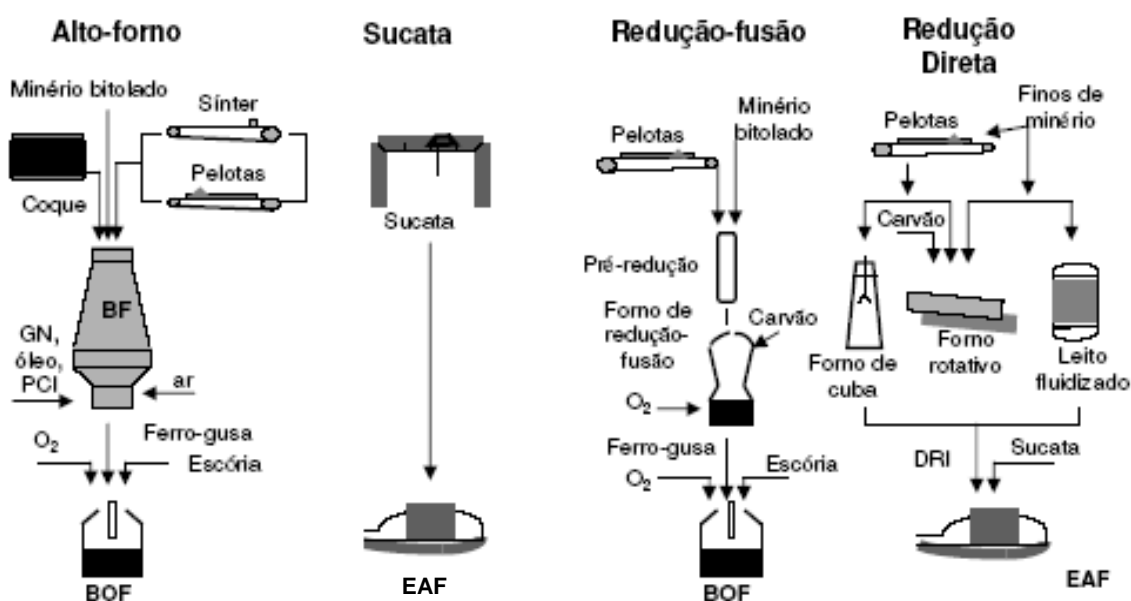


Figura 1. Fluxograma das rotas de produção de ferro aço.

O alto-forno é a principal rota de produção de aço no mundo (aproximadamente 70% do total produzido em 2010), onde basicamente o minério de ferro é reduzido através agentes redutores, tais como coque ou carvão vegetal. Os fornos elétricos a arco (FEA) produzem aço a partir de sucata de aço reciclada e atualmente são responsáveis por 29% da produção total de aço no mundo (Anuário Estatístico, 2010).

Em um futuro próximo as rotas de fabricação de aço via altos-fornos tende a permanecer contribuindo com a parcela majoritária da produção. Isto se deve principalmente ao desenvolvimento e melhorias de que este equipamento vem recebendo ao longo dos últimos anos. Porém, a necessidade por matérias-primas de alta qualidade, altos investimentos para implementação de novas plantas e a busca por meios

de produção menos agressivos ao meio ambiente, tendem a incentivar novas maneiras de se fabricar aço. Tecnologias alternativas aos altos-fornos, tais como, a redução direta e redução-fusão , vêm crescendo nos últimos anos. Este crescimento está diretamente ligado aos benefícios e vantagens que estas tecnologias apresentam em relação às rotas tradicionais (Stephenson 1980, Noldin 2004, Jouhari et al 2002). Dentre estas se destacam:

- Possibilidade de utilização de carvões não coqueificáveis e gás natural como agentes redutores;
- Aproveitamento de finos de minérios;
- Aproveitamento de resíduos gerados durante a fabricação do aço;
- Menor emissão de gases poluentes;
- Menor custo implementação de novas plantas;
- Possibilidade de pequenas escalas de produção.

Uma breve explicação das quatro rotas é apresentada a seguir, com destaque aos processos de redução-fusão.

Alto-forno

O AF tem como objetivo a redução de minérios de ferro, bem como a fusão do ferro formado. Basicamente, as matérias-primas dos altos fornos são os minérios de ferro, coque ou carvão vegetal e fundentes. No interior do reator acontecem as reações de redução dos óxidos de ferro, as quais ocorrem fundamentalmente através do gás CO gerado pela gaseificação dos agentes redutores. A partir de sua total redução o ferro formado passa a ser carburado e se torna líquido. O produto do alto-forno é o ferro gusa líquido e escória. Devido à diferença de densidade entre o banho metálico e a escória, estes são separados logo após o seu vazamento. Após a total separação da escória, o ferro gusa segue para aciarias, geralmente, equipadas com conversores a oxigênio, onde ajustes da composição química e temperatura serão realizados. Desta forma o aço

líquido é produzido, devendo ainda seguir para as etapas de ajuste final de composição, lingotamento e laminação, para a obtenção do produto final.

Forno Elétrico a Arco

Fornos elétricos a arco são usualmente encontrados em usinas semi-integradas e utilizam sucata como sua principal matéria-prima. Neste processo a carga metálica é carregada no forno, através de cestões, e submetida a ação de um arco elétrico. A sucata serve como resistência a passagem de corrente imposta pelo arco, gerando calor como resposta. Como fonte auxiliar de energia para a fusão da carga muitos FEAs operam com injeções de oxigênio e gás natural. Após a total fusão da sucata inicia-se a etapa conhecida como refino oxidante, onde ocorre a injeção de oxigênio, objetivando a remoção de impurezas contidas no banho metálico. Outra prática comum é a injeção de carbono ao final do refino. Desta prática resulta uma espumação da escória (escória espumante), a qual ocorre devido ao gás CO formado pela reação do carbono com óxidos presentes, trazendo diversas vantagens, entre elas a proteção dos eletrodos, refratários e retorno de ferro ao banho devido a redução de FeO presente na escória. Após esta etapa a corrida está pronta para o vazamento. Os tempos de “TAP to TAP”, dependendo da prática de cada usina, ficando na ordem de 40 a 80 minutos. O aço produzido no FEA segue para etapas de ajuste de composição química e temperatura e então destinado as etapas de lingotamento e laminação.

Redução direta

A redução direta é definida como qualquer processo em que se produza ferro metálico através de reações de redução de minérios de ferro ou qualquer outro tipo de óxido de ferro, sem a presença da fase líquida e com o uso de redutores sólidos ou gasosos (Babich et al. 2008).

Os produtos da RD (figura 2) são conhecidos como ferro esponja ou DRI (*direct reduction iron*) e HBI (hot briquetted iron), o quais, geralmente, são utilizados em substituição a sucata em FEA. Algumas vantagens têm sido apontadas pelo uso deste

material em fornos elétricos a arco, dentre elas destacam-se (Use of DRI in Steelmaking, Midrex, 2010):

- Uniformidade da composição química;
- Possibilidade de carregamentos contínuos;
- Alta densidade;
- Diminuição do consumo de energia;
- Maior produtividade.



Figura 2. Produtos da redução direta, DRI e HBI (Midrex, 2010).

Outra grande vantagem da RD é a sua flexibilidade em relação condições de mercado, fato que representa uma vantagem em relação às rotas tradicionais. A produção deste processo tem grande possibilidade de adaptação às condições dos mercados locais. Assim o volume de produção de ferro esponja vem crescendo muito desde 1970, passando de 800 toneladas por ano para os aproximadamente 70 milhões de toneladas em 2010 (Midrex estatísticas). Na contra mão deste crescimento, o Brasil desativou em 2008 sua última planta de redução direta.

Os processos de RD podem ser basicamente divididos em duas classes, os baseados a gás natural e carvões, dependendo do tipo de redutor usado durante o

processo de fabricação do ferro. Atualmente existem inúmeros processos que usam da tecnologia da redução direta, entre estes aqueles que recebem maior destaque são, Midrex, SL/RN e HYL.

Redução-fusão

O termo redução-fusão, conhecido em inglês como “smelting reduction”, é aplicado ao grupo de processos que produzem ferro líquido com o uso de agentes redutores alternativos ao coque. Esta tecnologia envolve redução dos óxidos de ferro no estado sólido, bem como no estado líquido (Babich, 2008).

A RF vem se destacando, principalmente, em função de sua capacidade de reaproveitamento de resíduos, possibilidade do uso de finos de minérios, carvões e coque. Outra grande vantagem dessa tecnologia alternativa esta relacionada à menor emissão de gases poluentes, tais como CO₂ devido às usinas não necessitarem unidades de coqueria. Desta maneira, os processos de redução-fusão apresentam grande compatibilidade com políticas ambientais cada vez mais rigorosas.

Alguns dos processos de RF apresentam fluxos produtivos notavelmente diferentes entre si, isto se deve, geralmente, as diferentes características das matérias-primas que cada processo vislumbra utilizar.

Os processos Corex, ITmK3 (Iron Technology Mark 3) e o processo desenvolvido no Brasil, Tecored, são alguns dos importantes processos que se utilizam da tecnologia de redução-fusão.

Corex

Este é o único processo em escala industrial baseado na tecnologia de RF, com 5 unidades operantes (WU, 2010). A figura 3 mostra o fluxo do processo, onde em um primeiro reator o minério e/ou pelotas de ferro são reduzidos por gases redutores. O produto desta primeira etapa é o ferro esponja, com aproximadamente 95% de metalização, o qual é carregado continuamente no reator de fusão. Neste reator, carvão não coqueificável e oxigênio são injetados de forma a gerar calor para a fusão da carga,

bem como gases redutores que irão, após beneficiamento, ser utilizados no reator de redução.

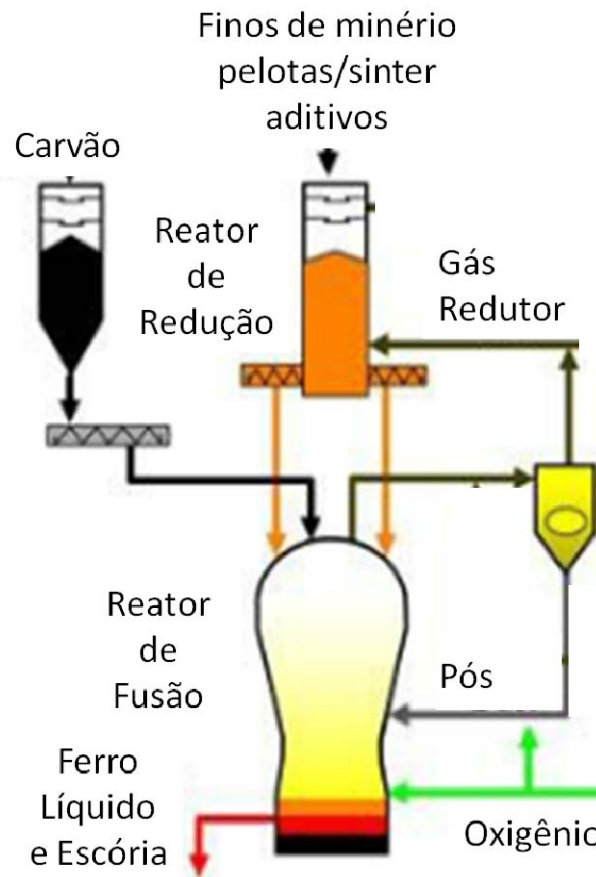


Figura 3. Fluxo do processo Corex (Singh, 2008).

O produto gerado por este processo tem características muito similares às encontradas no ferro gusa produzido em altos-fornos.

ITmk3

O processo ITmk3 (figura 4) consiste basicamente em um forno de soleira rotativa, onde pelotas feitas de óxidos de ferro em mistura com finos de agentes redutores e aglomerantes são carregados de forma a produzir nódulos de ferro. A produção dos nódulos de ferro no interior do forno pode ser dividida basicamente em três etapas como mostrado. Inicialmente ocorre à redução, seguido de fusão e o resfriamento do nódulo. Após a completa fusão e resfriamento do material, ocorrem o

peneiramento e a separação da ganga e ferro, por meios magnéticos. O íntimo contato entre o material redutor e os óxidos de ferro nas pelotas promove uma rápida cinética de redução, o que torna o processo muito eficiente. Devido a esta grande eficiência o tempo médio entre o carregamento da pelota e o resfriamento do nódulo de ferro é de apenas quinze minutos.

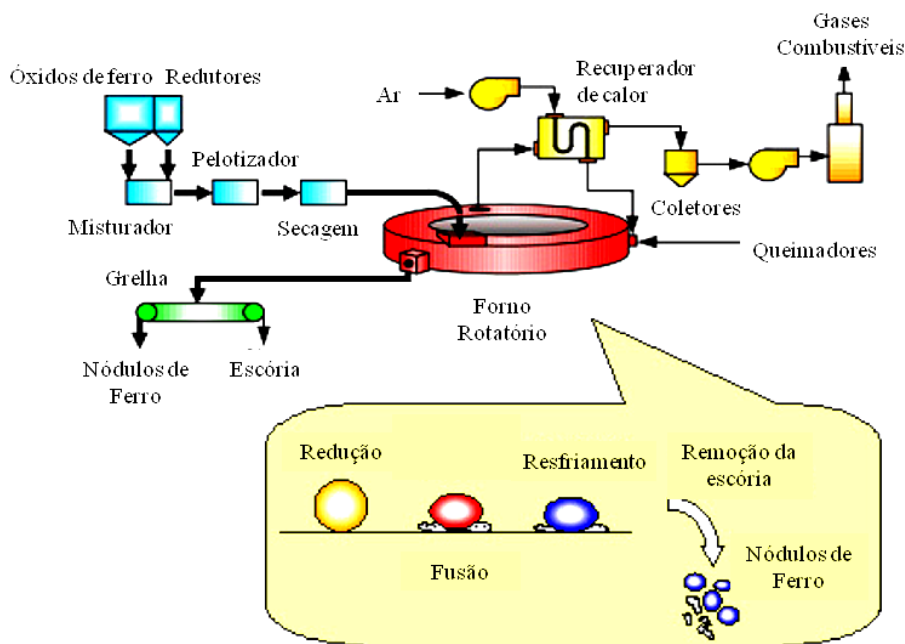


Figura 4. Fluxo do processo ITmk3 (midrex website).

O ITmk3 apresenta todas as vantagens já mencionadas dos processos de RF e ainda recebe destaque por gerar um produto sólido isento de ganga e adequada para uso em fornos elétricos a arco, conversores a oxigênio e fundições. Este processo necessita apenas de uma única etapa produtiva para a produção de ferro, dispensando etapas de aquecimento, tais como os processos convencionas de sinterização, pelotização e coqueificação.

Tecnored

O processo Tecnored usa como carga aglomerados autorredutores (pelotas e briquetes), os quais são constituídos basicamente de óxidos de ferro, geralmente finos de minério e/ou resíduos ferrosos da indústria metalúrgica, misturados intimamente a agentes redutores. Estes aglomerados são carregados juntamente com combustível bitolado em um forno de cuba, como mostrado na figura 5.

O reator do processo TecnoRed pode ser dividido basicamente em três zonas, cuba superior, zona de fusão e cuba inferior (Noldin, 2002).

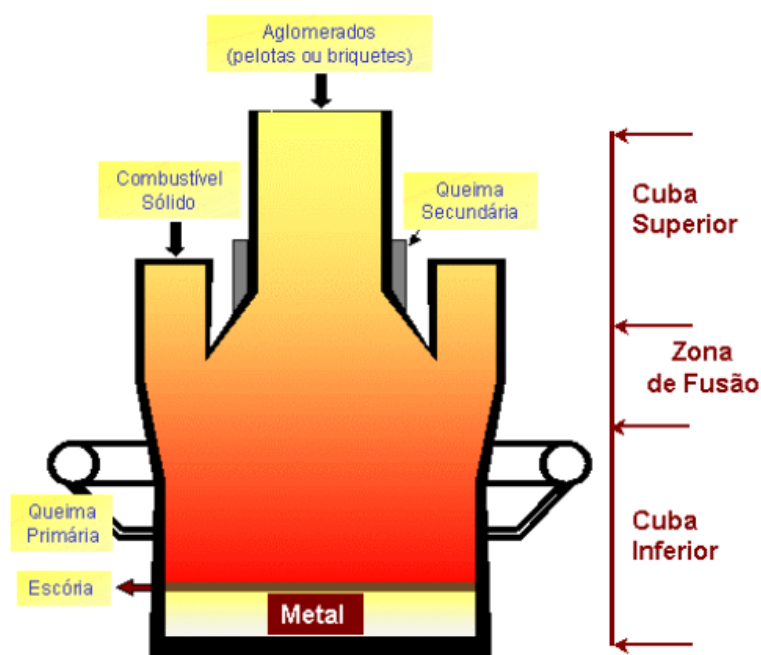


Figura 5. Processo TecnoRed (Noldin, 2002).

Na cuba superior há pré-aquecimento da carga e uma rápida redução dos óxidos de ferro. Na seqüência a carga ferrosa sofre a fusão em atmosfera redutora. Na cuba inferior ocorre a redução dos óxidos remanescentes e a separação entre ganga e ferro líquido, o qual tem características semelhantes ao ferro gusa gerado em altos fornos.

Assim como os demais processos de redução-fusão, o TecnoRed se destaca por sua flexibilidade quanto à possibilidade de uso de matérias-primas de baixo custo e na recuperação de resíduos.

3.2 Fundamentos da Redução Carbotérmica de Óxidos de Ferro

O estudo da redução de óxidos de ferro através de carbono baseia-se, fundamentalmente, na análise de sistemas onde há a presença dos elementos ferro, oxigênio e carbono. O diagrama de Chaudron ou Bauer Glassner (figura 6) mostra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro em função da temperatura e potencial

reductor da atmosfera. As linhas que delimitam as regiões de estabilidade de cada óxido podem ser obtidas através da análise da variação da energia livre das reações de redução (Lúcio, 1981).

A curva da reação $C + CO_2 = 2CO$ (reação de Boudouard), a qual tem direta influência sobre o processo de redução carbotérmica, também está projetada sobre o diagrama. Esta reação é altamente endotérmica ($\Delta H = 41,22$ kcal), desta forma é favorecida em altas temperaturas. As linhas em destaque no diagrama mostram que para as temperaturas normais de fabricação de ferro ($1400^\circ C$ a 1600°) e a pressão de uma atmosfera, o campo de estabilidade de ferro metálico é alcançado com uma composição gasosa de aproximadamente 80%CO-20%CO₂. Desta forma é possível se encontrar a condição mínima para a obtenção de ferro metálico a partir de óxidos ferrosos. Além das informações a respeito da redução carbotérmica de óxidos de ferro o diagrama de Chaudron fornece informações sobre a possibilidade de carburação do ferro formado.

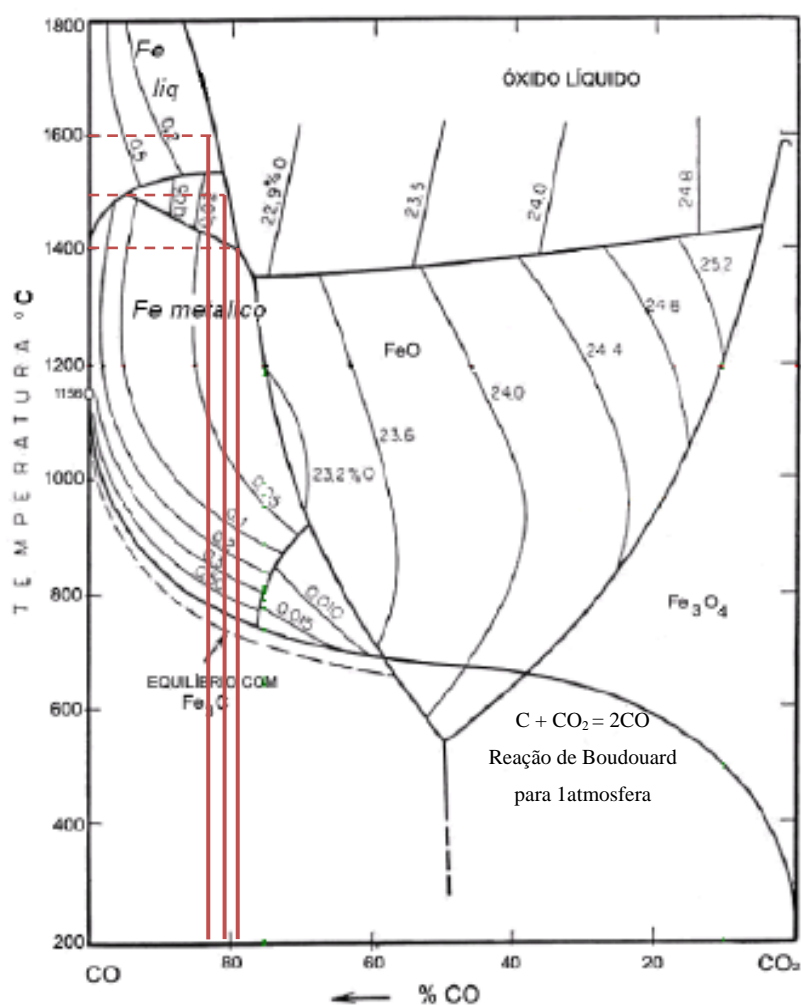


Figura 6. Diagrama de Chaudron (Adaptado de Lúcio, 1981).

3.3 Fundamentos da Autorredução

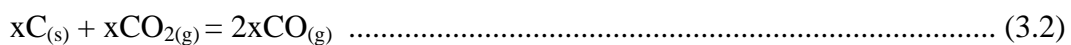
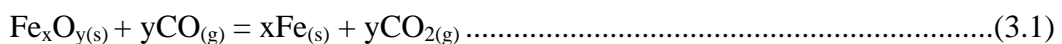
A tecnologia da autorredução vem sendo utilizada com vistas à recuperação de finos de minérios, finos de coque e reaproveitamento de diversos resíduos siderúrgicos. O fundamento desta tecnologia está baseado na mistura íntima entre óxidos metálicos e agentes redutores, de forma a gerar ferro metálico através da redução dos óxidos presentes. Os compósitos autorredutores são auto-suficientes em redutor, dependendo apenas de calor para que as reações de redução ocorram

Uma grande vantagem desta técnica reside na utilização possibilidade de agentes redutores alternativos, dispensando desta forma a necessidade de coque para a

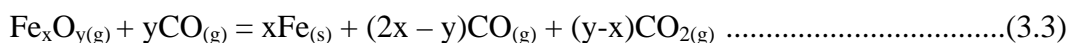
fabricação de ferro (Gudenau, 2005). Além disto, a flexibilidade relativa às fontes de ferro para as misturas torna os processos autorredutores atraentes economicamente.

Geralmente, misturas autorredutoras são utilizadas na forma de aglomerados, tais como, tijolos, pelotas e briquetes. Agentes ligantes são usados para manter as partículas de óxidos e agentes redutores unidas, conferindo resistência a esses aglomerados. Para muitos processos, nos quais se utilizam aglomerados autorredutores, a resistência dos compósitos é de fundamental importância para reduzir a formação de finos nos reatores, evitando-se assim a perda de eficiência desses processos.

A redução carbotérmica dos óxidos de ferro presentes em misturas autorredutoras pode ser genericamente expressa como nas equações (3.1), onde a redução dos óxidos de ferro ocorre através do gás CO. Este gás é proveniente da reação de Boudouard, descrita anteriormente e pode ser representada como na equação (3.2). A reação sólido/sólido, ou seja, carbono e óxido de ferro sólidos é muito lenta quando comparado com a reação gás/sólido, logo é de comum acordo entre diversos pesquisadores que a reação global ocorra via intermediários gasosos. A geração de gás redutor se deve a reação do dióxido de carbono (produto das reações de redução) com o carbono presente no agente redutor da mistura. Desta forma, observa-se que as reações de redução e formação de gás redutor estão diretamente relacionadas entre si. Portanto, a reação global de redução dos óxidos de ferro pode ser representada com na equação (3.3), sendo esta a soma da reação de Boudouard com as demais reações de redução.



Reação Global:



Na figura 7, são apresentadas as principais etapas da redução de aglomerados autorredutores (Noldin, 2002):

- (1) Transporte de CO através dos microporos da camada de Fe metálico;
- (2) Adsorção de CO pelo óxido;

- (3) Reação química de redução;
- (4) Dessorção de CO_2 da superfície do óxido;
- (5) Transporte de CO_2 através dos microporos da camada de Fe metálico;
- (6) Transporte de CO_2 pelo gás nos poros da mistura;
- (7) Adsorção de CO_2 pelo C;
- (8) Reação de Boudouard;
- (9) Dessorção de CO da superfície do C;
- (10) Transporte de CO pelo gás nos poros da mistura;
- (11) Redução direta sólido/sólido.

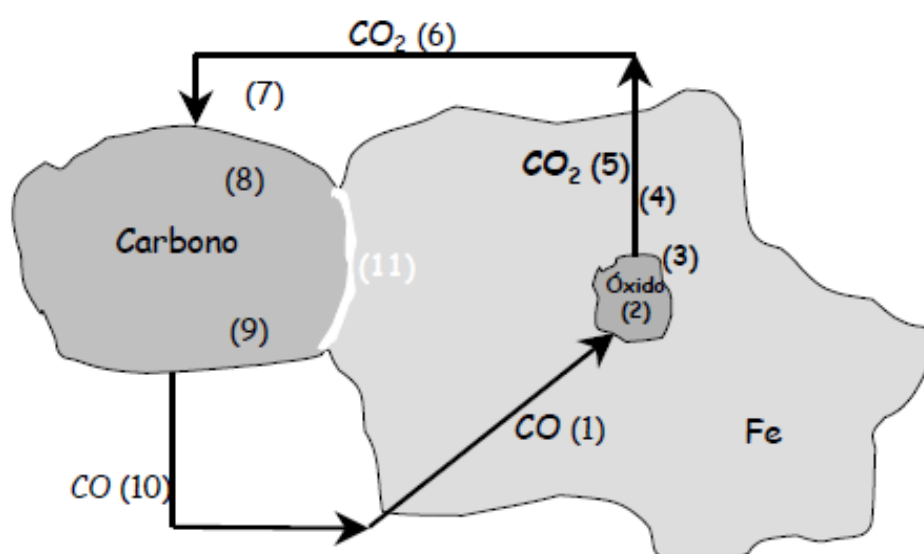


Figura 7. Etapas da redução de aglomerados autorredutores (Noldin, 2002).

Muitas pesquisas (Fruehan 1977, Carvalho 1993, Noldin 2003, Bagatini 2011) tem se dedicado a entender como a cinética de redução dos óxidos de ferro presente em aglomerados é afetada por uma série de fatores. Dentre esses fatores, aqueles que mais influenciam a autorredução, são (fundamentos da Autorredução PUC):

- a) Temperatura e atmosfera de trabalho;
- b) Relação O/C presente nos aglomerados;
- c) Propriedade das matérias-primas (tipo, granulometria, condutividade térmica e reatividade, etc);
- d) Propriedades das misturas (porosidade, homogeneidade, granulometria).

É de comum acordo entre diversos pesquisadores, que para baixas temperaturas (<1200 °C), a taxa de redução dos óxidos de ferro é controlada pela reação de Boudouard. Contudo, em temperaturas mais elevadas, os fenômenos de transferência de calor e as reações químicas de redução são apontados como controladores das taxas de redução (fazer citação).

A contribuição da pesquisa com o conhecimento de tais variáveis vem auxiliando a desenvolver processos cada vez mais capazes e eficientes, tais quais aqueles mostrado no item 3.1.2 desta revisão. Visto que a cinética de redução de aglomerados autorredutores é muito favorecida, isto pode levar a altas taxas de produtividade. Assim a autorredução de fundamental ajuda para os atuais processos alternativos de produção de ferro, bem como para o desenvolvimento de futuros meios de produção.

3.4 Aspectos Gerais da Fusão de Misturas Autorredutoras

De uma forma geral, na siderurgia, a fusão do ferro obedece ao diagrama ferro carbono (figura 8). A linha liquidus no diagrama indica que quanto maior a concentração de carbono no ferro, menor é a temperatura para a obtenção de líquido. Esta relação é válida até a composição eutética ser atingida. Porém, na prática a fusão do ferro em temperaturas próximas a eutética (1147 °C) não é atingida em função dos longos períodos de tempo necessários para que isto ocorra (Reis 2008). A busca pela fusão em temperaturas mais baixas, ou seja, por uma carburação mais eficiente do ferro formado é uma maneira prática de se reduzir energia nos mais variados processos metalúrgicos, tornando-os mais eficientes.

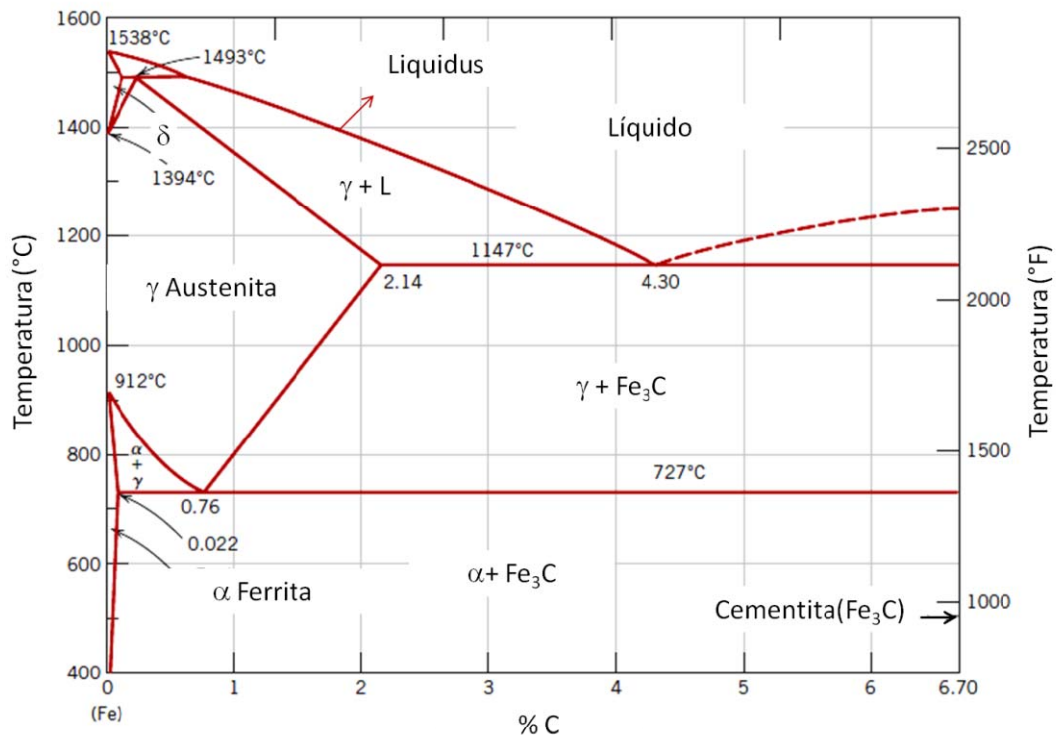


Figura 8. Diagrama ferro carbono (Callister, 2007).

Gudenau et al.(2005) em sua revisão sobre o tema mostra que a fusão de pelotas redutoras acontece conforme é mostrado na figura 9. Uma casca sólida de ferro metálico de alto ponto de fusão é formada na periferia do aglomerado. Devido ao maior teor de carbono do núcleo uma liga Fe-C de baixo ponto de fusão é formada juntamente a escória. Porém, pesquisas onde conteúdos maiores de carbono foram utilizados na composição do aglomerado, a formação da casca metálica não foi observada, devido aos grandes volumes de gás no interior das pelotas.

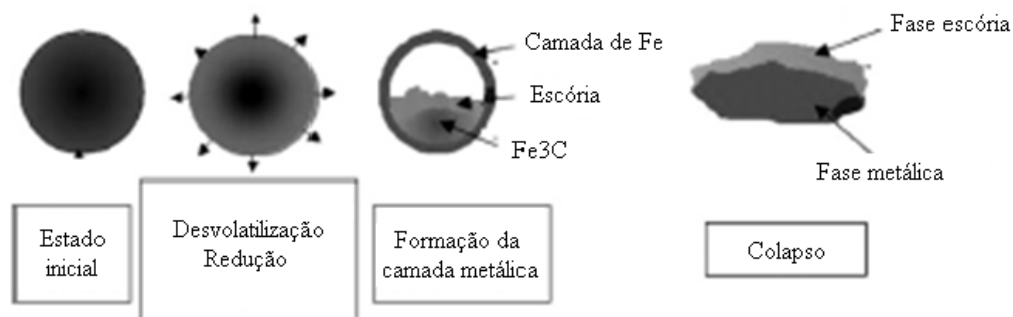


Figura 9. Comportamento de redução e fusão de pelotas autorredutoras (Gudenau et al 2005).

A fusão de misturas autorredutoras envolve uma série de reações complexas, tais como, redução dos óxidos de ferro, gaseificação do carbono, carburação e fusão do ferro formado. Devido a esta complexidade os fenômenos não são ainda completamente entendidos pelos pesquisadores da área e atualmente muitos trabalhos tem se dedicado a esclarecer tais fenômenos.

Carburação

Como referido no item anterior, a carburação desempenha papel fundamental na fusão do ferro, tendo influencia direta na eficiência energética de diversos processos. Desta forma, diversas pesquisas (Anameric and Kawatra, 2007, Ohno et al., 2004 e 2008, Iguchi and Endo, 2004, Sasaki, 2001, Murakami et al., 2001) têm buscado entender os mecanismos envolvidos na carburação do ferro. Ohno et al. (2008) sugere que a carburação durante os processos de redução-fusão pode ocorrer de três formas: carburação direta, via gás e através de uma fase líquida de Fe-C a qual se forma durante a redução (figura 10).

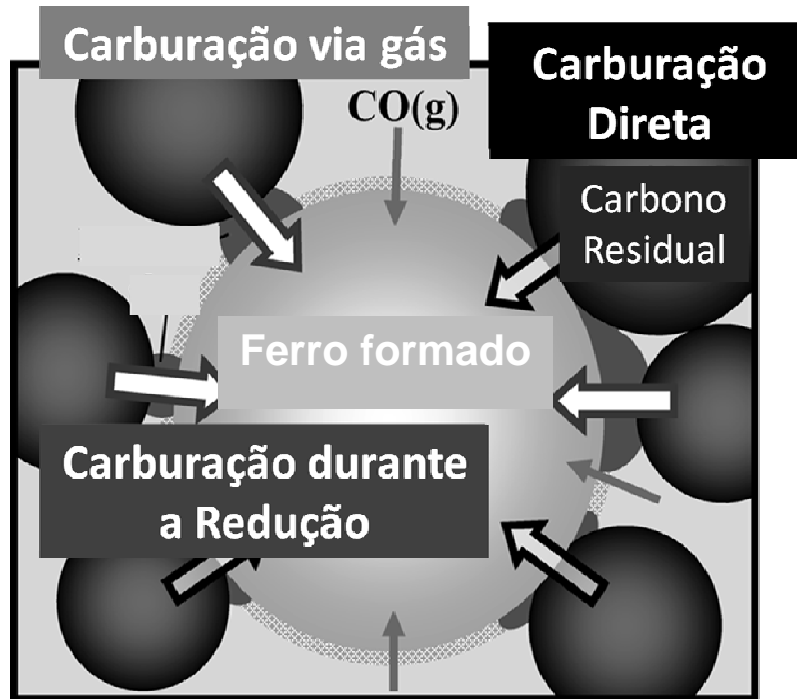
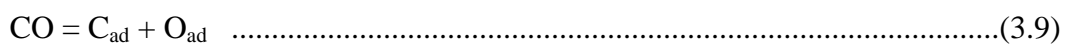


Figura 10. Esquemática da carburação do ferro em misturas autorredutoras (Ohno et al., 2008).

A cinética de carburação do ferro via $\text{CO}_{(g)}$ é determinada a partir de três etapas fundamentais: (a) volume de gás CO , (b) reações de superfície entre $\text{CO}_{(g)}$ e ferro metálico e (c) difusão do carbono no ferro (Murakami et al.). Em aglomerados autorredutores o volume de gás CO gerado estará ligado às reações de redução e a reação de Boudouard, como discutido no item 3.3. É de comum acordo entre pesquisadores da área que as reações de superfície consistem em reações elementares entre espécies adsorvidas, (3.9) e (3.10). A velocidade de difusão do carbono no ferro é diretamente influenciada pelo incremento da temperatura. Processos difusivos são termicamente ativados, logo, o aumento da temperatura proporciona uma maior cinética de difusão. Porém, em altas temperaturas o gás CO tem grande estabilidade dificultando a carburação. Maior potencial químico de soluto causam uma maior velocidade de difusão, ou seja, quanto maior a concentração de carbono no ferro mais lenta será a difusão.



Fruehan (1973) sugere que a reação entre monóxido de carbono e oxigênio adsorvido pode ser considerada a controladora da taxa de carburação em baixas temperaturas ($<1000^\circ$). Sasaki et al. (2001) encontrou o mesmo tipo de controle cinético em 1350°C e indica que o surgimento de uma fase líquida de Fe-C aumenta a cinética global de carburação. Murakami et al. (2001) em seu trabalho sugere que a cinética de carburação do ferro na faixa de 1200 a 1400°C tenha controle misto, ou seja, por reação química na superfície gás/sólido e difusão de carbono no ferro. Além disto, em suas conclusões o autor salienta a existência de um período de incubação para a fusão do ferro, tempo o qual seria requerido para a concentração de carbono atingir a saturação no ferro sólido.

Ohno et al. (2004) a partir de um sistema contendo grafita, ferro de alta pureza e escória sintética contendo FeO, em temperatura de 1400°C , avaliou a carburação durante a redução. Para entender o fenômeno ele propôs um mecanismo dividido em três partes. Em um primeiro momento ocorre a redução de FeO na interface escória/grafita e uma partícula de Fe-C líquido é formada (figura 11a). A partícula formada é então levada de encontro à superfície do ferro (figura 11b) devido a um fluxo que surge em função da diferença de concentração de oxigênio na escória (efeito Marangoni). A partícula líquida de Fe-C inicia imediatamente a carburação do ferro sólido (figura 11c). Como conclusão de seu trabalho o autor indica a necessidade da formação de partículas líquidas de Fe-C como forma de acelerar a fusão do ferro formado. Resultados semelhantes foram alcançados por Kim et al. (2009).

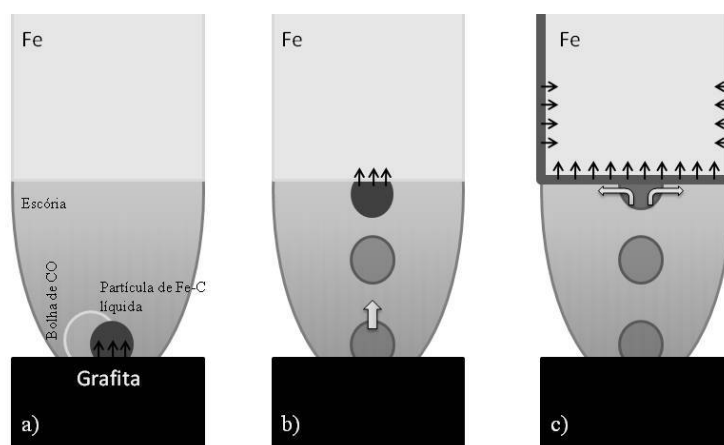


Figura 11. Esquematização do processo de carburação do ferro durante em um sistema contendo FeO, (a) redução do FeO da escória, (b) mecanismo de transporte do ferro através da escória e (c) carburação do ferro por Fe-C (adaptado de Ohno et al.,2004).

Iguchi and Endo (2004) estudaram a carburação do ferro formado em pelotas autorredutoras nas temperaturas de 1150 a 1380 °C. Desta forma, avaliaram a influência da temperatura, tipo e granulometria de agente redutor e conteúdo de ganga do minério de ferro sobre a capacidade de carburação do ferro formado. Os autores concluíram que a carburação do material se dá majoritariamente através da carburação direta.

3.5 Reciclagem de resíduos siderúrgicos

O contínuo aumento da produção de aço no Brasil traz consigo a preocupação ambiental relacionada aos impactos que este crescimento pode acarretar. Somente a atual geração de resíduos sólidos do setor siderúrgico é de aproximadamente 600 kg/t de aço produzido. Na tabela 1 é feita uma estimativa dos principais resíduos gerados, bem como suas quantidades.

Tabela 1. Estimativa de geração de resíduos siderúrgicos no Brasil e do Mundo (Cunha, 2006).

	Mundo		Brasil
	kg/t gusa ou aço	Milhões t/ano	Milhões t/ano
Recicláveis	43	30	1,2
Poeira de alto-forno	1 a 2 (***)	0,5 a 1,0	0,2 a 0,04
Lama de alto-forno	< 1 (***)	~ 0,2	~ 0,001
Poeira de sinterização	15	7	0,3
Finos de coque	-	-	-
Lama grossa do conversor	5-6	2,5	0,1
Lama fina do conversor	17	8	0,34
Carepas	10-20	7	0,3
Poeira aciaria elétrica	15	4,6	0,07
Escória alto-forno	150 a 350 (300)	140	6,0
Escória conversor	100	47 (*)	2,0 (**)
Escória lingotamento contínuo	30-35	17 (*)	0,7 (**)
Escória aciaria elétrica	15	5 (*)	0,075

(*) 60% aço por conversor e 40% por aciaria elétrica

(**) 80 e 20% respectivamente

(***) Pós e lamas p/ produção de gusa =16,9 kg/t e para aciaria = 16 kg/t

As usinas integradas apresentam maiores possibilidades de reciclagem de resíduos siderúrgicos quando comparadas a usinas semi-integradas. Isto se deve principalmente ao fato destas usinas contarem com unidades de preparação de matérias-primas e redução. A utilização de determinados resíduos na pelotização e sinterização é uma realidade na prática de muitas siderúrgicas. Porém, em função do grande volume de resíduos gerados e as perspectivas de aumento desse montante, alternativas para a reciclagem destes materiais vêm sendo alvo de muitas pesquisas.

Alguns dos resíduos gerados no setor apresentam características que inviabilizam o seu uso via pelotas e sínter. As, carepas, por exemplo, podem conter altos teores de óleos, fator o qual pode ser prejudicial ao processo de sinterização, devido principalmente a geração excessiva de matéria volátil durante o aquecimento do material. (procurar trabalhos que mostram inviabilidade devido teor de óleo).

Reis (2008) estudou a viabilidade da utilização de lama de alto-forno, carepa de laminação e óxidos de ferro gerados em linhas de decapagem na forma de pelotas

autorredutoras. As pelotas eram carregadas em carro torpedo aproveitando o calor para a redução e fusão do material.

Em usinas semi-integradas equipadas com fornos elétricos a arco as dificuldades para a reciclagem de resíduos se tornam ainda maiores. Com a ausência de unidades de redução, resíduos como carepas e pós de aciaria, os quais são relativamente ricos em ferro, acabam sendo destinados a aterros ou enviados para fora da usina para serem utilizados outros processos industriais. Atualmente, existem poucos trabalhos científicos que se propõem a reciclagem destes resíduos na própria planta.

Godinskii et al. (2003) avaliaram a utilização de briquetes de resíduos siderúrgicos na carga fria de fornos elétricos a arco, usando como principais justificativas a necessidade de utilização dos resíduos na própria planta geradora, a compatibilidade entre a carga e os resíduos e ausência da necessidade de transporte dos resíduos para fora da usina.

Desta forma se faz cada vez mais necessário à realização de pesquisas que possam contribuir diretamente para a reciclagem de resíduos gerados na indústria siderúrgica, e de uma forma mais ampla, para a sustentabilidade do setor siderúrgico.

3.5.1 Carepa – Aspectos Gerais

Como mostrado no item anterior desta revisão, a carepa consta como um dos principais resíduos gerados em usinas siderúrgicas. Estudos mostram que 24% do total de resíduos gerados em usinas integradas são de carepa (Reis, 2008). Para usinas semi-integradas a geração deste resíduo pode atingir de 2 a 3% da produção da usina. Em algumas destas usinas a carepa é considerada como um co-produto, sendo usualmente, destinada a indústria cimenteira.

A carepa se forma principalmente durante os processos de lingotamento e laminação, onde o aço, em altas temperaturas, é exposto à atmosfera oxidante de ar. Diversos autores vêm mostrando em suas pesquisas que esse resíduo é basicamente constituído de óxidos de ferro, tais como wustita, magnetita e hematita (Bagatini, 2011, Buzin, 2009, Adolphi, 2006, Chen e Yuen, 2003). Geralmente, a carepa apresenta sua

estrutura dividida em três camadas distintas: camada externa constituída hematina e magnetita, camada central constituída de wustita densa e uma camada interna constituída de wustita porosa (figura 12). A morfologia e proporção das camadas formadas variam conforme a temperatura e ao tempo em que o aço fica submetido à atmosfera oxidante (Chen Yuen, 2003).

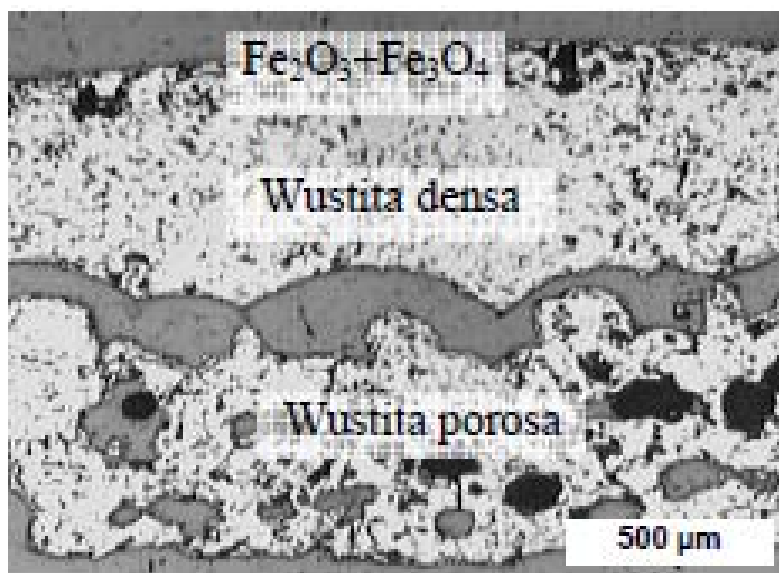


Figura 12. Estrutura típica da carepa (Bagatini, 2011).

Além de ferro e oxigênio ainda podem ser encontrados alguns outros elementos químicos na carepa, provenientes basicamente dos elementos de ligada do aço. Estes elementos, geralmente, estão presentes em baixas concentrações na carepa e não representam empecilhos a reciclagem do material. A carepa apresenta variados teores de óleos, podendo ser classificada como resíduo classe I (resíduos perigosos) ou II (resíduos não perigosos). (citar a norma)

Devido aos teores de ferro encontrados na carepa (aproximadamente 70%) estudos de reciclagem desse material por usinas siderúrgicas podem apresentar não somente benefícios ambientais, como também econômicos.

Bagatini (2011) propôs em seus estudos a possibilidade de recuperação de carepas através do uso de briquetes autorredutores em fornos elétricos a arco. Para tanto, realizou a caracterização das matérias-primas (carvão vegetal e carepa), bem como do aglomerado. A combinação de baixa redutibilidade da carepa e alta reatividade

do carvão vegetal encontradas no estudo indicam que a reação de redução afeta consideravelmente a cinética global da autorredução do aglomerado para temperaturas maiores de 1000°C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas

Como matérias-primas para a produção de misturas autorredutoras, foram selecionadas a carepa e o coque de petróleo. De acordo com o objetivo deste trabalho, a carepa foi selecionada para o estudo devido ao interesse na reciclagem desse material, sendo que o mesmo é essencialmente constituído de óxidos de ferro. O coque de petróleo foi escolhido como agente redutor devido suas características químicas e pela frequência em que é usado nas usinas siderúrgicas, facilitando-se assim uma possível aplicação industrial.

Carepa

A carepa utilizada neste estudo (figura 13) é proveniente de uma usina siderúrgica semi-integrada equipada com forno elétrico a arco. Este resíduo é oriundo majoritariamente do processo de laminação (aproximadamente 75%), sendo o restante da geração proveniente dos diversos processos de fabricação da usina (Lopes, 2011).



Figura 13. Carepa (a) amostra de laboratório (b) pilha em planta siderúrgica.

A caracterização química da carepa (tabela 2) foi realizada através das análises de Mossbauer (fases ferrosas), espectroscopia óptica de emissão por plasma (Contaminantes) e determinação dos teores de umidade e óleo (métodos de perda de massa por aquecimento). Além disso, realizou-se caracterização granulométrica do material (figura 14).

Tabela 2. Composição da carepa utilizada no estudo.

Constituintes da Carepa (%)	
Ferro total	69,0
Umidade	6,0
Óleo	0,3
Contaminantes	2,9
Oxigênio	21,8
Formas de ferro na carepa (%)	
Ferro metálico	0,3
Fe ₂ O ₃	3,8*
Fe ₃ O ₄	33,8*
FeO	53,4*

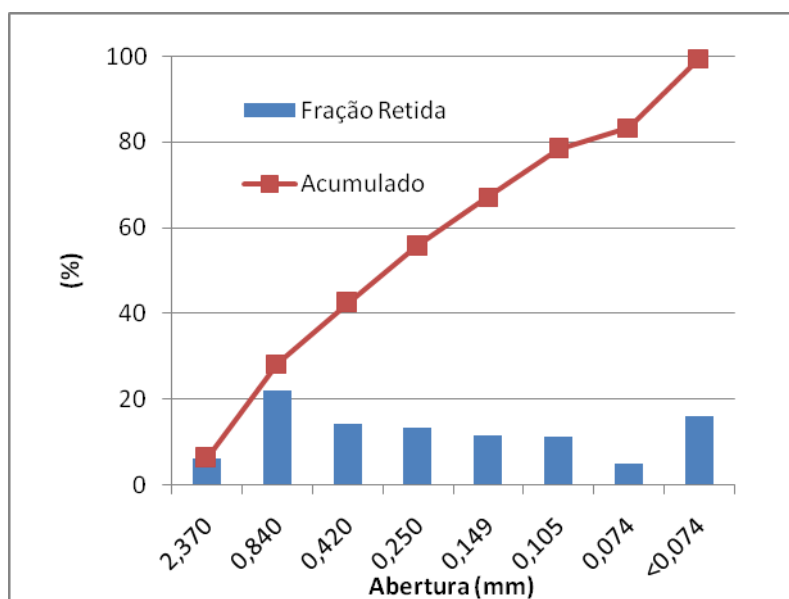


Figura 14. Distribuição granulométrica da carepa.

* Teor dos óxidos de ferro contido na carepa descontado os teores de umidade, óleo, e contaminantes

Coque de Petróleo

Para a caracterização do coque de petróleo (figura 15), realizou-se as análises imediata (tabela 3) e granulométrica (figura 16).



Figura 15. Coque de petróleo.

Tabela 3. Análise imediata do coque de petróleo.

Constituintes	(%)
Carbono Fixo	88,3
Material Volátil	10,9
Cinzas	0,1
Umidade	0,7

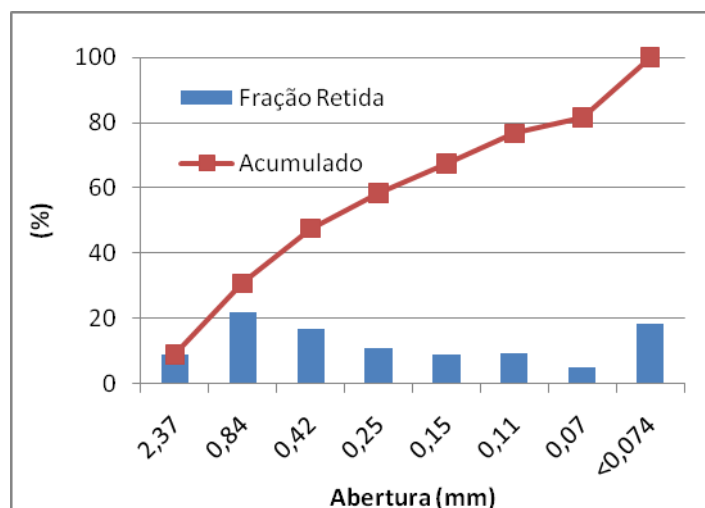


Figura 16. Distribuição granulométrica do coque de petróleo.

4.2 Formulação das Misturas Autorredutoras

Inicialmente buscou-se determinar uma relação carepa/redutor visando à total remoção do oxigênio contido na carepa pelo carbono do agente redutor durante o aquecimento dessa mistura. Para tanto, se considerou a reação global de redução dos óxidos de ferro, como apresentado na reação estequiométrica (4.1). Portanto, a relação molar C/O para esta mistura é igual a 1 ($C/O_{(mássica)} = 0,75$).



A seguir são apresentadas as equações utilizadas para a determinação da proporção mássica de determinação de oxigênio redutível (4.2) e coque de petróleo na mistura (4.3).

$$\% \text{O}_{\text{red}} = \text{FeO} \times \text{Wo} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \times \text{Mo} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Ho} \dots\dots\dots(4.2)$$

$$m_{\text{coq}} = \frac{0,75 \times 0\% (\% \text{O}_{\text{red}})}{\text{Carbono Fixo}} \dots\dots\dots(4.3)$$

Onde:

FeO = percentual mássico de wustita na carepa;

Fe₃O₄ = percentual mássico de magnetita na carepa;

Fe₂O₃ = percentual mássico de hematita na carepa;

Wo = percentual mássico de oxigênio contido na wustita;

Mo = percentual mássico de oxigênio contido na magnetita;

Ho = percentual mássico de oxigênio contido na hematita.

Baseado no cálculo de m_{coq} se estabeleceu uma relação mássica de 15% de carepa, 85% coque de petróleo (mistura A), a qual apresenta relação molar C/O ligeiramente menor que 1. Esta diferença se deu devido a simplificações experimentais, para facilitar uma futura prática industrial.

Para avaliar os efeitos da variação de carbono na mistura se propôs a relação de 90% carepa -10% coque de petróleo (mistura B), a qual possui relação molar C/O de aproximadamente 0,6.

Análise Termogravimétrica da Mistura Autorredutora

O ensaio termogravimétrico (TG) de uma mistura autorredutora teve como objetivo avaliar as perdas de massa devido ao aquecimento da mistura autorredutora.

Para a realização da análise se utilizou uma termobalança marca NETZSCH modelo STA 409PC (figura 17a) acoplada a um sistema para aquisição de dados. Preparou-se uma amostra de 302 g com relação mássica de 85% de carepa 15% de coque de petróleo(amostra A). A mistura foi preparada em cadinho tipo copo (figura 17b). O teste foi realizado em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 60 ml/min e aquecida a partir da temperatura ambiente a taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura máxima de 1450 °C, a qual foi mantida por mais 30 minutos.

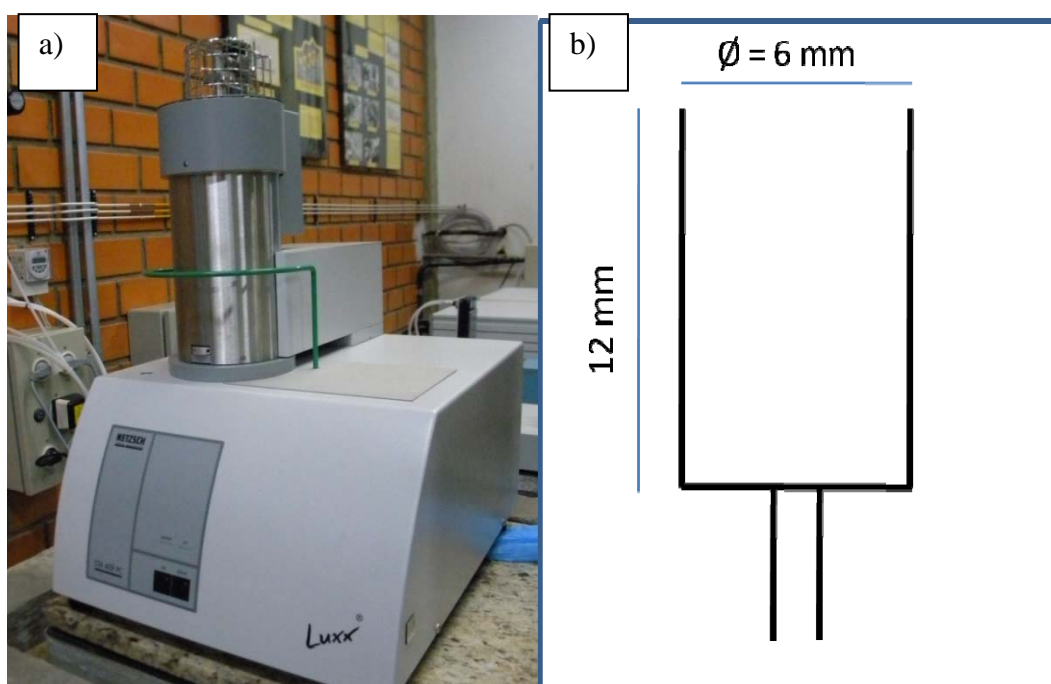


Figura 17. Equipamentos utilizados para análise termogravimétrica (a) termobalança e (b) cadinho tipo copo. (colocar legenda na figura)

4.3 Ensaio de Redução-Fusão em Forno Mufla

Nesses ensaios utilizou-se amostras de 50g das misturas A e B. Para obter misturas homogêneas, as amostras foram preparadas individualmente e submetidas a

tempos de 10 minutos em misturador de bancada. Após a homogeneização dos materiais, confeccionou-se “bags” plásticos (figura 18) com as misturas no seu interior.



Figura 18. Mistura de carepa e coque de petróleo acondicionada em “bags”.

Os testes foram realizados em forno mufla resistivo da marca Jung modelo LF0916 (figura 19a). A figura 19b mostra um esquema da parte interna da câmara de aquecimento do forno com suas respectivas dimensões, bem como a dos cadinhos de alumina utilizados nos experimentos.

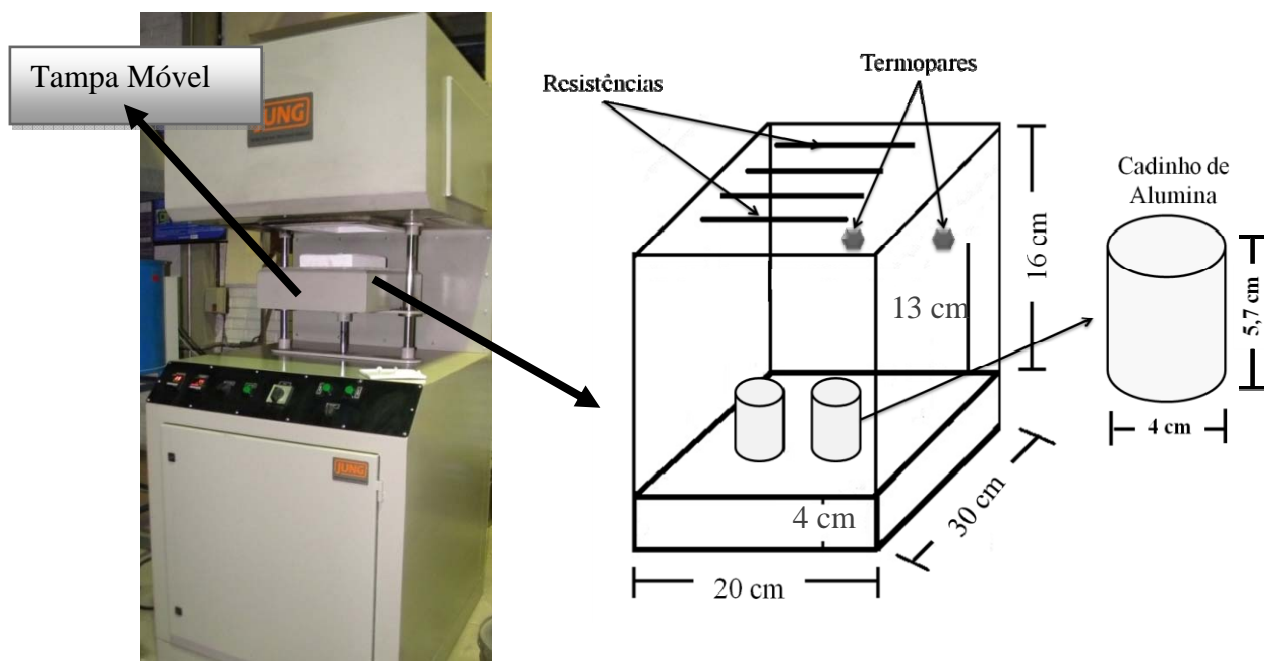


Figura 19. (a) Forno mufla utilizado para ensaios de redução-fusão e (b) figura esquemática de sua câmara interna do forno com cadinhos usados nos experimentos.

Para a realização dos ensaios de redução-fusão, o forno e os cadinhos (até quatro cadinhos por ensaio) foram pré-aquecidos durante uma hora em temperatura de 1500°C, para a homogeneização térmica dos refratários.

As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento como mostrado na figura 20, onde a temperatura máxima é igual a 1500°C. Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar atmosférico presente no interior do forno e interrompidos em tempos de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 minutos para a posterior avaliação do produto formado.

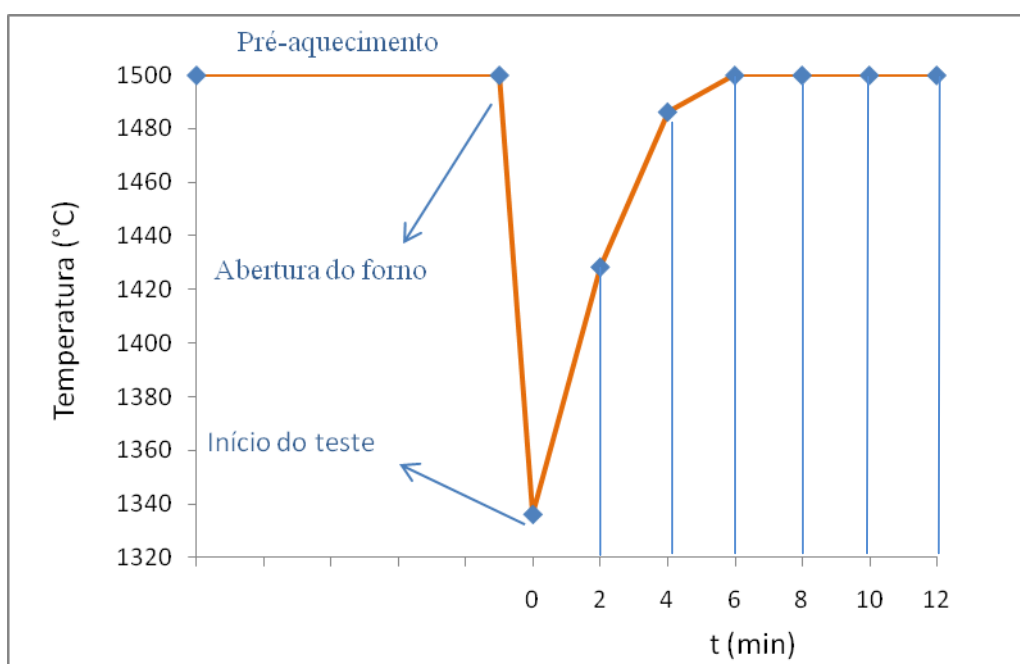


Figura 20. Perfil térmico dos ensaios de redução-fusão.

O procedimento de introdução das amostras no forno (figura 21a e 21b) se deu através da abertura da tampa móvel, seguido do carregamento dos “bags” nos cadinhos e posterior fechamento do forno. Esse procedimento teve tempo médio de 50 segundos, causando a queda de temperatura do forno. Ao final do tempo de teste as amostras, juntamente com os cadinhos foram submetidas a resfriamento em nitrogênio líquido, de forma a cessar instantaneamente as possíveis reações de redução e reoxidação (figura 21c e 21d). A preparação das amostras e execução dos ensaios foi realizada no Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

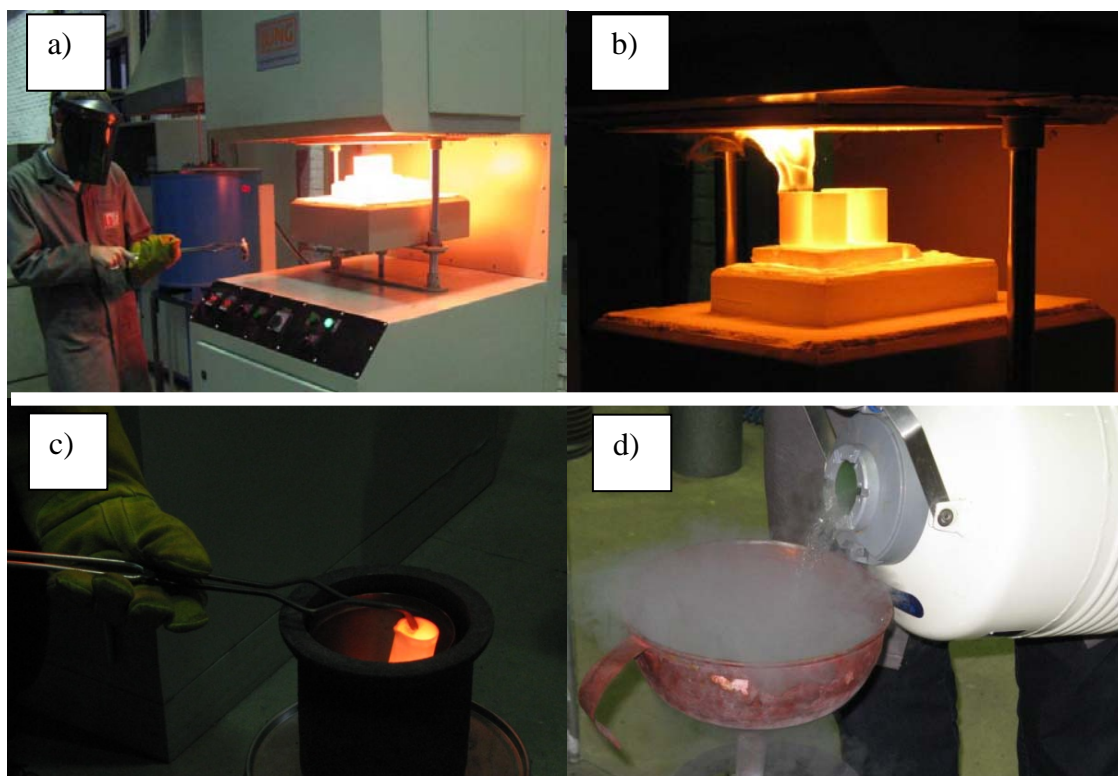


Figura 21. Procedimento em de ensaio de redução-fusão em forno mufla, (a) carregamento das amostras, (b) fechamento da tampa do forno, (c) retirada das amostras do forno e (d) resfriamento em nitrogênio líquido.

As condições de tempo, taxa de aquecimento, temperatura máxima e atmosfera objetivaram uma aproximação da prática em fornos elétricos, visto o objetivo do presente trabalho.

4.4 Avaliação do Rendimento dos Ensaio de Redução-Fusão em Forno Mufla

Fração Reagida

As amostras foram pesadas antes e após os ensaios de redução-fusão para a avaliação do rendimento a partir da perda de massa das amostras. Tais resultados são melhor compreendido a partir do cálculo da fração reagida. A seguir é apresentada a equação utiliza para o cálculo da fração reagida dos ensaios de redução-fusão em forno mufla.

$$fr = \frac{m(t)}{m_{total}} \dots\dots\dots(4.4)$$

Onde, $m(t)$ representa o percentual de perda de massa da amostra no instante t do ensaio e m_{total} representa a máxima perda de massa teórica, a qual é relativa às perdas de oxigênio redutível, voláteis, umidade e carbono fixo contidos na amostra.

Nota-se que para o cálculo apresentado acima, foi considerado a total perda de carbono fixo da mistura. Porém, sabe-se que parte deste carbono irá permanecer na mistura de forma livre ou associada ao ferro, uma vez que este foi adicionado em excesso na mistura.

Análise via Úmida das Formas de Ferro

A análise via úmida foi realizada para quantificar os teores de ferro total e ferro metálico das amostras A após ensaio de Redução-fusão em forno mufla. Para a realização da análise as amostras foram previamente cominuidas. Nos produtos de menor tempo de permanência no forno (2 e 4 minutos), a cominuição foi realizada apenas por um moinho tipo orbital. Para o restante das amostras a cominuição foi realizada através de uma etapa de fresagem seguida de moagem em moinho tipo orbital.

Devido à falta de uma norma específica para análise desse tipo de material, utilizou-se uma adaptação da NBR 8741, a qual diz respeito aos métodos de análise via úmida para ferro esponja. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia da UFRGS.

Difração de Raios-X

Fez-se uso das análises de difração de raios-X (DRX) para acompanhar as transformações de fases presentes nas misturas autorredutoras A e assim acompanhar a evolução da redução dos óxidos de ferro. Para esta análise foi necessário a cominuição das amostras em granulometria 100% passante em malha de 100 mesh (0,149 mm). Esta técnica permite a identificação das fases cristalinas acima de 5% presentes no material.

As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFGRS.

Análise de Carbono

No intuito de quantificar o carbono presente no ferro formado, as amostras A foram submetidas ao equipamento analisador de carbono, LECO. Para evitar a quantificação do carbono livre, ou seja, o carbono que não está associado ao ferro, buscou-se fazer uma lavagem do produto formado e cominuído em álcool etílico de alta pureza (99,8%). Essas análises foram realizadas no laboratório da Gerdau Riograndense.

Análises Visuais

Foram realizadas inspeções a olho nu das amostras A e B com o objetivo de avaliar os efeitos do tempo e temperatura, bem como entender os mecanismos de redução e fusão das amostras durante os ensaios em forno mufla.

Análise de Microscopia Óptica

Buscou-se com a microscopia óptica das amostras A, caracterizar a liga ferro carbono, de forma a acompanhar a evolução da carburação do ferro formado. Utilizou-se microscópio da marca Olympus modelo BX51M acoplado a uma máquina fotográfica para aquisição das imagens da microscopia óptica. A preparação dos corpos de prova para a microscopia se deu da seguinte maneira:

- Corte da amostra de forma manual;
- Embutimento em resina acrílica (ASTM E3, 2001);
- Lixamento nas granulometrias de 220, 400, 600, 1000 e 1200 μm (ASTM E3, 2001);

- Polimento com o uso de pasta de diamante de 1 μm (ASTM E3, 2001);
- Ataque químico dos corpos de prova com Nital 2% (ASTM E407, 1999).

A preparação e análises microscópicas dos corpos de prova foram executadas no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição das Misturas Autorredutoras

A partir da composição química e proporção das matérias-primas da mistura, estimou-se a composição das amostras utilizadas nos ensaios de redução-fusão em forno mufla (tabela 4).

Tabela 4. Composição das misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo.

Relação (%)	A	B
Carbono	13,2	8,8
Voláteis (óleo + MV)	1,9	1,4
Oxigênio (reduzível)	18,6	19,7
Umidade	5,2	5,4
Ferro	58,6	62,1
Contaminantes	2,5	2,6

Como referido no item 4.2, o teor de carbono para a mistura A foi calculado a partir da suposição da formação de 100% de CO na reação global de redução. Contudo, como apresentado no item 3.2 da revisão bibliográfica, é possível se obter ferro metálico (em temperaturas entre 1400 e 1600 °C) a partir da composição gasosa 80% CO e 20% CO₂. Desta forma, utilizou-se a equação 3.3 para se obter a mínima relação teórica C/O para a redução dos óxidos de ferro contidos nas misturas. A figura 22 mostra esta relação (linha verde), a qual estabelece que o aumento de oxigênio na mistura, ou seja, aumento da quantidade de carepa, necessita quantidades maiores de carbono para a total redução dos óxidos de ferro. A figura mostra ainda a relação mássica de carbono e oxigênio reduzível das misturas A e B (pontos em vermelho).

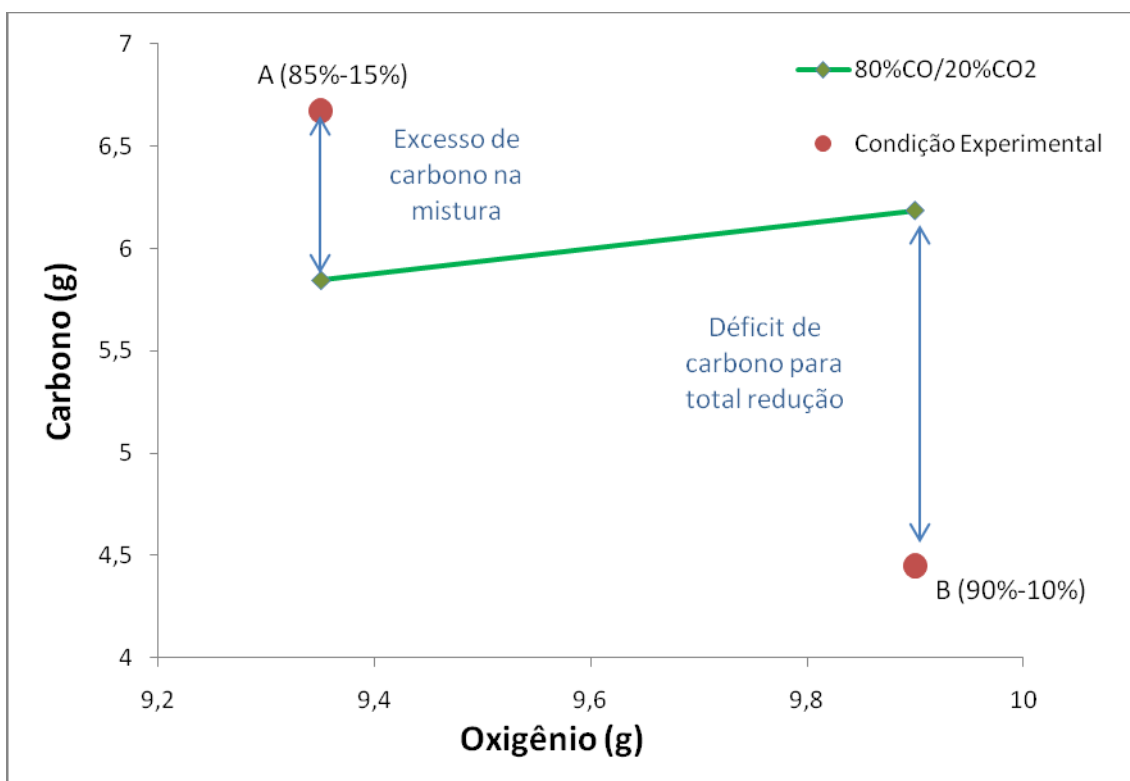


Figura 22. Relação mássica $C_{\text{fixo}}/O_{\text{red}}$ das amostras estudadas (pontos em vermelho) e relação teórica para redução dos óxidos de ferro (linha verde).

Através da análise do gráfico, observa-se que a mistura A contém carbono maior que o necessário para a redução dos óxidos de ferro. Isso garante um excesso de carbono na mistura, o qual será em parte responsável pela carburação do ferro formado e também por um adicional energético devido à queima do carbono. De outro lado, a mistura B não contém carbono suficiente para a total redução dos óxidos ferrosos.

Análise Termogravimétrica da Mistura

De forma a validar os cálculos que estimaram a composição das amostras A (amostra padrão), realizou-se ensaio termogravimétrico da mistura autorredutora (figura 23).

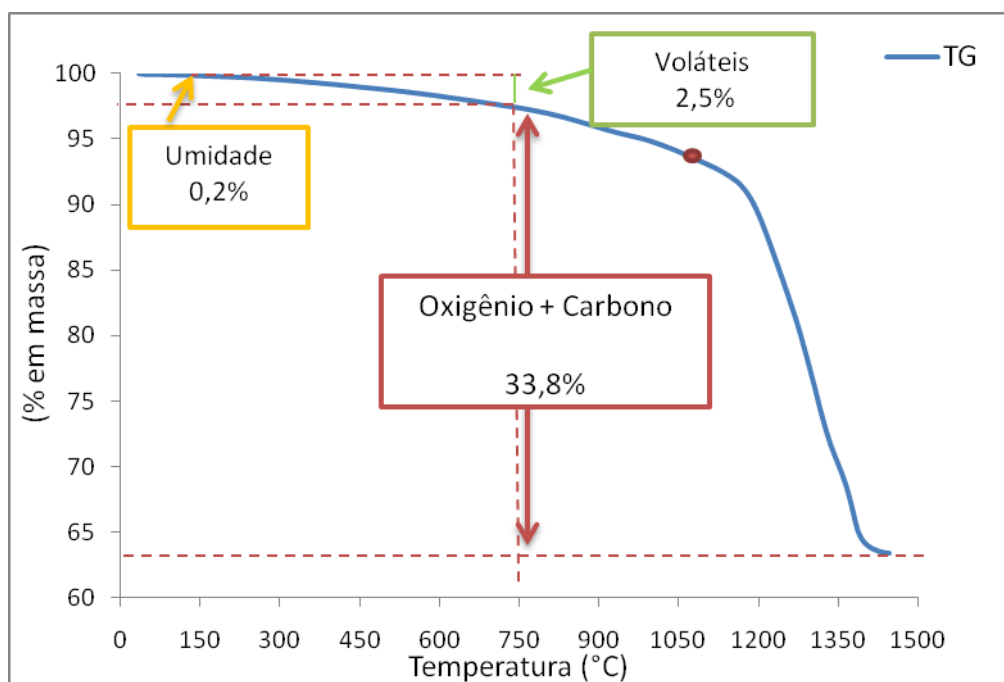


Figura 23. Análise termogravimétrica da mistura autorredutora A, com as variações de massa indicadas para cada etapa.

O gráfico apresenta o percentual de perda de massa em função da temperatura, a qual a amostra foi submetida. Observa-se que ao se elevar a temperatura da mistura até 150 °C, condição na qual se acredita que ocorra a completa saída de umidade da mistura, a perda de massa da amostra correspondeu a aproximadamente 0,2%. A amostra apresentou perda de 2,5% em temperaturas entre 150 a 750 °C, onde se espera que a perdas de massa estejam relacionadas, fundamentalmente, a desvolatilização (perda de matéria volátil do coque de petróleo e óleo da carepa) das matérias-primas da mistura. Na etapa final de aquecimento (temperaturas entre 750 e 1450 °C), as perdas de massa se dão em, majoritariamente, devido as reações de autorredução. Para esta etapa do ensaio a perda de massa verificada foi de 33,8%.

Observa-se que o teor de umidade encontrado pela análise termogravimétrica, é inferior ao estimado através da caracterização das matérias-primas. Acredita-se que o material possa ter perdido parte de sua umidade devido ao vácuo que é feito na câmara do forno, previamente ao início do teste. A saída dos voláteis no ensaio de TG é ligeiramente superior ao percentual estimado. Esta pequena diferença pode estar associada a dois fatores, à redução de óxidos de ferro, a qual pode ocorrer através dos gases redutores contidos nos voláteis e a variação da condição de umidade inicial da

amostra. As perdas de massa, relativas às reações de autorredução, verificadas no ensaio termogravimétrico, apresentaram resultado próximo aos valores estimados (31,8%). Observa-se que ocorre um expressivo aumento na velocidade de perda de massa em temperaturas próximas a 1100°C. Isto indica que as reações de redução se intensificam a partir dessa temperatura. Outro importante aspecto verificado, é a proximidade dos valores de perda total de massa pelo ensaio de TG (36,5%) e por estimativa (38,9%)

Portanto, de uma maneira geral, é possível dizer que os valores estimados são coerentes com os aqueles encontrados na análise em termobalança.

5.2 Obtenção de Ferro através da Redução-Fusão em Forno Mufla

Fração Reagida

A partir da diferença de massa entre o instante inicial e final de cada ensaio, calculou-se $m(t)$ (percentual de perda de massa no instante t de teste) para os diferentes tempos de ensaio. Assim, valores de fração reagida foram obtidos conforme a equação (4.4). A relação entre o tempo de permanência das amostras em forno, temperatura e fração reagida das amostras A e B é apresentada na figura 24.

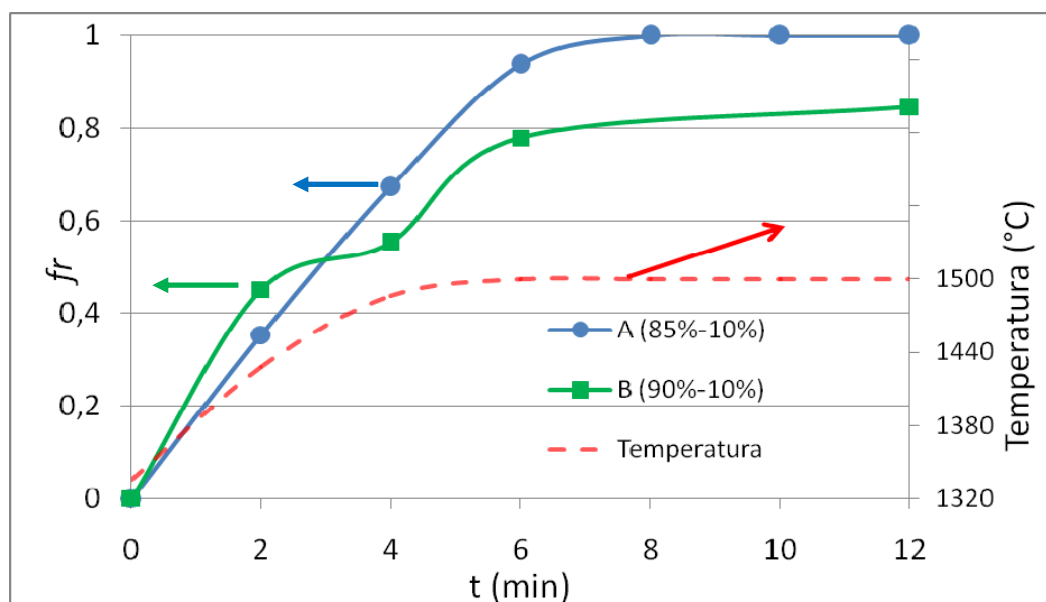


Figura 24. Fração reagida para os ensaios de redução-fusão em forno mufla, mistura A (linha azul) e mistura B (linha vermelha).

De modo geral, ocorre o aumento da fração reagida com tempo e temperatura, o qual é resultado das perdas de umidade, queima do óleo, desvolatilização do coque de petróleo e as perdas de massa devido às reações de autorredução.

A curva de fração reagida para as amostras A, apresentou comportamento aproximadamente linear para tempos de até 6 minutos. Verificou-se uma redução da velocidade de perda entre os tempos de 6 e 8 minutos de teste. A máxima conversão das amostras foi atingida em 8 minutos de ensaio. Para tempos superiores a 8 minutos, a fração reagida das amostras se manteve estável, não indicando possíveis reoxidações.

Durante instantes iniciais de ensaio (tempos até 2 minutos) ocorre uma elevada a taxa de perda de massa devido a rápida saída dos voláteis e umidade da mistura. Em contrapartida, possivelmente as perdas de massa por reações de autorredução, durante este período, se dão de forma mais lenta, quando comparadas aos tempos entre 2 e 6 minutos. Para tempos intermediários de ensaio (entre 2 e 4 minutos) a perda de massa ocorra, predominantemente, por reações de redução dos óxidos de ferro e reação de Boudouard. As condições de temperatura e concentração de reagentes na mistura, garantem uma elevada cinética de redução. Esta combinação de fatores, matem a linearidade da curva de fração reagida para a primeira metade do ensaio de redução-fusão. Acredita-se que a taxa de conversão se torna lenta, após 6 minutos, devido ao baixo teor de reagentes (carbono e óxidos de ferro) remanescentes na mistura.

Nas amostras B se atingiu 0,45 de conversão nos dois minutos iniciais de teste, valor ligeiramente maior que o encontrado para a mistura A. Entretanto, a curva de fração reagida para estas amostras apresenta um significativo redução da taxa de conversão entre os tempos de 2 e 4 minutos. Para tempos superiores a 6 minutos as amostras B apresentam pouca variação na fração reagida e atingem sua máxima fração reagida (0,85) em 12 minutos de ensaio de redução-fusão.

Devido ao maior teor de carepa e menor quantidade de coque de petróleo na mistura é plausível supor que a transferência de calor para a condição de mistura B seja ligeiramente maior em relação a amostra A, uma vez que materiais carbonosos apresentam baixa condutividade térmica. Portanto, para instantes iniciais, onde a mistura é submetida a grandes gradientes de temperatura e necessita de calor para que as reações ocorram, à mistura B apresenta melhor desempenho. Isso indica que durante os

primeiros minutos de ensaio a transferência de calor é o mecanismo controlador da cinética de reação. A lenta taxa de conversão verificada para tempos superiores a 6 minutos, é resultado do déficit de carbono na mistura. Desta forma, fica evidenciado que a amostra B não apresenta carbono suficiente para a total redução dos óxidos ferrosos da mistura.

Uma grande quantidade de material projetado foi observada para as amostras do tipo B, impossibilitando em alguns casos (amostras de 8 e 10 minutos) uma correta medição da perda de massa. Lee (1997) observou fenômenos similares em seus experimentos devido à redução dos óxidos de ferro líquido com carbono. Uma vez que a mistura B contém menores teores de carbono na mistura é coerente acreditar que as reações de redução se desenvolvam em menor intensidade e, portanto, parte da wustita passe para o estado líquido e venha a reagir com o carbono livre, causando severa espumação e projeção de material. Este fenômeno não foi observado para a mistura A. A partir desta observação, acredita-se que a redução dos óxidos de ferro para a mistura A se dá majoritariamente através das reações gás/sólido.

Devido às ponderações feitas a respeito da conversão das misturas A e B, fica evidenciado que teores de carbono inferiores ao limite teórico para a completa redução dos óxidos contidos em misturas autorredutoras trazem dificuldades ao processo de redução-fusão, e não apresentam benefícios significativos ao processo. Deste modo, no momento de uma aplicação industrial, as etapas de confecção de misturas, são de crucial importância e devem seguir as relações estequiométricas.

Metalização

A tabela 5 apresenta os resultados de ferro total, ferro metálico e metalização ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_{\text{total}} \times 100$) encontrados através da análise via úmida das amostras A, submetidas aos testes de redução-fusão.

Tabela 5. Análise via úmida da amostra A antes e após ensaios de redução-fusão.

Tempo de Ensaio	Ferro Total	Ferro Metálico	Metalização
	(%)	(%)	(%)
Antes do ensaio	58,6	0,3	~0
2	66,4	8,8	13,3
4	78	51	65,4
6	92,7	79,1	85,3
8	96,4	88,2	91,5
10	95,8	88,5	92,4
12	97,3	93,9	96,5

A condição da mostra antes do ensaio, mostra que as misturas apresentam metalização aproximadamente nula, devido ao baixo teor de ferro metálico da carepa. Nas amostras que sofreram aquecimento, verificou-se aumento dos três indicadores durante os 8 minutos iniciais de ensaio. Durante o período entre 8 e 10 minutos, as amostras não apresentaram variações significantes de ferro total e metálico. Entretanto, em 12 minutos de ensaio observou-se pequeno aumento da metalização em relação aos tempos anteriores.

O aumento de ferro total da mistura está relacionado à perda de umidade, matéria volátil, oxigênio e carbono da mistura, enquanto que o aumento de ferro metálico se dá devido às reações de autorredução, com perdas de oxigênio e carbono. Observa-se que o aumento de ferro, durante os 8 minutos iniciais de teste, se dá de forma gradual. Porém, a taxa de formação de Fe^0 inicia-se de forma lenta e tem sua taxa expressivamente aumentada após dois minutos de ensaio. Esse aumento se dá entre o período de dois a seis minutos, o qual corresponde a 70% do ferro metálico formado. Isso indica que parte da perda de massa inicial e consecutivo aumento do ferro total, ocorram devido às saídas de voláteis e umidade da amostra, bem como redução da hematita e magnetita da carepa, com pouca formação de ferro metálico. Desta forma, é plausível acreditar que, entre 2 e 6 minutos, ocorra majoritariamente reações de redução de wustita.

É importante salientar, que a diferença entre os teores de total e Fe^0 , representa a quantidade de ferro que permanece sob sua forma oxidada. Desta forma, a pequena

diferença entre esses dois indicadores, para a amostra de 12 minutos, reflete o baixo teor de ferro sob a forma oxidada no produto formado, o qual é benéfico para processos de fabricação de aço.

De modo geral, os resultados encontrados de metalização são condizentes com a fração reagida, embora o aumento final (em tempos maiores a 10 minutos) dos teores de ferro metálico e ferro total, não tenha sido percebido na curva de conversão.

Difração de Raios-X

As análises de DRX foram empregadas de forma complementar ao estudo de redução da mistura A, auxiliando na identificação das fases presentes no material no decorrer do ensaio de redução-fusão. Sabe-se que os óxidos de ferro são as fases predominantes na mistura antes do ensaio de redução e que o teor de ferro metálico é próximo de zero, conforme a caracterização das matérias-primas e da mistura.

Observa-se no difratograma das amostras submetidas a 2 e 4 minutos de ensaio (figuras 25a e 25b), a presença das fases magnetita, wustita e o surgimento de ferro metálico. Para a condição de 6 minutos de teste (figura 25c), as únicas fases detectadas foram wustita e Fe^0 , indicando a total redução da magnetita. Na amostra de 8 minutos (figura 25d), somente a presença de ferro metálico e grafita, a qual é oriundo do coque de petróleo, foram verificadas. Entretanto, a amostra de 10 minutos, mostra além do ferro metálico, um pequeno pico referente à wustita, e em 12 minutos a amostra passa a apresentar somente ferro metálico.

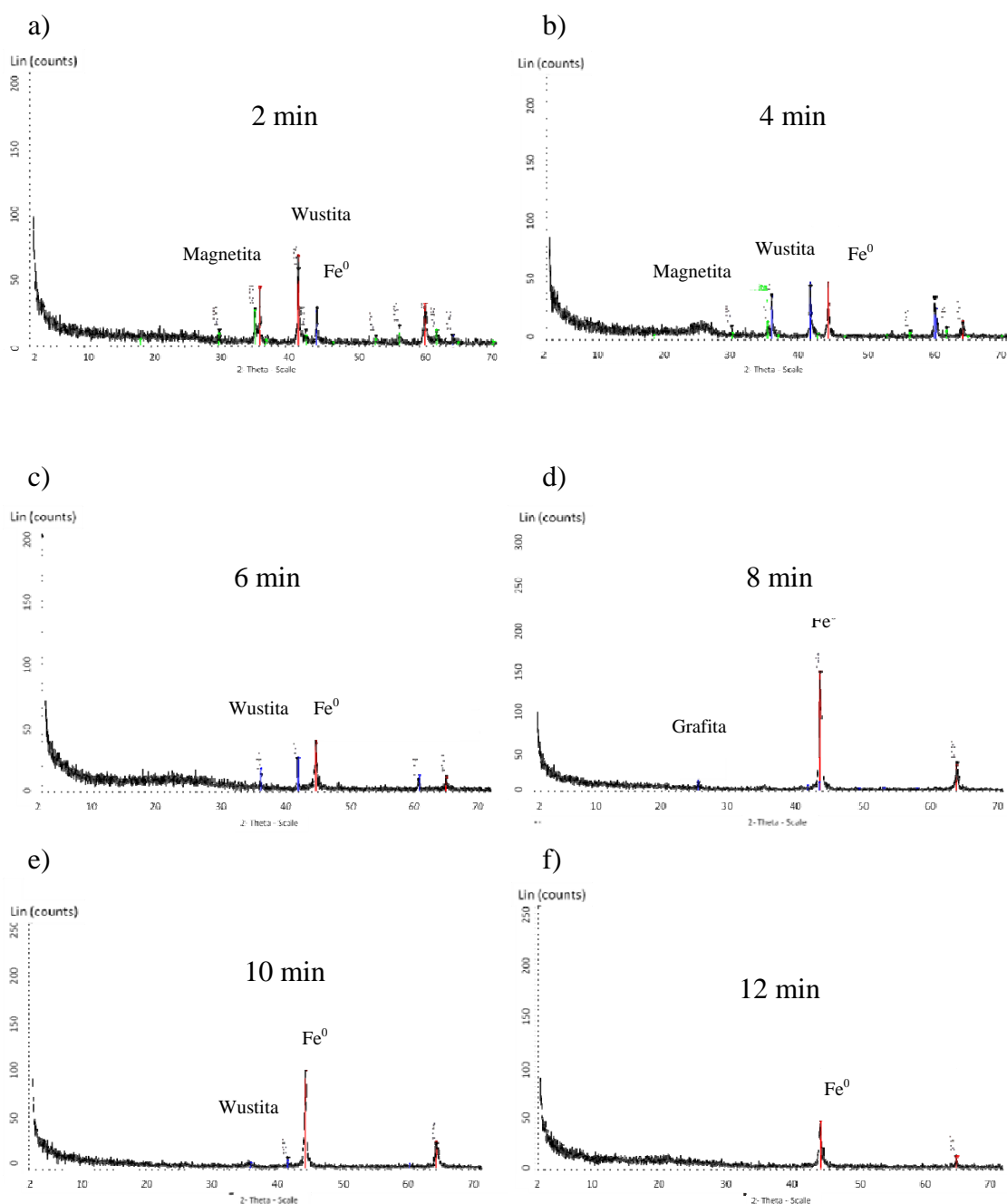


Figura 25. Difratoigramas das amostras submetidas a ensaio de redução-fusão de (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10 e (f) 12 minutos.

A formação de ferro metálico, mesmo para as condições de menor tempo de permanência em forno (até 2 minutos), é coerente com os resultados encontrados nas análises via úmida. Outra importante relação entre a análise de DRX e a fração reagida, é observada no momento em que as amostras atingem sua máxima conversão (8 minutos), onde não foi identificada a presença de óxidos de ferro. Este resultado indica a total redução dos óxidos de ferro da mistura, contudo, sabe-se, através da diferença de

ferro total e ferro metálico, que para esse instante de teste, parte do ferro permanece sob sua forma de oxidada. Os teores de óxidos de ferro remanescentes, indicados pela análise via úmida, podem não ter sido identificado via DRX, uma vez que, os valores estão próximos do limite de detecção da análise, como descrito no item 4.4.

Através da análise dos resultados obtidos pela análise de raios-X foi possível acompanhar as transformações das fases presentes nas misturas autorredutoras em função do tempo de ensaio de redução-fusão. De modo geral, os resultados encontrados estão de acordo com as análises de perda de massa e via úmida.

Análise Visual

A morfologia dos produtos formados a partir das amostras A e B foi avaliada através de análises visuais a olho nu. Para as amostras A, observa-se que em tempos menores a quatro minutos (figura 26a e 26b) o produto formado tem aspecto granulado, com fácil distinção entre óxidos de ferro e carbono. Após 6 minutos (figura 26c) ocorre mudança significativa da estrutura das amostras, as quais passam a ter uma forma aglomerada, devido à fusão incipiente do ferro formado. A principal mudança observada entre tempos de oito (figura 26d) a dez minutos (figura 26e) foi a contração das amostras, devido ao progressivo aumento da quantidade de regiões fundidas. A completa fusão das amostras (figura 26f) foi atingida em 12 minutos de ensaio.

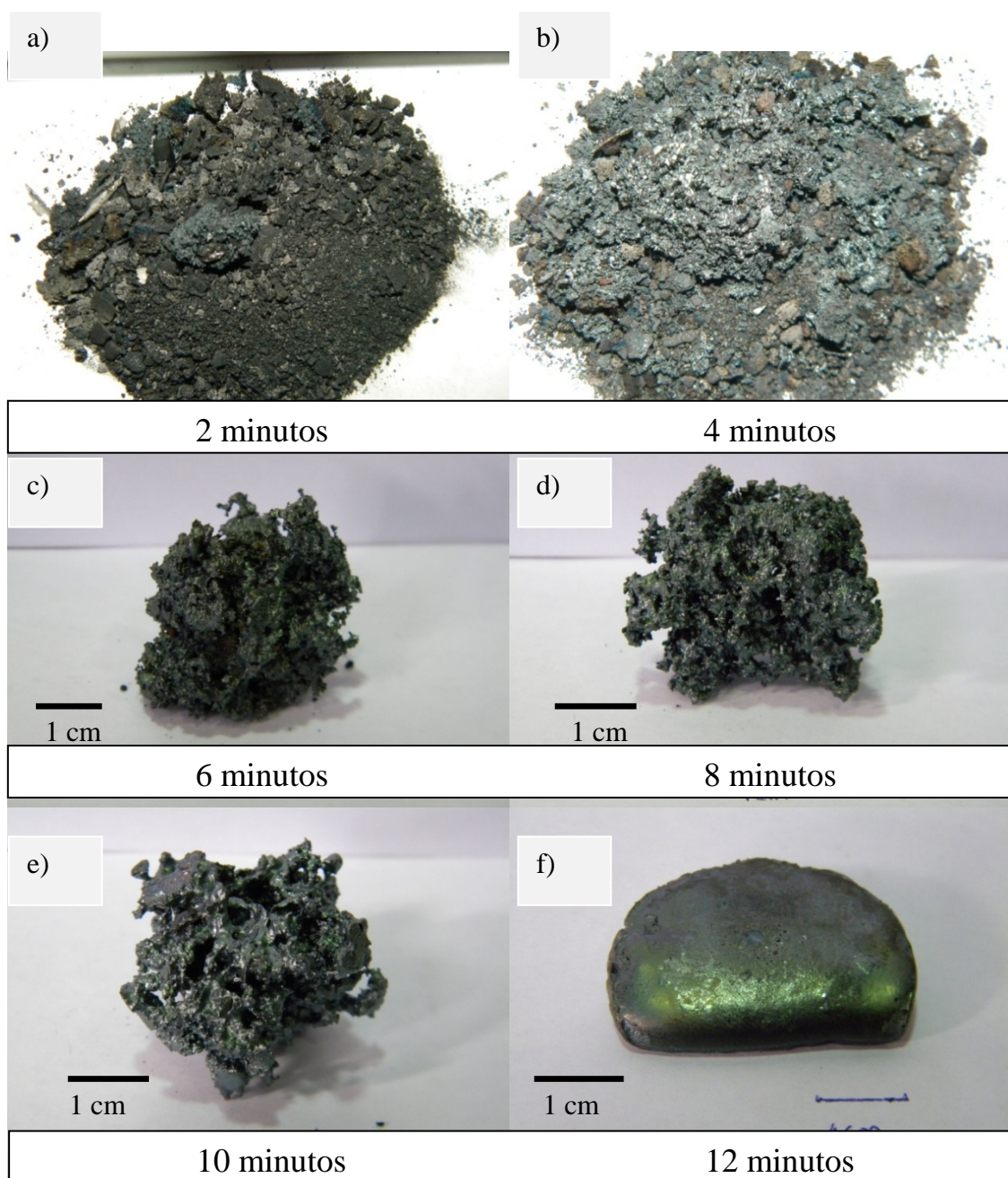


Figura 26. Morfologia das amostras tipo A em ensaio de redução-fusão após, a) 2, b) 4, c) 6, d) 8, e) 10 e f) 12 minutos.

Quando comparadas as misturas na forma granulada, nota-se que a mistura com menor tempo de residência no forno apresenta uma coloração mais escurecida, devido ao grande teor de carbono livre e a pouca redução dos óxidos de ferro. Nas misturas submetida a 4 minutos de ensaio, algumas áreas apresentam fusão parcial, principalmente na região superior da amostra, onde não há contato entre o material e o cadinho. Isto indica que inicialmente tais áreas estejam submetidas a temperaturas mais

elevadas, uma vez que a superfície superior da amostra é a única região que recebe calor pela radiação existente no interior do forno.

A fusão incipiente das amostras une as partículas de ferro pontualmente, fenômeno similar aquele encontrado nos processos de sinterização de minérios de ferro. Dessa forma, parte do carbono não reagido fica aprisionado entre as regiões parcialmente fundidas.

Observou-se que o carbono remanescente, após a total perda de massa das amostras, é constituído preferencialmente por partículas grosseiras. Acredita-se que devido sua maior reatividade, partículas de granulometria fina, participem mais ativamente da etapa de redução, enquanto as de granulometria mais grossa permanecem no sistema e irão participar efetivamente da carburação do ferro formado. Iguchi e Endo (2004) em seus estudos com pelotas autorredutoras concluíram que materiais carbonosos de granulometria mais grosseira aumentam o teor final de carbono no ferro formado.

Como resultado da maior contração das amostras, para tempos maiores a 8 minutos, partículas do material carbonoso se desagregam e ficam dispersas no fundo do cadinho, sem contato direto com o ferro formado. Geralmente, para tempos de 10 minutos foi possível identificar o surgimento de uma pequena região completamente líquida, localizada no fundo do cadinho.

Verificou-se que após a máxima conversão ser atingida (8 minutos) foi necessário um tempo de incubação (tempo necessário para se atingir a composição liquidus da liga Fe-C) de 4 minutos para que a mistura se torne totalmente líquida. Este é um indicativo claro de que os processos de carburação do ferro são controladores do tempo necessário para a fusão do ferro formado.

Conforme os resultados encontrados nas análises de fração reagida e via úmida, grande parte da redução dos óxidos de ferro se dá para tempos inferiores a 10 minutos, e portanto, ocorre em estado sólido ou semi-sólido. Entretanto, a máxima metalização só é atingida após a fusão completa do material. Isto ocorre devido aos óxidos remanescentes, durante o período de incubação, não estarem em contato físico com o

carbono livre restante no sistema, porém, uma vez que a amostra atinja fusão completa os óxidos remanescentes, são reduzidos pelo carbono contido no ferro líquido.

Para os instantes iniciais do ensaio de redução-fusão, as amostras B apresentaram aspecto morfológico semelhante ao encontrado nas misturas A. Entretanto, com o aumento de temperatura e tempo, ocorre o surgimento de regiões fundidas de coloração escurecida e aspecto vítreo nas amostras, as quais não foram observadas na composição 85% carepa 15% coque de petróleo. A figura 28 mostra o aspecto encontrado da amostra submetida a 12 minutos de ensaio. Observa-se que as áreas descritas ficam preferencialmente localizadas na interface do material com o cadinho. Uma vez que as amostras do tipo B não atingiram sua máxima conversão é plausível acreditar que estas regiões sejam formadas por wustita fundida. Entretanto, amostra não atinge fusão completa devido a formação de ferro com baixo teor de carbono, o qual apresenta temperatura de fusão superior a 1500 °C.

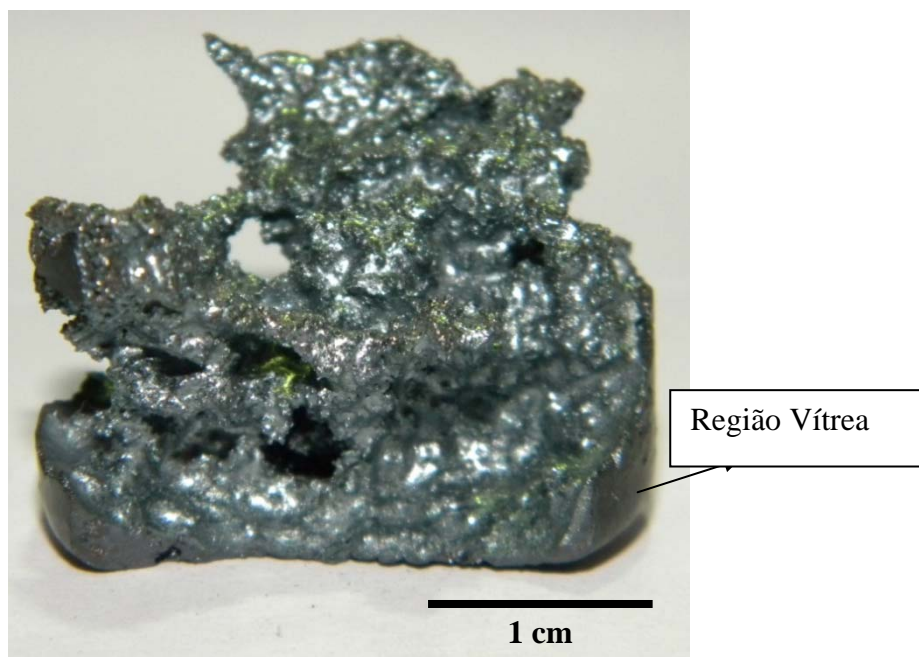


Figura 27. Aspecto da amostra de doze minutos da amostra B.

5.3 Caracterização do Ferro Metálico Formado

Análise de Carbono

A figura 28 mostra o percentual mássico de carbono encontrado nas amostras A após a total redução dos óxidos de ferro. É importante salientar que o valor obtido através da análise de carbono via LECO é uma média do teor contido no ferro. Observa-se que os valores encontrados para as amostras de oito (0,29%) e dez (0,22%) minutos apresentam valores semelhantes. A estabilidade no teor de carbono durante este período se deve a geração, aproximadamente de gás CO, devido à total redução dos óxidos de ferro e ao pouco ou nenhum contato entre o ferro formado e o carbono residual, como descrito nas considerações feitas a respeito da análise visuais do material.

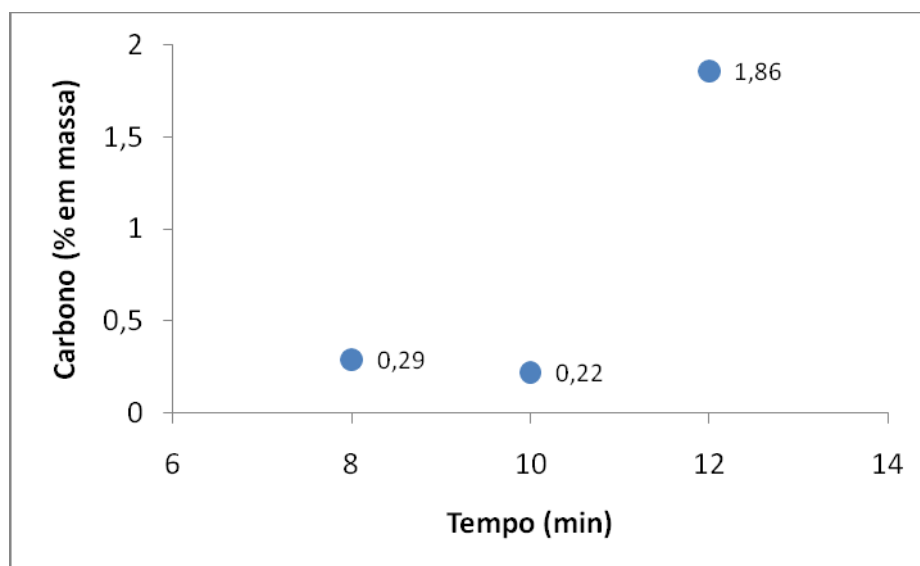


Figura 28. Análise de carbono do ferro formado.

As amostras de 8 e 10 minutos, como visto anteriormente, tem aspecto parcialmente fundido, devido a liga Fe-C não atingir completamente a composição liquidus. Através dos valores encontrados de carburação do ferro é possível estimar o percentual de fase líquida e fase sólida presentes no composto. Por exemplo, para calcular as frações de líquido e sólido para uma composição de 0,25% de carbono (valor médio entre os tempos de 8 a 10 minutos), utiliza-se o diagrama ferro carbono (figura 29), onde é possível se obter a composição liquidus (~ 0,45% em peso de carbono) e solidus (~ 0,07% em peso de carbono) da liga, para a temperatura de 1500°C.

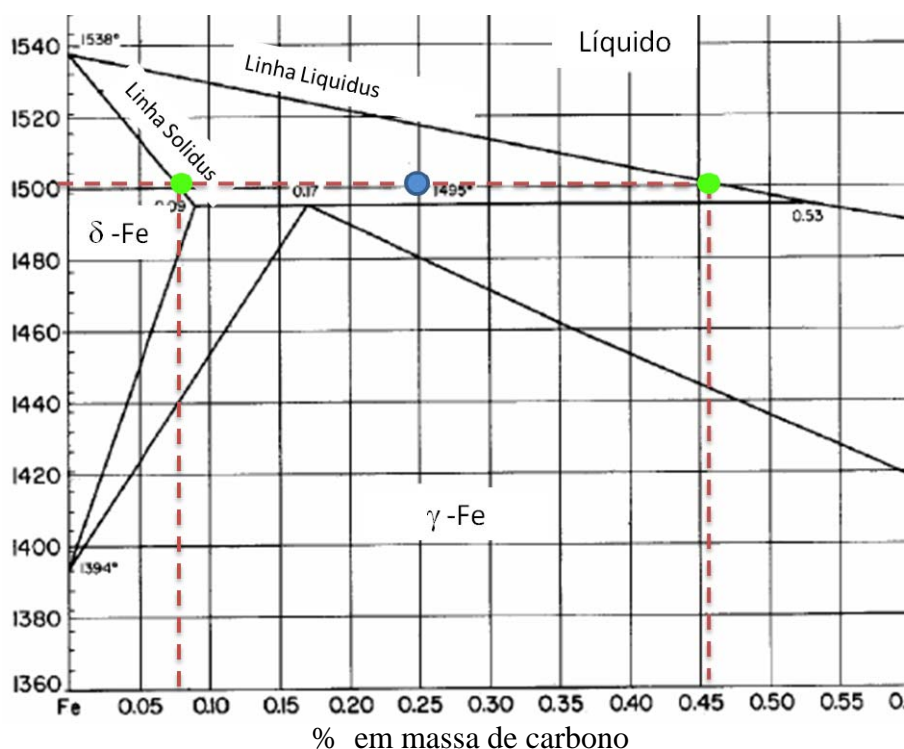


Figura 29. Relação líquido e sólido para amostras entre 8 e 10 minutos de ensaio.

A partir desses valores e utilizando a “regra da alavanca”, obtêm-se os valores:

$$\% \text{ Líquido} = \frac{0,25 - 0,07 \times 100}{0,45 - 0,07} = 47\%$$

$$\% \text{ Sólido} = \frac{0,45 - 0,25 \times 100}{0,45 - 0,07} = 53\%$$

De acordo com esse cálculo, para uma condição de equilíbrio, 47% do ferro formado esta sob a fase líquida e 53% se encontra sob a fase Fe- δ . Porém, devido a gradientes de composição nas partículas de ferro, provenientes da carburação, é possível que esta relação não seja diretamente respeitada, ocorrendo, portanto, uma progressiva geração de líquido, conforme se dá a difusão do carbono no ferro.

No momento em que há surgimento de maiores quantidades de ferro líquido, o metal se deposita no fundo do cadinho, entrando em contato direto com partículas de carbono. Isso eleva consideravelmente o teor de final de carbono no ferro (1,86%) e permite que a amostra atinja fusão completa em 12 minutos. Com base nessas observações é coerente afirmar que o gás CO contribui com uma parte minoritária da

carburação do ferro, pois grande parte do teor final de carbono no ferro é oriunda da carburação direta $C_{(s)} = \underline{C}$.

Microscopia Óptica

De forma a contribuir com o estudo da fusão do ferro formado nos ensaios de redução-fusão, se realizou análises metalográficas. De forma geral, encontrou-se grande heterogeneidade microestrutural nas amostras que não atingiram fusão completa. A figura 30 mostra a microestrutura formada após oito minutos de ensaio, onde se observa a presença de uma região clara nas periferias da partícula de ferro e centro escurecido. Essa diferença, é provavelmente resultado da carburação do ferro durante a etapa de redução, a qual ocorre no sentido das áreas periféricas para o centro da partícula. Desta forma, as partículas de ferro formado apresentam bordas mais ricas em carbono em comparação ao centro. Essas regiões de teor mais elevado de carbono passam ao estado líquido antes do centro, resultando na sinterização da mistura verificada para tempos superiores a seis minutos, como observado nas análises visuais do material.



Figura 30. Microestrutura do ferro formado para amostra de 8 minutos.

Através da metalografia da amostra de 8 minutos (figura 31) foi possível identificar a presença de uma área escura (setas azuis) no entorno da região metalizada. Nota-se também, que no interior dessas regiões houve o crescimento dendrítico de uma

fase com coloração acinzentada. Em seus estudos de caracterização de nódulos de ferro a partir de pelotas autorredutoras, Anameric (2006) observou microestrutura muito semelhante, as quais seriam constituídas de wustita fundida. Uma vez que, a diferença entre ferro total e ferro metálico para as amostras de 8 e 10 minutos indicaram a presença de uma pequena quantidade de óxidos durante o período de incubação, é possível que a fase identificada escura identificada na figura seja de wustita fundida.

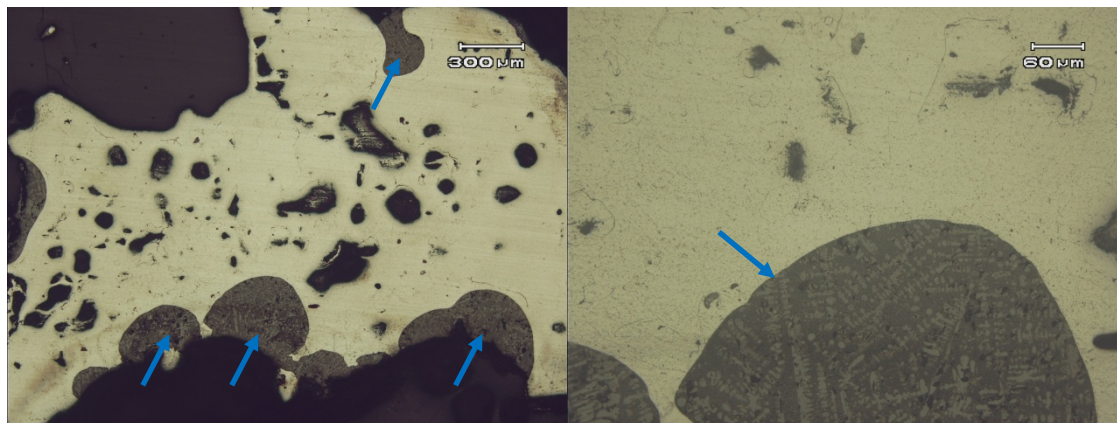


Figura 31. Metalografia da amostra de 8 de ensaio de redução-fusão.

A figura 32 exibe a microestrutura formada para a amostra de 12 minutos. Para esta condição não verificou-se heterogeneidade na estrutura formada, devido o material ter atingido fusão completa. É possível observa através micrografia de maior aumento, que a amostra é basicamente constituída por uma matriz escura lamelar e por agulhas de coloração clara. Devido ao alto teor de carbono (1, 86%) encontrado na amostra, bem como as condições de rápido resfriamento é plausível acreditar que as fases identificadas sejam perlita fina (região lamelar) e agulhas de cementita

As observações feitas pelas análises metalográficas estão de acordo com discussões realizadas ao longo deste trabalho, entretanto, é importante salientar a importância de estudos futuros mais aprofundados de caracterização para uma determinação precisa

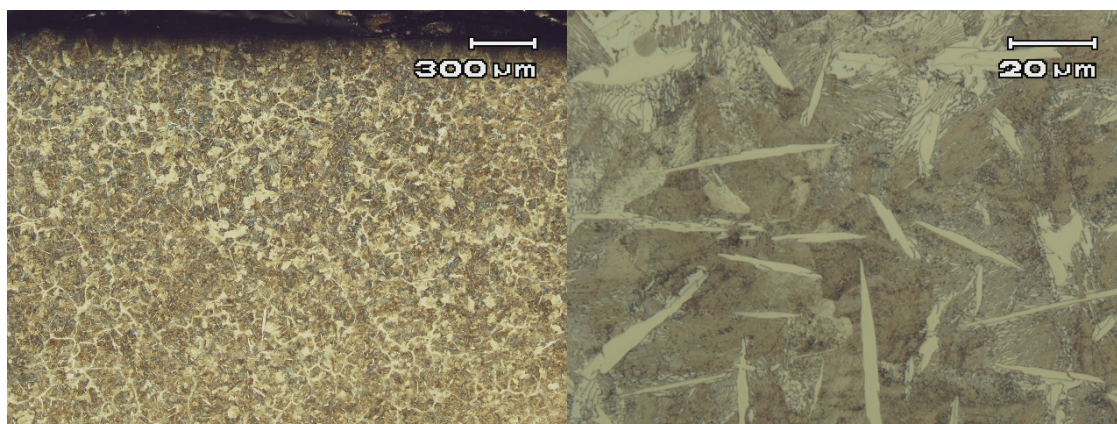


Figura 32. Microestrutura da amostra de 12 minutos de ensaio de redução-fusão.

5.4 Mecanismos da Redução-Fusão das Misturas Autorredutoras

Este item do trabalho objetiva discutir, a partir dos resultados apresentados nos itens anteriores, os mecanismos envolvidos na redução dos óxidos de ferro da mistura autorredutora, bem como a fusão do ferro formado.

Para entender como a redução ocorre no interior da mistura se analisou a amostra submetida a quatro minutos (figura 33a) no ensaio de redução-fusão. Verificou-se que esta apresenta diferentes regiões, onde em áreas próximas as paredes do cadinho a mistura tem aspecto metalizado, enquanto o centro apresenta uma mistura não reagida de carepa e coque de petróleo.

Conforme as análises de perda de massa, via úmida e DRX a amostra de 6 minutos apresenta uma pequena quantidade de wustita não reduzida. A figura 33c, mostra um corte feito nessa amostra, a qual apresenta um pequeno núcleo não reagido e uma grande casca metalizada. Desta forma, é plausível acreditar que grande parte da wustita remanescente na amostra esteja nessa região central.

O comportamento verificado para estas duas amostras é, provavelmente, devido a fenômenos de transferência de calor na mistura. Como descrito anteriormente, as reações de autorredução tem caráter endotérmico, ou seja, necessitam do fornecimento de calor para que ocorram. Uma vez que o calor fornecido pelo sistema elétrico esteja sendo consumido nas regiões mais externas a temperatura no centro aumenta

lentamente, gerando-se gradientes térmicos e de composição no interior do composto.. Assim, é gerada uma frente de reação, a qual segue das periferias da mistura em direção ao centro. Logo, a autorredução das misturas de carepa e coque de petróleo segue um modelo topoquímico de reação (figura 33b). Bagatini (2011) e Buzin (2009) verificaram o mesmo mecanismo de reação ao estudar a autorredução de briquetes autorredutores de carepa.

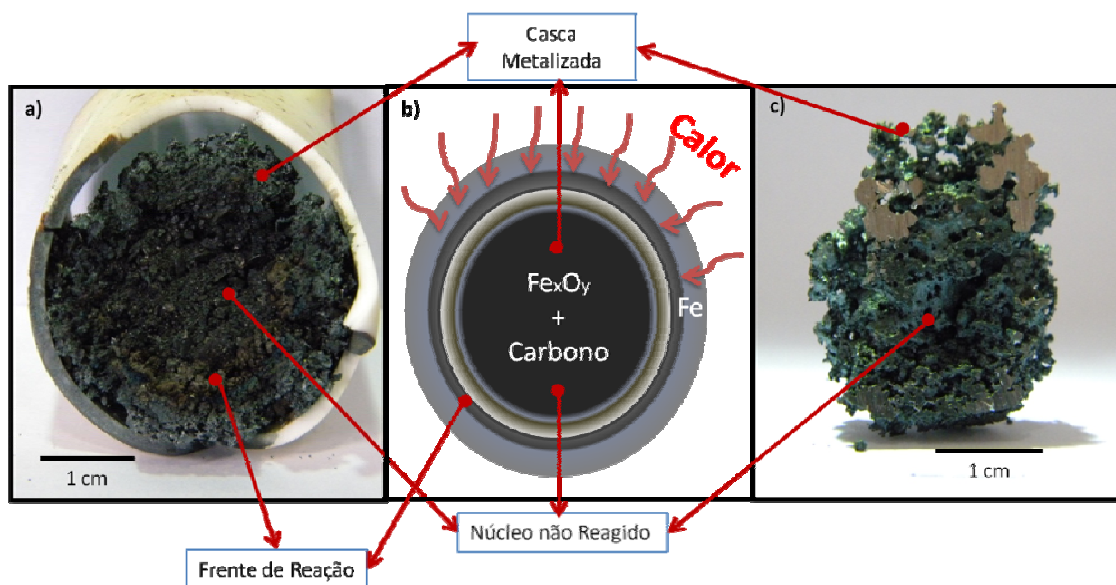


Figura 33. Modelo topoquímico de reação das misturas submetidas a aquecimento em forno mufla, a) amostra após quatro minutos de teste, b) esquematização do mecanismo de redução das misturas e c) amostra após seis minutos de teste.

A partir dessas observações se tem indícios que, em uma possível prática industrial em fornos elétricos a arco, o carregamento de “bags” autorredutores com grandes volumes de mistura pode apresentar problemas de transferência de calor no interior da mistura, impedindo a total redução dos óxidos de ferro, requerida no processo. Dessa forma, se faz necessário um estudo mais aprofundado para se determinar os volumes ideais de “bags” autorredutores para prática industrial.

A partir dos instantes iniciais do ensaio de redução-fusão é possível observar a progressiva formação de ferro metálico. Como abordado ao longo deste trabalho, a parcial ou total fusão da amostra é função dos processos de carburação do ferro formado

no interior da mistura. Desta forma, acredita-se que, durante o processo de redução-fusão em forno mufla, ocorram três etapas distintas de carburação:

- Carburação gás/sólido e sólido/sólido: esta primeira etapa ocorre durante o período de redução dos óxidos de ferrosos. O teor de carbono no ferro é aumentado devido à ação do gás CO e pelo contato direto do carbono sólido com o ferro formado (figura 34a). Entretanto, em temperaturas próximas a 1500 °C, alguns pesquisadores afirmam que a carburação via CO não é efetiva devido a alta estabilidade do gás. Outra dificuldade para a carburação nesta etapa é que o gás redutor formado tende a reagir preferencialmente com os óxidos de ferro presentes. Isto justifica o baixo teor médio de carbono (~0,25%) encontrado no ferro logo após a máxima conversão ser atingida (amostra de 8 minutos).

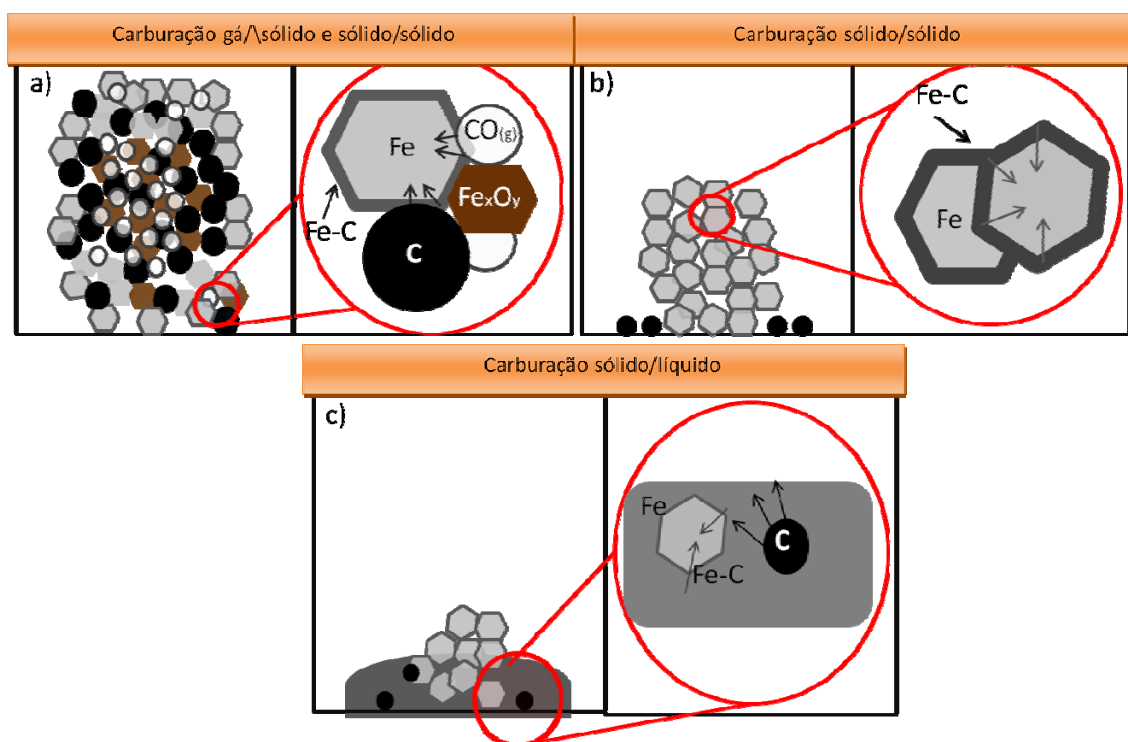


Figura 34. Esquematização da carburação do ferro durante os ensaios de redução-fusão

- Período de Incubação: este período corresponde aos tempos entre 8 e 10 minutos de ensaio (período de incubação), no qual o carbono do ferro permaneceu estável. Como discutido anteriormente, isto se dá devido ao pouco ou nenhum contato entre ferro e as partículas de carbono remanescentes. Como proposto pelos estudos de Murakami et al. (2001), o ferro necessita de um período de incubação para que o

carbono das regiões periféricas possa difundir para áreas mais internas das partículas(figura 34b).

- Carburação sólido líquido: com o aumento das quantidades de Fe-C líquido, as partículas de carbono entram mais uma vez em contato com o ferro e desta maneira a carburação passa a ocorrer novamente (figura 34c). O ferro sólido remanescente e então carburado pela fase líquida rica em carbono. Desta forma a amostra atinge a completa total em 12 minutos de ensaio.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos do presente trabalho, buscou-se compreender os mecanismos de redução e fusão de amostras autorredutoras de carepa e coque de petróleo, submetidas a rápido aquecimento em forno mufla. Com base nos resultados e ponderações feitas ao longo do estudo, conclui-se:

- Para as amostras com relação 85% carepa e 15% coque de petróleo, a completa conversão foi atingida em 8 minutos de ensaio em forno mufla. Entretanto, para as amostras B não se obteve completa conversão e o valor máximo atingido foi de 0,85, em 12 minutos de ensaio. Desta forma, as amostras B não apresentam significativas ao processo de redução-fusão.

- Verificou-se que redução dos óxidos ferrosos para a amostra com relação 85% carepa e 15% coque de petróleo, ocorre majoritariamente no estado sólido ou parcialmente fundido.

- A máxima metalização obtida através da análise via úmida das amostras A, foi de 96,5%, evidenciando os ganhos de ferro metálico nas amostras.

- Após os ensaios de redução-fusão as amostras foram analisadas visualmente, onde se verificou a existência de três diferentes morfologias, conforme o tempo de permanência em forno. Desta forma, o material apresentou aspecto granulado (amostras de 2 e 4 minutos), parcialmente fundido (amostras de 6, 8 e 10 minutos) e completamente fundido (12 minutos).

- Observou-se que o comportamento de fusão das misturas autorredutoras está diretamente relacionada ao processo de carburação do ferro. A carburação direta ($C_{(s)}=[C]$), foi apontado como o mecanismo principal para o aumento de carbono no ferro.

- No âmbito geral, foi possível a obtenção de ferro metálico através da formulação de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo.

De forma geral, este trabalho buscou contribuir com o desenvolvimento de estudos que visam incentivar tecnologias alternativas de fabricação de ferro, bem como reciclagem de resíduos ferrosos da indústria siderúrgica.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito da adição de maiores quantidade de carbono em misturas autorredutoras;
- Avaliar o comportamento de misturas autorredutoras em temperaturas fixas, de modo a avaliar o efeito dessa variável no comportamento de redução e fusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOLFI, B. A.; EKMAN T.; SCHÉELE, J. V.; BLASIAK, W. Scale Formation and Surface Quality of Carbon Steel at Oxyfuel Heating, **Steel Rolling**, Paris 2006.

ANAMERIC, B.; RUNDMAN, K.B.; KAWATRA, S. K. Carburization Effect on Pig Iron Nugget Making. **Mineral and Metallurgical Processing**, v. 23, n. 3, p. 139-150, 2006.

ANAMERIC, B.; KAWATRA, S. K. The Microstructure of the Pig Iron Nuggets. **ISIJ International**, v. 47, n. 1, p. 53-60, 2007.

BABIBICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W.; MAVROMMATIS, K. Th. **Ironmakin Textbook**, Aachen, RWTH Aachen University, Department of Ferrous Metallurgy, p. 371-389. 2008.

BAGATINI, M. C. **Estudo da Reciclagem da Carepa através do Uso de Briquetes Autorredutores em Fornos Elétrico a Arco**, Porto Alegre: UFRGS, 2011. Tese (Doutorado em Metalurgia), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco**, Porto Alegre: UFRGS, 2009. Dissertação (Mestrado em Metalurgia), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CARVALHO, R. J.; NETO, P. G. Q.; D'ABREU J. C. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon, **Canadian Metallurgical Quarterly**, Vol. 33, n. 3, p. 217-225, 1994.

CHEN, R. Y.; YUEN, W. Y. D. Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. **Oxidation of Metals**, v. 59, n. 5-6, p. 433-468, Jun 2003.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos, **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 111-116, 2006.

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

FRUEHAN, R. J. Rate of reduction of iron-oxides by carbon. **Metallurgical Transactions B**, v. 8, n. 2, p. 279-286, 1977.

FRUEHAN, R. J. The Rate of Carburization of Iron in CO-H₂ Atmospheres: Part I. Effect of Temperature and CO and H₂-Pressures. **Metallurgical Transactions**, v. 4, p. 2123-2127, 1973.

GODINSKII, N. A. et al. Use of iron-carbon-bearing briquets in electric steelmaking. **Metallurgist**, v. 47, n. 1-2, p. 16-19, Jan-Feb 2003.

GUDENAU, H. W.; SENK, D.; WANG, S.; MARTINS, K. M.; TEP'HANY. Research in the Reduction of Iron Ore Agglomeration Including Coal and C-Containing Dust, **ISIJ International**, v. 45, p. 603-605, 2005.

IGUCHI, Y.; ENDO, S. Carburized Carbon Content of Reduced Iron and Direct Carburization in Carbon Composite Iron Ore Pellets Heated at Elevated Temperature. **ISIJ International**, v. 44, n. 12, p. 1991-1998, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, Anuário Estatístico, Rio de Janeiro, junho de 2010.

JOUHARI, A. K.; GALGALI, R. K.; MISRA, V. N. Smelting Reduction for Ironmaking, New Delhi, India, 2002.

KIM, S. H.; LEE, S. H.; SASAKI, Y. Enhancement of Iron Rate the Co-existence of Graphite and Wustite. **ISIJ International**, v. 50, n. 1, p. 71-80, 2007.

LEE, J.; MIN, D.; KIM S. Reaction Mechanism on the Smelting Reduction of Iron Ore by Solid Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, p. -1019-1028, 1997.

LOPES, M. F. **Caracterização de Carepas de Laminação com Vistas a Reciclagem no Forno Elétrico a Arco**, Porto Alegre: UFRGS, 2011. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LÚCIO, A. **Físico-química Metalúrgica – Segunda Parte**, Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Departamento de Engenharia Metalúrgica, 1981.

MIDREX, ,World Direct Reduction Statistics, 2010.

MURAKAMI, T.; FUKUYAMA, H.; NAGATA, K. Mechanisms of Carburization and Melting of Iron by CO Gas. **ISIJ International**, v. 41, n. 5, p. 416-421, 2001.

NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Study of the Process of Reduction and Smelting of Self-reducing Pellets Between 1573 and 1673K, **V Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries - ABM**, p. 695-704, 2004.

NOGUEIRA, A. E. A. **Estudo da Redução Carbotérmica de Minérios de Ferro na Forma de Pelotas ou Misturas Autorredutoras em Forno Rotativo**, São Paulo: USP, 2010. Tese (Doutorado em Metalurgia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

NOLDIN JÚNIOR, J. H. **Contribuição ao Estudo da Cinética de Redução de Briquetes Auto-redutores**, Rio de Janeiro: PUC – RJ, 2002. Dissertação, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

NOLDIN JÚNIOR, J. H.; BENTES, M. A. G.; D'ABREU, J. C.; RO SSI, L. A.; LEITE, A. B. Recycling of CST By-products by TecnoRed Ironmaking, **Technical Contribution to the 2nd International Meeting on Ironmaking, Theme “Environment / wastes recycling”**, 12 a 15 de setembro de 2004, Vitória, ES, Brasil.

NOLDIN JÚNIOR, J. H.; D'ABREU, J. C.; MARTINS, K. M.; FILHO, R. N. R. Cinética de Redução de Briquetes auto-redutores, Trabalho apresentado no **58º Congresso Anual da ABM**, Rio de Janeiro, RJ, julho 2003.

OHNO, K.; MIKI, T.; SASAKI, Y.; HINO, M. Carburization Degree of Iron Nugget Produced by Rapid Heating of Powdery Iron, Iron Oxide in Slag and Carbon Mixture.. **ISIJ International**, v. 48, n. 10, p1368-1372, 2004.

OHNO, K.; MIKI, T.; HINO, M.; Kinetic Analysis of Iron Carburization During Smelting Reduction. **ISIJ International**, v. 44, n. 12, p. 2033-2039, 2004.

REIS, W. L. C. **Otimização da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos por Redução Carbotérmica**, São Carlos: UFSCAR, 2008. Tese, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos..

STEPHENSON, R. L. Direct reduced iron technology and economics of production and use. *Journal of Metals Transactions AIME*, 1980.

SASAKI, Y.; ASANO, R.; ISHII, K. The effect of the Liquid Fe-C Phase on the Kinetics in the Carburization of Iron by CO at 1523K. **ISIJ International**, v. 41, n. 3, p. 209-215, 2001.

WU, S.; XU, J.; YANG, S.; ZHOU, Q.; ZHANG, L; Basic Characteristics of Shaft Furnace of Corex® Smelting Reduction Process Based on Iron Oxides Reduction Simulation. **ISIJ International**, v. 50, n. 7, p. 1032-1039, 2010