

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

ESTUDO DE MATERIAIS CARBONOSOS ALTERNATIVOS PARA UTILIZAÇÃO  
EM AUTORREDUÇÃO

**Ismael Vemdrame Flores**

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osorio

Porto Alegre  
2011

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, **Rosa Maria Vemdrame Flores** e **Sérgio Antônio Flores**, pelo incentivo a sempre buscar o conhecimento em minha vida e apoio durante a realização deste trabalho.

À minha irmã **Rosiele Vemdrame Flores**, pelo apoio e paciência nas horas de convívio que consumi para a realização deste trabalho.

Aos professores orientadores, **Eduardo Osório, Antonio Vilela e Mauricio Bagatini**, pelo aconselhamento e orientação.

Aos colegas do LaSid, **Bruno, Michel e Iara**, pela amizade, coleguismo e pelos sábados perdidos para a realização deste trabalho.

À UFRGS como instituição, na certeza que esta sempre permanecerá como uma referência em qualidade de ensino.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que a realização deste trabalho fosse possível.

A minha gratidão.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	V
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE ABRIVIATURAS E SÍMBOLOS .....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT .....	XI
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Rotas de Fabricação do Aço.....	3
2.1.1. Rotas tradicionais para a produção de ferro primário e aço .....	4
2.1.2. Rotas Alternativas para a Produção de aço.....	6
2.2. Tecnologia de Autorredução .....	8
2.2.1. Aspectos Termodinâmicos.....	9
2.2.2. Aspectos Cinéticos .....	9
2.2.3. Gaseificação do Carbono .....	10
2.3. Materiais Carbonosos Utilizados em Autorredução .....	12
2.3.1. Finos de Carvão Vegetal.....	13
2.3.2. Coque de Petróleo .....	15
2.3.3. Carbono de Pilhas.....	16
2.3.4. Couro Atanado .....	17
3. Materiais e Métodos.....	19
3.1. Materiais Carbonosos.....	19
Coque de Petróleo.....	19
Finos de Carvão Vegetal .....	20
Carbono de pilhas .....	21

Couro Atanado.....	21
3.2. Caracterização dos Materiais Carbonosos .....	23
Análise Imediata e Elementar.....	23
Espectroscopia de Emissão por Plasma .....	23
Densidade.....	23
Gaseificação ao CO <sub>2</sub> .....	24
3.3. Carepa .....	25
3.4. Ensaio de Autorredução .....	27
3.4.1. Confeção das Misturas Autorredutores.....	27
3.4.2. Parâmetros dos Ensaio de Autorredução.....	28
3.4.3. Calculo da Fração Reagida .....	31
3.4.4. Análise Química por via Úmida.....	31
4. Resultados e Discussão .....	33
4.1. Caracterização Química dos Materiais Carbonosos .....	33
Análise Imediata e Elementar.....	33
Espectroscopia de Emissão óptica por Plasma.....	35
Densidades.....	36
Gaseificação ao CO <sub>2</sub> .....	37
4.2. Misturas Autorredutoras .....	44
4.3. Fração Reagida .....	45
4.4. Grau de Metalização .....	47
5. Conclusões .....	49
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
APÊNDICE A.....	57
ANEXO A.....	58
ANEXO B.....	61

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principais Rotas para a obtenção de aço (Research and Tecnology, 2011) .....	4
Figura 2	Reator processo Tecnoled (D'Abreu, 2008). .....	7
Figura 3	Esquema de autorredução de óxidos de ferro (adaptado de D'Abreu, 2008).....	8
Figura 4	Diagrama de Boudouard para pressão total de 1 atm (Oliveira, 2010).....	12
Figura 5	Forno de carbonização típico localizado no interior do RS (Buzin, 2009). .....	14
Figura 6	Aspecto visual do Coque de Petróleo. ....	19
Figura 7	Aspecto visual dos finos de carvão vegetal. ....	20
Figura 8	Aspecto visual dos eletrodos obtidos após desagregação das pilhas. ....	21
Figura 9	Aspecto visual do couro atanado como foi recebido. ....	22
Figura 10	(a) Termobalança Netzsch/STA 409 PC utilizada para os ensaios de gaseificação ao CO <sub>2</sub> . (a) Esquema do cadinho utilizado para os ensaios. ....	24
Figura 11	Aspecto visual da carepa utilizada para os ensaios de autorredução .....	26
Figura 12	Aspecto visual dos “mini-bags” utilizados nos ensaios de autorredução .....	28
Figura 13	(a) Forno mufla resistivo modelo Jung F0916 utilizados para ensaios de autorredução. (b) Plataforma móvel para abertura e fechamento da câmara interna do forno.....	29
Figura 14	Procedimento seguido para os ensaios de autorredução. (a) Abertura do forno, (b) Carregamento da amostra, (c) Retirada da amostra do forno e introdução da mesma em recipiente para resfriamento, (d) Adição de nitrogênio líquido para resfriamento da amostra.....	30

Figura 15 Perda de massa durante a pirólise e gaseificação do coque de petróleo para temperaturas de 900, 950 e 1000 °C. ....	37
Figura 16 Perda de massa durante a pirólise e gaseificação dos finos de carvão vegetal para temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. ....	38
Figura 17 Perda de massa durante a pirólise e gaseificação do carbono de pilhas para temperaturas de 900, 950 e 1000°C. ....	38
Figura 18 Curvas de Conversão ao CO <sub>2</sub> do carvão vegetal (CV), carbono de pilhas (CDP) e coque de petróleo (CP) para a temperatura de 900°C. ....	39
Figura 19 Curvas de Conversão ao CO <sub>2</sub> do carvão vegetal (CV), carbono de pilhas (CDP) e coque de petróleo (CP) para a temperatura de 1000°C. ....	40
Figura 20 Dados cinéticos da gaseificação ao CO <sub>2</sub> para o coque de petróleo. ....	41
Figura 21 Dados cinéticos da gaseificação ao CO <sub>2</sub> para o carvão vegetal. ....	42
Figura 22 Dados cinéticos da gaseificação ao CO <sub>2</sub> para o carbono de pilhas.....	42
Figura 23 Diagrama de Arrhenius para as constantes cinéticas dos três redutores. ....	44
Figura 24 Frações reagidas obtidas pelo calculo de perda de massa das misturas autorredutoras.....	46
Figura 25 Grau de metalização para as amostras pós ensaios de redução. ....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Principais constituintes da carepa utilizada como fonte de óxidos de ferro para ensaios de autorredução. ....	26
Tabela 2 Resultados obtidos através de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para o carvão vegetal (CV), coque de petróleo (CP), carbono de pilhas (CDP) e couro atinado (CRA). ....	33
Tabela 3 Resultados obtidos através de espectroscopia de emissão por plasma (em % massa). Valores procedidos por < são os limites de detecção do método.....	35
Tabela 4 Porosidade, densidade real e aparente, obtidos através de picnometria.....	36
Tabela 5 Composição das misturas autorredutoras utilizadas nos ensaios de autorredução.....	45

## LISTA DE ABRIVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AF – Alto-forno

ASTM - American Society for Testing and Materials

atm - atmosfera

BOF – Basic Oxygen Furnace

C – Conversão ao CO<sub>2</sub>

CDP – Carbono de Pilhas

°C - temperatura em Celsius

C<sub>fixo</sub> - carbono fixo

CIENTEC - Fundação da Ciência e Tecnologia

cm – centímetro

cm<sup>3</sup> – centímetros cúbicos

CP – Coque de Petróleo

CR – Couro Atanado

CV – Carvão Vegetal

Cz – cinzas

Ea – energia de ativação

exp - exponencial

*F* – fração reagida

FEA – Forno Elétrico a Arco

g – grama

H – Entalpia

ICP – Inductively Coupled Plasma

J – joule

k – constante cinética

K – temperatura em graus Kelvin

LD – conversor a oxigênio

ln – logaritmo natural

m - metros

mm – milímetros

MV - matéria volátil

NBR - Norma Brasileira Registrada

R – constante dos gases

RS - Rio Grande do Sul

t - tempo

$\Delta$  - variação

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar química e cineticamente redutores alternativos para uso em autorredução. Os redutores avaliados foram: finos de carvão vegetal, coque de petróleo, carbono de pilhas (oriundo do eletrodo de pilhas consumidas) e couro atanado.

A caracterização dos redutores foi realizada através de análises imediata e elementar, e espectroscopia de emissão atômica por plasma (ICP) para o carbono de pilhas e o couro atanado. As densidades reais e aparentes dos materiais foram avaliadas através de picnometria. Depois de obtida a composição química e densidade dos redutores, foram realizados ensaios de reatividade ao  $\text{CO}_2(\text{g})$  em termobalança em temperaturas entre 800 a 1000°C. Os resultados obtidos por termogravimetria forneceram dados para a obtenção da reatividade, constantes cinéticas e energia de ativação dos redutores. Por fim foram realizados ensaios de autorredução, utilizando carepa como fonte de óxidos de ferro. Os ensaios foram realizados para temperatura de isoterma de 1200°C em forno resistivo de alta temperatura, para tempos de 5, 10 e 15 minutos.

O couro atanado não apresentou propriedades satisfatórias para ser utilizado como redutor em autorredução. A ordem decrescente de reatividade para os redutores restantes foi: carvão vegetal, carbono de pilhas e coque de petróleo. Esses dados foram comprovados pelas constantes cinéticas obtidas e se refletiram nos resultados encontrados pelos ensaios de autorredução, onde o carvão vegetal obteve os maiores graus de metalização. As misturas ensaiadas alcançaram graus de metalização de até 80%.

A partir dos resultados obtidos ao longo do trabalho os redutores – finos de carvão vegetal, carbono de pilhas e coque de petróleo – foi constatado que estes possuem diferentes características e que podem ser relacionadas a diferentes processos, de acordo com as propriedades desejadas.

Palavras-chave: Autorredução, carvão vegetal, coque de petróleo, couro atanado, carbono de pilhas.

## ABSTRACT

This study aimed chemical and kinetic characterization of alternatives carbonaceous materials for use in self-reduction. The carbonaceous materials analysed were: charcoal fines, petroleum coke, battery carbon (coming from electrodes of consumed batteries) and vegetable tanned leather.

The chemical and kinetic characterization was performed by proximate and elemental analysis, and induced coupled plasma (ICP) was used for batteries carbon and vegetable tanned leather. The densities of the materials were evaluated using pycnometry. After obtaining the chemical composition and density of the carbonaceous materials, we performed tests of reactivity to  $\text{CO}_{2(g)}$  in thermobalance at temperatures between 800 and 1000°C. The results obtained by thermogravimetric analysis provided data to obtain the reactivity, kinetic constants and activation energy of the carbonaceous materials. Finally self-reduction tests were performed using mill scale as source of iron oxides. The assays were performed at the temperature of 1200°C isotherm in a resistive furnace, for times of 5, 10 and 15 minutes.

The vegetable tanned leather showed no satisfactory properties for use as a carbonaceous material for use in self-reduction. The decreasing order of reactivity for the remaining materials was: charcoal, carbon of batteries and petroleum coke. These data were confirmed by the kinetic constants obtained and were reflected in the results found by the self-reduction tests, where charcoal obtained the highest degrees of metallization. The tested mixtures reached levels of metallization of up to approximately 80%.

From the results obtained throughout the work, the carbonaceous materials - fine charcoal, coal, batteries carbon and petroleum coke - was found they have different characteristics and can be related to different processes, according to the desired properties.

Keywords: self-reduction, charcoal, petroleum coke, vegetable tanned leather, batteries carbon

## 1. Introdução

Nos últimos anos, a indústria siderúrgica vem aumentando sua preocupação quanto à geração e a correta destinação dos seus resíduos. Um dos motivos que influenciaram este comportamento foi o aumento da cobrança dos órgãos ambientais quanto ao impacto que estas usinas podem produzir sobre o meio ambiente. A busca pelo aumento de produtividade vinculado a uma produção sustentável se tornou um dos principais desafios para siderurgia como um todo.

Durante a fabricação do aço, diversos resíduos sólidos com características distintas são gerados. Entre eles existem os que possuem altos teores de ferro e apresentam o potencial de ser reciclados na própria usina geradora. Outros resíduos, sem as características necessárias para reutilização interna, devem ser destinados para reciclagem ou descarte através de outros meios.

A autorredução permite o uso de resíduos ferrosos e carbonosos para a confecção de aglomerados autorredutores. Esses aglomerados podem ser introduzidos no processo produtivo de usinas siderúrgicas permitindo assim a reciclagem dos resíduos, gerando ganhos financeiros e ambientais.

Devido à flexibilidade que a tecnologia de autorredução possui, a fonte carbonosa para a confecção de aglomerados autorredutores pode ter as mais diversas origens. Uma das fontes de carbono normalmente utilizada é os finos de carvão mineral, mas diversas outras fontes de carbono alternativas podem ser encontradas. Alguns estudos sobre redutores alternativos como carvão vegetal e coque de petróleo podem ser encontrados na literatura.

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar diferentes materiais carbonosos de caráter alternativo, visando como principal aplicação sua utilização para a confecção de aglomerados autorredutores. O estudo se concentrou em avaliar química e cineticamente os

diferentes redutores, buscando por fim associar suas características a possíveis processos em que estes poderiam ser utilizados.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Rotas de Fabricação do Aço

A fabricação do aço geralmente inicia-se pela redução de minérios de ferro para produção de ferro primário, o qual será posteriormente transformado em aço. Atualmente, a introdução de aglomerados autorredutores em diversos processos (como Alto-Forno, Forno Elétrico a Arco e Conversor a Oxigênio), vem sendo estudada por diversos autores (Beladje, 1995, Dukelow, 1995, Reis, 2008, Hussiny e Shalabi, 2011). A introdução de aglomerados autorredutores em processos siderúrgicos pode apresentar significativos ganhos econômicos, bem como ambientais, quando são utilizados resíduos.

Dentre os processos existentes para a obtenção de ferro primário e aço pode-se destacar quatro rotas principais, observadas na Fig. 1, sendo estas divididas em:

#### I. Rotas tradicionais

- Alto-Forno/Conversor a Oxigênio
- Processos de Redução Direta/Aciaria Elétrica
- Reciclagem de Sucata/Forno Elétrico a Arco

#### II. Rotas alternativas

- Processos de Redução Fusão/Conversores ou Aciaria Elétrica

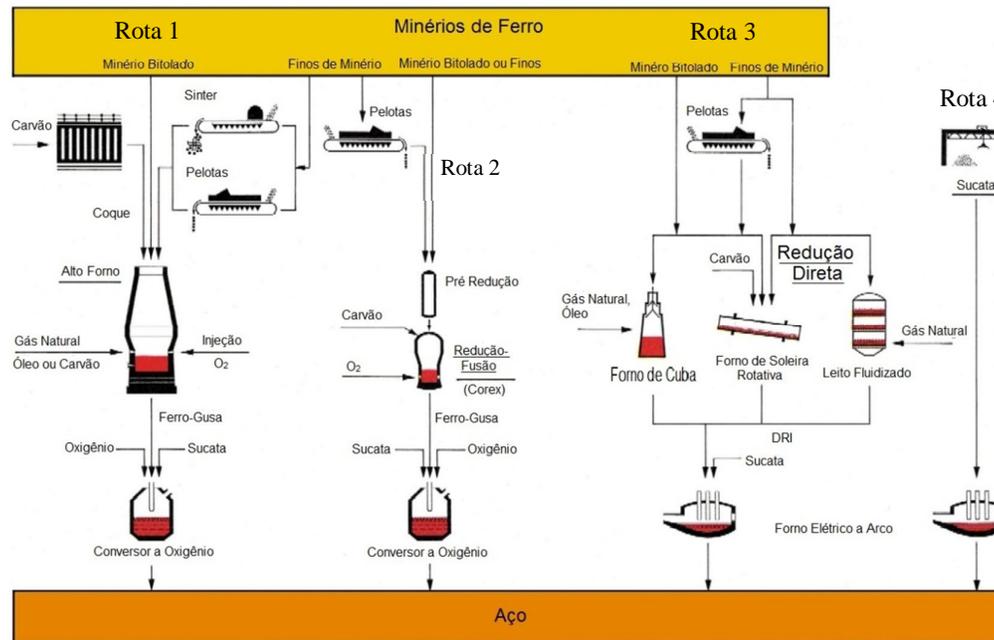


Figura 1 Principais Rotas para a obtenção de aço (Research and Tecnology, 2011)

### 2.1.1. Rotas tradicionais para a produção de ferro primário e aço

Mundialmente, as maiores rotas para a produção de aço são o alto-forno e aciaria elétrica, tecnologias fortemente consolidadas no mercado siderúrgico, tornando esses processos de suma importância para a indústria siderúrgica em geral. A seguir tem-se uma melhor descrição desses processos.

#### Alto-Forno/Conversor a Oxigênio

O alto-forno (AF) a coque, apresentado na rota 1 da figura 1, vem sendo utilizado para a produção de ferro desde 1784 (Noldin, 2002) e atualmente é a principal rota para a fabricação do aço, sendo responsável por aproximadamente 75% do aço produzido no mundo (Instituto Aço Brasil, 2011). As usinas integradas, utilizadoras do alto-forno, utilizam como matéria-prima o minério de ferro e o coque. A carga é composta por minério de ferro, na forma lump (minério bitolado), sinter ou pelotas, e coque sendo carregada pelo topo do alto-forno. Durante a descida da carga pelo reator, essa é submetida à redução e

posterior fusão, obtendo-se por fim o ferro-gusa em seu estado líquido (também denominado genericamente como ferro-primário). O gusa líquido apresenta como principal constituinte o Carbono (entre 4 e 4,5%) e impurezas como silício e enxofre.

Nas usinas integradas o refino do ferro-primário é realizado em aciarias a oxigênio, utilizando-se o conversor a oxigênio (também conhecido como Basic Oxygen Furnace - BOF), podendo ser utilizado também o conversor do tipo EOF, desenvolvido no Brasil na década de 80. Nesse equipamento o ferro-gusa em seu estado líquido é submetido a uma atmosfera oxidante, para a oxidação das impurezas do banho, que por apresentarem uma densidade menor à do ferro líquido, são incorporadas a escória. Após a etapa de refino o aço é transportado para o forno panela, para ajustes de composição e temperatura, e por fim, é encaminhado para o lingotamento, onde é solidificado.

#### Processos de Redução Direta/Aciaria Elétrica

Entende-se por processos de redução direta (rota 3) aqueles nos quais a redução do minério de ferro a ferro metálico é efetuada sem que ocorra, em nenhuma fase do processo, a fusão da carga. Assim, o produto metálico é encontrado na fase sólida e é chamado de DRI (Direct Reduced Iron) ou ferro-esponja. Em geral o DRI é utilizado como carga metálica em fornos elétricos, onde é fundido para a obtenção de aço (Introdução a Siderurgia, 2007).

Dentre os diversos processos que utilizam a tecnologia da redução direta o mais importante é o processo Midrex, representando aproximadamente 65% do ferro-esponja produzido no mundo (Introdução a Siderurgia). O Midrex consiste basicamente de um reator vertical que utiliza como redutor uma mistura de gases (CO e H<sub>2</sub>) oriundos da reforma do gás natural. Após a redução dos óxidos de ferro é utilizado gás natural para carburação do DRI.

### Reciclagem de Sucata/Forno Elétrico a Arco

A reciclagem da sucata (rota 4) é muito utilizada pelas usinas semi-integradas, responsáveis por 29% da produção mundial de aço. Estas usinas, em geral, não realizam a etapa de redução dos óxidos de ferro, e como matéria-prima somente utilizam a sucata de aço e o ferro-gusa sólido.

O reator utilizado nessas usinas é o Forno Elétrico a Arco (FEA), onde a carga é fundida por um conjunto de arcos elétricos, produzidos por eletrodos de grafita, até que se obtenha um banho líquido plano. Após a completa fusão da carga ocorre o refino do material, onde é removido o carbono em excesso e impurezas como silício e fósforo. Após o refino, o metal líquido é transportado para o forno panela para ajustes de composição e temperatura, e por fim, o aço é enviado ao lingotamento para solidificação (Manual de Siderurgia, 2007).

#### 2.1.2. Rotas Alternativas para a Produção de aço

Paralelas às rotas tradicionais para produção de ferro primário e aço tem-se rotas alternativas que propõem maior flexibilidade das matérias-primas utilizadas, menores tempos de construção e implementação, e menores impactos ambientais. Mais detalhes sobre estes processos são apresentados a seguir.

### Processos de Redução-Fusão/Conversores ou Aciaria Elétrica

Estas são tecnologias que vem sendo desenvolvidas nos últimos anos para minimizar custos e tornar mais flexível a utilização de matérias-primas e resíduos siderúrgicos. As tecnologias Corex e Tecnoled (Brasileira) são exemplos desses processos.

Diferentemente dos processos de redução direta, nos processos de redução-fusão (rota 2), os óxidos de ferro, dissolvidos em banhos metálicos e/ou escórias líquidas, são rapidamente reduzidos pelo carbono, produzindo metal líquido, que posteriormente poderá ser utilizado em conversores a oxigênio para a produção de aço.

Dentre os processos de redução-fusão conhecidos, o único que se apresenta comercialmente viável até o momento é o processo COREX®, desenvolvido no final dos anos 70 pela Voest-Alpine Industrieanlagenbau (VAI) – Siemens VAI (Kimus, 2008; C.P. Manning e R.J. Fruehan, 2001).

O processo COREX® pode ser alimentado por minério de ferro grosseiro (Lump), sinter ou pelotas, e a fonte de material carbonoso é carvão não coqueificável, pois não há a necessidade de se fornecer resistência mecânica para a carga.

No Brasil há o processo TecnoRed, cujo objetivo é promover a redução-fusão de aglomerados autorredutores (pelotas ou briquetes) de cura a frio, produzidos a partir de finos de minério de ferro ou resíduos ferrosos, mais um agente redutor como finos de coque verde de petróleo, finos de carvão vegetal ou finos de carvão mineral. Os aglomerados são reduzidos e fundidos em um forno de cuba com geometria diferenciada, apresentada na Fig. 2, que permite o uso variado de combustíveis sólidos de baixo custo, como coque de petróleo, carvão mineral entre outros, produzindo metal líquido e escória com características similares aos processos convencionais (D'abreu, 2008).

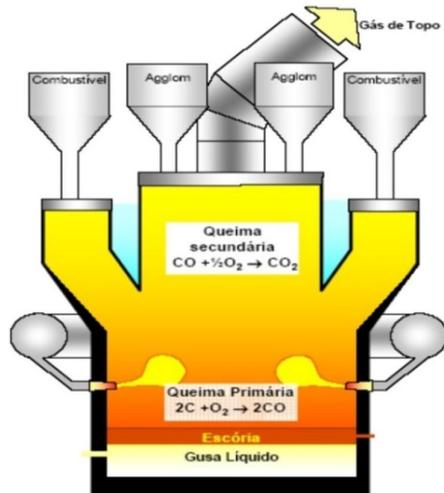


Figura 2 Reator processo TecnoRed (D'Abreu, 2008).

Em 2008 iniciou-se a construção da primeira usina industrial do processo TecnoRed, visando a produção ambientalmente sustentável de ferro primário de alta qualidade e baixo

preço a partir de matérias primas não convencionais (D'Abreu 2008). Em 2011 foi efetuada a primeira corrida utilizando-se o processo TecnoRed. (Noldin, 2011)

## 2.2. Tecnologia de Autorredução

A tecnologia de autorredução baseia-se na confecção de aglomerados, onde o agente redutor é adicionado diretamente à mistura a ser aglomerada, visando, a partir do contato íntimo entre as partículas e a alta pressão parcial dos gases obter altas velocidades de reação, e conseqüentemente baixos tempos de permanência nos processos que vierem a utilizar este tipo de aglomerado (Noldin, 2002). A figura 3 ilustra o processo de autorredução dos óxidos de ferro.

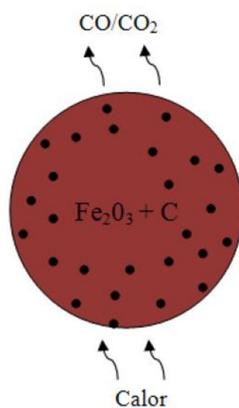


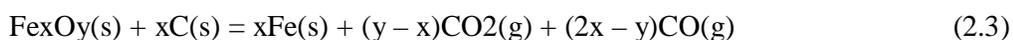
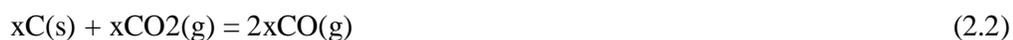
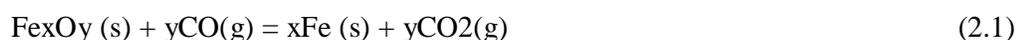
Figura 3 Esquema de autorredução de óxidos de ferro (adaptado de D'Abreu, 2008).

Os aglomerados autorredutores possuem grande flexibilidade quanto à escolha do material carbonoso a ser utilizado, uma vez que este pode se apresentar na forma de finos e a resistência mecânica não é um fator relevante nos compósitos (D'Abreu 2008). Da mesma forma que o redutor, os óxidos de ferro podem se apresentar na forma de finos e necessitam de teores de ferro significativos e baixas quantidades de contaminantes que possam vir a ser danosos ao processo. A possibilidade de se utilizar materiais finos para a produção desses aglomerados possibilita a escolha de uma gama de materiais, podendo-se utilizar materiais alternativos e resíduos.

As principais tecnologias utilizadas para a confecção de aglomerados autorredutores são a pelotização e a briquetagem a frio, sendo a última a mais utilizada.

### 2.2.1. Aspectos Termodinâmicos

É de consenso entre os pesquisadores dessa área, que a reação decorrente do processo global de autorredução se dá através de intermediários gasosos, segundo as reações 2.1, 2.2 e 2.3 (Carvalho et al., 1993):



A reação 2.1 representa a redução dos óxidos de ferro contidos na mistura através do redutor gasoso  $\text{CO}_{(\text{g})}$ . A reação 2.2 representa a gaseificação do carbono (reação de Boudouard), onde um mol de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  ao reagir com o carbono presente na mistura transforma-se em dois mols de  $\text{CO}_{(\text{g})}$ , disponibilizando gás redutor para a reação 2.1. A reação global referente ao processo de autorredução é originada da combinação das reações 2.1 e 2.2 e é representada pela reação 2.3. Nessa reação, as variáveis  $x$  e  $y$  representam os índices estequiométricos associados à proporção óxidos de ferro/carbono da mistura autorredutora (Carvalho et al. 1993; D'Abreu, 2008).

### 2.2.2. Aspectos Cinéticos

Conforme já mencionado anteriormente, as principais reações químicas envolvidas nos compósitos autorredutores são a redução sólido/gás dos óxidos de ferro e a gaseificação do agente redutor. As reações de desvolatilização do redutor, que também estão envolvidas no sistema de reações desses aglomerados, são muito mais rápidas que a

de redução e de Boudouard e, por conseguinte, é improvável que sejam controladoras da cinética global do processo de autorredução (Bagatini, 2011).

Uma das possíveis formas de se identificar a reação controladora da taxa global de reação é através da comparação das energias de ativação das reações individuais com a reação global da mistura autorredutora. Conforme Coetsee et al (2002) a energia de ativação referente à redução dos óxidos de ferro pelo  $\text{CO}_{(g)}$  varia de 60 a 150 kJ/mol, enquanto que para a gaseificação ao  $\text{CO}_{2(g)}$  de materiais carbonosos, a energia de ativação varia entre 215 e 310 kJ/mol. Sendo assim, estes dados demonstram que a gaseificação do carbono é uma reação mais sensível a temperatura que a redução dos óxidos de ferro (Moon e Sahajwalla, 2003).

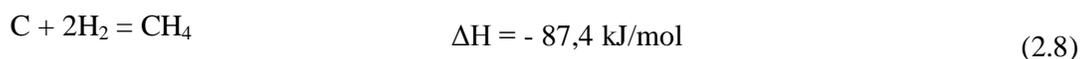
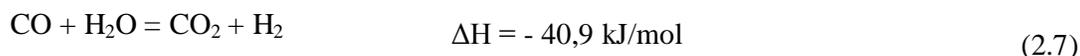
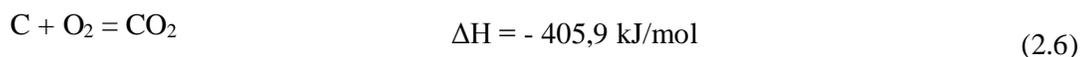
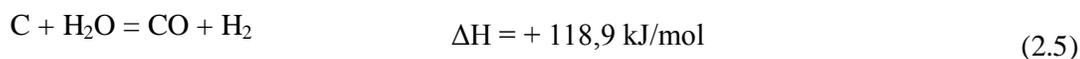
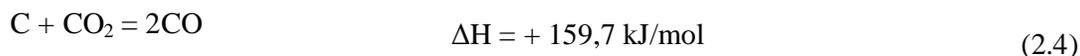
Bagatini cita diversos trabalhos onde a cinética da autorredução é estudada. A maioria dos estudos apresentam que dentre as reações de redução e gaseificação, a reação de gaseificação do carvão é a etapa mais lenta até temperaturas em torno de 1200 °C, sendo essa reação o passo controlador da reação global de autorredução. Para temperaturas superiores a 1200°C a cinética de gaseificação do carbono melhora significativamente, enquanto que para as reações de redução dos óxidos de ferro não ocorrem grandes mudanças. Por esse motivo, para temperaturas acima de 1200°C, a reação global de autorredução passa a ser controlada pela redução dos óxidos de ferro.

Carvalho et al. (1993) sugerem que a diversidade das matérias-primas e a particularidade das condições experimentais podem levar a conclusões divergentes quanto a cinética global de redução.

### 2.2.3. Gaseificação do Carbono

Como dito anteriormente, a escolha do agente redutor é bastante flexível e sua gaseificação, através da reação de Boudouard, muitas vezes mostra-se como o passo controlador cinético da reação global de autorredução. Estas constatações são normalmente baseadas nas análises dos produtos gasosos, no efeito ocasionado pelo carbono contido (quantidades, tipos e tamanho das partículas) e pela energia aparente de ativação (Coetsee, 2002).

Molina e Mondragón (1998) estudaram a gaseificação de carvão e indicam que essa se dá em duas etapas principais: pirólise e gaseificação do char. A pirólise está relacionada à volatilização de compostos de baixa massa molecular em temperaturas entre 300 e 500°C. Estes compostos são principalmente “tars” e gases não condensáveis, sendo que o resíduo desta etapa, denominado semicoque ou char, normalmente representa de 55 a 70% da massa original do carvão. A gaseificação do char pode ocorrer através das seguintes reações (reações 2.4 à 2.8):



As reações 2.4 e 2.5 são endotérmicas e podem ser consideradas como as mais importantes para o processo de gaseificação. A reação de oxidação (2.6) é altamente exotérmica e normalmente fornece a energia necessária para as reações (2.4) e (2.5). A reação (2.7) ocorre principalmente em ambientes com altas concentrações de gases enquanto a reação (2.8) é mais importante a altas pressões.

Termodinamicamente, o equilíbrio dessa reação é representado pelo diagrama de Boudouard, mostrado na figura 4. Este diagrama apresenta as pressões parciais das fases gasosas CO e CO<sub>2</sub> em equilíbrio com a grafita, em função da temperatura (Lúcio,1981). Uma breve análise deste diagrama mostra que a temperaturas inferiores 500°C o teor de CO<sub>(g)</sub> ainda é pequeno, ao mesmo tempo em que para temperaturas acima de 700°C o teor de CO<sub>(g)</sub> passa a ser mais significativo, já a 900°C o equilíbrio se desloca em direção à formação de produtos da equação 2.4 e praticamente não existe carbono em equilíbrio com CO<sub>2</sub>.

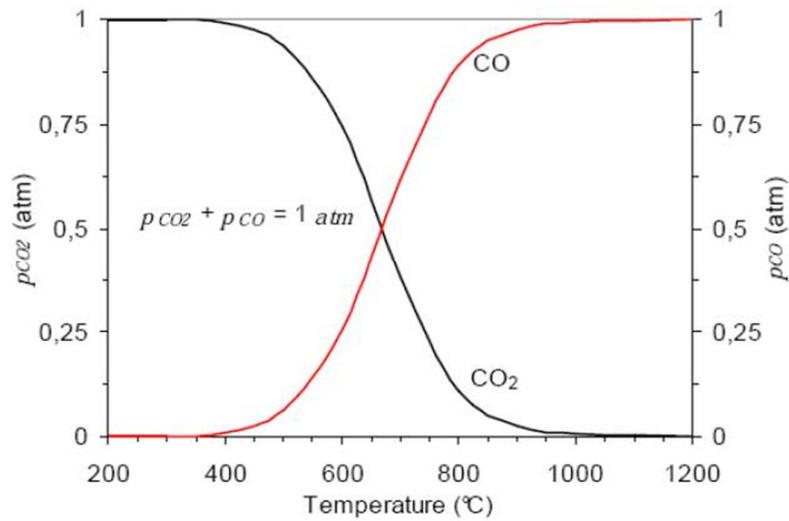


Figura 4 Diagrama de Boudouard para pressão total de 1 atm (Oliveira, 2010)

Quando se considera a reatividade do carvão, o comportamento da conversão versus o tempo é geralmente estudado quando o char está reagindo com CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O entre 800 e 1200 °C. Em geral, as curvas de conversão versus o tempo apresentam formatos similares, independente do tipo de carvão e condições experimentais utilizadas.

Dentre os fatores que afetam a reatividade dos chars, se pode elencar os de maior relevância: *rank* (grau de carbonificação do carvão), condições de formação do char, estrutura porosa e química, concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, pressão e tamanho de partícula (Molina e Mondragón, 1998).

### 2.3. Materiais Carbonosos Utilizados em Autorredução

Atualmente, diversos materiais carbonosos alternativos vêm sendo estudados para implementação em processos siderúrgicos. Diversas formas de carvão, biomassa e resíduos carbonosos das mais diversas origens. O possível uso de plásticos, um dos materiais com maior crescimento em consumo e descarte nos últimos anos, é um exemplo destas novas aplicações, e vem sendo estudado para ser incluído em misturas de carvões para coqueificação e injeção em alto-fornos (Melendi, 2011).

Devido à alta flexibilidade da tecnologia de autorredução, diversas fontes de carbono têm sido estudadas para confecção de aglomerados autorredutores. Ao longo dos anos foram estudados materiais como grafite, coques, chars de carvão, carvão mineral, finos de carvão vegetal e carvão de coco (Coetsee, 2002).

Cada tipo de material carbonoso possui diferentes características químicas e físicas como reatividade, teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e densidade, dependendo da forma como o material foi formado. A característica de cada material é um dos fatores determinantes para definir a aplicação do mesmo. A quantidade de carbono fixo é uma das características mais importantes para definir se o redutor é apropriado para autorredução. Noldin (2007) diz que o teor de carbono fixo mínimo para um redutor ser utilizado é em torno de 50%.

Outro fator que influencia na escolha de um material carbonoso é a sua disponibilidade, sendo importante que o material a ser utilizado esteja presente em quantidades significativas, ou a pesquisa e utilização do mesmo não seriam economicamente viáveis. A localização geográfica também pode ser determinante, principalmente para resíduos, onde a sua localização depende da empresa geradora e custos adicionais com transporte e logística podem desencorajar o uso de um novo material, mesmo que esse tenha grandes possibilidades de sucesso. Esses fatores podem levar a utilização de diferentes materiais carbonosos em diferentes regiões.

Um exemplo em potencial do uso regional de um resíduo carbonoso é o caso dos finos de carvão vegetal presentes no Rio Grande do Sul, onde este material é produzido em larga escala. Mais detalhes sobre esse material serão apresentados a seguir.

### 2.3.1. Finos de Carvão Vegetal

O carvão vegetal é o produto oriundo do processo de carbonização da madeira, tendo, no Rio Grande do Sul, como principal fonte de matéria prima o florestamento de Eucalipto e de Acácia Negra. Este processo submete a madeira a um tratamento térmico em temperaturas relativamente elevadas e atmosfera redutora controlada. As propriedades

da madeira bem como as condições do processo de carbonização determinam as características físico-químicas do carvão vegetal obtido (Barcellos, 2007; Buzin, 2009).

A produção de carvão vegetal no estado do RS ainda ocorre a partir de antigos processos de fornos de alvenaria, com capacidade normal de cerca de 9 a 10 m<sup>3</sup> por ciclo de produção. O modelo de forno empregado para a para a carbonização da madeira é praticamente o mesmo em todas as localidades. Visualiza-se na figura 5 um forno característico da região produtora de carvão vegetal no Rio Grande do Sul.



Figura 5 Forno de carbonização típico localizado no interior do RS (Buzin, 2009).

O carvão vegetal é bastante friável, e durante as etapas de produção, estocagem, peneiramento e transporte, acabam sendo gerados finos em quantidade variável, em função do processamento e de fatores relacionados à matéria-prima empregada. Estes finos correspondem a cerca de 8 a 10% da massa total produzida e, visto que a produção de carvão vegetal no estado do RS varia de 6 a 8 mil t/mês, a quantidade desse resíduo soma valores entre 500 a 800 t/mês. A maior parte dos finos gerados são simplesmente removidos dos locais de processamento e distribuídos sobre o solo das proximidades, por não apresentarem mercado consumidor sustentável (Buzin, 2009).

Os trabalhos encontrados na literatura mostram que o carvão vegetal, apresenta alta reatividade, com percentuais em massa de 20 e 30% de matéria volátil e entre 60 e 70% de carbono fixo (Barcellos, 2007, Lucena et al., 2008, Buzin, 2009). O Teor de cinzas pode se mostrar altamente variável, dependendo da madeira utilizada para a confecção do carvão e do processo de captação dos finos, podendo apresentar valores entre 0 e 25%, esses valores podem mudar expressivamente quando se trata das moinhas (finos) gerados durante a fabricação do carvão.

### 2.3.2. Coque de Petróleo

O coque de petróleo é definido como um resíduo sólido e escuro, obtido principalmente pelo craqueamento e carbonização de matérias-primas derivadas do petróleo, alcatrões e breus. As características do coque de petróleo dependem principalmente das condições operacionais e particularmente da matéria-prima utilizada. (Energy Statistics of OECD Countrys, 2011, Wu, 2009).

O coque de petróleo é considerado um combustível de baixo custo, contendo baixas quantidades de matéria volátil e cinzas, e elevados teores de enxofre e carbono. A maioria dos estudos sobre coque de petróleo são voltados na otimização dos processos de produção, e no uso deste material para a confecção de eletrodos (Milenkova, 2003).

Segundo o Energy Statistics of OECD Countrys, em 2009, mais de 70 milhões de toneladas de coque de petróleo foram produzidas. Esta significativa produção somada com a evolução das tecnologias de refino de combustíveis e o crescente aumento da demanda por produtos derivados do petróleo evidenciam a geração cada vez maior deste produto.

As principais características do coque de petróleo são sua elevada quantidade de carbono fixo (em torno de 90%), pequenos teores de matéria volátil e cinzas, e baixa reatividade. Essas características se mostram atraentes para diversas aplicações além das citadas anteriormente, sendo nos últimos anos alvo de estudos para utilização em aglomerados autorredutores.

### 2.3.3. Carbono de Pilhas

Nos últimos 30 anos o consumo de pilhas e baterias aumentou consideravelmente, muito devido a sua versatilidade, baixa manutenção, baixo custo e por serem necessárias em diversos equipamentos eletrônicos. Problemas quanto à destinação de baterias usadas representam um problema ambiental significativo, devido aos materiais cujas pilhas e baterias são fabricadas, muitas vezes considerados materiais perigosos ao meio ambiente (De Souza, 2001).

Dentre os diversos tipos de pilhas e baterias existentes, têm-se as pilhas alcalinas de Zinco-Manganês (Zn-Mn) e as de Zinco-Carbono, que são principalmente utilizadas em rádios, gravadores, brinquedos, controles remotos, relógios, calculadoras, câmeras e muitos outros objetos onde pequenas quantidades de energia são necessárias.

Essas pilhas são consideradas baterias primárias, ou seja, são fabricadas para serem utilizadas até o seu consumo total e sem possibilidade de recarga, sendo posteriormente descartadas. As pilhas alcalinas são compostas por elementos como dióxido de manganês, zinco pulverizado, óxido de potássio, aço para a confecção da carcaça e eletrodos de carbono (Sayilgan, 2009). As características e propriedades do carbono utilizado para a fabricação destes eletrodos possui literatura escassa ou de difícil acesso. Neste trabalho, esse material, o qual foi denominado carbono de pilhas (CDP), foi estudado com o objetivo de buscar novas alternativas para a sua utilização, por exemplo, como fonte carbonácea para confecção de misturas autorredutoras e constituinte parcial em misturas de carvões para diversas aplicações entre outras.

A produção desse tipo de pilha alcança valores superiores a 15 bilhões de unidades por ano somente na China, a partir de 2002 (Nan, 2005). No Brasil, aproximadamente trezentos milhões de unidades foram utilizadas no ano de 2003 (De Souza, 2004). As expectativas para o mercado de pilhas e baterias é de crescimento de cerca de 7% ao ano, incluindo baterias do tipo primárias, devido também ao aumento da demanda de produtos eletrônicos.

Grande parcela das pilhas consideradas baterias primária, sem a capacidade de recarga, acabam por ser destinadas a aterros ou incineração ao invés de serem coletadas e recicladas apropriadamente. A capacidade limitada dos aterros utilizados e os elevados

custos envolvidos para a destinação deste material impulsionam diversas pesquisas sobre diferentes métodos para a reciclagem de pilhas inutilizadas.

A grande maioria dos processos existentes para a reciclagem de pilhas Zn-Mn e Zinco-Carbono são pirometalúrgicos e consistem basicamente da volatilização seletiva dos metais a elevada temperatura, seguido de condensação. Outros processos utilizados na reciclagem de pilhas são os processos hidrometalúrgicos, que permitem a recuperação de uma maior quantidade de materiais.

Os processos utilizados para a reciclagem de pilhas e baterias buscam a reciclagem dessa bateria como um todo, buscando a obtenção de variados produtos. Os processos de reciclagem pirometalúrgicos buscam a obtenção de metais como Zinco e Manganês, enquanto os hidrometalúrgicos buscam além dos metais, diversas outras substâncias como ácidos, sais e plásticos.

#### 2.3.4. Couro Atanado

Dentre os diversos materiais utilizados na confecção de calçados, os principais são o couro atanado e o couro cromo. O couro atanado é um couro curtido utilizando-se extratos vegetais (como o extrato vegetal de acácia) enquanto o couro ao cromo é curtido por sais de cromo. Ambos os materiais, couro atanado e ao cromo, são considerados resíduos perigosos segundo NBR 10004, e necessitam de coleta e descarte adequados para evitar danos ao meio ambiente.

A indústria calçadista brasileira é formada por mais de sete mil indústrias, produzindo em 2004, mais de 755 milhões de pares de calçados, garantindo o terceiro lugar no rank mundial dos produtores.

Uma das maiores regiões produtoras de calçados do Brasil é a região do Vale do Rio dos Sinos, localizada no Rio Grande do Sul. Em 1997 mais de nove milhões de calçados foram produzidos apenas pelo município de Três Coroas, gerando aproximadamente 86 toneladas de couro atanado na forma de aparas (Dariva, 1998).

Considerando-se a média desse resíduo gerada em Três Coroas (9,55 kg a cada 1000 pares de calçados) e as quantidades produzidas para o ano de 2004, pode-se estimar as quantidades de resíduo de couro atinado geradas em todo o Brasil, alcançando valores de mais de sete mil toneladas por ano.

A literatura sobre a reciclagem de resíduos de couro ao cromo é de certa forma ampla (Font, 1998, Bhatnagar 2010, Dettmer 2010, Wionczyk 2011), principalmente visando a recuperação do cromo contido nesse material.

Poucos estudos citando especificamente o couro atinado foram encontrados (Kantarli, 2010, Yilmaz, 2007), e estes estudam a fabricação de carvão ativado através de sua pirólise. Trabalhos sobre a reciclagem de resíduos de couro (atinado e ao cromo) objetivando seu uso como um material redutor não foram encontrados.

### 3. Materiais e Métodos

Os materiais carbonosos foram avaliados química e cineticamente e posteriormente estes foram utilizados em ensaios de autorredução, utilizando-se carepa como fonte de óxidos de ferro.

#### 3.1. Materiais Carbonosos

Os materiais escolhidos para serem avaliados foram o coque de petróleo, os finos de carvão vegetal, carbono proveniente do eletrodo de pilhas consumidas e o couro atanado. A seguir é apresentada a origem de cada material utilizado e como ele foi inicialmente processado.

#### Coque de Petróleo

O coque de petróleo (CP) foi adquirido através de uma usina siderúrgica, que utiliza este material para injeção em seus fornos elétricos. O material coletado se apresentava na forma de finos (menor a 0,25mm), devido a sua aplicação na usina, não sendo necessária a etapa de cominuição. A figura 6 mostra o aspecto do coque de petróleo.



Figura 6 Aspecto visual do Coque de Petróleo.

### Finos de Carvão Vegetal

Os finos de carvão vegetal (CV), oriundos da região de Brochier, são provenientes da classificação através de peneiras do carvão vegetal produzido comercialmente. A espécie florestal que deu origem a esta amostra foi uma mistura de acácia negra e eucalipto.

Para este e outros estudos coletou-se um lote representativo de 10 kg de finos de carvão vegetal em empresa processadora de carvão do município de Brochier, Rio Grande do Sul, seguindo-se os procedimentos recomendados pela NBR 10.007 (ABNT 2004) (Buzin 2009). A figura 7 mostra o aspecto dos finos de carvão vegetal.



Figura 7 Aspecto visual dos finos de carvão vegetal.

O material foi cominuído à granulometria menor que 0,25 milímetros, para a realização das análises subseqüentes, em moinho orbital cerâmico, no Laboratório de Processamento Mineral (Laprom) no Centro de Tecnologia da UFRGS.

### Carbono de pilhas

O carbono de pilhas (CDP), proveniente do eletrodo de pilhas alcalinas (Zn-Mn) de tamanhos AA, foi obtido com o auxílio do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM), situado no Centro de Tecnologia, o qual estuda a reciclagem de pilhas utilizando metalurgia do pó.

Partiu-se de um lote de aproximadamente trinta pilhas, e essas foram desmontadas em um dispositivo construído exclusivamente para este propósito, e disponibilizado pelo LdTM.

Após a desagregação dos componentes que compõem a pilha, os eletrodos foram selecionados e o aspecto desses é apresentado na figura 8. Os eletrodos apresentam medidas de 56 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro com peso médio de 5 gramas.



Figura 8 Aspecto visual dos eletrodos obtidos após desagregação das pilhas.

O carbono de pilhas foi cominuído para granulometria menor que 0,25 mm em moinho orbital cerâmico, o mesmo utilizado para os finos de carvão vegetal.

### Couro Atanado

O couro atanado (CRA), foi fornecido por empresas do ramo calçadista situadas na região do Vale do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul. O material foi coletado na empresa,

com o cuidado de obter-se uma amostra representativa. Foram obtidos cerca de 5 kg de material em forma de tiras e retalhos de diferentes tamanhos, como é mostrado na figura 9. O material apresenta dimensões de 10 a 45 centímetros de comprimento e 1 a 6 centímetros de largura, com espessura variando entre 2 e 6 milímetros.

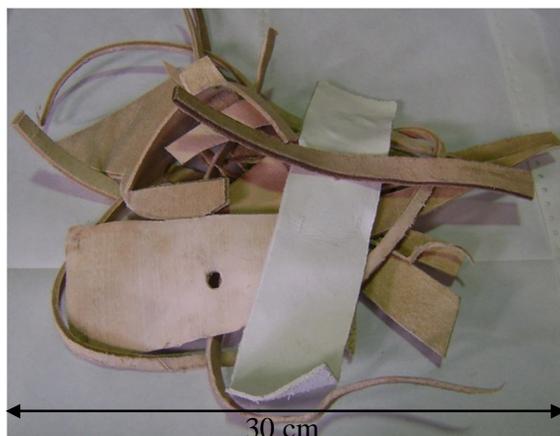


Figura 9 Aspecto visual do couro atanado como foi recebido.

Devido a esse material não possuir características de friabilidade, esse necessitou de etapas adicionais para a sua cominuição.

Para a moagem deste material efetuou-se primeiramente uma etapa de corte e raspagem, onde se obteve uma “serragem” de couro. Após esta etapa, a “serragem” foi posta em moinho orbital vibratório Astecma, modelo Vibro-mill-1, encontrado no Laboratório de Processamento Mineral (Laprom) no Centro de Tecnologia da UFRGS, onde a granulometria alvo (100% passante em peneira de 0,25mm) foi obtida.

### 3.2. Caracterização dos Materiais Carbonosos

#### Análise Imediata e Elementar

A análise imediata é bastante comum e de caráter indispensável na caracterização de materiais carbonosos e é utilizada para determinar os teores de cinzas, matéria volátil, umidade e carbono fixo presentes na composição do material. As análises foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LASID) conforme as normas ASTM D 3172 – 73, ASTM D 3173 – 87, ASTM D 3174 - 82 e ASTM D 3175 – 82.

A análise elementar teve como objetivo identificar e quantificar os elementos presentes nos redutores. Essa análise permite complementar e confirmar os resultados encontrados pela análise imediata e ainda verificar a presença de elementos que possam ser deletérios aos processos de fabricação de aço. As análises foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC do Rio Grande do Sul, seguindo o procedimento previsto nas normas ASTM D-4239/2011 e ASTM D-5373/2008, utilizando respectivamente instrumental LECO Corporation, modelo TrueSpec S e TrueSpec CHN.

#### Espectroscopia de Emissão por Plasma

A Espectroscopia de Emissão por Plasma (ICP – Inductively Coupled Plasma) foi utilizada para determinar e quantificar metais que poderiam estar presentes na composição do carbono de pilhas e couro atinado. As análises foram realizadas em Espectrômetro de ICP OES, modelo OPTIMA 2000 DV da PerkinElmer, no Instituto de Química da UFRGS localizado no Campus do Vale.

#### Densidade

As densidades reais e aparentes dos redutores foram obtidas a partir de um picnômetro. Para a determinação das densidades aparentes os materiais foram utilizados no seu estado bruto enquanto que para determinação da densidade real os materiais foram utilizados em granulometria abaixo de 0,25mm. O líquido de medição escolhido foi álcool,

pois o uso de água se apresentou inviável, uma vez que essa não foi capaz de molhar alguns dos materiais utilizados, impossibilitando a análise. Após a obtenção das densidades dos materiais, efetuou-se o cálculo para aquisição das porosidades dos mesmos, segundo equação (3.1).

$$Porosidade (\%) = \left(1 - \frac{Densidade\ Aparente}{Densidade\ Real}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

### Gaseificação ao CO<sub>2</sub>

Os ensaios de gaseificação e reatividade dos redutores foi realizada a partir de ensaios em termobalança Netzsch/STA 409 PC (vide figura 10a) com sistema de injeção de gases e aquisição de dados contínuos de massa e temperatura. Para estes ensaios cerca de 30 mg de amostra com granulometria entre 200 (0,074mm) e 325 mesh (0,044mm) foram colocadas em cadinhos do tipo “prato” (figura 10b).

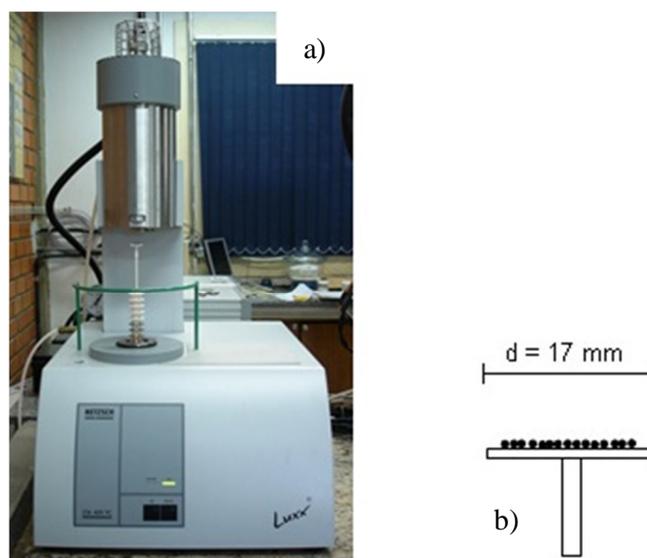


Figura 10 (a) Termobalança Netzsch/STA 409 PC utilizada para os ensaios de gaseificação ao CO<sub>2</sub>. (b) Esquema do cadinho utilizado para os ensaios.

Em cada teste a amostra foi aquecida a uma taxa de 30°C/min em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> até a temperatura de isoterma. Após atingir a temperatura de isoterma prevista, o gás

inerte de entrada foi substituído pelo CO<sub>2</sub>, iniciando a gaseificação do carbono em temperatura constante. As isotermas de temperatura variaram no intervalo de 800 a 1000°C e a vazão de entrada dos gases foi mantida a 100 ml/min.

A partir dos resultados da perda de massa em função do tempo e da temperatura nos ensaios de gaseificação ao CO<sub>2</sub> feitos em termobalança, calculou-se a conversão (C) dos redutores de acordo com a equação:

$$C = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_{cz}} \quad (3.2)$$

Onde,  $m_o$  é a massa inicial no início da gaseificação,  $m_t$  a massa no instante  $t$  e  $m_{cz}$  a massa das cinzas da amostra.

### 3.3. Carepa

Neste estudo, a carepa foi escolhida como a fonte de óxidos de ferro a ser utilizada nos ensaios de autorredução que serão descritos posteriormente. A carepa foi adquirida de uma usina siderúrgica semi-integrada, sendo formada principalmente nas etapas de lingotamento e conformação mecânica da empresa. A carepa foi amostrada segundo norma NBR 10.007 (ABNT, 2004).

A carepa foi caracterizada através de análises de ICP e espectroscopia Mössbauer para, respectivamente, obter-se os principais elementos presentes na composição do material e, quantificar as principais fases ferrosas que compõem a carepa. O aspecto visual da carepa e os resultados obtidos pelas análises são apresentados na figura 11 e tabela 1 a seguir, respectivamente.



Figura 11 Aspecto visual da carepa utilizada para os ensaios de autorredução

Tabela 1 Principais constituintes da carepa utilizada como fonte de óxidos de ferro para ensaios de autorredução.

Constituintes	Percentual em massa (%)
Ferro Total	69
Umidade	6
Impurezas	3,2
Oxigênio	21,8
Distribuição do Ferro Total na Forma de Óxidos	Percentual em massa (%)
Wüstita (FeO)*	52,8
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )*	33,4
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )*	3,8

\*Percentual em massa da distribuição dos óxidos da carepa, desconsiderando-se quantidades de impurezas e umidade.

### 3.4. Ensaio de Autorredução

#### 3.4.1. Confecção das Misturas Autorredutores

Primeiramente buscou-se calcular a relação entre óxidos de ferro e redutor a ser utilizada, buscando a total remoção do oxigênio presente na mistura. Para isso partiu-se da reação global de redução dos óxidos de ferro (reação 3.3), onde se considerou a formação de 100% de CO. A consideração de formação de 100% de CO adiciona uma quantidade extra de redutor a mistura com o objetivo de melhorar a cinética de autorredução. Sendo assim a relação molar Carbono/Oxigênio é 1, e a relação mássica é 0,75.



Para o cálculo da quantidade de redutor a ser adicionado à mistura foram utilizadas as seguintes equações:

$$mr = \frac{0,75 \times O_{red}}{cf} \quad (3.4)$$

$$O_{red}(\%) = \text{FeO} \times P_{\text{FeO}} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \times P_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \times P_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3.5)$$

Onde:

*mr*: massa de redutor

O<sub>red</sub>(%): percentual de oxigênio redutível

FeO: percentual de wüstita

P<sub>FeO</sub>: percentual de oxigênio presente na wüstita

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ : percentual de magnetita

$P_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ : percentual de oxigênio presente na magnetita

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : percentual de hematita

$P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ : percentual de oxigênio presente na hematita

Obs: todas os percentuais utilizados estão em relação mássica.

Após a obtenção das relações de redutor/carepa a serem utilizadas, as misturas foram preparadas em massas 50g e homogeneizadas em misturador de bancada durante 10 minutos. Após homogeneização as misturas foram colocadas em “mini-bags” plásticos (Figura 12). O uso de “mini-bags” foi escolhido como uma nova forma para se introduzir misturas autorredutoras em processos siderúrgicos.



Figura 12 Aspecto visual dos “mini-bags” utilizados nos ensaios de autorredução

#### 3.4.2. Parâmetros dos Ensaios de Autorredução

Para os ensaios de autorredução utilizou-se um forno mufla resistivo Jung, modelo LF0916 (vide figura 13a), com temperatura máxima nominal de trabalho de 1600°C. Este forno apresenta uma câmara interna revestida por refratários, com as resistências elétricas localizadas no topo da câmara. As medidas de largura, altura e profundidade da câmara

interna são respectivamente 200, 160 e 300 mm. O acesso à câmara interna do forno se dá através de uma plataforma móvel com acionamento elétrico e movimento vertical, a qual é mostrada na figura 13b. O tempo necessário para abertura ou fechamento do forno é de aproximadamente 50 segundos.

Para a realização dos ensaios de autorredução o forno foi aquecido e homogeneizado termicamente com cadinhos de alumina em seu interior. Os ensaios foram realizados em temperatura de isoterma de 1200°C para tempos de permanência de 5, 10 e 15 minutos em atmosfera de ar. Devido à perda de temperatura, por radiação e convecção, pela abertura do forno, a temperatura de pré-aquecimento foi de 1260°C, para que ao final do fechamento do forno, a temperatura estivesse próxima de 1200°C.



Figura 13 (a) Forno mufla resistivo modelo Jung F0916 utilizados para ensaios de autorredução. (b) Plataforma móvel para abertura e fechamento da câmara interna do forno.

Depois de decorrido o tempo de ensaio desejado, a amostra foi removida e resfriada com nitrogênio líquido para interromper as reações de autorredução e evitar a reoxidação da amostra. O procedimento utilizado pode ser observado na figura 14.

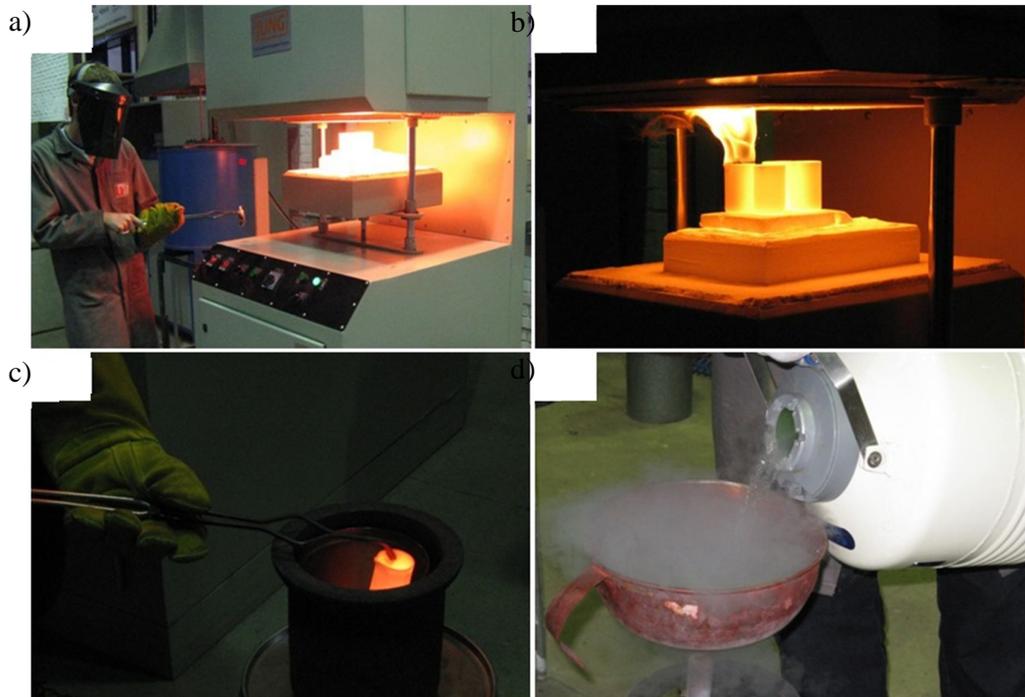


Figura 14 Procedimento seguido para os ensaios de autorredução. (a) Abertura do forno, (b) Carregamento da amostra, (c) Retirada da amostra do forno e introdução da mesma em recipiente para resfriamento, (d) Adição de nitrogênio líquido para resfriamento da amostra.

A etapa de resfriamento foi feita em um recipiente de aço inox tampado, que apresenta um pequeno orifício na sua lateral (de 10 mm de diâmetro) para a saída do nitrogênio contido em excesso no recipiente e outro (de 40 mm) na tampa, utilizado para introdução de nitrogênio. O vazamento de nitrogênio pelo orifício da tampa se deu através do posicionamento de um funil metálico que recebia nitrogênio continuamente durante o resfriamento, sendo posicionado, num primeiro momento afastado da amostra, para um primeiro choque térmico e posteriormente diretamente sobre a amostra para um maior resfriamento. Os diferentes posicionamentos para o resfriamento da amostra se mostraram necessários para evitar um coque térmico exagerado, com chances de projeção e possível perda de amostra. O isolamento propiciado pelo recipiente associado à introdução contínua de nitrogênio líquido permitiu um resfriamento rápido das amostras em condições de atmosfera inerte.

A preparação das amostras e realização dos ensaios foi efetuada no Laboratório de Siderurgia, localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

### 3.4.3. Calculo da Fração Reagida

Através da pesagem das amostras antes e após os ensaios de autorredução, foram obtidos dados para o calculo da fração reagida dos aglomerados autorredutores. A seguir, são apresentadas as equações utilizadas para o calculo da fração reagida.

$$fr = \frac{m(t)}{P_{m\acute{a}x}} \quad (3.6)$$

$$P_{m\acute{a}x} = m_{Ored} + m_{Vol\acute{a}teis} + m_{Umidade} + m_{Cfixo} \quad (3.7)$$

Onde:

$m(t)$  = perda de massa da amostra no instante  $t$ ;

$P_{m\acute{a}x}$  = perda de massa máxima da amostra;

$m_{Ored}$  = perda de massa relativa ao oxigênio redutível da carepa;

$m_{Vol\acute{a}teis}$  = perda de massa relativa a matéria volátil do redutor;

$m_{Umidade}$  = perda de massa relativa a umidade da mistura;

$m_{Cfixo}$  = perda de massa relativa ao carbono fixo da mistura.

### 3.4.4. Análise Química por via Úmida

As análises de via úmida foram utilizadas para a obtenção dos teores de ferro total e ferro metálico para as amostras após ensaios de autorredução. O grau de metalização para as misturas foi calculado através da equação 3.8. As análises foram realizadas no

Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia da UFRGS, localizado no Centro de Tecnologia. Para estas análises foram seguidos os procedimentos segundo norma NBR 8577 (ABNT, 1984).

$$\text{Grau de Metalização (\%)} = \frac{\text{Percentual de Ferro Metálico}}{\text{Percentual de Ferro Total}} \times 100 \quad (3.8)$$

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização Química dos Materiais Carbonosos

As características químicas dos materiais carbonosos foram avaliadas através de análise imediata e elementar. Análises de espectroscopia de emissão por plasma (ICP) também foram utilizadas para a caracterização do couro atanado e do carbono de pilhas.

#### Análise Imediata e Elementar

Os resultados obtidos através da análise imediata e elementar são apresentados na tabela, e estão expressos em base seca.

Tabela 2 Resultados obtidos através de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para o carvão vegetal (CV), coque de petróleo (CP), carbono de pilhas (CDP) e couro atanado (CRA).

	Cz	MV	Cf	C	H	N	S
CV	5,96	23,85	70,19	80,36	3,12	1,12	0,07
CP	2,59	5,61	91,8	95,74	1,65	2,16	0,78
CDP	7,82	10,73	81,45	93,34	1,25	0,46	0,49
CRA	4,86	63,77	31,37	53,66	5,96	7,09	2,16

Os resultados informam que o maior teor de carbono fixo encontrado foi para o coque de petróleo, seguido pelo carbono de pilhas, carvão vegetal e couro atanado. Este componente é de grande importância quando o objetivo é utilizar os materiais carbonosos para confecção de aglomerados autorredutores, sendo considerado por muitos autores como o único redutor efetivo durante as reações de redução.

Com relação ao teor de cinzas o carbono de pilhas é o material redutor com o maior percentual deste componente, enquanto que o coque de petróleo apresentou o menor teor

desta impureza. As cinzas obtidas para o coque de petróleo se mostram diferentes das observadas na literatura (menores que 1%) e no laudo de qualidade do material. A análise imediata para a determinação das cinzas foi repetida em 3 vias, mas o resultado se manteve o mesmo. A diferença observada provavelmente deve-se a forma como o coque de petróleo foi acondicionado na usina onde foi adquirido.

Em termos de matéria volátil o redutor couro atanado apresentou o maior teor desse componente, enquanto o coque de petróleo e o carbono de pilhas apresentaram resultados semelhantes e os menores dentre os redutores estudados. O carvão vegetal apresentou valores de matéria volátil intermediários.

As umidades encontradas pela análise imediata mostram que o couro é o redutor com a maior umidade (11,85 %), seguido pelo carvão vegetal (7,27 %). O coque de petróleo e o carbono de pilhas se mostraram praticamente isentos de umidade, apresentando respectivamente valores de 0,76 e 0,37%. Visto que o processo de autorredução acontece a temperaturas elevadas e a reação de evaporação da água é endotérmica, ou seja, consome energia para ocorrer, quanto maior for o teor de umidade do material mais energia será gasta para a evaporação da água. Considerando este aspecto, o carbono de pilhas e o coque de petróleo são os redutores favorecidos para utilização.

A análise elementar dos redutores mostra que o couro atanado apresenta as maiores quantidades de Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre. Dentre estes elementos considerados voláteis, o de maior importância é o hidrogênio, que nas devidas condições, sua decomposição pode acarretar redução de óxidos de ferro. Altos valores de Nitrogênio e Enxofre podem também indicar a possível formação de dioxinas, gases tóxicos e que podem inviabilizar a utilização de um material.

Os teores de enxofre, se elevados, podem ser problemáticos nos processo de fabricação do aço, são pouco expressivos para o carvão vegetal, coque de petróleo e carbono de pilhas (menores de 1%). O couro atanado apresentou teor elevado de enxofre (2,16%) e por este motivo não poderia ser utilizado para aplicações siderúrgicas.

### Espectroscopia de Emissão óptica por Plasma

A análise de ICP foi utilizada para identificar os metais presentes no carbono de pilhas e couro atando, os quais podem conter metais pesados e/ou tóxicos. Os resultados são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 Resultados obtidos através de espectroscopia de emissão por plasma (em % massa). Valores procedidos por < são os limites de detecção do método.

	CDP	CRA
Al	0,0313	0,0061
Mn	0,0578	0,004
Fe	0,379	0,334
Zn	0,217	0,095
Si	0,037	<0,004
Cr*	< 1,4	< 1,4
Ni*	23,1	22,5
Cu*	27,7	122
Hg*	<0,01	-
Pb*	<10	-
Cd*	<0,20	-

\*Unidade em  $\mu\text{g/g}$ .

Essa análise indica que os principais elementos encontrados para o carbono de pilhas e couro atado são o Ferro e o Zinco. Esses elementos não se mostram problemáticos, pois suas quantidades não são elevadas. Nota-se ainda a inexistência de cromo no couro atado (abaixo do limite de detecção do instrumento de análise), que diferente do couro ao cromo, não é curtido através de sais de cromo e sim por extratos vegetais.

O carbono de pilhas ainda foi analisado em busca de metais pesados como mercúrio, chumbo e cádmio, que segundo a literatura se mostram presentes na composição global de pilhas alcalinas em geral. Os teores encontrados para estes elementos foram abaixo dos níveis de detecção do método de análise utilizado, significando que os metais pesados não são absorvidos pelo carbono das pilhas.

## Densidades

As medidas de densidade real e aparentes, bem como a porosidade calculada a partir desses valores são apresentadas a seguir pela tabela 4.

Tabela 4 Porosidade, densidade real e aparente, obtidos através de picnometria.

	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
CV	1,4	0,9	35,7
CP	1,6	-	-
CDP	1,8	1,8	0
CRA	1,5	1,2	20

Os resultados mostram que a maior densidade real encontrada pertence ao carbono de pilhas, com 1,80 g/ml, seguido pelo coque de petróleo, couro atado e os finos de carvão vegetal. Para as densidades aparentes obteve-se como o redutor de maior densidade o carbono de pilhas, seguido pelo couro e carvão vegetal. A densidade aparente é interessante quando se avalia a capacidade de carga para transporte de um material. Uma maior densidade aparente representa uma maior massa a ser transportada para um mesmo volume de carga.

O carvão vegetal apresentou significativa discrepância entre suas densidades real e aparente, indicando que este possui valores de porosidade em torno de 35,7%. O desprendimento da grande quantidade de voláteis, contidos na madeira, durante o processo de carbonização deve ser o responsável pela elevada porosidade desses finos de carvão vegetal (Bagatini, 2011). O carbono de pilhas apresentou valores idênticos de densidade real e aparente, indicando que este material não apresenta porosidade no seu interior. Este fato provavelmente deve-se a forma como o eletrodo das pilhas é fabricado, sendo o material carbonoso, junto a um ligante, compactado para formar a estrutura do eletrodo de pilhas. A compactação aumenta o contato entre as partículas e melhora a condutividade elétrica do eletrodo.

Os valores de densidade encontrados para o carvão vegetal e coque de petróleo estão condizentes aos encontrados na literatura (Bagatini, 2011, Frías, 2011, Kocaf, 1994).

A densidade é um dado importante para a implementação da prática industrial de transporte e manuseio de materiais, sendo também importante para confecção de aglomerados autorredutores. A formação de aglomerados de maior densidade promove um aumento de produtividade e conseqüentemente um maior ganho econômico.

### Gaseificação ao CO<sub>2</sub>

A gaseificação ao CO<sub>2</sub> dos materiais carbonosos foi realizada em termobalança, de onde se obteve as curvas de perda de massa características para cada reductor. As curvas são apresentadas pelas figuras 13, 14 e 15 a seguir. Para o caso do coque de petróleo e o carbono de pilhas foram utilizadas as temperaturas de 900, 950 e 1000°C, enquanto que para o carvão vegetal utilizou-se temperaturas de 800, 900 e 1000°C. A diferença na escolha das temperaturas utilizadas deveu-se a menor reatividade do coque de petróleo e do carbono de pilhas.

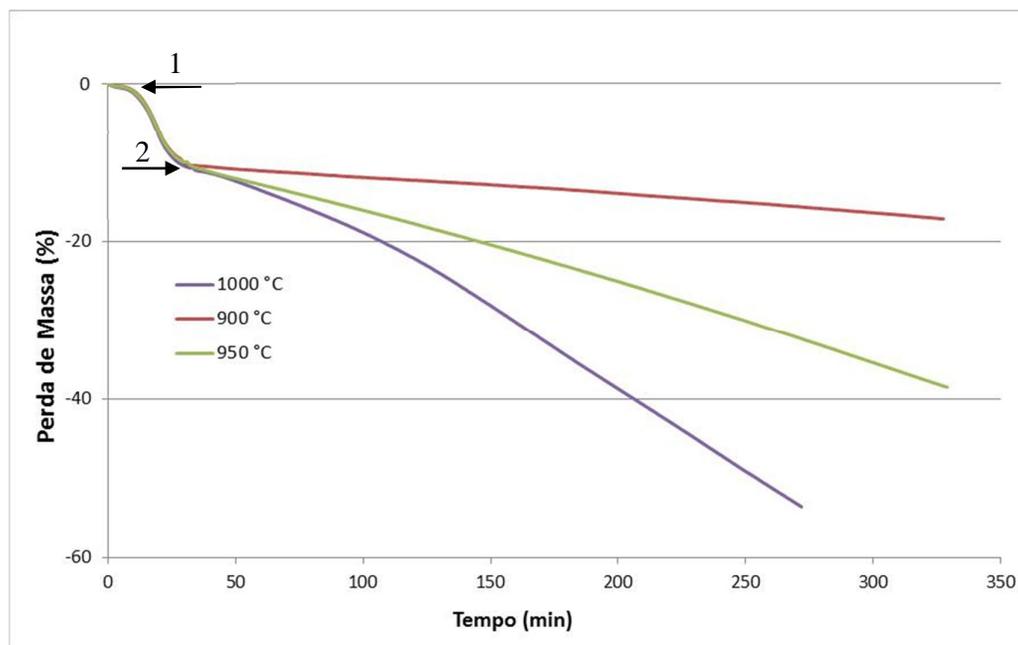


Figura 15 Perda de massa durante a pirólise e gaseificação do coque de petróleo para temperaturas de 900, 950 e 1000°C.

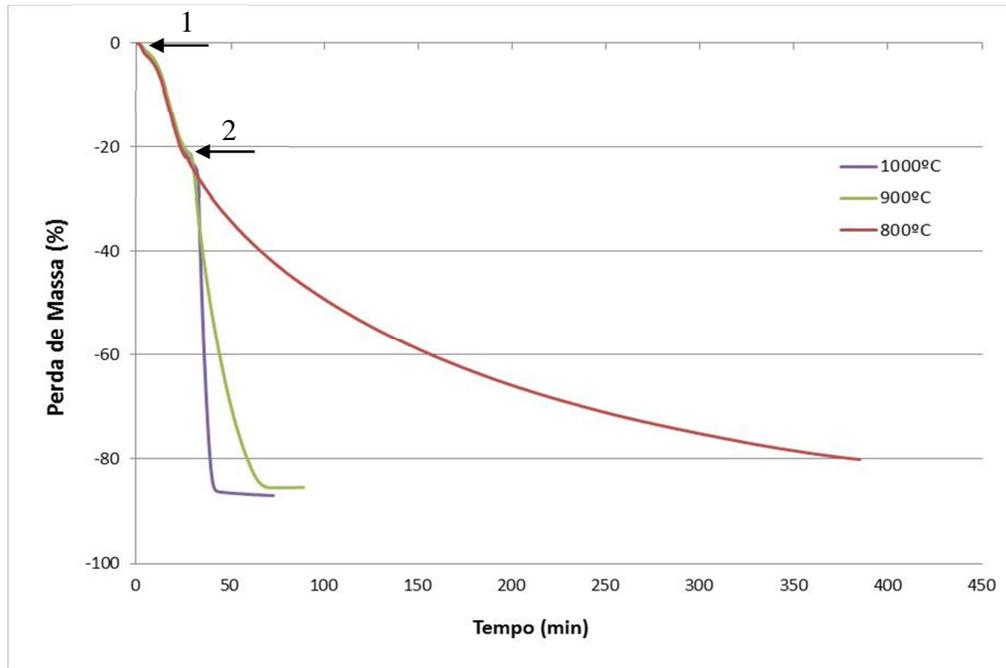


Figura 16 Perda de massa durante a pirólise e gaseificação dos finos de carvão vegetal para temperaturas de 800, 900 e 1000°C.

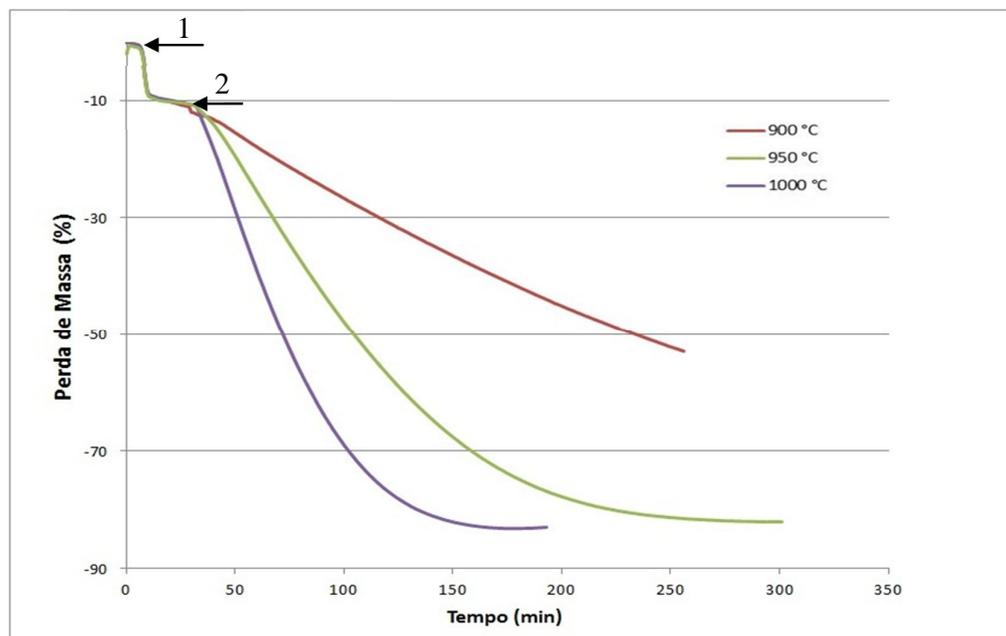


Figura 17 Perda de massa durante a pirólise e gaseificação do carbono de pilhas para temperaturas de 900, 950 e 1000°C.

As curvas apresentadas pelas figuras 15, 16 e 17 são características de ensaios de gaseificação e nelas pode-se observar, num primeiro momento, a perda de umidade e voláteis (Figura 15, 16 e 17, ponto 1 a 2) e posterior gaseificação do carbono (Figura 15, 16 e 17, iniciando a partir do ponto 2). Pode-se observar também o aumento da velocidade da perda de massa do material com o aumento da temperatura de ensaio.

As figuras 18 e 19 a seguir representam a conversão ao  $\text{CO}_2$  dos reductores para as temperaturas de 900 e 1000°C, de acordo com a equação (3.2) mencionada anteriormente.

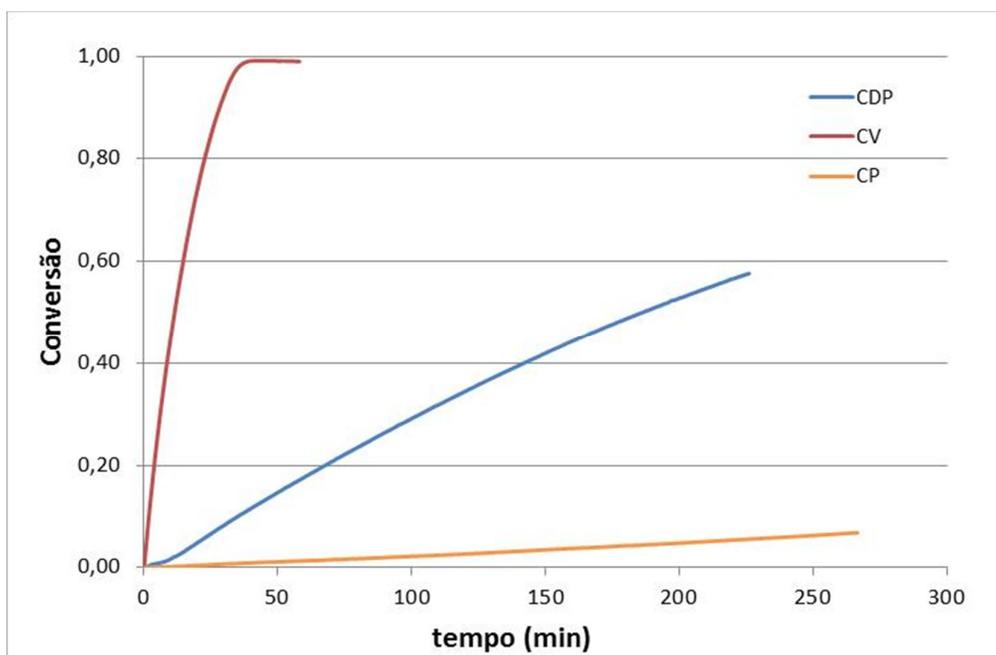


Figura 18 Curvas de Conversão ao  $\text{CO}_2$  do carvão vegetal (CV), carbono de pilhas (CDP) e coque de petróleo (CP) para a temperatura de 900°C.

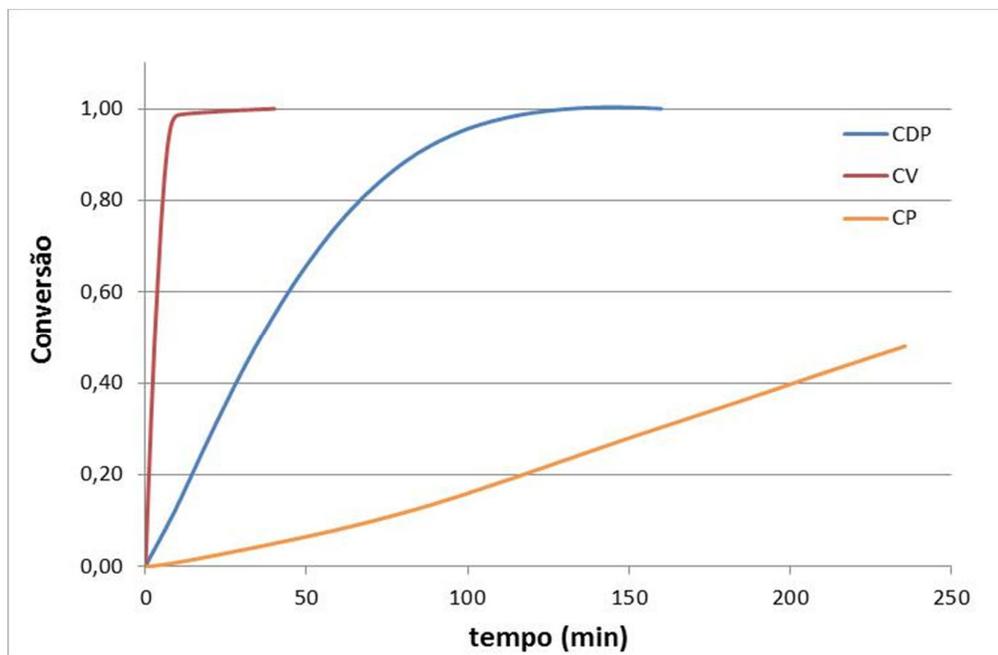


Figura 19 Curvas de Conversão ao CO<sub>2</sub> do carvão vegetal (CV), carbono de pilhas (CDP) e coque de petróleo (CP) para a temperatura de 1000°C.

Através das curvas apresentadas nas figuras 18 e 19 é possível verificar que o carvão vegetal é o mais reativo entre os redutores testados, ou seja, a amostra desse redutor atinge mais rapidamente a sua conversão máxima (igual a 1). É possível ainda perceber-se a relação da reatividade com a temperatura de ensaio utilizada. Todos os redutores apresentam um aumento de sua reatividade com a passagem de temperatura de 900 à 1000°C. O coque de petróleo se diferencia dos outros materiais carbonosos devido a sua baixa reatividade, alcançando pequenos valores de conversão mesmo para a temperatura de 1000°C.

A partir dos dados obtidos pelas análises anteriores, buscou-se fazer o cálculo das constantes cinéticas ( $k$ ) nas diferentes temperaturas de ensaio. Para isto foi utilizada a equação de primeira ordem (equação 4.1), onde se assumiu um controle químico de reação.

$$\ln(1 - C) = -kt \quad (4.1)$$

Onde  $C$  é a conversão,  $k$  a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo (min). As figuras 20, 21 e 22 a seguir apresentam as curvas obtidas pelo modelo cinético adotado, para os diferentes redutores estudados e suas respectivas temperaturas de ensaio. As constantes cinéticas ( $k$ ) mostradas nos gráficos foram obtidas através do coeficiente angular das retas produzidas pelo modelo cinético utilizado.

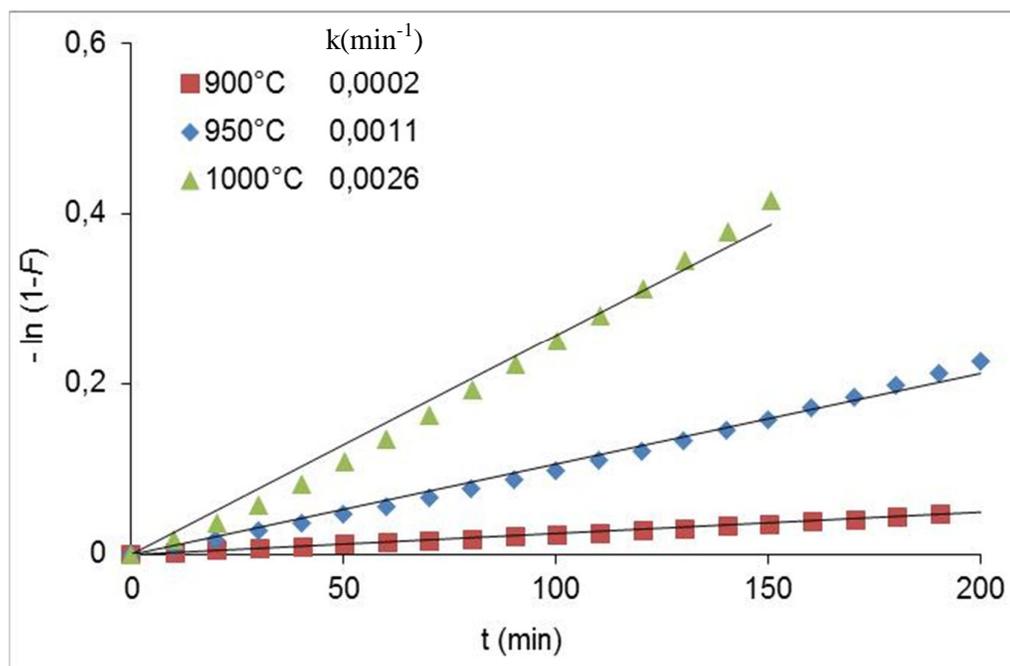


Figura 20 Dados cinéticos da gaseificação ao  $\text{CO}_2$  para o coque de petróleo.

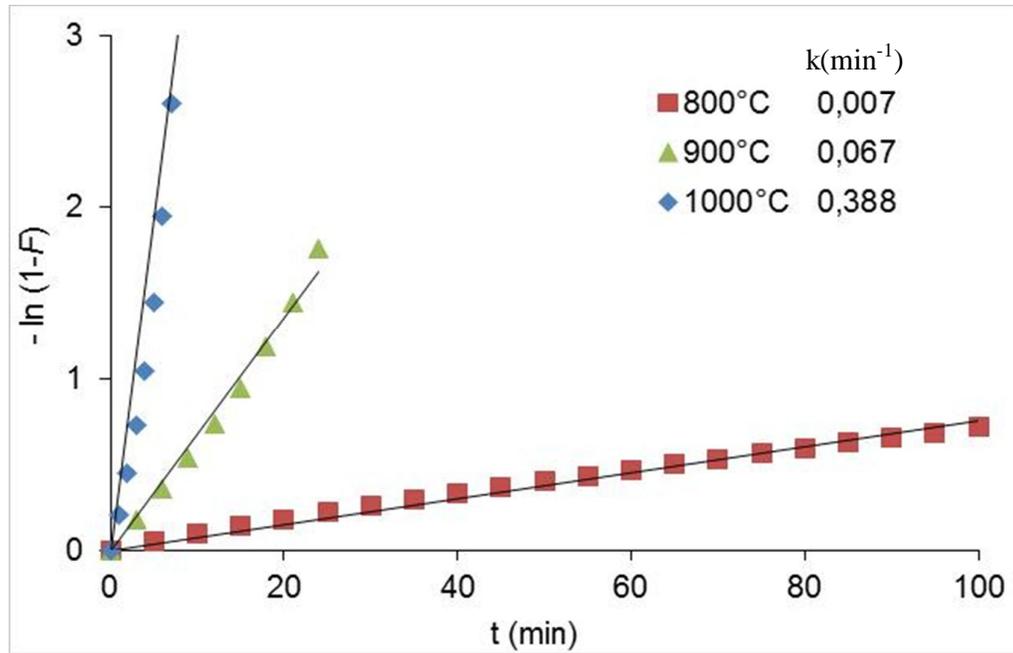


Figura 21 Dados cinéticos da gaseificação ao  $\text{CO}_2$  para o carvão vegetal.

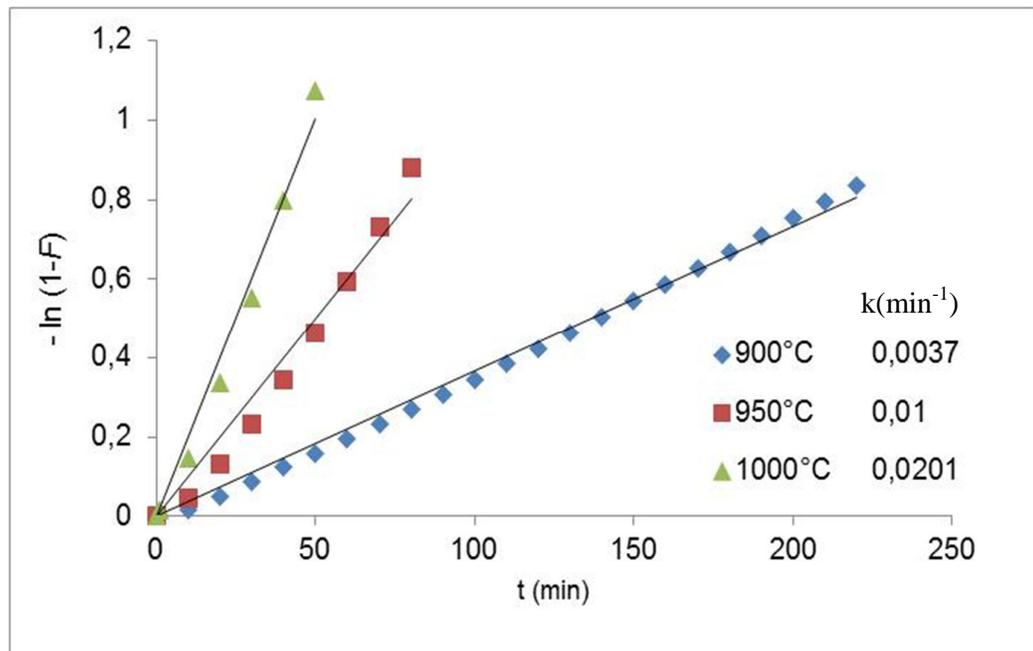


Figura 22 Dados cinéticos da gaseificação ao  $\text{CO}_2$  para o carbono de pilhas.

Através dos gráficos é possível perceber claramente a dependência da reatividade de cada material com a temperatura, sendo que o aumento da temperatura acarreta um aumento de reatividade. Os valores de  $k$  obtidos indicam que o carvão vegetal é o mais reativo frente aos demais, seguido pelo carbono de pilhas e pelo coque de petróleo, que apresentaram constantes cinéticas mais baixas. O modelo cinético se mostrou satisfatório sendo que a linearidade ( $r^2$ ) encontrada para as curvas foi superior a 0,95 para até 0,9 de conversão.

A seguir, utilizando-se da equação de Arrhenius (Equação 4.2) e sua variação (4.3), foram calculadas as energias de ativação para os materiais redutores estudados. O coeficiente angular dos gráficos  $\ln k \times 1/T$  e corresponde a  $E_a/R$  (energia de ativação sobre constante dos gases). Através deste cálculo obteve-se as energias de ativação para os materiais redutores, tendo o coque de petróleo apresentado a maior energia de ativação (335 kJ/mol), seguido pelo carvão vegetal (237 kJ/mol) e pelo carbono de pilhas (210 kJ/mol). Estes dados revelam que a reatividade ao  $\text{CO}_2$  do coque de petróleo tem a maior dependência da temperatura, enquanto o carbono de pilhas apresentou a menor.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

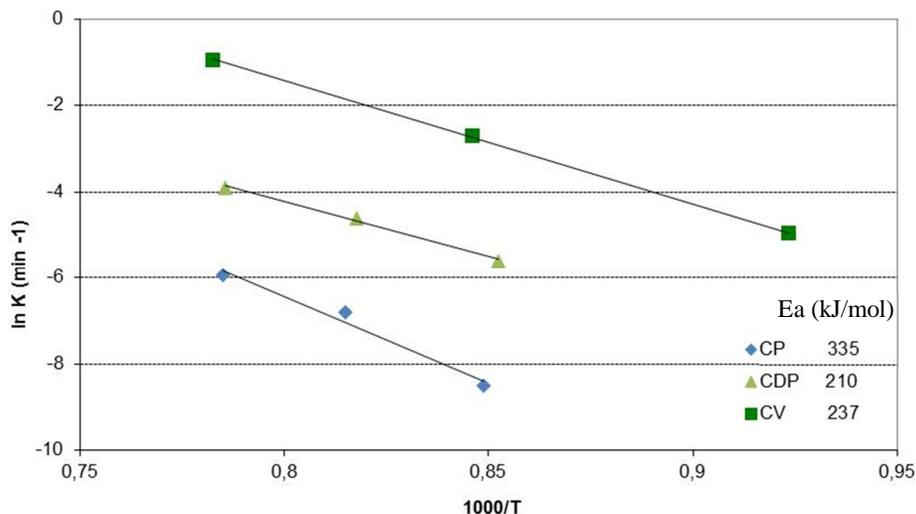


Figura 23 Diagrama de Arrhenius para as constantes cinéticas dos três redutores.

A hierarquia das reatividades encontradas é condizente com as apresentadas na literatura para o coque de petróleo e o carvão vegetal. Dados sobre a cinética de gaseificação para o carbono de pilhas não foram encontrados. As energias de ativação também são coerentes com aquelas citadas na literatura, para regime químico de reação, situadas entre 215 e 310 kJ/mol (Coetsee et al, 2002).

#### 4.2. Misturas Autorredutoras

Utilizando-se a equação 3.2 calculou-se as quantidades de cada redutor para a confecção das misturas autorredutoras. A tabela 5, mostrada a seguir, apresenta a composição das misturas para os respectivos redutores utilizados.

Tabela 5 Composição das misturas autorredutoras utilizadas nos ensaios de autorredução.

		CV	CP	CDP
Calculado (%)	Redutor	19	15	17
	Carepa	81	85	83
Constituintes (%)	Ferro Total	55,89	58,65	57,27
	Oxigênio Redutível	17,92	18,81	18,37
	Carbono fixo	13,34	13,77	13,85
	Umidade	6,24	5,21	5,04
	Voláteis	4,53	0,84	1,82
	Cinzas	0,57	0,19	0,66
	Impurezas	2,35	2,47	2,41
Relação C/O		0,74	0,73	0,75

A tabela 5 apresenta as relações entre carepa/redutor utilizadas e os principais componentes para cada mistura realizada, apresentando os teores de ferro total, impurezas e oxigênio redutível da carepa, carbono e matéria volátil dos redutores e a umidade da mistura. Observa-se também que a relação C/O calculada apresentou-se fiel a relação C/O de 0,75 adotada para os cálculos.

#### 4.3. Fração Reagida

Através das perdas de massa obtidas ao final de cada ensaio de autorredução, calculou-se, com o uso da equação 3.4, as frações reagidas para cada mistura. A figura 24 apresenta a curva de fração reagida calculada.

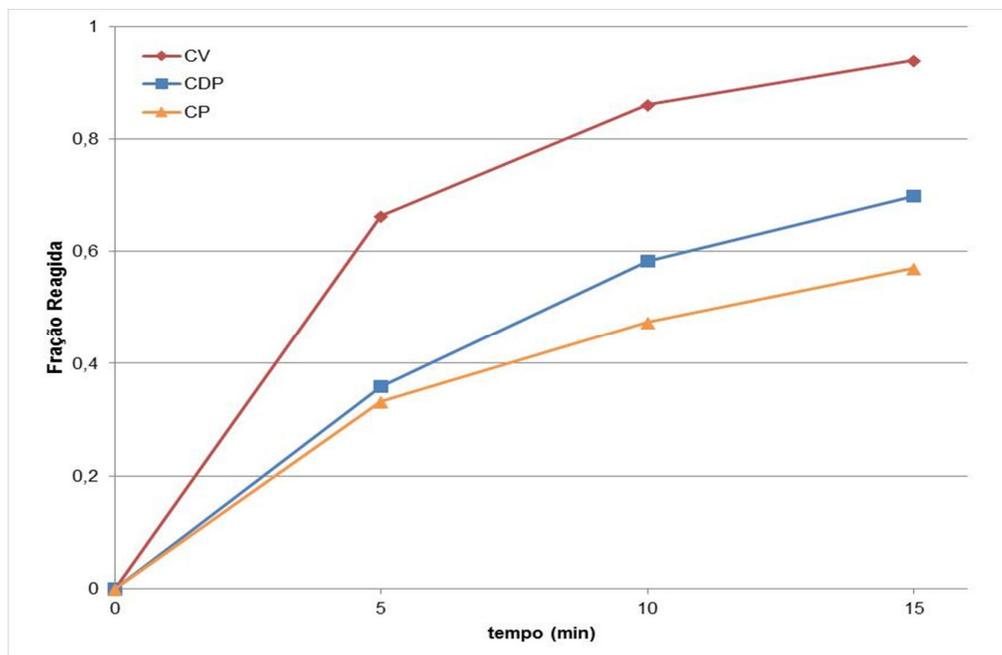


Figura 24 Frações reagidas obtidas pelo cálculo de perda de massa das misturas autorredutoras.

O aumento da fração reagida é proporcionado pelas etapas de perda de umidade, seguido pela perda dos voláteis e, finalmente, pela gaseificação do redutor e redução dos óxidos de ferro pelas reações de autorredução. É possível observar que as maiores frações reagidas foram obtidas pela mistura com carvão vegetal (máximo de 93%), seguido pelo carbono de pilhas (69,8%) e pelo coque de petróleo (57%). O carvão vegetal, devido a sua alta reatividade apresenta inicialmente, para o teste de 5 minutos, uma fração reagida de aproximadamente 66% enquanto que o carbono de pilhas e o coque de petróleo apresentaram respectivamente 35 e 33% de fração reagida. Para o tempo de 5 minutos, o coque de petróleo e o carbono de pilhas, materiais com menor reatividade apresentam uma fração reagida relativamente pequena, sendo a desvolatilização da mistura o principal responsável por sua perda de massa. Para maiores tempos de ensaio observa-se a diferença entre as frações reagidas do coque de petróleo e carbono de pilhas, momento em que a diferença de reatividade desses dois redutores fica mais evidente.

A curva ainda permite realizar uma análise sobre a reatividade dos redutores utilizados, sendo que um material mais reativo apresenta uma gaseificação mais rápida e assim uma maior perda de massa para um mesmo tempo de ensaio. Isto confirma a hierarquia de reatividades encontradas na discussão quanto a gaseificação dos redutores, onde o redutor mais reativo é o carvão vegetal, seguido pelo carbono de pilhas e pelo coque de petróleo.

#### 4.4. Grau de Metalização

Após os ensaios de autorredução as amostras foram analisadas por análise química de via úmida, como dito na metodologia. A seguir, na figura 25, é apresentada a curva de metalização para os redutores testados.

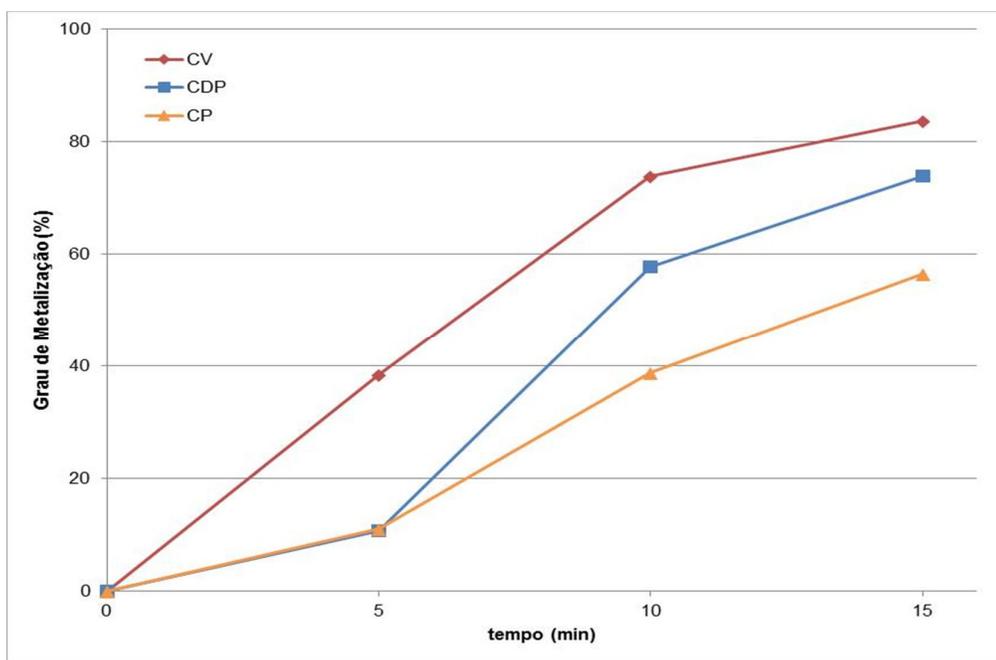


Figura 25 Grau de metalização para as amostras pós-ensaios de redução.

O gráfico apresenta o carvão vegetal como o redutor cuja mistura obteve os maiores graus de metalização, alcançando para o tempo de 15 minutos valores de 83%. O carbono de pilhas e o coque de petróleo apresentaram respectivamente uma metalização de 73,7 e

56,4% para o ensaio de 15 minutos. Inicialmente, CP e CE apresentaram comportamentos semelhantes, da mesma forma que se observou para as frações reagidas, devido a sua menor reatividade e a inicial desvolatilização da mistura.

A metalização da mistura fornece uma informação valiosa, identificando a capacidade ou não de utilização desses materiais em processos industriais. Graus de metalização superiores representam uma maior redução dos óxidos de ferro e conseqüentemente a obtenção de uma maior quantidade de ferro metálico.

O comportamento encontrado para as reatividades através das análises de gaseificação ao  $\text{CO}_2$  se refletiu para as frações reagidas e graus de metalização encontrados. As diferentes reatividades encontradas podem ser relacionadas a diferentes processos. Por exemplo, pode-se utilizar o coque de petróleo como redutor para aglomerados a serem utilizados em alto-forno, pois neste processo não são necessárias altas velocidades de reação, sendo que a carga do AF pode demorar em torno de 8 horas para passar pelo reator. A menor cinética fornecida pelo coque de petróleo também evita a ocorrência de quebra dos aglomerados autorredutores devido à alta velocidade de desvolatilização dos mesmos.

Para o carvão vegetal, cujo apresenta uma reatividade elevada, este é mais propicio a ser utilizado em Fornos Elétricos ou Conversores ao Oxigênio, onde se necessita a conversão dos óxidos de ferro em ferro metálico em um curto período de tempo. O carbono de pilhas apresenta uma reatividade intermediária e, nas devidas condições, poderia ser utilizado em processos de menor tempo de permanência como o carvão vegetal.

## 5. Conclusões

Com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho e nas discussões realizadas ao longo do mesmo é possível concluir que:

- a) O couro atinado, devido às dificuldades de cominuição e baixo carbono fixo e principalmente elevada quantidade de enxofre, não apresenta características para ser utilizado em autorredução, mas devido a seus elevados teores de matéria volátil este poderia ser utilizado para queima e pré-aquecimento de cargas para outros processos.
- b) Os redutores carvão vegetal, coque de petróleo e carbono de pilhas apresentam altas quantidades de carbono fixo e, portanto, apresentam potencial para uso na fabricação de aglomerados autorredutores.
- c) O carbono de pilhas não apresentou quantidades significativas de elementos deletérios à fabricação do aço, bem como metais pesados, que poderiam ser um problema para a sua utilização em processos siderúrgicos.
- d) As porosidades encontradas para os redutores mostraram que o carvão vegetal é o material mais poroso.
- e) Nos ensaios de reatividade, os redutores apresentaram a seguinte ordem decrescente de reatividade: carvão vegetal, carbono de pilhas e coque de petróleo, com as respectivas energias de ativação: 237, 210, 335 kJ/mol.
- f) Os graus de metalização refletiram o comportamento de reatividade encontrado através dos ensaios de gaseificação. O carvão vegetal foi o redutor mais reativo e alcançou uma metalização de 83% para tempo de 15 minutos de ensaio, seguido pelo carbono de pilhas e coque de petróleo com respectivamente 73 e 56% de metalização.
- g) A alta reatividade do carvão vegetal é um forte indicativo para a confecção de aglomerados autorredutores com vistas para uso em processos que necessitem

de altas velocidades de reação, como é o caso do Forno Elétrico a Arco e Conversores a Oxigênio.

- h) O carbono de pilhas apresentou características intermediárias de carbono fixo e reatividade, permanecendo entre o carvão vegetal e o coque de petróleo. As características encontradas para este material possibilitam sua utilização para fabricação de aglomerados autorredutores para utilização, nas devidas condições, em processos como Forno Elétrico a Arco, conversor a Oxigênio entre outros.
- i) O coque de petróleo se apresentou como o material de menor reatividade, maior carbono fixo e menor teor de voláteis. As características encontradas para este material possibilitam a sua utilização para a confecção e aglomerados autorredutores a serem utilizados em processos onde altas velocidades de reação não são necessárias, como por exemplo, o alto-forno.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a avaliação dos resultados obtidos a partir do presente trabalho é possível fazer uma série de sugestões visando à continuidade do estudo. A seguir estão algumas indicações para o avanço do conhecimento nesse tema em função dos tópicos já abordados e também daqueles ainda não tratados:

- Confecção e execução de testes com briquetes, utilizando os materiais estudados. Avaliando as diferenças cinéticas encontradas com a compactação da mistura e aumento do contato entre as partículas.
- Expandir o estudo para outros resíduos carbonosos, tanto siderúrgicos ou de outras indústrias. Utilizando também outros resíduos ferrosos.
- Estudar a influencia das cinzas, dos materiais carbonosos estudados, na formação de escoria de aglomerados autorredutores, sua fusibilidade e influencia que pode exercer em processos de fabricação de aço.
- Confecção de briquetes dos materiais estudados buscando avaliar o consumo energético dos mesmos.
- Estudar a viabilidade econômica da utilização do carbono de pilhas, levando em consideração o volume de material gerado anualmente e os custos necessários para a implementação deste material.
- Após a obtenção de dados sobre a confecção de briquetes desses materiais, executar testes em escala industrial nos processos em que cada redutor melhor se adéqua.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALAJEE, S. R.; CALLAWAY, P. E.; KEILMAN, L. M. Production and BOF Recycling of Waste Oxide Briquettes Containing Steelmaking Sludges, Grit, and Scale at Inland Steel, **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 51-65, 1995.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do Carvão Vegetal Através do uso de Espectroscopia no Infravermelho Próximo**, Viçosa, UFV, 2007. Tese, Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste material as potential adsorbent for water treatment – A review, **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

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.

COETSEE, T.; PISTORIUS, P. C.; VILLIERS, E. E. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, **Minerals Engineering**, v. 15, p. 919-929, 2002.

DARIVA, J. J. Gerenciamento de Resíduos Sólidos das Indústrias Calçadistas do Município de Três Coroas – RS, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

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.

DE SOUZA C. C. B. M.; DE OLIVEIRA, D. C.; TENORIO, J. A. S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, **J. Power Sources**, v.103, n. 1, p. 120–126, 2001.

DE SOUZA C. C. B. M.; TENORIO, J. A. S. Simultaneous Recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, **Journal of Power Sources**, v. 136, p. 191-196, 2004.

DETTMER A.; NUNES, K. G. P.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wates, **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 8-12, 2010.

DUKELOW, D. A.; WERNER, J. P.; SMITH, N. H. Use of Waste Oxides in the Great Lakes BOP, **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 67-72, 1995.

EL-HUSSINY, N. A.; SHALABI, M. E. H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. **Powder Technology**, v. 205, n. 1-3, p. 217-223, Jan 10 2011.

FONT, R.; CABALLERO, J. A.; ESPERANZA, M. M.; FULLANA, A. Pyrolytic products from tannery wastes, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, p. 243-456, 1999.

FRÍAS, M.; MATEOS-JIMÉNEZ, J. M.; PFRETZSCHNER, J.; OLMEDA, J.; RODRÍGUEZ, R. M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. Development of blended cement mortars with acoustic properties using coke, **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 1086-1092, 2011.

FRUEHAN, R. J.; MANNING, C. P. Emerging Technologies for Iron and Steelmaking, **JOM**, v. 53, n. 10, p. 20-23, 2001.

**Instituto Aço Brasil**, Anuário Estatístico, 2011.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. **Energy Statistics of OECD Countries**, 2011.

KANTARLI, I. C.; YANIK, J. Activated Carbon from Leather Shaving Wastes and its Application in Removal of Toxic Materials, **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 348-356, 2010.

KOCAEFE, D; CHARETTE, A.; CASTONGUAY, L. Green coke pyrolysis: investigation of simultaneous changes in gas and solid phases, **Fuel**, v. 74, n. 6, p. 791-799, 1995.

LUCENA, D. A.; MEDEIROS, R. D.; FONSECA, U. T.; ASSIS, P. S. **Aglomeración de Moinha de Carvão Vegetal e sua Possível Aplicação em Alto-forno e Geração de Energia**, *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 4, n. 4, p. 1-6, 2008.

MELENDI, S.; DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Plastic Waste, lube oil carbochemical products as secondary feedstocks for blast-furnace coke production, **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 471-478, 2011.

MILENKOVA, K. S.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; XIBERTA, J.; MENÉNDEZ R. Devolatilization Behaviour of Petroleum Coke under Pulverised Fuel Combustion Conditions, **Fuel**, v. 82, p. 1883-1891, 2003.

MOLINA, A.; MONDRÁGON, F. Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO<sub>2</sub>. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1831-1839, 1998.

MOON, J.; SAHAJWALLA, V. Kinetic model for the uniform conversion of self-reducing iron oxide and carbon briquettes. **ISIJ International**, v. 43, n. 8, p. 1136-1142, 2003.

NAN, J.; HAN, D.; CUI, M.; YANG, M.; PAN, M. Recycling Spent Zinc Manganese Dioxide Batteries through Synthesizing Zn-Mn Ferrite Magnetic Materials, **Journal of Hazardous Materials**, v. 133B, p. 257-261, 2006.

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.; D'ABREU, J. C.; MARCHEZE, E. S.; COSTA, P. H. C. Flexibilidade de Matérias-primas no Processo Tecnored, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n.3, p. 22-27, 2007.

OLIVEIRA, F. **Étude des Matériaux Carbonés Utilisés comme Réducteurs pour La Production des Alliages de Manganèse dans le Four Électrique**, Paris: École Centrale Paris, 2010. Thèse, Laboratoire d'accueil: Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, École Centrale Paris.

PASSOS, E. K. D. **Avaliação das Rotas Alternativas para a Produção de Ferro-Gusa**, Rio de Janeiro: UFRJ, 2009. Projeto de Formatura (Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PELTON, A. D.; BALE, C. W. Thermodynamics. In: FEINMAN, J.; RAE D. R. M. Direct Reduced Iron Technology and Economics of Production and Use. USA: The Iron & Steel Society, 1999, p. 25-41.

Research and Technology, [dihttp://195.210.48.207/english/research\\_and\\_technology/manufacturing\\_processes/iron\\_and\\_steel\\_making.asp](http://195.210.48.207/english/research_and_technology/manufacturing_processes/iron_and_steel_making.asp) acessado em 18/10/2011.

SAYILGAN, E.; KRUKER, T.; CIVELEKOGLU, G.; FERELLA, F.; AKCIL, A.; VEGLIO, F.; KITIS, M. A Review of Technologies for the Recovery of metals from Spent Alkaline and Zinc-carbon Batteries, **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 158-166, 2009.

WIONCZYK, B.; APOSTOLUK, W. Recovery of Chromium (III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of wastes, **Separation and Purification Technology**, v. 81, p. 223-236, 2011.

WU, Y.; WU, S.; GU, G.; GAO, J. Differences in Physical Properties and CO<sub>2</sub> Gasification reactivity between coal char and petroleum coke, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 232-330, 2009.

YILMAZ, O.; KANTARLI E. C.; YUKSEL, M. Conversion of Leather Wastes on Useful Products, **Resource Conservation and Recycling**, v. 49, p. 436-448, 2007.

## APÊNDICE A

Tabela 1 Resultados de Ferro Total, Ferro Metálico e Grau de Metalização, obtidos através de análise por via úmida.

tempo (min)	CV			CDP			CP		
	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Ferro Total (%)	72,6	81,0	85,5	65,5	71,2	76,2	65,5	69,0	73,2
Ferro Metálico (%)	27,8	59,8	71,5	7,0	41,1	56,2	7,3	26,7	41,3
G. Metalização (%)	28,3	73,8	83,6	10,7	57,7	73,8	11,1	38,7	56,4

## ANEXO A

**Método Analítico para ferro total**

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

$$\%F_{et} = \frac{V \times N \times 0,05585 \times 100}{P}$$

Onde:

V = Volume de solução de bicromato gasta na titulação

N = Normalidade da solução de bicromato

P = Peso da amostra

### **Método Analítico para ferro metálico**

Reagentes necessários:

- a) Solução de  $\text{CuSO}_4$  a 4%
- b) ácido sulfúrico p.a ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- c) zinco metálico p.a. (em pó)

Procedimento:

1. Pesar 0,5 gramas de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para o copo de erlenmayer de 300 mL.
2. Adicionar 50 mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  a 4%.
3. Aquecer e manter em ebulição branda por sessenta minutos. Manter o volume com adições de água quente durante o aquecimento.
4. Diluir com 30 mL de água fria e filtrar para separar o resíduo, recebendo o filtrado em becker de 600 mL (usar papel de média porosidade).
5. Lavar o resíduo com água até o volume total de aproximadamente 200 mL.
6. Eliminar o resíduo (pode ser utilizado para outros ensaios).
7. Ao filtrado adicionar 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e zinco metálico (~ 2,5 g) e cobrir o becker com vidro de relógio.

8. Deixar em repouso por cinco horas até cessar a reação e desaparecer todo o vestígio de coloração azul (cobre não reduzido). Caso persista a cor azulada, adicionar mais pó de zinco e aguardar.

9. Filtrar em papel de baixa porosidade e lavar o resíduo com água quente .

10. Esfriar.

11. Adicionar 20 mL de solução ácida sulfofosfórico e três gotas de indicador.

12. Titular com solução de bicromato até virar para violeta.

Cálculo:

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

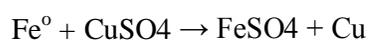
Onde:

V = Volume de solução de bicromato gasta na titulação

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

P = Peso da amostra

Reação Química:



## ANEXO B

### MEDIDA DE DENSIDADE POR PICNOMETRIA

Existem variações do método de medição, em função do instrumento, mas de forma geral a medição pode ser executada como segue:

**a)** Lavar o picnômetro com água destilada e secá-lo com auxílio de papel absorvente, pinça, acetona e ar comprimido, com a finalidade de evitar que qualquer umidade interfira na pesagem, diminuindo assim uma possível fonte de erro.

**b)** Efetuar as seguintes pesagens em balança analítica:

- Massa do picnômetro vazio **M<sub>pic</sub>** (massa de referência);

- Massa do picnômetro cheio de água (até o menisco) ou até o enchimento e transbordamento do capilar da tampa (seque antes de pesar). Elimine bolhas de ar eventualmente existentes.

#### **M<sub>pic</sub> + H<sub>2</sub>O;**

- Pese exatamente a massa de amostra da substância cuja densidade se busca (ex: 10g, aproximadamente);

- Calcule ou obtenha, a partir da massa do picnômetro vazio e da massa da amostra (ou pese conjuntamente) a massa do picnômetro vazio mais a massa da amostra **M<sub>pic</sub>+sólido**;

- Retire um pouco de água destilada do picnômetro e coloque cuidadosamente a amostra em seu interior e complete a água do picnômetro (até o menisco ou colocando a tampa com capilar e fazendo extravazar o excesso). Seque a parte externa se for o caso e obtenha a massa do conjunto picnômetro, água e amostra **M<sub>pic</sub> + sólido + H<sub>2</sub>O**;

- Medir a temperatura da água destilada para que se possa verificar qual é a densidade dessa água com maior precisão (ver em tabelas).

## Cálculos

Cálculo do volume do picnômetro:

A massa de água que preenche um determinado picnômetro de massa “**Mpic**” é dada por:

$$\mathbf{MH_2O = Mpic + H_2O - Mpic}$$

Como  $\rho_{H_2O} = MH_2O / VH_2O$  onde  $\rho$  é a densidade (em g/cm<sup>3</sup>), M é a massa de água colocada no picnômetro e V é o volume calculado (em cm<sup>3</sup>). Calcula-se após o volume de água que é igual ao volume do picnômetro.

b) Cálculo do volume da amostra do sólido

Com a seguinte equação calcula-se a massa de água que foi necessária para completar o picnômetro.

$$\mathbf{MH_2O = (Mpic + \text{solido} + H_2O) - Mpic - Msolido}$$

Sabendo que a densidade da água na temperatura do exemplo (25°C é de 0,9979445 g/cm<sup>3</sup>), calcula-se o volume de água.

Como  $\mathbf{Vpic = Vsolido + VH_2O}$  e já se tem o valor do volume do picnômetro, calcula-se o **Vsolido**.

Cálculo da densidade da amostra

$$\mathbf{\rho_{\text{sólido}} = Msolido / Vsolido}$$

Observações: é necessário um cuidado operacional por ocasião das medições, evitando bolhas de ar e observando a possível interferência da presença de óleos e graxas em excesso na amostra. Este fato ocasiona a oclusão de ar, levando à medições de densidade em valores abaixo do esperado para amostras metálicas.