



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - REDEMAT
UFOP - CETEC - UEMG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS



**“DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA
TENDÊNCIA À REOXIDAÇÃO DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO
REDUZIDAS EM PROCESSO DE REDUÇÃO DIRETA A GÁS”**

Renata Gonçalves Penna

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel Araújo (REDEMAT)

Coorientador: Eng. Washington Luiz Mafra, M. Sc. (Vale SA)

Ouro Preto - MG

Novembro 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**“DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA
TENDÊNCIA À REOXIDAÇÃO DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO
REDUZIDAS EM PROCESSO DE REDUÇÃO DIRETA A GÁS”**

Renata Gonçalves Penna

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel Araújo (REDEMAT)

Coorientador: Eng. Washington Luiz Mafra, M. Sc. (Vale SA)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Ouro Preto - MG

Novembro 2010



**“Desenvolvimento de Metodologia para Avaliação da
Tendência à Reoxidação de Pelotas de Minério de Ferro
Reduzidas em Processo de Redução Direta a Gás”**

Autor(a): Renata Gonçalves Penna

Dissertação defendida e aprovada, em 26 de novembro de 2010, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo (Doutor) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEFIS

Prof. Paulo César de Matos Rodrigues (Doutor)
Universidade Federal de Minas Gerais

Engº Washington Mafra (Mestre) – Co-Orientador
VALE-Cia, Vale do Rio Doce

Prof. André Barros Cota (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEFIS

P412d Penna, Renata Gonçalves.

Desenvolvimento de metodologia para avaliação da tendência à reoxidação de pelotas de minério de ferro reduzidas em processo de redução direta a gás [manuscrito] / Renata Gonçalves Penna. – 2010.

ix, 85f.: il. color., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel Araújo.

Co-orientador: Eng. MSc. Washington Luiz Mafra.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação é fruto não somente dos meus estudos e dos ensaios realizados, mas também do apoio essencial de diversas pessoas que contribuíram nesta longa caminhada.

Agradeço primeiramente a Vale S.A., sem a qual provavelmente eu nunca teria tido a oportunidade de me tornar mestre. Por ter custeado o curso, as viagens, os ensaios, por ter provido a mão de obra necessária ao meu apoio. Certamente tudo isto foi fundamental!

Ao meu marido, Daniel, pela paciência, pelo apoio moral, pela compreensão nos momentos em que precisei me dedicar mais ao mestrado e menos à família. A minha mãe por ouvir meus desabaços e segurar minha onda nos momentos de estresse.

Ao meu orientador Fernando Gabriel, por me ajudar nesta longa trajetória, compreendendo meus problemas e me auxiliando tecnicamente.

Ao meu coorientador e amigo Washington Mafra, o qual certamente não poupou esforços para me ensinar tudo o que sabia sobre o assunto, me incentivar naquelas horas em que as coisas pareciam não ir bem, sugerir novos caminhos, sempre me mostrando uma luz no final do túnel.

Ao meu ex-gerente Marcelo Milheiro, por me ajudar nesta empreitada, cedendo parte do meu tempo, alinhando minhas metas profissionais com as acadêmicas, e dando grande apoio moral em todos os momentos.

A Maria Beatriz Vieira, pelo imenso apoio nos ensaios de caracterização e conselhos técnicos. Aos vários colegas da DIPE e do CTF que ajudaram a desenvolver os ensaios: Carlos Mello, Bruno Teixeira, Marcelo Tiradentes, Giovani André, Marcio Ricardo, Valdirene Resende, entre outros.

Aos amigos Catia Casagrande e Walisson Mol por seu carinho e amizade, me apoiando sempre nos momentos difíceis. A Samira Barbirato, Flavio Vieira e todos os demais colegas da GALIP que muito me ouviram tagarelar sobre este projeto. Muito obrigada mesmo!

Enfim, a Deus por ter me ajudado a superar mais este desafio em minha vida!

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1	O PROCESSO MIDREX DE REDUÇÃO DIRETA	2
3.2	O FENÔMENO DE REOXIDAÇÃO DO FERRO ESPONJA.....	6
3.3	CARACTERÍSTICAS FAVORECEDORAS DA REOXIDAÇÃO.....	15
3.4	DESINTEGRAÇÃO DE FERRO ESPONJA.....	24
3.5	ENSAIOS METALÚRGICOS PARA REDUÇÃO DIRETA	25
3.5.1	Colagem - ISO 11256.....	25
3.5.2	Desintegração Dinâmica e Grau de Metalização - ISO 11257.....	27
3.5.3	Redutibilidade e Metalização - ISO 11258.....	29
4	METODOLOGIA.....	30
4.1	SELEÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
4.1.1	Amostragem e Preparação das Amostras.....	30
4.2	SELEÇÃO DE METODOLOGIAS.....	31
4.3	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS.....	32
4.3.1	Caracterização das Pelotas.....	32
4.3.1.1	Composição química por fluorescência de Raios-X.....	33
4.3.1.2	Perda por calcinação (PPC)	34
4.3.1.3	Análise de Ferro Total (FeT)	35
4.3.1.4	Determinação do Grau de Metalização (GM).....	37
4.3.1.5	Resistência à compressão (RCOMP).....	39
4.3.1.6	Desintegração dinâmica - ISO 11257:2007.....	41
4.3.1.7	Porosimetria BET	42
4.3.1.8	Porosimetria de Mercúrio (Hg)	43
4.3.1.9	Difração de Raios-X.....	44
4.3.1.10	Análise microestrutural	45
4.3.1.11	Espectrometria Mössbauer	45
4.3.1.12	Teste de Cesta - <i>Basket tests</i>.....	47
4.3.2	Desintegração dinâmica modificada	47
4.3.3	Análise Térmica	49
4.3.3.1	DSC (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)	49
4.3.3.2	Termogravimetria	50

4.3.4	Planejamento de Experimentos	50
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
5.2	METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA DESINTEGRAÇÃO DINÂMICA.....	60
5.2.1	Análise estatística	60
5.2.2	Caracterização das amostras – PRD A e PRD B reduzidas	66
5.3	AVALIAÇÃO DA REOXIDAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA.....	71
5.3.1	Caracterização após reoxidação	74
6	CONCLUSÕES	79
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 . Produção Mundial de DRI por Processo em 2009 (Midrex, 2009)	3
Figura 2 . Fluxograma básico do Processo Midrex (Krueger, 2005).....	4
Figura 3 . Influência da distribuição granulométrica e porosidade da carga metálica (pelota) sobre a eficiência de redução (Yang, 1985)	5
Figura 4 . Efeitos da geração de finos na Redução Direta (Krueger, 2005)	5
Figura 5 . Termograma para oxidação de ferro esponja (Bandopadhyay, 1989)	9
Figura 6 . Fração convertida em óxido vs. temperatura (Bandopadhyay, 1989).....	10
Figura 7 . Oxidação de granulados reduzidos a 550° C (Sraku-Larkey, 1984)	11
Figura 8 . Curvas de redução de pelotas em diferentes temperaturas (El-Geassy, 1994)	13
Figura 9 . Amostras de minério parcialmente reduzidas (93%).....	13
Figura 10 . Formação de cavidades nas interfaces entre filme óxido e grãos de Fe metálico (El-Geassy, 1994).....	14
Figura 11 . Micrografias MEV de seções polidas de DRIs produzidos a partir de minérios: a) Sangan; b) Chadormalo; c) Vale; d) Goleghar (Saidi, 2004).....	15
Figura 12 . Efeito da temperatura de redução no tamanho dos poros de pelotas metalizadas (Wright e Tyler, 1978).....	16
Figura 13 . Microestrutura de pelotas reduzidas em diferentes temperaturas (Wright e Tyler, 1978).....	16
Figura 14 . Variação do tamanho dos poros com temperatura e mistura redutora (Wright e Tyler, 1978)	17
Figura 15 . Microestrutura de HBIs reoxidados (Kamyia e Tanaka, 1981)	18
Figura 16 . Relação entre a densidade e a taxa de reoxidação (K) de HBI (Kamyia e Tanaka, 1981).....	19
Figura 17 . Oxidação de DRI a diferentes taxas de aquecimento (Bandopadhyay, 1993)	20
Figura 18 . Equipamento utilizado para ensaio de reoxidação a baixa temperatura (Bandopadhyay, 1990)	21
Figura 19 . Oxidação de DRI novo (Bandopadhyay, 1990)	21
Figura 20 . Oxidação de DRI envelhecido (Bandopadhyay, 1990)	22

Figura 21 . Micrografias MEV de superfícies fraturadas de: a) pelota não oxidada; b) pelota oxidada com menor estrutura porosa (Upadhy, 1984).....	23
Figura 22 . Micrografias MEV de pelotas com 25%, 35% e 60% de oxidação (Upadhy, 1984).....	24
Figura 23 . Esquema ensaio de colagem (Neto, 2007)	27
Figura 24 . Esquema ensaio de desintegração e metalização (Neto, 2007).....	28
Figura 25 . Esquema ensaio de redutibilidade (Neto, 2007).....	30
Figura 26 . Análises e ensaios realizados	32
Figura 27 . Fluxograma de preparação de amostras para análises químicas.....	33
Figura 28 . Fluxograma de análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X	34
Figura 29 . Fluxograma de análise de perda por calcinação (PPC)	35
Figura 30 . Fluxograma de análise do teor de ferro total (FeT)	37
Figura 31 . Aparato para análise de ferro metálico (FeM)	38
Figura 32 . Fluxograma de análise do teor de ferro metálico (FeM).....	39
Figura 33 . Prensa de resistência a compressão de pelotas queimadas	40
Figura 34 . Critério de terminação do ensaio por queda de 50% na carga.....	40
Figura 35 . Critério de terminação do ensaio por queda de 50% de contração	41
Figura 36 . Forno de Desintegração Dinâmica sob Redução	41
Figura 37 . Porosímetro BET.....	42
Figura 38 . Porosímetro de Hg.....	43
Figura 39 . Difratorômetro de Raios-X.....	44
Figura 40 . Microscópios óticos.....	45
Figura 41 . Espectrômetro de Mössbauer	46
Figura 42 . Cestas de <i>basket test</i> e cesta envolvida por telas.....	47
Figura 43 . Retorta ISO 11257 vs. retorta ISO 13930	48
Figura 44 . Termobalança NETZSCH STA 409 PC.....	49
Figura 45 . Difratorograma comparativo das pelotas queimadas.....	55
Figura 46 . Micrografias da PRD A por microscopia ótica.....	56

Figura 47 . Micrografias da PRD B por microscopia ótica.....	57
Figura 48 . Espectro Mössbauer para PRD A e PRD B.....	58
Figura 49 . Gráfico de Pareto dos efeitos - PRD A.....	61
Figura 50 . Gráfico de Pareto dos Efeitos - PRD B.....	62
Figura 51 . Gráfico de superfície de contorno PRD A (Temperatura vs. Retorta).....	64
Figura 52 . Gráfico de superfície de contorno PRD B (Temperatura vs. Retorta).....	65
Figura 53 . Amostras de pelotas de redução direta antes e após ensaio de desintegração dinâmica modificado (retorta ISO 13930 /10 rpm / 760° C).....	66
Figura 54 . Difractograma comparativo das amostras reduzidas.....	67
Figura 55 . Micrografias PRD A após redução.....	68
Figura 56 . Micrografias PRD B após redução.....	68
Figura 57 . Espectros Mössbauer das amostras de PRD A reduzidas.....	69
Figura 58 . Espectros Mössbauer das amostras de PRD B reduzidas.....	70
Figura 59 . Gráfico de TG e DSC para partículas de finos de pelotas reduzidas menores que 0,5mm reoxidados por análise térmica em $T \leq 60$ °C.....	71
Figura 60 . Gráfico de TG e DSC para partículas de finos de pelotas reduzidas menores que 3,15 mm reoxidados por análise térmica em $T \leq 700$ °C.....	72
Figura 61 . Gráfico de TG para partículas de pelotas reduzidas maiores que 10 mm reoxidadas por análise térmica em $T \leq 1200$ °C.....	73
Figura 62 . Resultados de TG para diferentes tipos de cadinho na reoxidação por análise térmica de pelotas reduzidas.....	74
Figura 63 . Difractograma comparativo das amostras após reoxidação.....	75
Figura 64 . Microestrutura da PRD A após reoxidação.....	76
Figura 65 . Microestrutura da PRD B após reoxidação.....	77
Figura 66 . Aspecto geral das pelotas PRD A e PRD B reoxidadas.....	77
Figura 67 . Espectros Mössbauer para PRD A e PRD B reoxidadas.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Superfície específica BET para diferentes materiais com temperaturas variadas de redução (Pietsch, 1978)	7
Tabela 2 . Principais reações de óxidos e hidróxidos de ferro e seu efeito no ferro esponja (Pietsch, 1977)	8
Tabela 3 . Energia de ativação conforme Dixit e Ray (Bandopadhyay, 1993)	20
Tabela 4 . Demonstração do cálculo para obtenção do número mínimo de incrementos	31
Tabela 5 . Matriz de Experimento Fatorial 2 ³	52
Tabela 6 . Composição química das pelotas PRD A e PRD B.....	53
Tabela 7 . Resultados de Compressão, Grau de Metalização e Desintegração Dinâmica..	53
Tabela 8 . Resultados por adsorção de nitrogênio, calculados por BET, das pelotas de redução direta.	54
Tabela 9 . Resultados de Porosimetria de Hg das pelotas para redução direta.....	54
Tabela 10 . Resultados de <i>basket test</i> para amostras de pelota de redução direta.	58
Tabela 11 . Balanço de Massa do <i>Basket Test</i>	59
Tabela 12 . Resultados de <i>basket test</i> excluindo massa incorporada	60
Tabela 13 . Resultados de Desintegração Dinâmica pela ISO11257 usual e modificada, conforme planejamento do Experimento Fatorial	60
Tabela 14 . Análise de variância (ANOVA) para PRD A e PRD B	61
Tabela 15 . Tabela para teste de Tukey – PRD A.....	63
Tabela 16 . Tabela para teste de Tukey – PRD B.....	63
Tabela 17 . Mineralogia qualitativa PRD A e PRD B.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Porosimetria por adsorção de gás pelo método de Brunauer, Emmet e Teller

CI – *Clustering index*, índice de colagem

CTF – Centro de Tecnologia de Ferrosos

CRM – *Certified Reference Material*, ou material de referência certificado

DIPE – Departamento de Pelotização da Vale S.A.

DIDT - Departamento de Planejamento Integrado e Desenvolvimento Tecnológico da Vale S.A.

DRI – *Direct Reduced Iron*, ou ferro de redução direta, ou ainda, ferro esponja

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

DTA- *Differential Thermal Analysis*

DTG - *Differential Thermal Gravimetry*

ES – Espírito Santo

GALIP – Gerência de Laboratórios e Planta Piloto da DIPE

GM – Grau de metalização

HBI – *Hot Briquetted Iron*, briquettes de ferro esponja

ISO – *International Organization for Standardization*

LIMS – *Laboratory Information Management System*

LOI – *Loss on ignition*, em português PPC (perda por calcinação)

MG – Minas Gerais

PPC – Perda por calcinação

RCOMP – Resistência à compressão

RDI_{DR} - *Reduction disintegration index, Índice de desintegração sob redução direta*

TG - *Thermal Gravimetry*

TGA – *Thermal Gravimetric Analysis*, termogravimetria

RESUMO

Dentre os processos alternativos de redução de óxido de ferro para a produção de gusa / aço, o de maior utilização atualmente é a redução a gás pela tecnologia Midrex. O produto pode ser o ferro esponja ou DRI (*direct reduced iron*), composto principalmente de ferro metálico e óxido de ferro, mais alguns contaminantes, ou HBI que é o DRI prensado na forma de briquetes. O DRI apresenta tendência de reoxidação em atmosfera ambiente, principalmente na presença de umidade. As reações são termodinamicamente favorecidas e geram uma grande quantidade de calor, o qual não é eficientemente dissipado em função da forma de empilhamento e da baixa condutividade térmica do material. Com isto, outras reações passam a ser favorecidas termodinamicamente e cineticamente, podendo gerar um processo autocatalítico que somente cessa após a completa oxidação do produto. Devido a este fenômeno, vários acidentes já ocorreram em todo o mundo durante o manuseio, transporte e estocagem do DRI.

Nos últimos anos, a experiência industrial mostrou que diferentes pelotas têm maior ou menor tendência a gerar DRIs mais reativos. No entanto, testes normalizados em laboratório não apresentam poder discriminatório para prever o caráter pirofórico dos DRIs provenientes das diferentes pelotas de redução direta.

Neste estudo propõe-se a realização de um programa de trabalho buscando avaliar a influência de algumas condições do ensaio em laboratório sobre a degradação ou geração de finos e reoxidação destes finos. Com o objetivo de suportar as análises e entender os fenômenos envolvidos, foram realizadas análises de termogravimetria (TGA/DSC) e desintegração dinâmica ISO 11257 “modificada” em amostras de pelotas industriais reconhecidamente com desempenhos distintos reduzidas em laboratório. Os ensaios de termobalança foram realizados pelo Centro de Tecnologia de Ferrosos da Vale, em MG, e os de desintegração sob redução pelo Laboratório da Pelotização, em Vitória, ES.

Ao final do estudo é apresentada uma metodologia que consegue distinguir diferentes pelotas de minério de ferro utilizadas na redução direta Midrex quanto a sua tendência à geração de finos e também sua reatividade, a qual pode levar às reações de reoxidação do DRI produzido.

Palavras-chave: ferro esponja, DRI, desintegração, termogravimetria, reoxidação, reatividade.

ABSTRACT

Among the alternative processes for reducing iron oxide to produce iron and steel, the most currently used is the Midrex technology. The product may be the sponge iron, also called DRI (Direct Reduced Iron), composed mainly of metallic iron and iron oxide, or HBI which is the DRI pressed in the form of briquettes. DRI has a tendency to reoxidation in air, especially in the presence of moisture. As most of the reactions involved are exothermic, heating normally occurs. This heat does not dissipate because of the low thermal conductivity of the material. Therefore, other chemical reactions tend to be thermodynamically and kinetically favored. This autocatalytic process continues until the material reaches auto-ignition. Due to this phenomenon, several accidents have occurred worldwide during handling, transporting and storage of DRI.

In recent years, the industrial experience has shown that some different pellets tend to generate more reactive DRI than others. However, the standardized laboratorial tests do not distinguish the characteristics of the raw materials that will lead to a pyrophoric DRI from those which will lead to a more stable DRI.

In this study tests were carried out to evaluate the influence of the process conditions on the reduction-disintegration and the reoxidation of the fines generated during the tests. Thermogravimetric (TGA/DSC) analysis and non-standardized reduction-disintegration tests were performed in order to understand the phenomena involved. Thermobalance tests were performed at CTF (Vale's Ferrous Technology Center) in Nova Lima, MG, and the reduction-disintegration tests at the Pelletizing Department Laboratory in Vitoria, ES.

A method capable of distinguishing Midrex direct reduction iron ore pellets which are more prone to generate reactive DRI is presented by the end of this paper.

1 INTRODUÇÃO

Para a obtenção de ferro primário, existem essencialmente duas rotas de produção que são técnica e comercialmente viáveis: a redução em altos fornos, cujo produto é líquido, chamado de ferro gusa, e o processo de redução direta do qual o produto é sólido e chamado de ferro esponja, ou DRI (*direct reduced iron*).

Sendo assim, DRI é um termo genérico utilizado para produtos metalizados através da redução do minério de ferro em estado sólido (granulados e pelotas) em reatores de redução direta. Ele é constituído principalmente por ferro metálico, óxidos de ferro residuais (que não foram reduzidos totalmente no reator) e contaminantes típicos do tais como sílica, alumina, cálcio, entre outros.

A reoxidação de DRI é um fenômeno bastante conhecido em todo o mundo, principalmente nas etapas de estocagem e transporte transoceânico. Este possui algumas características que favorecem a reoxidação e autoignição, o que pode trazer condições de riscos e até mesmo levar a graves acidentes no manuseio do mesmo, não podendo ser utilizada água na extinção do incêndio causado pela reoxidação.

Industrialmente, algumas pelotas geram DRIs com maior tendência ao fenômeno de autoignição. Paralelamente a este fato, as condições do processo de redução direta também foram alteradas quando se trabalhou com tais cargas, levando a acreditar que estes materiais tenham um comportamento diferenciado dos demais dentro do reator. Apesar destas características observadas em plantas de redução direta, as metodologias de ensaio em laboratório atualmente existentes e normalizadas na ISO não refletem este comportamento e não fornecem informações no sentido de prever a ocorrência de autoignição.

Desta forma, fez-se necessário um estudo para avaliação das metodologias existentes e proposição de melhorias, de forma a refletir em laboratório os efeitos percebidos em escala industrial. Com isto, conseguir-se-á maior previsibilidade sobre o comportamento das cargas metálicas e sua tendência a gerar o fenômeno de reoxidação do ferro esponja. Assim, os ensaios laboratoriais tornar-se-ão fortes aliados das equipes de processo de usina e de desenvolvimento de produtos no sentido de adotar ações mitigadoras.

Os estudos foram desenvolvidos pelo Departamento de Pelotização (DIPE) em parceria com o Departamento de Planejamento Integrado e Desenvolvimento Tecnológico (DIDT), ambos da VALE S.A., e as análises foram realizadas nas instalações da Gerência de Laboratórios e Planta Piloto (Vitória - ES) e no Centro de Tecnologia de Ferrosos – CTF (Nova Lima – MG).

2 OBJETIVOS

Desenvolver metodologia capaz de avaliar o fenômeno de reatividade de DRIs produzidos em laboratório e em escala industrial.

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver metodologia capaz de diferenciar a geração de finos (degradação) de diferentes matérias primas (pelotas) que ocorre durante processo de redução direta através de ensaio de desintegração dinâmica;

- Desenvolver metodologia capaz de diferenciar a reatividade das pelotas reduzidas obtidas nos ensaios em laboratório através da reoxidação em termobalança.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O PROCESSO MIDREX DE REDUÇÃO DIRETA

Dentre os processos de redução direta a gás, os mais importantes são Midrex e HYL III (Mafra, 2006). A tecnologia Midrex teve seu início no final da década de 60 e desde então já

foram construídas mais de 50 reatores Midrex no mundo. Atualmente, aproximadamente 60% do DRI produzido mundialmente provém deste processo (Figura 1).

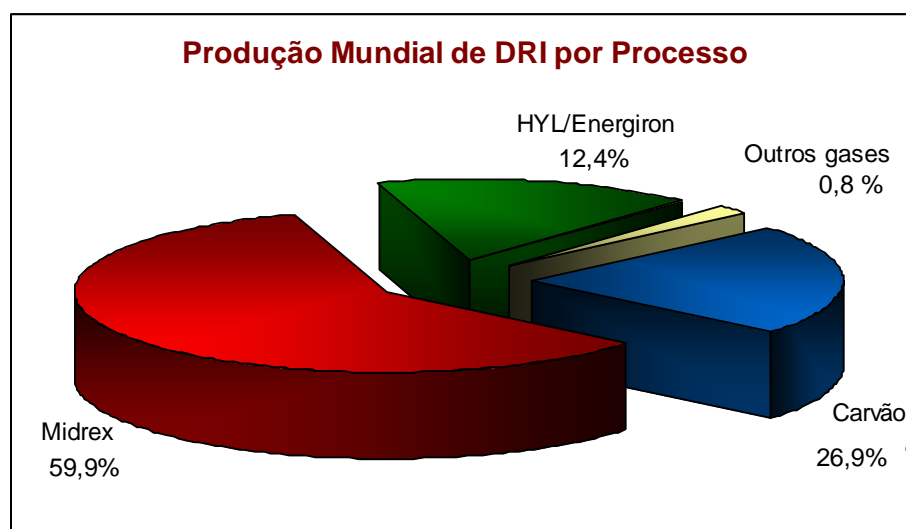
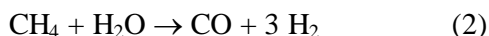
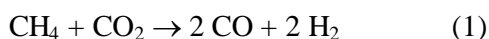


Figura 1 . Produção Mundial de DRI por Processo em 2009 (Midrex, 2009)

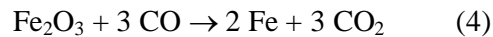
O processo Midrex de redução direta se baseia em um reator de baixa pressão no qual os gases de redução se movem em contra corrente ascendente com o leito sólido de minério de ferro (granulado ou pelota). O gás redutor (com 10-20% de CO e 80-90% de H₂) é produzido a partir do processo de reforma do gás natural, conforme reações (1) e (2) (Assis, 1995). O produto final pode ser tanto DRI (*direct reduced iron*), quanto HBI (*hot briquetted iron*).



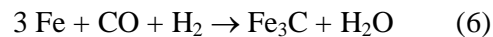
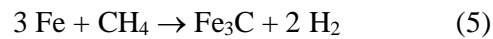
A carga metálica é alimentada no topo do reator e é distribuída uniformemente dentro do forno. Esta pode ser constituída de pelotas, granulados, ou uma mistura destes dois materiais para o reator Midrex. No caso das pelotas, com o aumento da temperatura dos reatores visando aumentar a produtividade (e o grau de metalização), tornou-se necessária a aplicação do *coating* que é uma cobertura (de bauxita ou material com propriedade similar) em sua superfície, para evitar que ocorra aglomeração do material pela sua fusão superficial.

A carga metálica é aquecida a 900-950°C e reduzida pelo fluxo ascendente de gás redutor que é injetado na base da seção cilíndrica do reator, conforme reações (3) e (4) (Assis, 1995),

Figura 2. O minério reduzido obtém um grau de metalização típico entre 93% e 95% na zona de aquecimento e redução. Após a etapa de redução, o minério alcança a seção cônica inferior do reator, quando começa o resfriamento e a carburação do ferro metálico. Maiores concentrações de carbono (até 4,0% de C) podem ser obtidas pela injeção de gás natural nos gases de resfriamento.



O gás natural reage rapidamente com o altamente reativo DRI craqueando o gás e liberando uma atmosfera redutora rica em carbono que irá se combinar com o ferro metálico, segundo as reações:



A distribuição granulométrica da carga metálica é fator crítico de desempenho do processo de redução nos reatores de redução direta. As pelotas menores e as mais porosas têm maior taxa de redução comparadas às maiores e menos porosas, como pode ser observado na Figura 3.

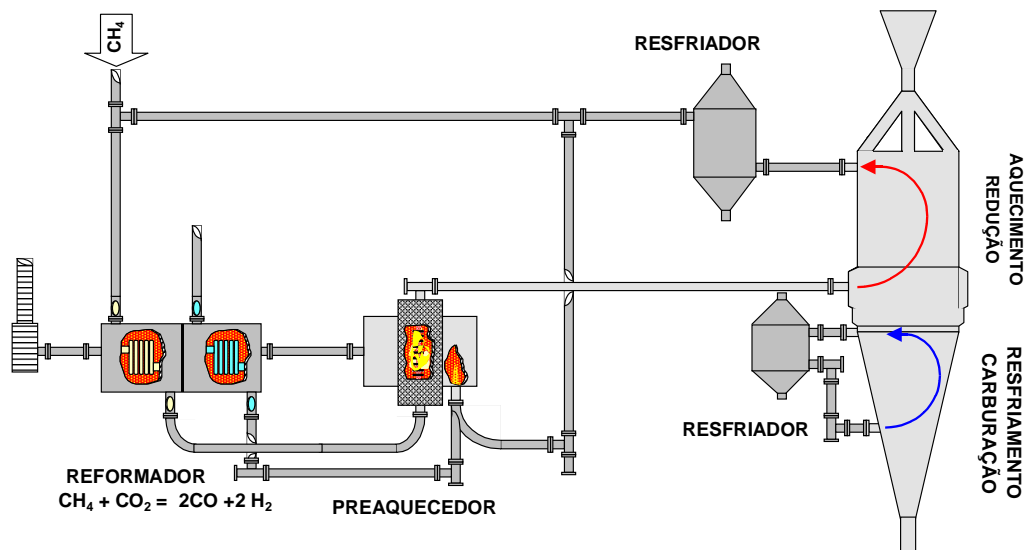


Figura 2 . Fluxograma básico do Processo Midrex (Krueger, 2005)

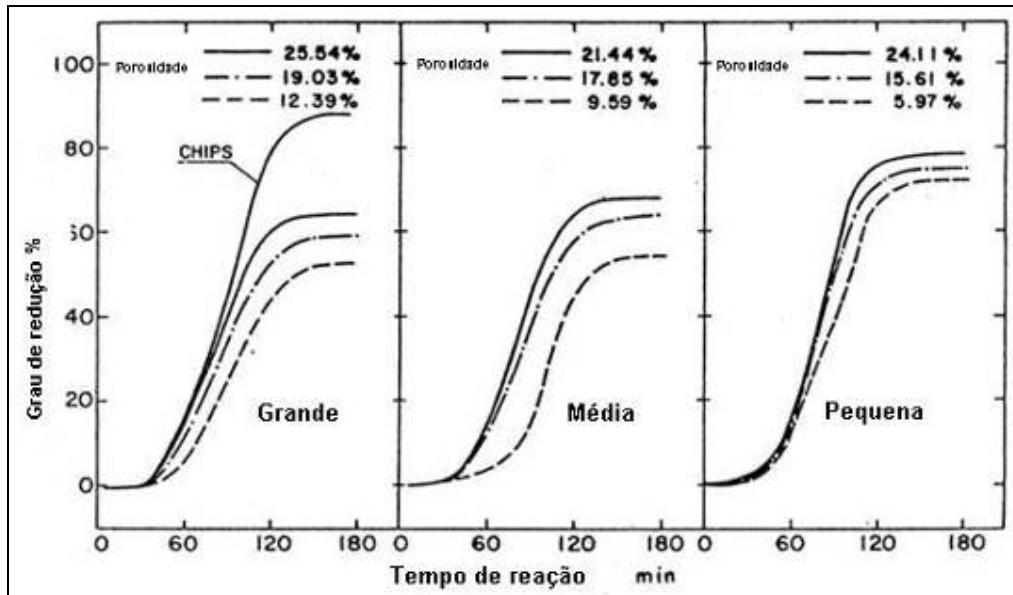


Figura 3 . Influência da distribuição granulométrica e porosidade da carga metálica (pelota) sobre a eficiência de redução (Yang, 1985)

A presença de material com granulometria mais fina pode ser favorável devido à sua redutibilidade, porém durante o processo de redução também ocorre a geração de finos que pode impermeabilizar o leito comprometendo a eficiência do processo. Os finos podem causar o aparecimento de caminhos preferenciais dos gases redutores no reator conforme figura 4.

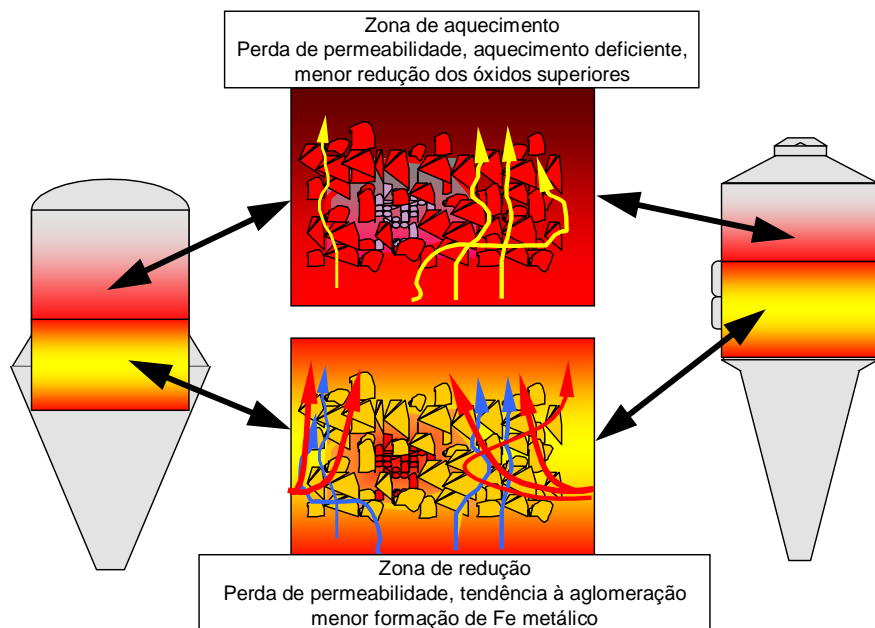


Figura 4 . Efeitos da geração de finos na Redução Direta (Krueger, 2005)

O aparecimento de caminhos preferenciais dos gases no reator leva à perda de eficiência do processo de redução, com aumento dos custos deste.

A geração de finos é detectada no processo através do aumento da perda de carga (Δp), ou aumento da pressão interna, no reator. Uma vez detectado o aumento de Δp , ações de processo são tomadas visando minimizar suas conseqüências. Estas ações podem envolver desde um aumento na injeção de gás reformado no reator, bem como uma alteração na composição da alimentação e ainda a redução nas taxas de alimentação da carga metálica.

3.2 O FENÔMENO DE REOXIDAÇÃO DO FERRO ESPONJA

Na redução direta, os óxidos de ferro são reduzidos a ferro metálico no estado sólido, sem a ocorrência de uma etapa de fusão. Macroscopicamente, a aparência física do ferro esponja é similar ao material alimentado (pelotas ou granulados), exceto pelo aumento expressivo da porosidade e geração de finos. Quimicamente, o oxigênio ligado ao ferro foi removido deixando uma estrutura muito porosa, levando a um produto com densidade aparente mais baixa.

Estudos realizados por Pietsch (1978) mostraram que tanto as matérias primas quanto a temperatura de redução podem influenciar na porosidade do DRI produzido, como pode ser observado na Tabela 1.

Os resultados apresentados indicam claramente que a superfície específica diminui à medida que a temperatura de redução é aumentada. De acordo com o autor, este comportamento se deve ao fato de ocorrer migração em fase sólida a altas temperaturas. Isto causa um aumento do volume total dos poros enquanto que os pequenos poros entre as partículas desaparecem, reduzindo a superfície específica do material. Resumindo, o aumento de temperatura de redução leva à sinterização dos poros com redução da porosidade.

Tabela 1 . Superfície específica BET para diferentes materiais com temperaturas variadas de redução (Pietsch, 1978)

Matéria prima	Tipo	BET (cm ² /g)
Pelota Sueca	Pelotas Queimadas	2300
	Pelotas Reduzidas a 760 °C	6400 / 7200
	Pelotas Reduzidas a 815 °C	4900 / 6700
	Pelotas Reduzidas a 870 °C	3400 / 4500
	Pelotas Reduzidas a 927 °C	4600 / 3500
Granulado Brasileiro	Natural	29000
	Reduzido a 815 °C	70800 / 18200
Pelota Brasileira	Pelotas Reduzidas a 760 °C	10900
	Pelotas Reduzidas a 815 °C	15600
	Pelotas Reduzidas a 870 °C	6500
	Pelotas Reduzidas a 927 °C	3700

A estrutura extremamente porosa contribui para as reações de reoxidação, sendo o principal fator que levou o ferro esponja a ser considerado um material perigoso para manuseio e transporte, conforme Singh (1991). Vários foram os acidentes reportados na década de 80 sobre navios que precisaram ser descarregados às pressas devido ao autoaquecimento da carga. O navio “Cape Crest”, o qual carregava DRI produzido na Alemanha, chegou a Portugal com sua carga em chamas. Também a carga do “Jamayca Bika”, do Canadá, pegou fogo ao aportar na Espanha, entre outros. Há ainda uma série de relatos de pilhas de estocagem em chamas em diversas plantas no mundo. Hoje em dia os navios que transportam DRI possuem sistemas de inertização dos porões e passivação da carga, reduzindo a zero os riscos de acidentes. A inertização consiste em reduzir a atividade do ferro metálico.

Os processos e reações de oxidação do DRI foram descritos por Birks e Alabi (1986). Os mecanismos podem ser simplificados em dois processos distintos: corrosão em meio aquoso e oxidação ao ar. Enquanto a oxidação a seco ocorre lentamente a baixas temperaturas, a reação aquosa se desenvolve rapidamente e pode ser considerada como a causa do aumento da temperatura a níveis nos quais reações de oxidação a altas temperaturas passam a ocorrer a velocidades elevadas e se tornam auto-sustentáveis.

A maioria das reações químicas envolvendo reoxidação de ferro esponja é exotérmica. Na Tabela 2 são apresentadas as reações que envolvem reoxidação com ar e com umidade. Os

valores de condutividade térmica bem como os de temperatura de autoignição de DRIs são considerados baixos, portanto a baixa dissipação do calor possibilitará alcançar mais facilmente a temperatura de ignição. A temperatura de autoignição pode ser definida como aquela na qual o metal irá oxidar muito rapidamente, promovendo uma acentuada elevação na temperatura, o que pode ser acompanhada pelo aparecimento de chamas.

Tabela 2 . Principais reações de óxidos e hidróxidos de ferro e seu efeito no ferro esponja (Pietsch, 1977)

Composto	Peso molecular (kg/kmol)	Composição (% massa)			Fórmula de Equilíbrio	Calor de formação a 25° C e 1 atm (kcal/mol)	Durante a oxidação de 1 kg de DRI			
		Fe	O	H ₂ O			É usado		É produzido	
							kg O ₂	kg H ₂ O	kcal	kg óxido
FeO	71,847	77,7	22,3	--	$0,95 \text{ Fe} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{Fe}_{0,95}\text{O}$	- 63,8	0,286	--	1120	1,286
Fe ₃ O ₄	231,539	72,35	27,65	--	$3 \text{ Fe} + 2 \text{ O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	- 266,4	0,382	--	1590	1,382
Fe ₃ O ₄	231,539	72,35	27,65	--	$3\text{Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2$	+ 6,6	--	0,430	-39,4	1,382
Fe ₂ O ₃	159,692	69,97	30,03	--	$2 \text{ Fe} + \frac{3}{2} \text{ O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	- 196,8	0,429	--	1756	1,429
FeOOH	88,854	62,88	27,00	10,12	$\text{Fe} + \frac{3}{4} \text{ O}_2 + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} = \text{FeOOH}$	-106,0	0,429	0,161	1895	1,590
Fe(OH) ₂	89,862	62,18	17,8	20,02	$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2$	- 135,8	0,286	0,322	2430	1,608
Fe(OH) ₂	89,862	62,18	17,8	20,02	$\text{Fe} + 2 \text{ H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$	+0,8	--	0,645	-14,3	1,608
Fe(OH) ₃	106,869	52,24	22,48	25,28	$\text{Fe} + \frac{3}{4} \text{ O}_2 + \frac{3}{2} \text{ H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3$	- 197,2	0,429	0,483	3520	1,912

O comportamento pirofórico do ferro esponja é causado por sua incapacidade de dissipar o calor da oxidação levando ao aumento da temperatura. Conforme Saidi *et al.* (2004), o calor gerado pelas reações exotérmicas é de aproximadamente 4,07 kcal/g de oxigênio absorvido. Dessa forma, a absorção de 0,1% de oxigênio no ferro esponja pode significar um aumento de 35°C em condições adiabáticas. Este calor não será dissipado em função da baixa condutividade térmica do material. Com isso, há também um aumento da velocidade de oxidação que elevará ainda mais a temperatura do DRI. O processo autocatalítico se mantém até que ocorra a ignição espontânea.

Bandopadhyay *et al.* (1989) definem a temperatura de ignição como aquela na qual ocorre a reação de combustão espontânea entre o ferro esponja e o ar atmosférico. No entanto, deve ser

observado que esta não é uma propriedade fundamental de uma substância combustível, uma vez que a temperatura na qual esta combustão irá ocorrer dependerá de diversos fatores que controlam o processo. Mais precisamente, esta é a temperatura mínima a partir da qual a combustão se torna auto-sustentável, ou seja, a partir da qual a taxa de acúmulo de calor excederá a taxa de dissipação do mesmo. O acúmulo é controlado principalmente pela temperatura de reação e conseqüentemente pela taxa de reação. Porém a dissipação é controlada também por outros fatores além da temperatura, como por exemplo a geometria e a forma de armazenamento (ou o aparato de ensaio, em caso de laboratório). É por isso que os resultados variam tanto entre experimentos realizados por diferentes autores.

Em seu artigo, Bandopadhyay *et al.* (1989) defendem a utilização de um aparato de análise térmica para a determinação da temperatura de ignição e para a comparação da reatividade de diferentes materiais. O método proposto é baseado na interpretação das curvas de TG (*thermal gravimetry*) e DTA (*differential thermal analysis*), conforme Figura 5.

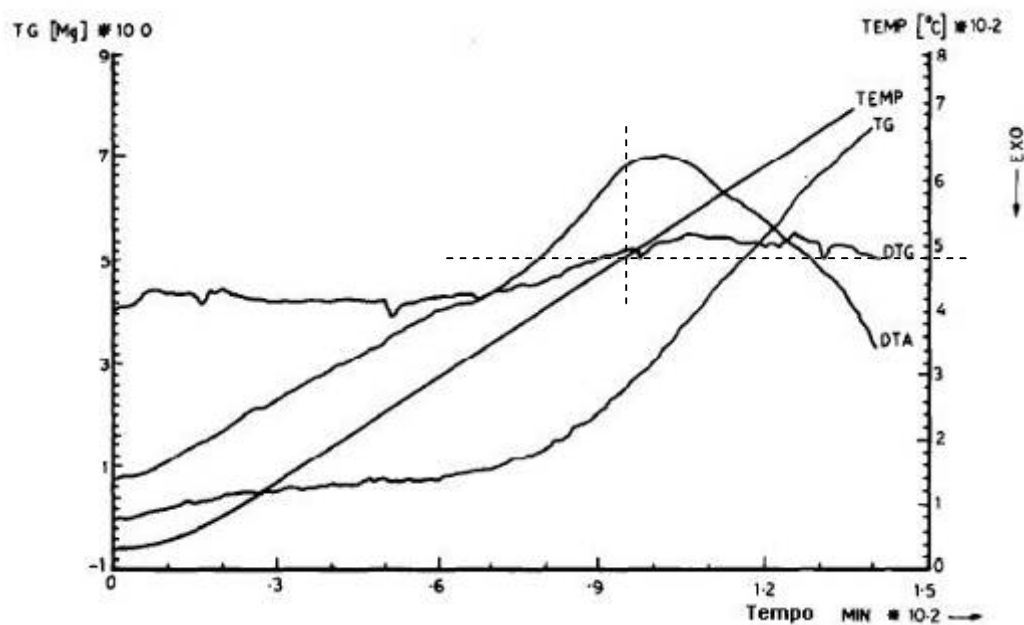


Figura 5 . Termograma para oxidação de ferro esponja (Bandopadhyay, 1989)

A temperatura de ignição T_{ig} é definida como a temperatura na qual a curva de DTA começa a mudar de inclinação e passa a demonstrar a ocorrência de uma reação exotérmica. No caso do gráfico da Figura 5 esta temperatura está estabelecida em 475° C.

A temperatura de ignição também pode ser determinada através de um gráfico α -T (Figura 6) para um mesmo material, onde:

$$\alpha = \frac{\text{quantidade de oxigênio absorvido durante o teste}}{\text{quantidade de oxigênio para conversão total do DRI em Fe}_2\text{O}_3}$$

Neste gráfico baseado em TG a T_{ig} é determinada pela interseção das tangentes conforme demonstrado. O valor obtido de 430° C é razoavelmente similar ao obtido através da Figura 5, no entanto deve ser observado que o início do ganho de peso não pode ser considerado o início da autoignição. Esta é definida pelo aumento espontâneo de temperatura, ou seja, uma tendência de que a temperatura do sistema exceda a temperatura ambiente. Sendo assim, as curvas de DTA são consideradas como melhores ferramentas na determinação da T_{ig} .

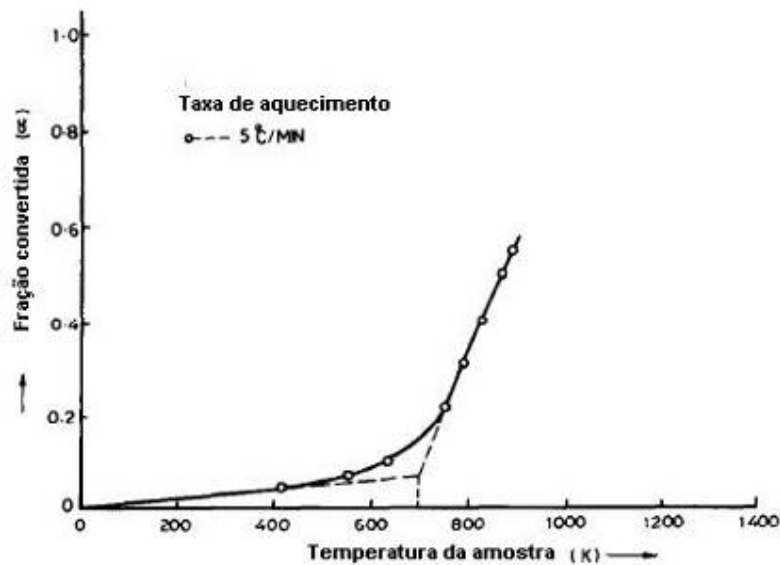
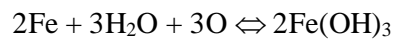
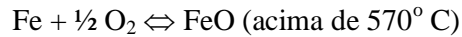
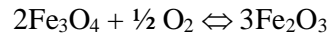
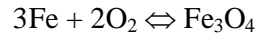


Figura 6 . Fração convertida em óxido vs. temperatura (Bandopadhyay, 1989)

As reações iniciais de reoxidação propostas por Birks e Alabi (1986) para o fenômeno de reoxidação são apresentadas abaixo. A oxidação ocorre inicialmente a temperaturas baixas através da reação do ferro metálico com a umidade do ar:



Estas reações são muito exotérmicas e liberam uma quantidade de calor (ver Tabela 2) que fornece energia suficiente para viabilizar as demais reações de oxidação:



Sraku-Lartey *et al.* (1984) examinaram a oxidação de pelotas e granulados reduzidos com hidrogênio na tentativa de determinar os mecanismos deste fenômeno. No entanto, o estudo é dificultado pelo efeito das mudanças nas estruturas dos poros somados a outros fatores que controlam as taxas de reação. A oxidação não ocorre de forma isotérmica em seus primeiros estágios uma vez que a reação é exotérmica e o calor liberado eleva a temperatura do ferro esponja significativamente.

Os mesmos autores identificaram três estágios de oxidação: (1) inicial rápido - caracterizado por uma grande inclinação da curva; (2) intermediário - no qual a taxa de oxidação decresce gradativamente; e (3) final - a uma taxa baixa, quase constante de oxidação (Figura 7).

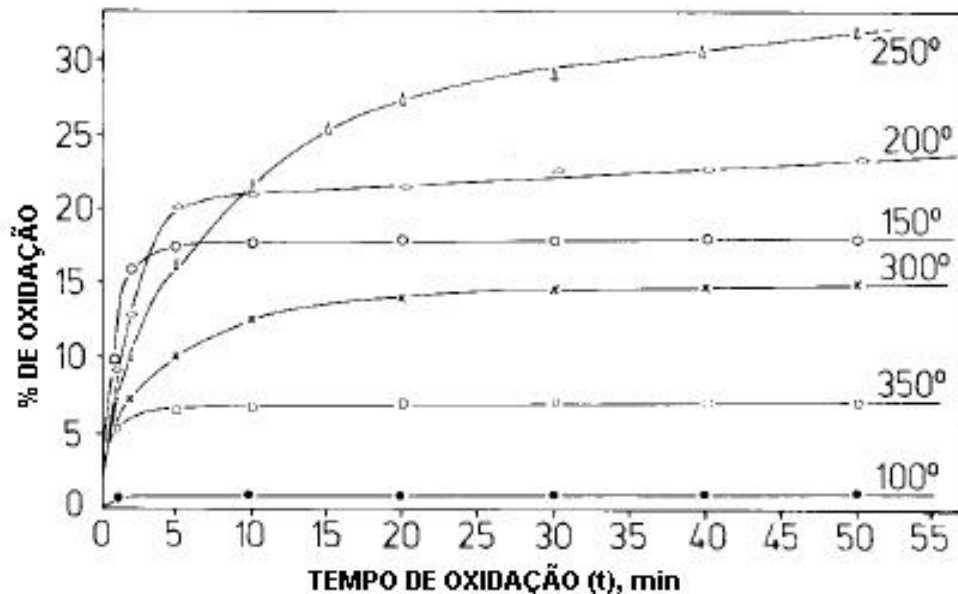


Figura 7 . Oxidação de granulados reduzidos a 550° C (Sraku-Larkey, 1984)

Foram identificadas três temperaturas de transição, sendo a primeira, T_1 , a de maior relevância destas, pois é a temperatura abaixo da qual nenhuma reoxidação significativa acontece. O mecanismo de reação foi avaliado como difusão por poros. Ferro esponja produzido a partir de pelotas apresentou menor valor de T_1 do que o de granulados. Finos de pelotas tenderam a oxidar significativamente em temperatura ainda menor do que a das pelotas inteiras. Isto é um indício de que a desintegração pode ser uma peça chave na reoxidação dos materiais reduzidos provenientes de pelotas, uma vez que o aumento de temperatura causado pela energia liberada pela reação de reoxidação dos finos de pelotas foi superior ao calor liberado pelas pelotas devido à baixa condutividade térmica.

A segunda temperatura identificada, T_2 , é a temperatura acima da qual a oxidação se torna parabólica, indicando reação por difusão iônica com uma redução em sua taxa. Isto se deve ao fechamento rápido dos poros. A terceira temperatura, T_3 , é aquela a partir da qual a taxa de reoxidação se reduz e estabiliza tendendo a quase nenhuma reação.

El-Geassy *et al.* (1994) testaram o processo de reoxidação com DRIs provenientes de pelotas Samarco. As pelotas foram reduzidas isotermicamente com hidrogênio em temperaturas que variaram de 973K a 1273K. Quanto maior a temperatura, maior foi também a taxa de redução, tanto para o estágio inicial quanto para os estágios subsequentes (Figura 8). Os valores de energia de ativação mostraram que o mecanismo controlador no estágio inicial de redução era a difusão gasosa, enquanto que nos estágios posteriores ocorria uma combinação dos mecanismos de difusão gasosa e reação química nas interfaces.

O estudo mostrou que à medida que a temperatura de redução é diminuída, a estrutura porosa do ferro esponja se torna mais fina e, abaixo de 973K, é produzida uma grande área superficial porosa (Figura 9). Isto se deve ao fato de que as maiores temperaturas levam a um aumento da taxa de sinterização causando coalescência dos microporos e crescimento dos macroporos, reduzindo a área superficial, contribuindo para a redução da reatividade do DRI.

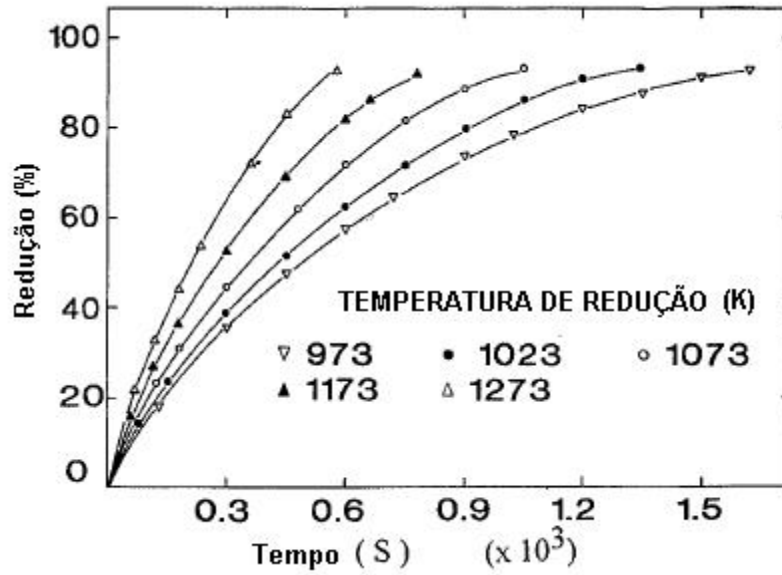


Figura 8 . Curvas de redução de pelotas em diferentes temperaturas (El-Geassy, 1994)

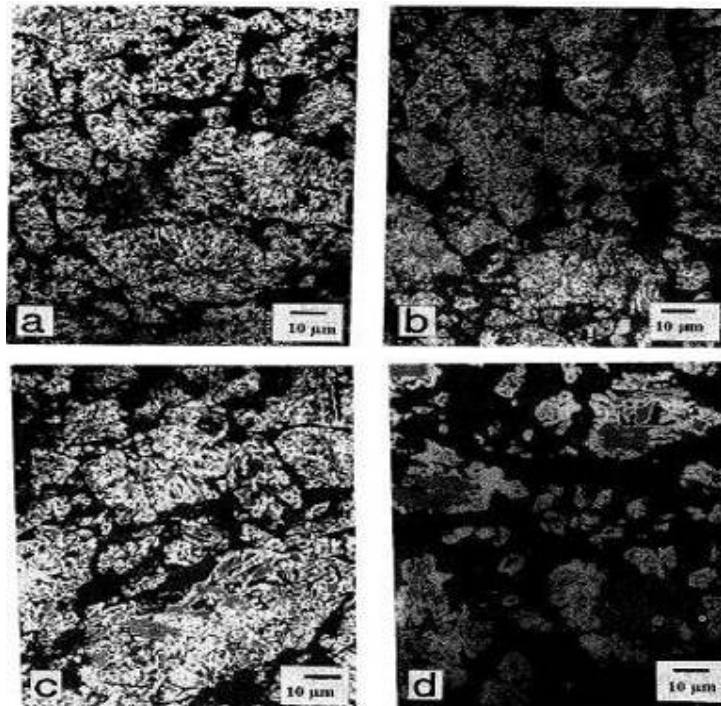


Figura 9 . Amostras de minério parcialmente reduzidas (93%)
 (a) 973 K (b) 1073 K (c) 1173 K (d) 1273 K (El-Geassy, 1994)

As amostras de DRI produzidas a 1273K foram re-oxidadas em ar seco de 473K a até 1073K. Foi identificado que os estágios iniciais de reoxidação seguiam uma equação linear, indicando então as reações químicas nas interfaces como mecanismo controlador do processo. No estágio intermediário, o fenômeno segue uma expressão parabólica indicando difusão em estado sólido. Por fim, os estágios finais indicam uma relação logarítmica na estrutura predominante, indicando ser o mecanismo controlador a difusão em estado sólido com formação de cavidades nas interfaces entre o filme óxido e os grãos de ferro metálico (Figura 10).

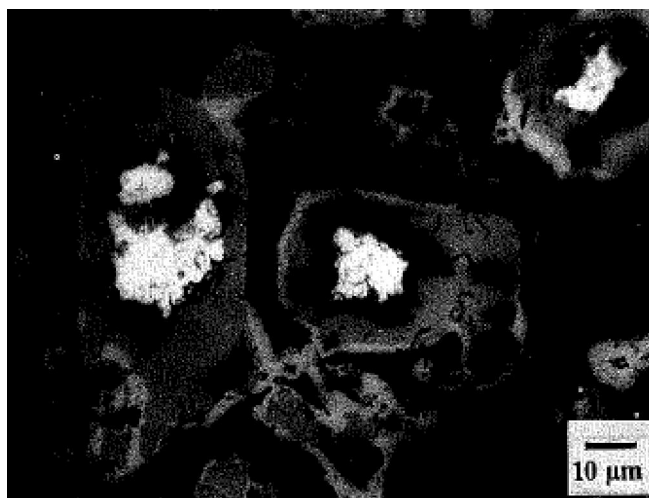


Figura 10 . Formação de cavidades nas interfaces entre filme óxido e grãos de Fe metálico (El-Geassy, 1994)

Ganguly (1988) apresentou os processos utilizados na indústria indiana para reduzir a ocorrência de reoxidação durante o transporte do DRI, a saber: passivação do material através da elevação da temperatura a 100° C para formação de filme de óxido; o processo “*chemaire*” (Voest Alpine – combinação de tratamento químico com passivação em ar); e o *coating* com cal (também desenvolvido pela Voest Alpine).

Além das questões de segurança no manuseio, transporte e estocagem, apresentadas na literatura da década de 80, outra grande desvantagem do processo de reoxidação é que esta reduz o grau de metalização do DRI deteriorando assim a qualidade do produto final e o seu valor comercial.

3.3 CARACTERÍSTICAS FAVORECEDORAS DA REOXIDAÇÃO

A reatividade do DRI, ou seja, a tendência de um material reduzido de reagir com o oxigênio do ar causando a reoxidação, depende da matéria prima, do processo de redução direta e das condições de operação do reator de redução. Para diferentes matérias primas alimentadas em um mesmo processo de redução direta Saidi, Izadi e Safarian (2004) observaram diferentes tamanhos e distribuição de poros nos DRIs produzidos (Figura 11). Os estudos levaram à constatação de que amostras com teores mais altos de ferro e maior grau de metalização apresentam menores temperaturas de ignição. A porosidade e o tamanho dos poros na superfície externa do DRI têm grande influência em seu comportamento de reoxidação.

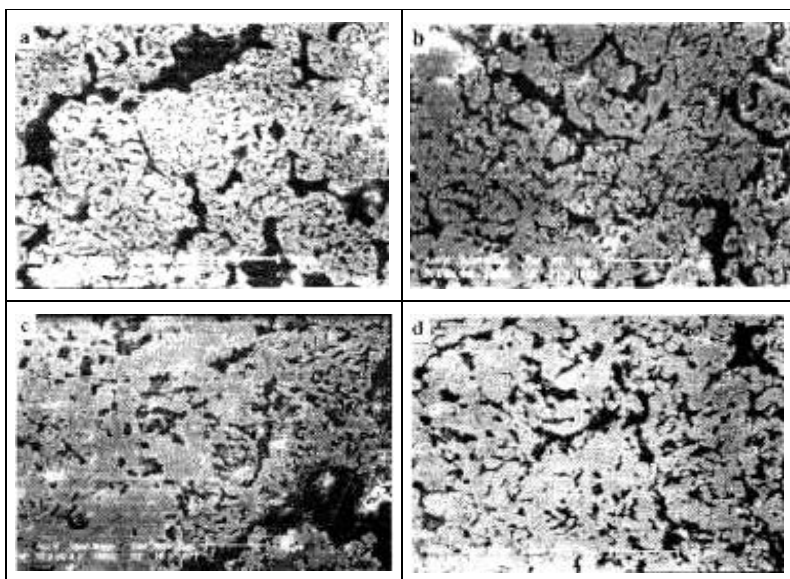


Figura 11 . Micrografias MEV de seções polidas de DRIs produzidos a partir de minérios: a) Sangan; b) Chadormalo; c) Vale; d) Goleghar (Saidi, 2004)

Conforme Wright e Tyler (1978) processos com temperaturas de redução mais elevadas formam materiais com poros maiores (Figura 12). Em seu estudo foi utilizado minério de Pilbara (Austrália), o qual foi pelotado e queimado em planta piloto de pelotização e pot grate, respectivamente. A redução foi estática e em atmosfera redutora de hidrogênio. Outros gases e misturas redutoras também foram testados. A porosidade foi medida através de porosímetro de mercúrio.

A estrutura das pelotas metalizadas é altamente dependente da temperatura de redução. A 700° C o volume de poros é composto de duas diferentes faixas de tamanhos. A primeira faixa, de aproximadamente 3 µm de raio, é similar em tamanho aos poros observados nas pelotas não reduzidas e se deve aos vazios interparticulares presentes nos óxidos. Já a segunda faixa, consistindo de poros menores, se deve ao desenvolvimento de poros entre os grãos originais de hematita pela remoção do oxigênio durante a redução (Figuras 13 A e B).

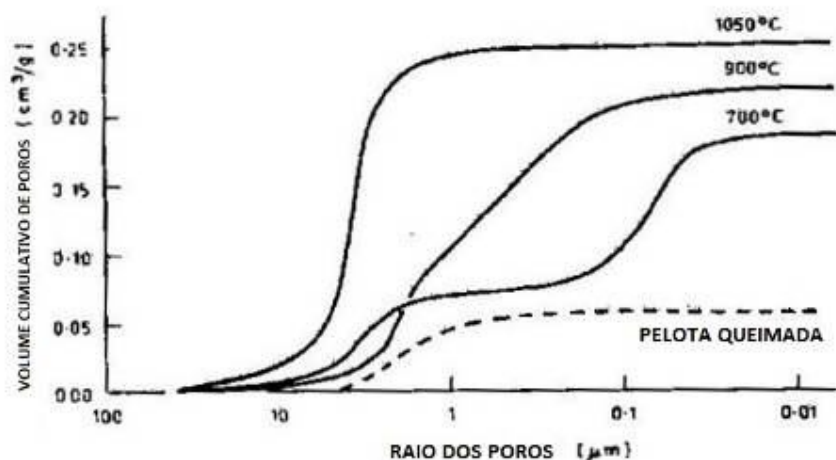


Figura 12 . Efeito da temperatura de redução no tamanho dos poros de pelotas metalizadas (Wright e Tyler, 1978)

Na redução das pelotas a 1050° C a estrutura dos poros se altera, sendo compostos de uma faixa relativamente estreita de tamanho de poros em torno de 3,5 µm de raio. Devido ao aumento da mobilidade do ferro nesta temperatura, os vazios intraparticulares crescem e coalescem formando poros maiores com menor área superficial interior. A estrutura dos poros do óxido original deixa de ser evidente nesta condição de redução (Figura 13 C).

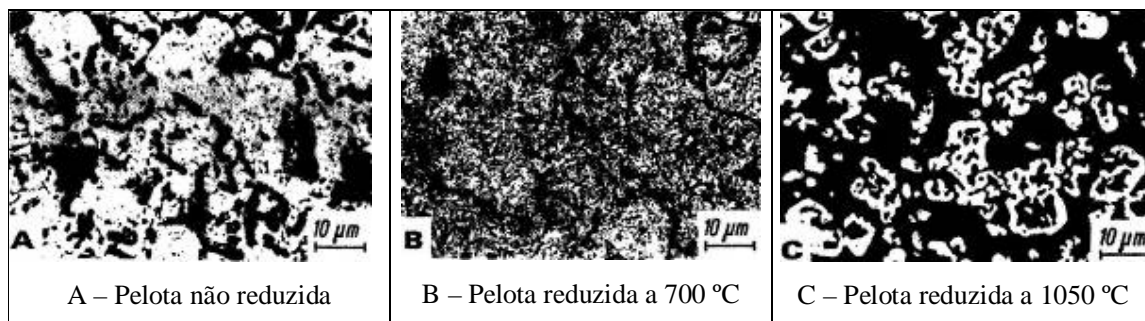


Figura 13 . Microestrutura de pelotas reduzidas em diferentes temperaturas (Wright e Tyler, 1978)

Os maiores tamanhos de poros a uma dada temperatura foram formados nas pelotas reduzidas com monóxido de carbono. A redução com hidrogênio produziu poros menores para as mesmas condições de reação. O fluxo de gás também causou impacto significativo no tamanho dos poros – quanto menor o fluxo, maiores os poros (Figura 14).

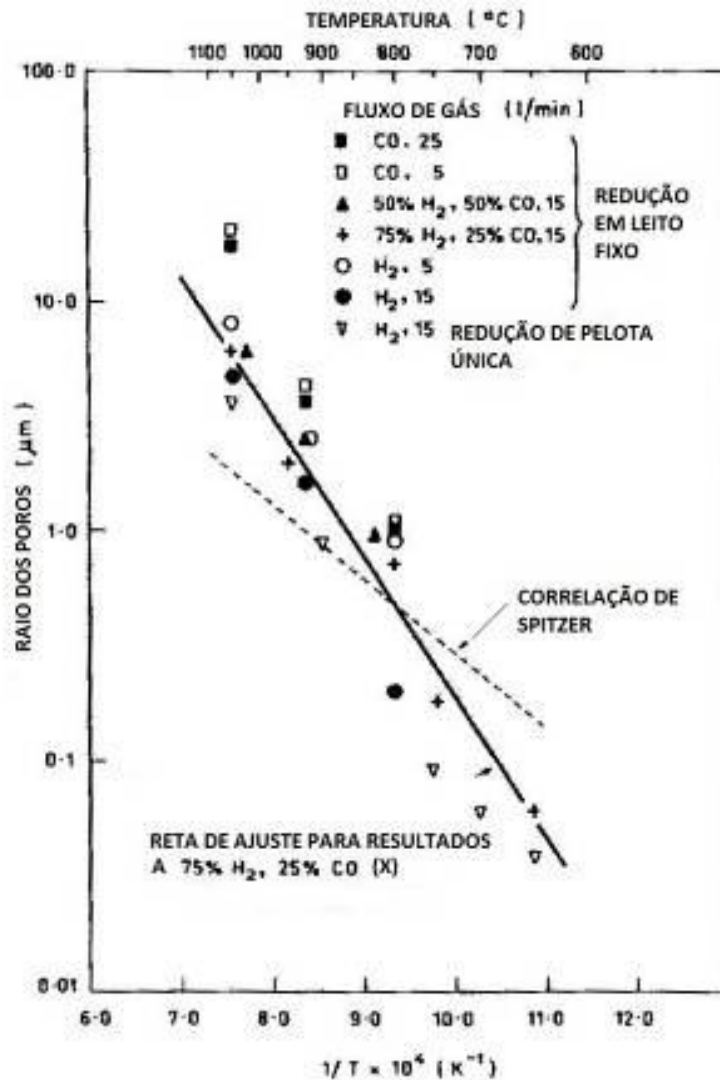


Figura 14 . Variação do tamanho dos poros com temperatura e mistura redutora (Wright e Tyler, 1978)

Processos sob pressão como Hyl também são reconhecidos como menos propensos a reoxidação. Em seu estudo, Quintero (1981) descreveu as características que fazem com que os DRIs produzidos a partir do processo Hyl sejam mais estáveis, sendo a principal destas o

maior teor de cementita formado na superfície do DRI. É possível que a formação de cementita reduza a atividade do ferro metálico, tornando o DRI mais estável.

Outro mecanismo para redução da reatividade do ferro esponja é a prensagem em briquetes (HBI). Kamiya e Tanaka (1981) estudaram a influência da porosidade dos briquetes na tendência a reoxidação. Foi demonstrado que em briquetes mais densos forma-se uma fina camada reoxidada principalmente na superfície do material, enquanto que em HBIs menos densos a reoxidação ocorre também nas partículas próximas à superfície do material, conforme pode ser observado na Figura 15. Também foi calculada uma relação linear entre a densidade e a taxa de reoxidação (Figura 16).

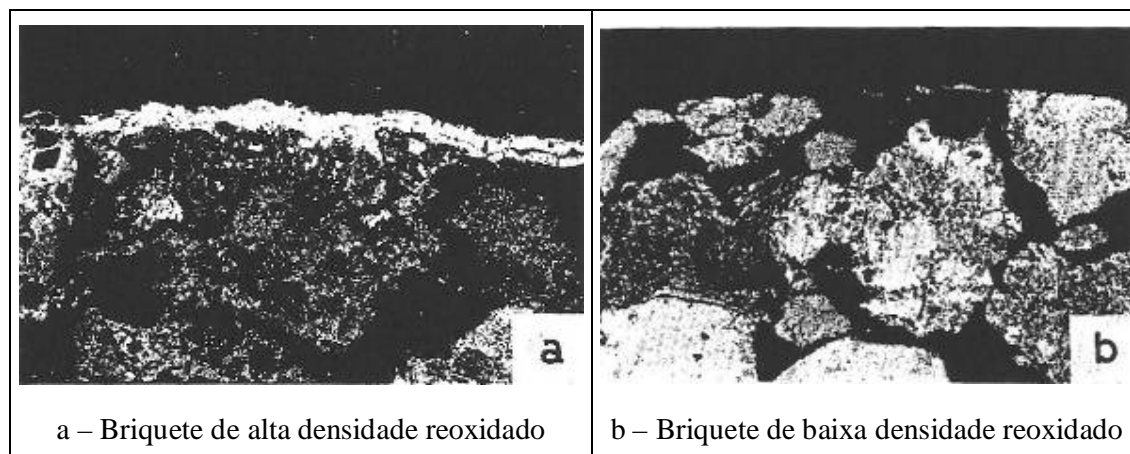


Figura 15 . Microestrutura de HBIs reoxidados (Kamyia e Tanaka, 1981)

Kaushik e Fruehan (2006) observaram que DRIs mais porosos oxidam mais rapidamente que os menos porosos, enquanto que as amostras de HBI não sofrem reoxidação considerável devido a sua alta densidade e conseqüente baixa porosidade. Estas observações estão em concordância com os trabalhos desenvolvidos pelos demais autores estudados.

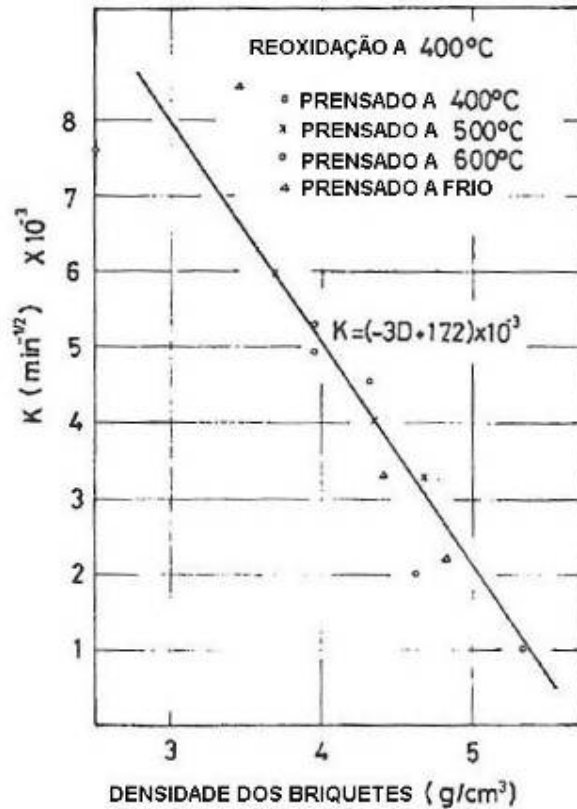


Figura 16 . Relação entre a densidade e a taxa de reoxidação (K) de HBI (Kamyia e Tanaka, 1981)

Em seu estudo, Upadhyya (1984) observou por difração de Raios-X a presença de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 nas camadas mais externas das pelotas reoxidadas, e FeO nas camadas mais internas próximas à interface óxido-metal. Neste estudo também foi testado o efeito da umidade na reoxidação. Em atmosferas saturadas com umidade a reatividade do DRI foi 50% maior do que em ar seco.

Bandopadhyay (1993) constatou em seus estudos termogravimétricos que os materiais reativos apresentam liberação de energia e ganho de massa, principalmente quando submetidos a altas temperaturas. Ao comparar ensaios termogravimétricos isotérmicos com não-isotérmicos, observou-se que os valores de energia de ativação não isotérmica (ΔE) são menores que os valores de ΔE isotérmica. Além disso, para diferentes taxas de aquecimento obtêm-se diferentes energias de ativação (Tabela 3), as quais podem ser medidas a partir do ângulo das curvas no gráfico da Figura 17. Neste gráfico podemos verificar que maiores taxas de aquecimento levam a menores tempos de oxidação, uma vez que ocorre a elevação da temperatura do sistema mais rapidamente.

Tabela 3 . Energia de ativação conforme Dixit e Ray (Bandopadhyay, 1993)

Amostra	Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)
1	5	44
2	10	40
3	15	33
4	20	29

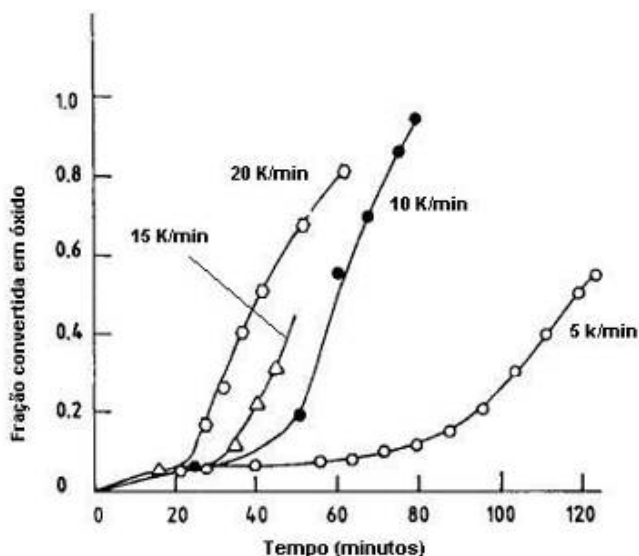


Figura 17 . Oxidação de DRI a diferentes taxas de aquecimento (Bandopadhyay, 1993)

Bandopadhyay (1990) demonstrou que a cinética de oxidação a altas temperaturas é diferente do modelo para baixas temperaturas e desta forma os testes realizados devem estar de acordo com o processo estudado. Em baixas temperaturas, o ferro esponja também apresenta tendência a reoxidação na presença de água. Os experimentos de absorção de oxigênio foram realizados em um aparato especial (comercialmente denominado SAPROMAT) que consistia de um reator em banho maria com circulação de água em alta velocidade para manter a temperatura uniforme no meio, no qual é injetado oxigênio proveniente de um gerador independente (Figura 18). À medida que a amostra consome oxigênio, a pressão do meio é medida e transmitida ao controlador, o qual converte a perda de pressão em miligramas de oxigênio consumido.

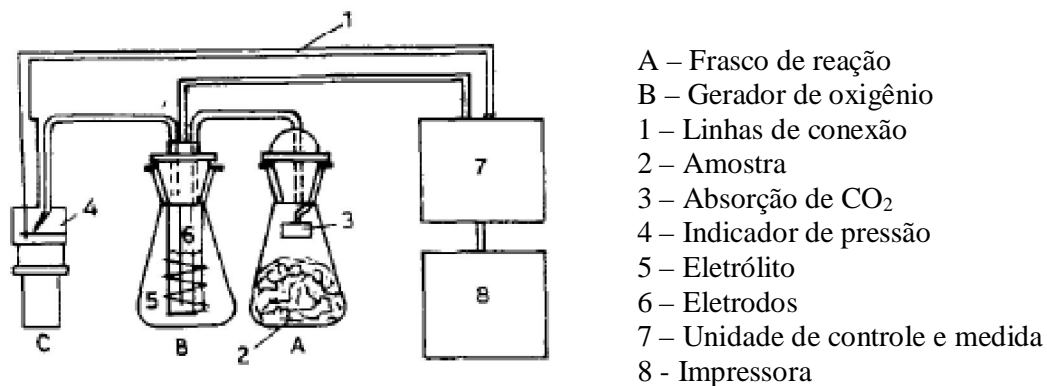


Figura 18 . Equipamento utilizado para ensaio de reoxidação a baixa temperatura (Bandopadhyay, 1990)

As investigações conduzidas com DRI “novos” e “envelhecidos” em atmosfera ambiente revelaram uma alta taxa de oxidação seguida de um gradual declínio (Figuras 19 e 20).

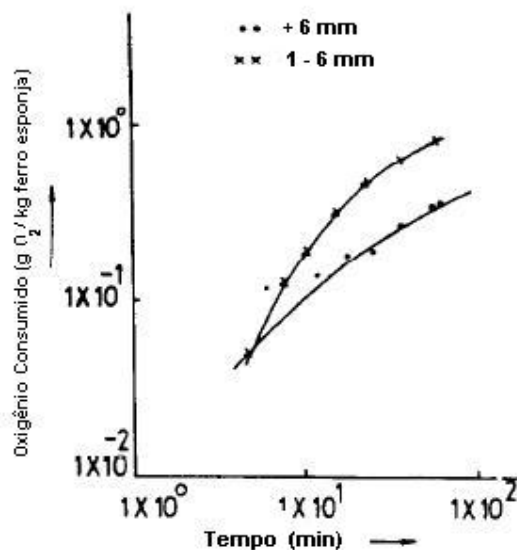


Figura 19 . Oxidação de DRI novo (Bandopadhyay, 1990)

Nas Figuras 19 e 20 também pode ser observado que, tanto para ferro esponja “novo” quanto para o “envelhecido”, o tamanho das partículas influencia na velocidade de reação, sendo as amostras de frações mais finas (de 1 a 6 mm) mais reativas que as frações mais grossas (maiores que 6 mm).

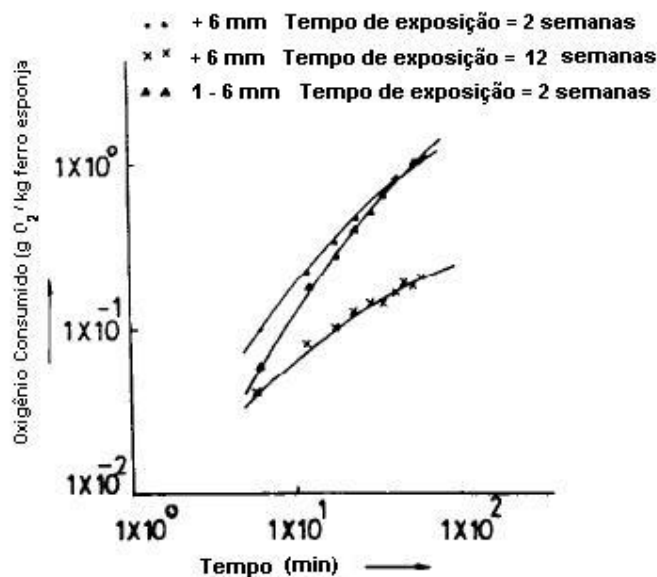


Figura 20 . Oxidação de DRI envelhecido (Bandopadhyay, 1990)

A reoxidação das amostras envelhecidas em ambiente natural por pequenos períodos (2 semanas) apresenta resultado diferenciado em relação às amostras envelhecidas por períodos mais prolongados (12 semanas). A taxa para a primeira condição é mais rápida quando comparada ao ferro esponja “fresco” / “novo”. No entanto, a taxa decai acentuadamente após longos períodos de exposição a atmosfera ambiente. Isto é explicado pelo crescimento de um filme protetor na superfície do material trazendo benefícios para sua estabilização.

A avaliação da cinética de reação a baixas temperaturas leva à conclusão que este processo segue uma função logarítmica direta expressa como:

$$W = k \cdot \ln (at+1)$$

Em contrapartida, os estudos isotérmicos a altas temperaturas (acima de 700 K) mostraram que a velocidade de reoxidação é dependente do fluxo de ar até uma velocidade de 20 mm/segundo, a partir da qual o ferro esponja se reoxida seguindo uma cinética de primeira ordem:

$$d\alpha/dt = k (1-\alpha)$$

Onde:

a = constante empírica

α = fração de conversão

k = Constante de taxa de primeira ordem, em min^{-1}

k^* = constante empírica

t = tempo, em minutos

W = massa de oxigênio absorvido por unidade de área

Uma das principais razões para este comportamento se deve a redução rápida da porosidade devido ao fechamento das entradas para a rede interconectada de poros durante a oxidação. A fração de vazios intragranulares decresce (devido à diferença de volume entre o ferro metálico e seus óxidos) desta forma reduzindo a difusão do gás oxidante, bem como a superfície reativa da partícula. A velocidade da oxidação é então diminuída em função do bloqueio das camadas não porosas do óxido, quando os grãos internos se tornam isolados da rede interconectada e o transporte de reagentes passa a ocorrer somente através da difusão em estado sólido (Figuras 21 e 22).

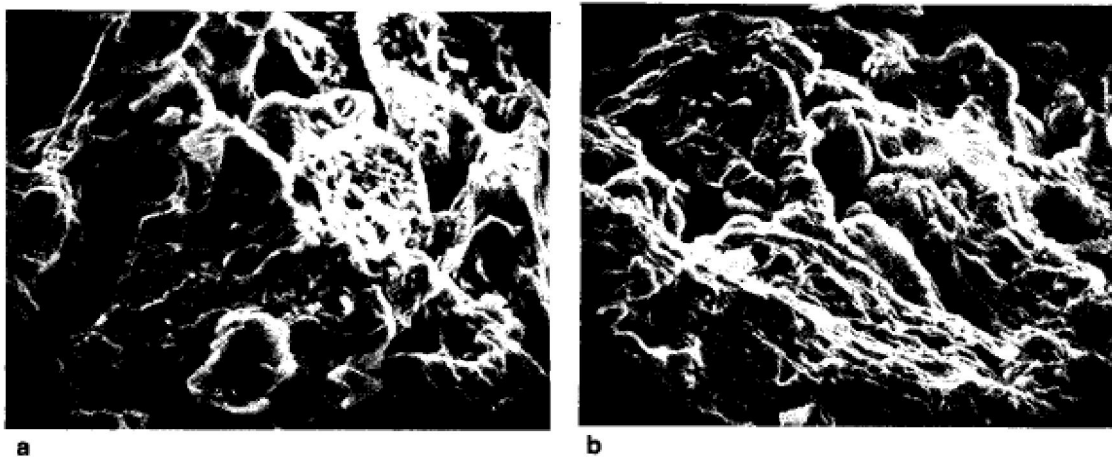


Figura 21 . Micrografias MEV de superfícies fraturadas de: a) pelota não oxidada; b) pelota oxidada com menor estrutura porosa (Upadhya, 1984)

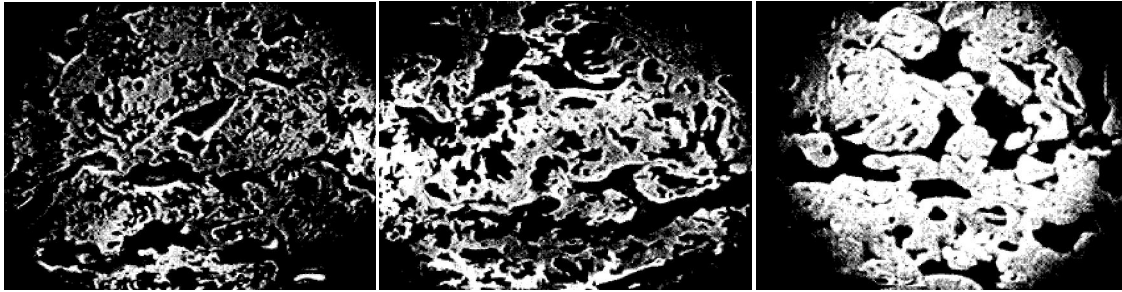


Figura 22 . Micrografias MEV de pelotas com 25%, 35% e 60% de oxidação (Upadhya, 1984)

3.4 DESINTEGRAÇÃO DE FERRO ESPONJA

No passado, a experiência industrial em uma planta Midrex mostrou que ao operar o reator com carga metálica com excelentes propriedades metalúrgicas havia a ocorrência de reoxidação do DRI nos finos depositados nas estruturas metálicas dos transportadores de correia. Estas cargas também apresentavam outro agravante de processo dentro do reator - a geração de finos e um aumento conseqüente da perda de carga. Desta forma, concluiu-se que estas matérias-primas geradoras de finos no processo de redução são também mais reativas devido a sua grande área superficial e elevada porosidade. Sendo assim, para que não ocorresse reoxidação, a equipe de processo limitou a utilização destes materiais a uma determinada percentagem da carga de alimentação do reator, apesar dos ensaios metalúrgicos não demonstrarem diferença entre os mesmos (Chaigneau, 2010).

Esta experiência industrial confirma o estudo de Grabke (2003), no qual foi constatado que os materiais mais finos, em função de uma maior área superficial, têm maior tendência à reoxidação do que materiais mais granulados. Desta forma, é de se esperar que materiais que degradem mais dentro do reator durante o processo de redução direta sejam também aqueles com maior tendência a gerar ferro esponja com alta reatividade.

De acordo com trabalho apresentado por Mafra (2006), a norma ISO mais utilizada na avaliação de pelotas e granulados para o processo Midrex, é ISO 11257:2007 – *Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization*. No entanto, é consenso que esta norma não reflete as condições atuais de processo dos reatores Midrex e por isso deveria passar por uma revisão. A evidência desta afirmação consiste nos relatos de diversos consumidores sobre o desempenho das cargas metálicas nos reatores, o

qual foi diferente do comportamento obtido em laboratório e explicitado nos certificados de qualidade.

Resultados de degradação da carga metálica mais condizentes com a experiência industrial foram percebidos no trabalho de Mafra (2006) quando o ensaio ISO 11257 foi realizado com a retorta da norma ISO 13930:2007 – *Dynamic test for low-temperature reduction-disintegration* ⁽⁸⁾, ensaio de degradação similar ao anteriormente citado, porém aplicável às pelotas de alto forno. A diferença entre as retortas está não somente nas dimensões (sendo a da ISO 13930 bem maior que a da ISO 11257), mas também na presença de quatro aletas montadas longitudinalmente e igualmente espaçadas no interior do tubo.

Esta mesma afirmação sobre a pouca correlação da norma com os resultados industriais está presente no documento de Chaigneau (2010), no qual o Comitê Técnico de Minério de Ferro e Ferro de Redução Direta (ISO / TC 102 - *Iron ore and direct reduced iron*) procura incentivar a elaboração de uma metodologia mais aplicável para os fins industriais.

3.5 ENSAIOS METALÚRGICOS PARA REDUÇÃO DIRETA

Existem apenas três ensaios normalizados pela ISO para a avaliação de cargas metálicas destinadas a processos de redução direta. Estes procedimentos são todos dirigidos ao processo Midrex, uma vez que não houve participação de empresas de outros processos de redução direta na elaboração e verificação das normas internacionais.

3.5.1 Colagem - ISO 11256

No ensaio de colagem conforme ISO 11256:2007 - *Iron ore pellets for shaft direct-reduction feedstocks - Determination of the clustering index* são utilizados 2,0 kg de pelotas peneiradas nas faixas granulométricas: 50% em 10,0 mm a 12,5 mm e 50% em 12,5 mm a 16,0 mm. A amostra é colocada no tubo de redução (retorta) sobre uma grelha. Camadas duplas de porcelana são colocadas abaixo e acima da amostra para permitir um fluxo mais uniforme de gás. Nas laterais utiliza-se uma manta ou fita refratária para proteger a amostra, evitando que esta cole nas paredes do tubo. Coloca-se o sistema hidráulico de aplicação de carga no topo da

retorta. O tubo é então colocado no forno vertical, as diversas conexões são interligadas, o conjunto é fechado e feito teste de estanqueidade visando identificar vazamentos.

A amostra é aquecida até a temperatura de $850 \pm 10^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio (N_2) à vazão de aproximadamente 20 NL/minuto. Após atingida a temperatura, mantém-se este patamar por 10 minutos em atmosfera de N_2 à vazão de 40 NL/minuto. A redução é então iniciada com uma mistura redutora, composta por 10% de nitrogênio (N_2), 30% de monóxido de carbono (CO), 15% de dióxido de carbono (CO_2) e 45% de hidrogênio (H_2), na vazão de $40 \pm 1,0$ % N L/minuto até atingir 95% de redução. A perda de massa é registrada a cada 2 minutos durante 10 minutos, e a cada 5 minutos até os 20 minutos e a cada 10 minutos até que a amostra atinja 95% de redução. Após 60 minutos de redução é aplicada uma carga de 147 kPa até o final do ensaio. A retorta é então removida do forno gradativamente. O resfriamento é realizado com N_2 à vazão de 20 NL/minuto. Um esquema do ensaio é mostrado na Figura 23.

A manta / fita refratária é removida da amostra e o conjunto aglomerado é pesado. A amostra é submetida a sete operações de tamboramento (tambor ISO 3271) com 5 revoluções por operação. Após cada operação de desagregação a massa do aglomerado é determinada e registrada. O grau de colagem (*clustering index* – CI) pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$CI(\%) = \frac{100}{8 * m_r} * \sum_{i=1}^8 m_{c,i}$$

Onde:

CI (%) = índice de colagem (*clustering index*)

m_r = massa total da porção teste após redução, em gramas

$m_{c,i}$ = a massa de aglomerados após a *i*ésima operação de desintegração, em gramas

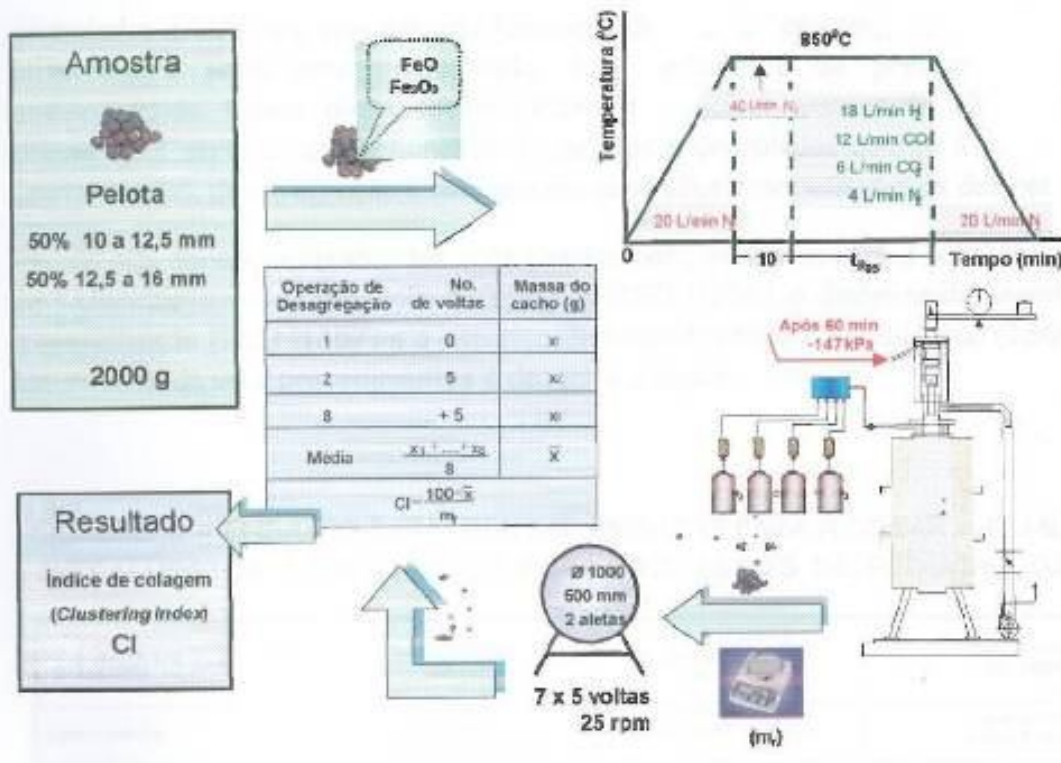


Figura 23 . Esquema ensaio de colagem (Neto, 2007)

3.5.2 Desintegração Dinâmica e Grau de Metalização - ISO 11257

Para o ensaio de desintegração dinâmica (ISO 11257:2007 - *Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks - Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization*) são utilizados 500 g de pelotas peneiradas nas faixas granulométricas: 50% em 10,0 mm a 12,5 mm e 50% em 12,5 mm a 16,0 mm. A amostra é inserida no tubo de redução (retorta) com dimensões internas de 200 mm de comprimento e 130 mm de diâmetro, sem aletas internas. O tubo é então colocado no forno horizontal, as diversas conexões são interligadas, o conjunto é fechado e feito teste de estanqueidade visando identificar vazamentos.

A amostra é aquecida até a temperatura de $760 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 60 minutos em atmosfera de nitrogênio (N_2) à vazão de aproximadamente 13,0 N L/min. A rotação da retorta de ensaio é mantida em 10 rpm. Após atingida a temperatura, mantém-se este patamar por 30 minutos com mesma vazão e rotação para que ocorra a estabilização. A redução é então iniciada com uma mistura redutora na vazão de $13,0 \pm 1,0$ % N L/min, composta por 4% de metano (CH_4),

36% de monóxido de carbono (CO), 5% de dióxido de carbono (CO₂) e 55% de hidrogênio (H₂). Esta condição é mantida por 300 minutos, após os quais se inicia o pré-resfriamento com N₂ a aproximadamente 15,0 N L/min por 15 minutos. Abaixo de 400° C retira-se a retorta do forno para resfriamento até 50° C com N₂ a 5,0 NL/min. A amostra é retirada do tubo e pesada. É realizado o ensaio de distribuição granulométrica nas peneiras 10,0 mm, 3,15 mm e fundo. Depois de peneirada, a amostra é recomposta para envio para o Laboratório Químico, onde será realizada a determinação do Grau de Metalização (GM), a qual está descrita no item 4.3.1.4. A Figura 24 ilustra o ensaio.

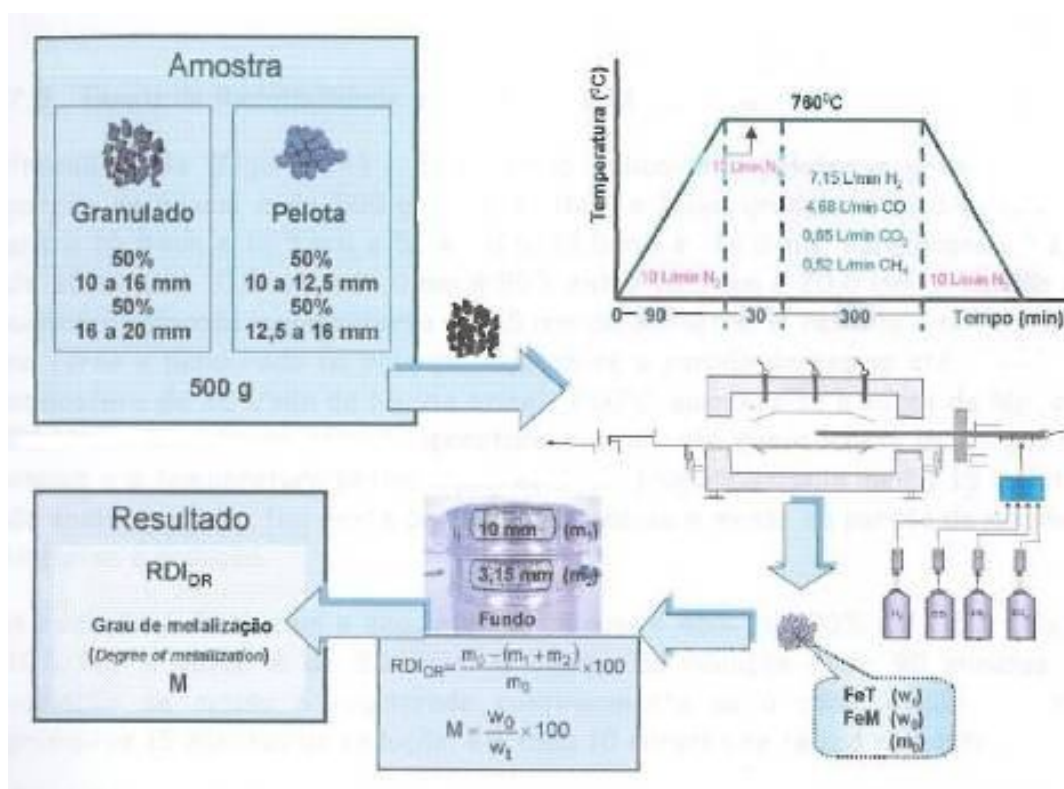


Figura 24 . Esquema ensaio de desintegração e metalização (Neto, 2007)

O resultado deste ensaio é o índice de desintegração dinâmica (RDI_{DR} - *reduction disintegration index*), calculado pelo material menor do que 3,15 mm com a seguinte fórmula:

$$RDI_{DR} = \frac{m_0 - (m_1 + m_2)}{m_0} \times 100$$

Onde,

m_0 = a massa, em gramas, da amostra reduzida

m_1 = a massa, em gramas, da amostra reduzida retida na malha de 10,0 mm

m_2 = a massa, em gramas, da amostra reduzida retida na malha de 3,15 mm

3.5.3 Redutibilidade e Metalização - ISO 11258

O ensaio de redutibilidade é regimentado pela norma ISO 11258 - *Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks -- Determination of the reducibility index, final degree of reduction and degree of metallization*. A porção de ensaio é de 500 g peneirados na faixa granulométrica: 50% entre 10,0 mm e 12,5 mm e 50% entre 12,5 mm e 16,0 mm. A porção de ensaio é colocada numa retorta de 75 mm de diâmetro. A retorta é introduzida no forno e pendurada na balança. Aquece-se a porção de ensaio até 800 °C em atmosfera de 25 NL/minuto de N₂. Ao atingir 800 °C, aumenta-se a vazão de N₂ para 50 NL/minuto. Mantém-se vazão e temperatura até que a massa da porção de ensaio e a temperatura permaneçam estáveis (sugere-se pelo menos 15 minutos de encharque). Ao fim deste período, verifica-se a massa da porção de ensaio e inicia-se a redução.

A redução é feita com gás redutor a 50 NL/minuto composto por 45% H₂, 30% CO, 15% CO₂ e 10% N₂. O tempo de redução é de 90 minutos e a variação de massa é registrada continuamente ou a cada 3 minutos nos primeiros 15 minutos de redução, e a cada 10 minutos no tempo restante.

Concluído o período de redução, resfria-se a amostra em atmosfera de 25 NL/minuto de N₂ até menos de 50 °C. Pulveriza-se a amostra reduzida e envia-se para análise química de ferro total e ferro metálico.

O resultado do ensaio é expresso por quatro índices: Grau de Redução Final (R₉₀), que é o grau de redução após 90 minutos; por dois Índices de Redutibilidade, dR/dt (R=40), que é a velocidade de reação no instante em que a reação atinge 40%, e dR/dt (R=90), que é a velocidade de reação no instante em que a reação atinge 90%; e pelo Grau de Metalização, que é a percentagem de ferro metálico contido no ferro total da amostra reduzida retirada do forno. O ensaio deve ser realizado, no mínimo, em duplicata e calculada a média dos resultados. Um esquema do ensaio é mostrado na figura 25.

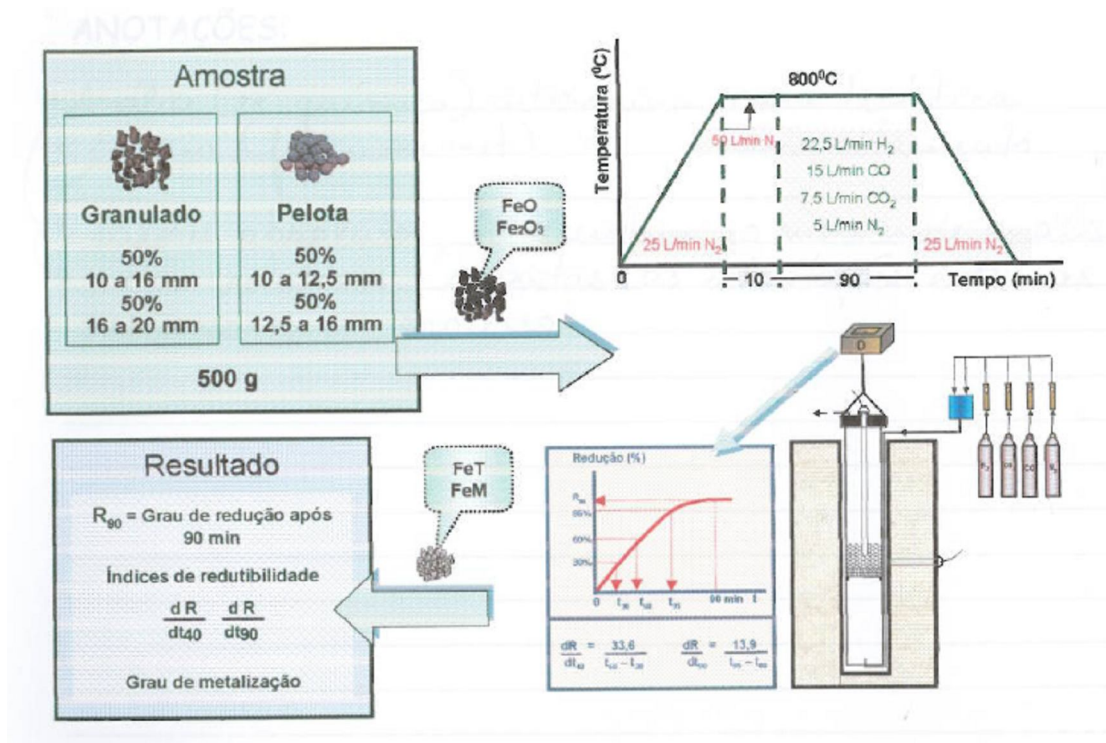


Figura 25 . Esquema ensaio de redutibilidade (Neto, 2007)

4 METODOLOGIA

4.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram selecionados dois tipos distintos de pelotas que serão denominados PRD A e PRD B. A escolha destes materiais se deve a grande diferenciação das matérias primas utilizadas em sua produção e comportamentos distintos nos reatores industriais.

4.1.1 Amostragem e Preparação das Amostras

As amostras foram provenientes da amostragem de embarques para clientes, de acordo com a norma ISO 3082: 2000 - *Iron ores -- Sampling and sample preparation procedures*.

A amostragem, de acordo com a norma ISO, é feita em base tempo e o cálculo do intervalo de corte se baseia na massa do lote e na homogeneidade (ou variação da qualidade) da carga para

que seja garantido o número mínimo de incrementos primários. Esta norma especifica três níveis de variação de qualidade de um determinado material: pequena, média e grande, conforme demonstrado na Tabela 4. Para pelotas considera-se média a variação da qualidade e o número mínimo de incrementos será definido pela massa do lote em questão.

Tabela 4 . Demonstração do cálculo para obtenção do número mínimo de incrementos

Massa do lote (x 1000 t)		Nº de incrementos primários (n1)		
>	≤	G	M	P
270		260	130	65
210	270	240	120	60
150	210	220	110	55
100	150	200	100	50
70	100	180	90	45
45	70	160	80	40
30	45	140	70	35
15	30	120	60	30
0	15	100	50	25

Range para 85.000 t.

"N=90", para o cálculo do "I".

Legenda:
 G - Variação da qualidade definida como grande
 M - Variação da qualidade definida como média
 P - Variação da qualidade definida como pequena

$$I = \frac{T \times 0,95}{N}$$

I = Intervalo de corte do incremento primário
 T = Carga total prevista do embarque
 N = Número de incrementos definido pela norma

A amostra obtida no cortador primário é em seguida dividida em um cortador secundário e chega ao terciário para sua etapa final de redução de massa. Também conforme esta norma, as amostras são homogêneas e quarteadas em divisores de carrossel para gerar a amostra bruta que será enviada aos laboratórios para avaliação da qualidade e elaboração do certificado de embarque do navio.

4.2 SELEÇÃO DE METODOLOGIAS

Conforme apresentado no item 3.3, algumas características do ferro esponja estão ligadas ao seu comportamento pirofórico. Desta forma, foram selecionadas duas destas características para serem testadas neste trabalho: a tendência a gerar finos durante o processo de redução e a liberação de energia e ganho de massa durante o processo de reoxidação.

As amostras das pelotas PRD A e PRD B foram testadas, então, através dos ensaios de Desintegração Dinâmica modificada (baseada na ISO 11257) e através de Termogravimetria e DSC.

Além destas metodologias que são base deste estudo, as pelotas foram também caracterizadas utilizando os ensaios de rotina dos Laboratórios da GALIP. Por fim, para subsidiar a fase de conclusão dos resultados obtidos, foi utilizada a espectrometria de Mössbauer para identificação das fases nas quais se encontram o Fe nas pelotas. A Figura 26 apresenta um esquema das análises que foram conduzidas.

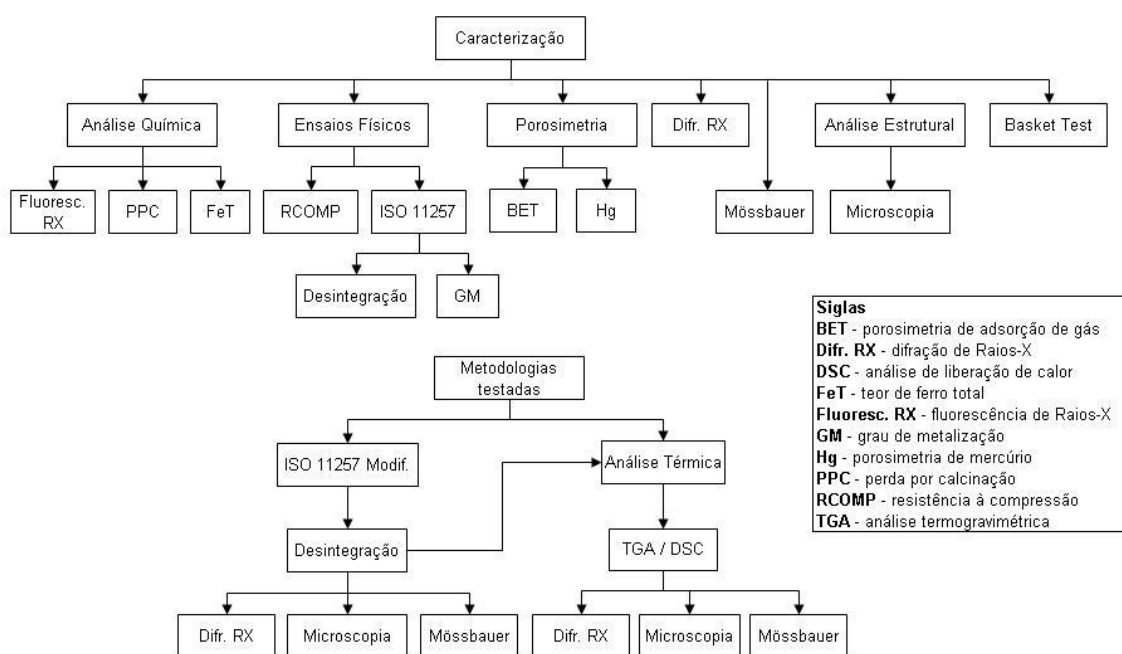


Figura 26 . Análises e ensaios realizados

4.3 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

4.3.1 Caracterização das Pelotas

Para os ensaios de caracterização, as amostras de pelotas foram preparadas conforme os procedimentos internos da GALIP baseados na ISO 3082. Para análise química,

aproximadamente 2,5kg de pelotas em tamanho natural são reduzidos em britador de placas Labtech-ESSA LM2 por 2 minutos. Após britagem são homogeneizadas, quarteadas tirando incrementos aleatórios, e pulverizadas abaixo de 100 μm em moinho de placas HERZOG P-100 por 60 segundos. A Figura 27 apresenta o fluxograma de preparação das amostras para o Laboratório Químico.

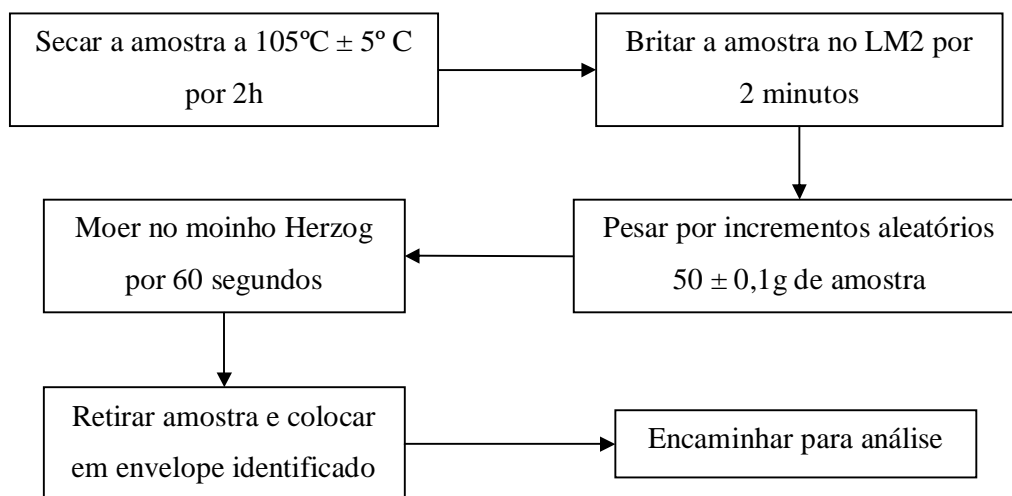


Figura 27 . Fluxograma de preparação de amostras para análises químicas

As amostras de pelotas pulverizadas foram analisadas determinando-se a composição química por fluorescência de raios-X, perda por calcinação, teor de ferro total e de ferro metálico.

4.3.1.1 Composição química por fluorescência de Raios-X

A composição química (SiO_2 , Al_2O_3 , P, CaO, MgO, Mn, TiO_2), foi analisada conforme norma ISO 9516:2003 – *Iron ores -- Determination of various elements by X-ray fluorescence spectrometry -- Part 1: Comprehensive procedure*.

O material do envelope recebido é seco em estufa a $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 1 hora. Para a análise de Raios-X são pesados 0,8 g de amostra e 8,0 g de fundente de mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio (50% / 50%). A amostra e o fundente são misturados e colocados em um cadinho de platina para fusão em máquina Claisse com a adição de algumas gotas de dispersante (iodeto de lítio). A máquina de fusão é programada para realizar o processo de

aquecimento, fusão e resfriamento da amostra automaticamente. Este processo leva em torno de 10 minutos. Após resfriadas em temperatura ambiente, as amostras são analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo Simultix 11. A análise é acompanhada por um padrão de referência internacional. Os resultados são lançados automaticamente no LIMS (*Laboratory Information Management System*) e o fechamento estequiométrico é calculado pelo sistema. Os resultados, depois de validados pelo técnico de laboratório, são autorizados e disponibilizados no LIMS. A Figura 28 apresenta o fluxograma do ensaio.

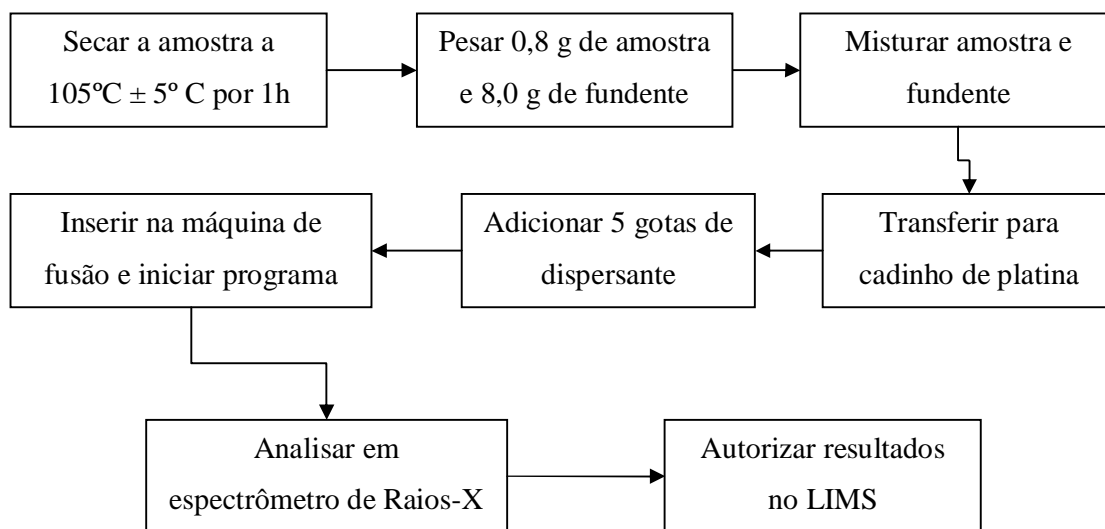


Figura 28 . Fluxograma de análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X

4.3.1.2 Perda por calcinação (PPC)

A perda por calcinação foi analisada conforme o documento ISO/CD 11536 - *Iron ores — Determination of loss on ignition — Gravimetric method*. Após a secagem, é pesada aproximadamente 1,0 g de amostra que é colocada em cadinhos de platina (previamente calcinados, resfriados e pesados) e introduzida na mufla a 1050 °C ± 50 °C. Após 1 hora, os cadinhos são retirados, resfriados até temperatura ambiente e pesados. O resultado é calculado pela fórmula:

$$\%PPC = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100.$$

Onde,

m = massa em gramas do cadinho vazio

m₁ = massa em gramas do cadinho + amostra

m₂ = massa em gramas do cadinho + amostra após calcinação

Os resultados de massa são migrados automaticamente para o LIMS através de balanças integradas. Os cálculos são realizados pelo sistema e então autorizados pelo técnico do laboratório. A Figura 29 apresenta o fluxograma do ensaio.

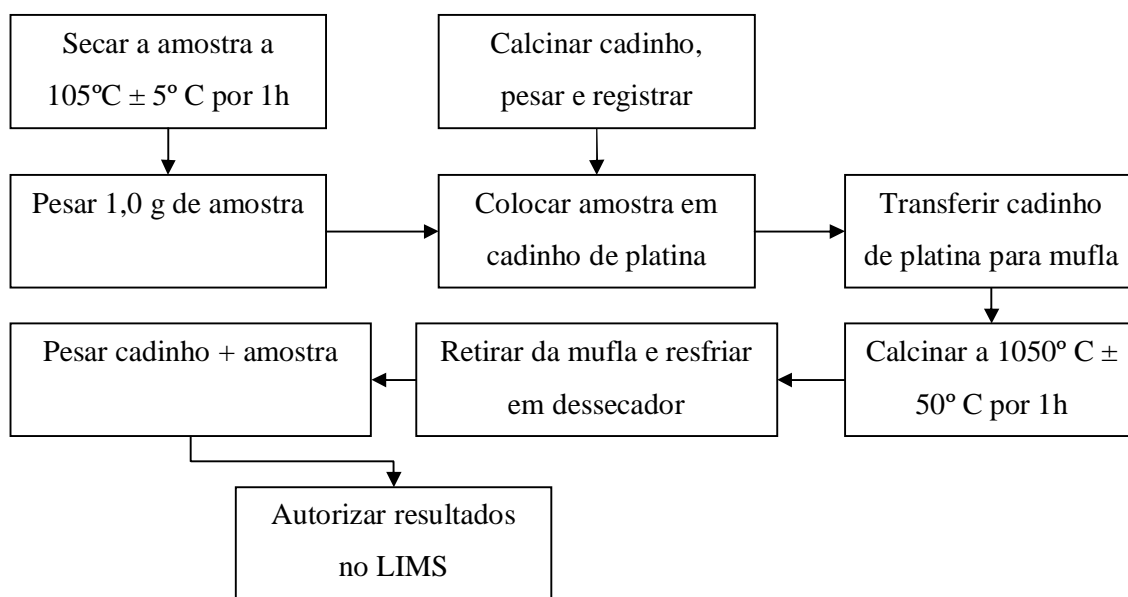


Figura 29 . Fluxograma de análise de perda por calcinação (PPC)

4.3.1.3 Análise de Ferro Total (FeT)

A determinação do ferro total foi realizada conforme ISO 2597-2:2008 - *Iron ores - Determination of total iron content -- Part 2: Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction.*

O ensaio de Ferro Total é sempre realizado em duplicata e toda batelada de amostras é acompanhada de um padrão de referência (CRM – *certified reference material*) e uma

amostra de branco. Após seca e resfriada são pesados 0,40000 g de amostra com precisão de 0,00020 g. A amostra é transferida para um erlenmeyer e umedecida com água destilada até que desprenda do fundo do recipiente. É realizado o ataque ácido utilizando 15 a 20 gotas de cloreto estano (SnCl₂) e 25 mL de HCl. A solução é levada à chapa elétrica de aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 90° C até a decomposição total da amostra. O íon férrico é então reduzido adicionando-se cloreto estano gota a gota até que a solução adquira uma cor levemente amarela. Após 5 minutos, retira-se do aquecimento e adiciona-se 10 gotas de índigo de carmim. Sob agitação é adicionado então o cloreto de titânio gota a gota até descolorir a solução. Adiciona-se, também gota a gota, o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) na concentração de 1g/L até a viragem da cor para verde azulado e imediatamente resfria-se a amostra utilizando água corrente. Adiciona-se 25 mL de mistura ácida (30% H₂SO₄ + 30% H₃PO₄) e 10 gotas de difenilamina sulfonato de sódio (C₆H₅NHC₆H₄SO₃Na). Inicia-se a titulação, sempre agitando a solução com auxílio de agitador magnético, com a solução de dicromato 0,1N (K₂Cr₂O₇). O ensaio está terminado quando ocorre a viragem de verde azulado para violeta. O teor de ferro é calculado da seguinte forma:

$$\% Fe = \frac{(V_{K_2Cr_2O_7} - V_B) * F * 0,5585}{m}$$

Onde

V_{K₂Cr₂O₇} = volume de solução padrão volumétrica de dicromato de potássio usada para a titulação, em mililitros;

V_B = volume de solução padrão volumétrica de dicromato de potássio utilizado na titulação do branco, em mililitros;

F = fator de equivalência do dicromato de potássio;

m = massa da porção teste, em gramas.

A Figura 30 apresenta o fluxograma do ensaio.

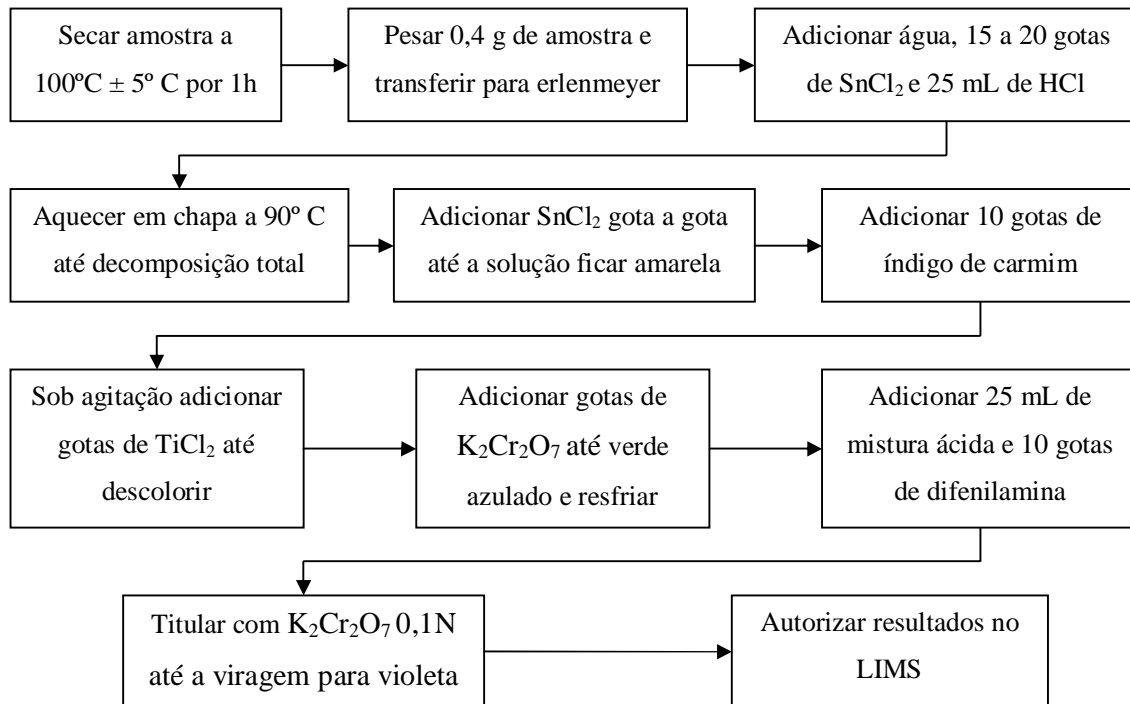


Figura 30 . Fluxograma de análise do teor de ferro total (FeT)

4.3.1.4 Determinação do Grau de Metalização (GM)

O Grau de Metalização (GM), conforme ISO/TS 16878 – *Direct reduced iron and hot briquetted iron – Determination of metallic iron content – Iron (III) chloride titrimetric method*, é calculado pela seguinte fórmula:

$$\%GM = \frac{FeM}{FeT} * 100$$

Onde:

FeM = teor de ferro metálico, em percentual

FeT = teor de ferro total, em percentual

Desta forma, para determinar o GM é necessário determinar o teor de ferro total conforme procedimento descrito no item anterior e o teor de ferro metálico conforme metodologia descrita a seguir.

São pesados 0,2000g da amostra com precisão de 0,0002g utilizando espátula de níquel ou de outro material não magnético. A amostra é transferida para um erlenmeyer e é adicionado o bastão magnético. O frasco é fechado com rolha de borracha (Figura 31) e é injetado um fluxo suave de CO₂ por 5 minutos. A rolha é então removida e adiciona-se 35 mL de cloreto férrico (FeCl₃) e água destilada até cobrir o bastão magnético. A rolha é recolocada e aumenta-se a vazão do fluxo de CO₂ para um leve jato. A solução permanece em agitação sob fluxo de CO₂ por 45 minutos quando adiciona-se 50 mL de mistura ácida (30% ácido sulfúrico, 30% ácido fosfórico). Adiciona-se mais água e 10 gotas do indicador difenilamina sulfonato de sódio. A titulação é realizada com a solução de dicromato de potássio 0,1N até viragem de verde para violeta. O teor de ferro metálico é calculado com a seguinte fórmula:

$$\% FeM = \frac{(V - V_B) * 0,5585}{3m}$$

Onde:

V = volume de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação da amostra, em mililitros

V_B = volume de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação da amostra branco, mililitros

m = massa da amostra pesada, em gramas

As figuras 31 e 32 ilustram o processo.

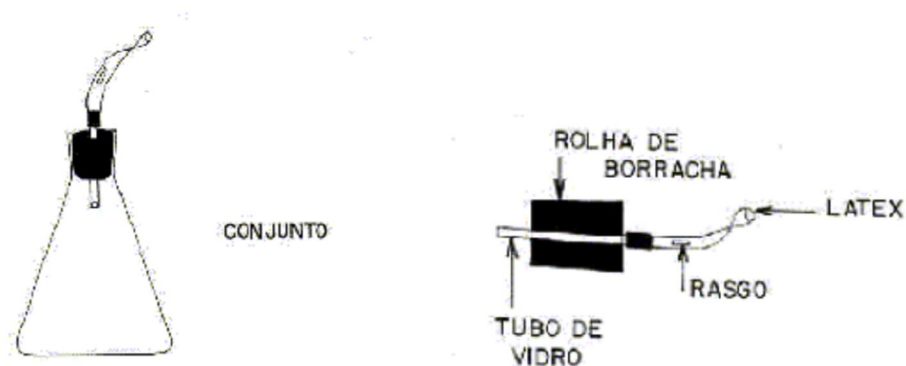


Figura 31 . Aparato para análise de ferro metálico (FeM)

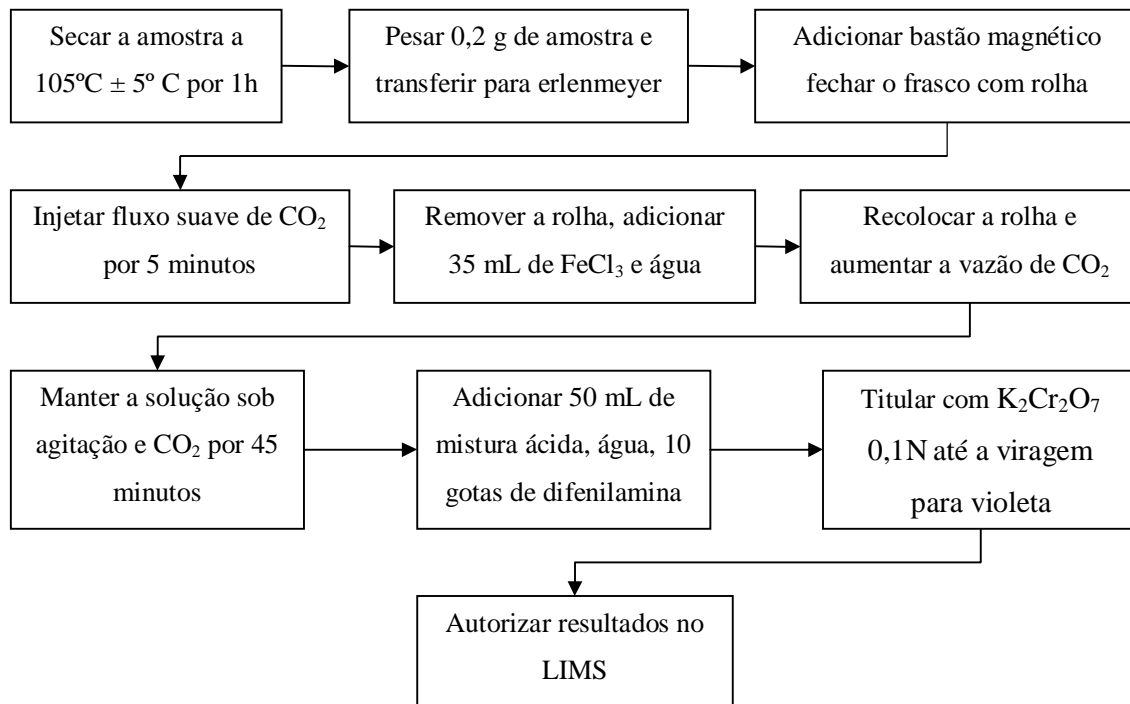


Figura 32 . Fluxograma de análise do teor de ferro metálico (FeM)

4.3.1.5 Resistência à compressão (RCOMP)

Conforme ISO 4700:2007 – *Iron ore pellets for blast furnace and direct reduction feedstocks* -- *Determination of the crushing strength*, para este ensaio as amostras são secas a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e depois peneiradas na faixa granulométrica de 10,0 mm a 12,5 mm. Somente pelotas inteiras devem ser testadas, por isso cacos, satélites e também pelotas coladas são retirados durante a preparação. A amostra é homogeneizada e quarteada até obter uma amostra de ensaio. De acordo com a norma, uma porção de ensaio de no mínimo 60 pelotas selecionadas de forma aleatória deve ser alimentada em uma unidade de pressão, a qual consiste de duas superfícies planas de compressão instaladas em planos paralelos e interligadas a uma unidade de medição de carga. No procedimento da GALIP, aproximadamente 1 kg de amostra é colocada em uma prensa de resistência à compressão (Figura 33). A prensa possui uma célula de carga com capacidade de até 10 kN. A velocidade de deslocamento do pistão está na faixa de 10 a 20 mm/s e o intervalo de aquisição de dados é a cada 4,54 ms.



Figura 33 . Prensa de resistência a compressão de pelotas queimadas

Através da vibração do prato alimentador, 250 pelotas são inseridas uma a uma entre o êmbolo e a parte fixa da máquina, sendo critérios de finalização do ensaio:

- a) Quando o valor de carga aplicada cai a 50% do valor do maior pico (Figura 34);
- b) Quando a pelota é reduzida a 50% do seu diâmetro original (Figura 35).

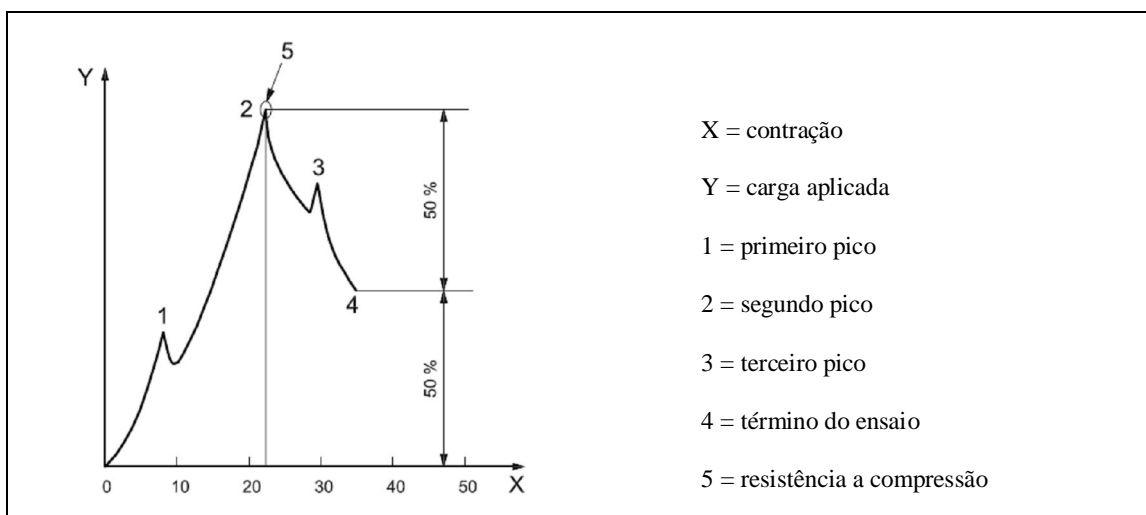


Figura 34 . Critério de terminação do ensaio por queda de 50% na carga

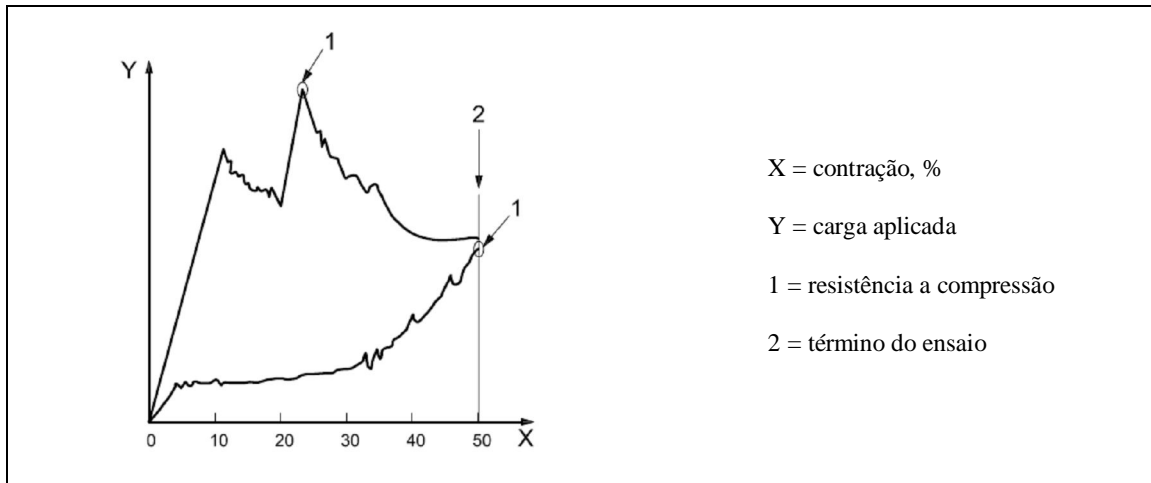


Figura 35 . Critério de terminação do ensaio por queda de 50% de contração

O resultado final de resistência a compressão, em decaNewtons (daN), é calculado pela média aritmética dos resultados das pelotas individuais. Através do software da máquina de ensaio, os dados são coletados permitindo uma análise estatística mais consistente.

4.3.1.6 Desintegração dinâmica - ISO 11257:2007

Para os ensaios de desintegração dinâmica sob redução foram utilizados os fornos horizontais tipo Linder (Figura 36) do Laboratório Metalúrgico da Diretoria de Pelotização da Vale, em Tubarão, Vitória-ES. A metodologia seguida é conforme a descrita no item 3.5.2.



Figura 36 . Forno de Desintegração Dinâmica sob Redução

4.3.1.7 Porosimetria BET

Na fase de preparação da análise das amostras pelo método de adsorção de gás, as pelotas foram submetidas à etapa de degaseificação para a limpeza dos poros em condição de vácuo durante 1 hora a 250°C. Os parâmetros reportados foram determinados em um aparelho NOVA 1000e, marca Quantachrome (Figura 37), que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido, através da técnica de BET, a qual mede microporos (diâmetro menor que 2 nm) e meso poros (diâmetro até 50 nm). O gás utilizado foi o nitrogênio.

As amostras foram previamente selecionadas pela qualidade de resistência física, sendo analisadas apenas pelotas que apresentaram valor próximo à média do valor de resistência a compressão. Todas as amostras foram analisadas na forma de "cacos" (fragmentadas), e os resultados obtidos através de ensaios em duplicata ou triplicata quando necessário.

Foram obtidos os parâmetros de superfície ou área superficial específica BET (m^2/g), diâmetro médio dos poros (nm), volume total de poros (cm^3/g) e diâmetro máximo dos poros (nm).



Figura 37 . Porosímetro BET

4.3.1.8 Porosimetria de Mercúrio (Hg)

A análise dos meso poros e macroporos (diâmetro acima de 50 nm) das pelotas foi obtida através de testes em duplicata pelo método de introjeção de Hg. A análise foi realizada nos estágios de baixa e alta pressão (60.000 psi) em um equipamento da Micromeritics, modelo Auto-Pore III (Figura 38).

A técnica utiliza o mercúrio, fluido de comportamento não-molhante, característica que o impede que penetre espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele. A amostra de um sólido poroso é submetida a um vácuo em um porta-amostra com o reservatório capilar preenchido pelo mercúrio. Ao aumentar a pressão sobre o líquido, este penetra nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. A redução do nível de mercúrio no capilar é registrada juntamente com a pressão aplicada, resultando uma curva porosimétrica através da relação do volume de mercúrio usado para preencher os poros a uma dada pressão.



Figura 38 . Porosímetro de Hg

4.3.1.9 Difração de Raios-X

Após a análise de BET as mesmas alíquotas foram pulverizadas e submetidas à análise por Espectroscopia Mössbauer e à análise por Difractometria de raios-X.

As amostras foram prensadas e analisadas no difratômetro de raios-X – Rigaku MiniFlex (Figura 39), e as fases mineralógicas identificadas e interpretadas pelo software Jade. Os difratogramas de raios-X foram obtidos com tubo de Co, no intervalo de $10-70^\circ$ (2θ), passo de $0,02^\circ$ a uma velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$.



Figura 39 . Difratorômetro de Raios-X

A sugestão da proporção relativa dos minerais foi baseada na altura relativa dos picos principais das fases presentes e pode sofrer interferência da cristalinidade das fases e/ou efeito de textura. O limite de detecção do método é de fases cristalinas presentes em quantidades acima de 5%. É possível sugerir a presença de fases entre 1% e 5%, desde que em condições favoráveis no difratograma.

4.3.1.10 Análise microestrutural

Para a caracterização microestrutural das pelotas por microscopia ótica utilizou-se um sistema de análise de imagens acoplado a um microscópio Nikon, modelo DM Eclipse ME600 (Figura 40) com platina motorizada Prior. A quantificação das fases e o mapa de distribuição de poros foi feita através de rotinas especialistas desenvolvidas pela Vale, utilizando-se o software Axiovision V7.5. Foram gerados mosaicos em luz refletida plano-polarizada com objetivas de 5x e de 20x. A discriminação e quantificação das fases foram feitas através da diferenciação de tons de cinza em imagens convertidas para 8bits.



Figura 40 . Microscópios óticos

A preparação das amostras para a caracterização microestrutural foi feita no sistema Tegra Force 3 semi-automatizado da Struers.

4.3.1.11 Espectrometria Mössbauer

Na preparação inicial, as amostras de pelotas foram pulverizadas em moinho de panela. Os espectros Mössbauer foram coletados a temperatura ambiente (298 K) com o espectrômetro (Figura 41) operando em modo de aceleração constante com sinais de referência triangulares usando-se uma fonte de ^{57}Co difundida em uma folha de Rh. A acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal com 1024 canais e intervalo de velocidade de -11 a +11

mm/s. Os absorvedores foram preparados misturando-se cerca de 30 a 40 mg da amostra com glucose a fim de se obter cerca de 10 a 20 mg de Fe por centímetro quadrado. A calibração do espectrômetro foi feita pela coleta do espectro do ferro metálico à temperatura ambiente. A aquisição dos dados foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto sob a coordenação do Prof. Geraldo Magela da Costa.



Figura 41 . Espectrômetro de Mössbauer

Os ajustes dos espectros foram realizados computacionalmente usando linhas Lorentzianas. Os resultados numéricos dos ajustes são reportados como os parâmetros hiperfinos, os quais são o campo magnético hiperfino (B_{hf}) que é dado em T, área subspectral relativa (RA) em %, e o desdobramento quadrupolar ($2\epsilon_Q$) e desvio isomérico (δ) que são dados em mm/s. Os desvios isoméricos são dados em referência ao ferro metálico (α -Fe) à temperatura ambiente. Os ajustes e a interpretação dos dados foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do CTF.

4.3.1.12 Teste de Cesta - *Basket tests*

Os testes de cesta, ou *basket tests*, foram realizados em reator de redução direta, com o apoio de um parceiro da Vale. O ensaio consiste em alimentar no reator 10 cestas padronizadas de cada tipo de amostra durante uma campanha estável do forno de redução direta. Os ensaios de *basket test* podem ter dois objetivos: (1) determinar geração de finos ou desintegração da carga metálica; e (2) determinar o grau de metalização / carburação do DRI. No estudo em questão optou-se por determinar a geração de finos durante a redução. Neste caso, as cestas são envolvidas por tela de abertura de 0,5mm que retém uma parte dos finos gerados no processo (Figura 42). As cestas alimentadas no topo do reator de redução direta demoram de 5h a 6h para serem descartadas na saída do forno. Ao final da campanha, as cestas são recuperadas e são avaliados os parâmetros de interesse.



Figura 42 . Cestas de *basket test* e cesta envolvida por telas

Este procedimento não é normalizado e seus resultados não podem ser utilizados para fins de interface comercial, mas podem trazer informações relevantes da avaliação dos DRIs gerados a partir de diferentes cargas metálicas, possibilitando melhor controle dos parâmetros de processo do reator.

4.3.2 Desintegração dinâmica modificada

A modificação realizada no procedimento padronizado ISO 11257:2007 (*Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks -- Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization*) consiste em utilizar a retorta do ensaio de desintegração

dinâmica para pelotas tipo alto forno, ISO 13930:2007 (*Iron ores for blast furnace feedstocks -- Determination of low-temperature reduction-disintegration indices by dynamic method*). A diferença entre estes dois aparatos está no tamanho e na forma. A retorta da ISO 13930 tem dimensões internas maiores, de 540 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro, e possui 4 aletas no sentido longitudinal, diametralmente opostas, com dimensões de 540 x 20 x 4mm, Figura 43. Isto proporciona um maior atrito durante o ensaio levando à maior geração de finos.

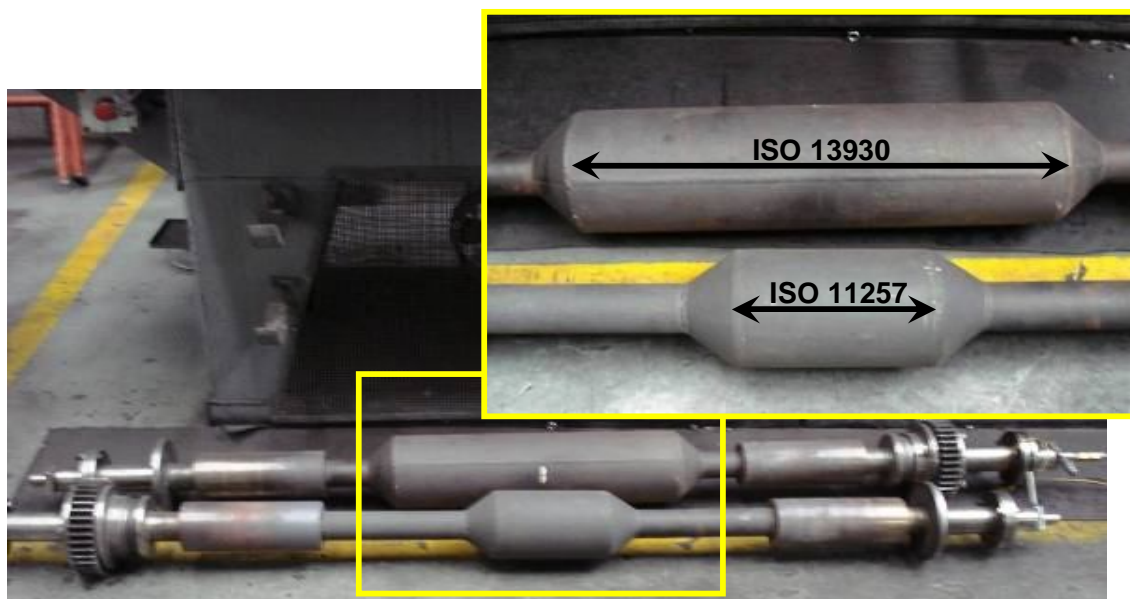


Figura 43 . Retorta ISO 11257 vs. retorta ISO 13930

Para realizar esta modificação, foi necessário avaliar o perfil de temperatura ao longo da retorta, uma vez que a norma determina que não pode haver variação de temperatura superior a 5° C ao longo do tubo de redução durante todo o ensaio.

Também foram avaliadas alterações na rotação do tubo e na temperatura de redução. Todas as demais condições do ensaio normalizado (vazão e composição de gases, tempos de aquecimento, redução, resfriamento, entre outras) foram mantidas.

4.3.3 Análise Térmica

Para os ensaios de TGA/DSC foi utilizada a termobalança NETZSCH modelo simultâneo STA 409 PC (Figura 44). Todos os ensaios foram conduzidos com ar sintético (mistura 20% oxigênio e 80% nitrogênio) com vazão de 50 NmL/min.

O procedimento de operação da termobalança é basicamente igual para os dois procedimentos: TGA e TGA/DSC descritos nos itens 4.3.4.1 e 4.3.4.2, sendo diferentes apenas o cadinho e a massa utilizados nos testes.

Para cada condição de ensaio é feita uma curva de calibração no equipamento e a cura (calcinação) dos cadinhos que serão utilizados (cadinho padrão e cadinho de amostra). Ambos os processos devem ser realizados em temperatura superior a de interesse do ensaio.



Figura 44 . Termobalança NETZSCH STA 409 PC

4.3.3.1 DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

A avaliação da reatividade dos finos abaixo de 3,15 mm e abaixo de 0,5 mm após o ensaio ISO 11257 modificado foi realizada através de análises não isotérmicas de TGA e DSC, em cadinhos de alumina em diferentes temperaturas de aquecimento: até 60° C, até 300° C, até 700° C e até 1200° C.

De acordo com Boddington (1990), grande cuidado deve ser tomado ao estabelecer a taxa de aquecimento na análise térmica, uma vez que esta pode influenciar na determinação da temperatura de ignição. Em seu experimento, taxas mais altas de aquecimento levaram a maiores temperaturas de ignição.

Sendo assim, para os ensaios deste estudo a taxa de aquecimento utilizada foi de 5° C/min. As massas de ensaio foram de aproximadamente 40 mg para as frações ensaiadas .

4.3.3.2 Termogravimetria

Para avaliação das partículas acima de 10,0 mm foi necessário utilizar o cadinho de TG, uma vez que o interesse era de estudar a partícula inteira para comparar os resultados com o que de fato acontece numa situação de estocagem / empilhamento. Sendo assim, foi utilizado um cadinho maior, tipo prato, e a massa equivalente a uma pelota (aproximadamente 2,5 g). As pelotas inteiras foram avaliadas somente no aquecimento até 1200° C, uma vez que os ensaios a temperaturas mais baixas já haviam apresentado resultados pouco significativos nas frações menores.

4.3.4 Planejamento de Experimentos

Entre as técnicas de planejamento de experimentos disponíveis e compatíveis com o estudo proposto, optou-se pelo fatorial completo com repetição. Assim poder-se-á avaliar o erro experimental e determinar a significância das interações entre os fatores.

De acordo com Montgomery (2005), os experimentos fatoriais são largamente utilizados em avaliações nas quais vários fatores estão envolvidos e quando é necessário avaliar a interação entre os fatores e sua influência na variável resposta.

A notação normalmente utilizada para o planejamento fatorial consiste em n^k , onde n representa o número de níveis (valores que os fatores deverão assumir) e k o número de

fatores ou variáveis consideradas. A resposta consiste na propriedade ou parâmetro de qualidade do produto a ser avaliado.

Normalmente, o experimento fatorial é utilizado para uma primeira abordagem exploratória do assunto, onde procurar-se-á identificar fatores e níveis que impactam no estudo a ser desenvolvido.

É fundamental que na escolha dos fatores e níveis que constituem o planejamento de experimentos, o pesquisador tenha um conhecimento razoável do assunto envolvido e que, os níveis envolvidos não sejam muito distantes ou próximos demais. Isto poderia levar a erros de interpretação dos resultados, pois, como neste estudo apenas dois níveis são considerados, o comportamento da variável resposta entre estes níveis é uma reta. Caso a escolha dos níveis não siga um critério técnico e lógico, poderá haver pontos de máximo ou mínimo entre os níveis.

Além dos erros comuns de interpretação de dados, pode-se também levar à realização de uma grande quantidade de testes sem necessidade.

Neste trabalho optou-se pelo experimento fatorial de dois níveis, ou seja, 2^k . Os níveis podem ser quantitativos (Celsius, min, %, g/l, etc.) ou qualitativo (presente, ausente, tipos diferentes de catalisadores, etc.). São ainda considerados “altos” (maior valor ou presente) ou “baixos” (menor valor ou ausente). Os fatores (k) podem ser variáveis de processo, condições de trabalho ou de ensaio, a saber, temperatura, vazão, rotação, tempo, pressão, etc.

De acordo com as condições de experimentação, os ensaios devem ser aleatorizados, visando eliminar ou minimizar erros ou tendências que por ventura comprometam o resultado.

Então, um planejamento de experimentos que considere três fatores (temperatura, pressão, tempo) e dois níveis ($100^{\circ}\text{C}/200^{\circ}\text{C}$; 3 bar/ 8 bar; 1h/ 4h) com repetição e cada ensaio, terá no total: $2^3 \times 2 = 16$ condições de ensaios.

Não faz parte deste trabalho, mas, de acordo com a técnica do planejamento fatorial, há ainda a possibilidade de realizar um número inferior de ensaios. Isto é chamado de fatorial fracionado e pode reduzir o número para 8 ou 4 ensaios.

Para o estudo da desintegração, são vários os parâmetros que influenciam na variável resposta. Para efeito deste trabalho e tomando também como base o artigo de Mafra (2006), as variáveis selecionadas foram:

- Tubo de redução (retorta) – 11257 e 13930
- Rotação do tubo – 10 rpm e 15 rpm
- Temperatura de ensaio – 600 °C e 760 °C

Sendo assim, foi realizado um experimento fatorial com 3 fatores, o que gerou a necessidade de 32 ensaios, já se considerando as réplicas e os dois tipos de amostra. A Tabela 5 representa a notação de Yates para os ensaios a serem realizados conforme o planejamento de experimento proposto.

$$F = 2^{(3\text{variáveis})} * 2 \text{ amostras} * 2 \text{ ensaios} = 32 \text{ ensaios}$$

Tabela 5 . Matriz de Experimento Fatorial 2^3

Ensaio	A	B	C	Nome	Retorta	Rotação	Temperatura
1	-	-	-	(1)	11257	10	600
2	+	-	-	a	13930	10	600
3	-	+	-	b	11257	15	600
4	+	+	-	ab	13930	15	600
5	-	-	+	c	11257	10	760
6	+	-	+	ac	13930	10	760
7	-	+	+	bc	11257	15	760
8	+	+	+	abc	13930	15	760

Como exemplo, ao comparar os ensaios 1 e 3, pode-se avaliar somente o efeito da rotação sobre a desintegração da amostra.

Tanto o planejamento dos ensaios quanto a avaliação dos resultados foram realizados com o auxílio do software Statistica 2009.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os resultados de análise química das pelotas de redução direta, PRD A e B, estão apresentados na Tabela 6, com teor de ferro total analisado por via úmida, composição química por fluorescência de Raios-X (elementos majoritários), perda por calcinação, basicidade binária ($B_2 = CaO/SiO_2$) e fechamento estequiométrico (Fech).

Tabela 6 . Composição química das pelotas PRD A e PRD B.

	Teor (%)										
	FeT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO	TiO ₂	PPC	B ₂	Fech
PRD A	68,08	1,00	0,43	0,023	0,057	0,71	0,29	0,054	0,04	0,71	99,99
PRD B	66,95	1,31	1,11	0,020	0,369	1,08	0,09	0,046	0,1	0,82	99,98

As pelotas são bastante distintas entre si, apesar de ambas serem adequadas para o processo Midrex de redução direta. A PRD A possui maior teor de ferro total e menor teor dos contaminantes, principalmente sílica, alumina, óxido de cálcio e manganês (em todas suas formas óxidas). No entanto possui um teor mais elevado de óxido de magnésio (MgO). A basicidade binária da PRD A é ligeiramente mais baixa que a da PRD B.

A Tabela 7 apresenta os resultados dos ensaios físicos (resistência à compressão ISO 4700, desintegração dinâmica e grau de metalização ISO 11257). A resistência à compressão das pelotas é bastante semelhante, bem como os resultados obtidos pelo ensaio metalúrgico de desintegração e grau de metalização.

Tabela 7 . Resultados de Compressão, Grau de Metalização e Desintegração Dinâmica

			PRD A	PRD B
ISO 4700	RCOMP	daN/pelota	278	271
ISO 11257	GM	%	95,48	95,50
	-3,15mm	%	1,02	1,63

*1daN≈1,02kgf

Conforme já observado na literatura, a norma ISO 11257 de ensaio metalúrgico não fornece informações no sentido de prever o comportamento industrial destes produtos. Os parâmetros de avaliação da norma (grau de metalização e finos abaixo de 3,15mm) estão muito próximos para ambas as pelotas. No entanto, é de conhecimento da Vale pelo relato de seus clientes que a PRD B apresenta melhores resultados de grau de metalização que a PRD A, porém gera maior quantidade de finos dentro do reator (maior desintegração). Nenhum destes efeitos pode ser percebido nitidamente nos ensaios apresentados na Tabela 7, cujos valores são fruto da média de ensaios realizados em duplicata conforme prescrito pela norma.

A experiência industrial apresenta valores de desintegração abaixo de 3,15 mm em torno de 2,5%, enquanto que o ensaio normalizado apresentou resultados próximos a 1,0%, não refletindo a operação de um reator. A variabilidade o ensaio não permite afirmar que os resultados de 1,02% e 1,63% para a fração menor que 3,15mm das pelotas PRD A e B são diferentes.

Os resultados de porosimetria BET também se mostraram pouco elucidativos, uma vez que não foi detectada diferença entre as amostras (Tabela 8). Isto provavelmente se deve ao fato da metodologia BET medir apenas microporos (diâmetro < 2nm) e mesoporos (diâmetro até 50 nm).

Tabela 8 . Resultados por adsorção de nitrogênio, calculados por BET, das pelotas de redução direta.

Amostras de pelotas	Superfície específica BET (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro máximo dos poros (nm)
PRD A	4,6	3,7	4,2	38,0
PRD B	4,6	3,7	4,2	43,7

Já os resultados de porosimetria de mercúrio, a qual mede mesoporos e macroporos (diâmetros superiores a 50 nm), apresentados na Tabela 9 mostraram significativa diferença entre a PRD A e a PRD B, sendo a segunda bem mais porosa que a primeira.

Tabela 9 . Resultados de Porosimetria de Hg das pelotas para redução direta.

Amostras de pelotas	Porosidade (%)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Área total dos poros (m ² /g)
PRD A	29,96	0,150	2,3
PRD B	38,75	0,059	8,1

Os difratogramas apresentados na figura 45 mostram a presença dominante de hematita nas pelotas queimadas. Não foram detectadas fases minoritárias presentes nas amostras como silicatos ou Ca-ferritas.

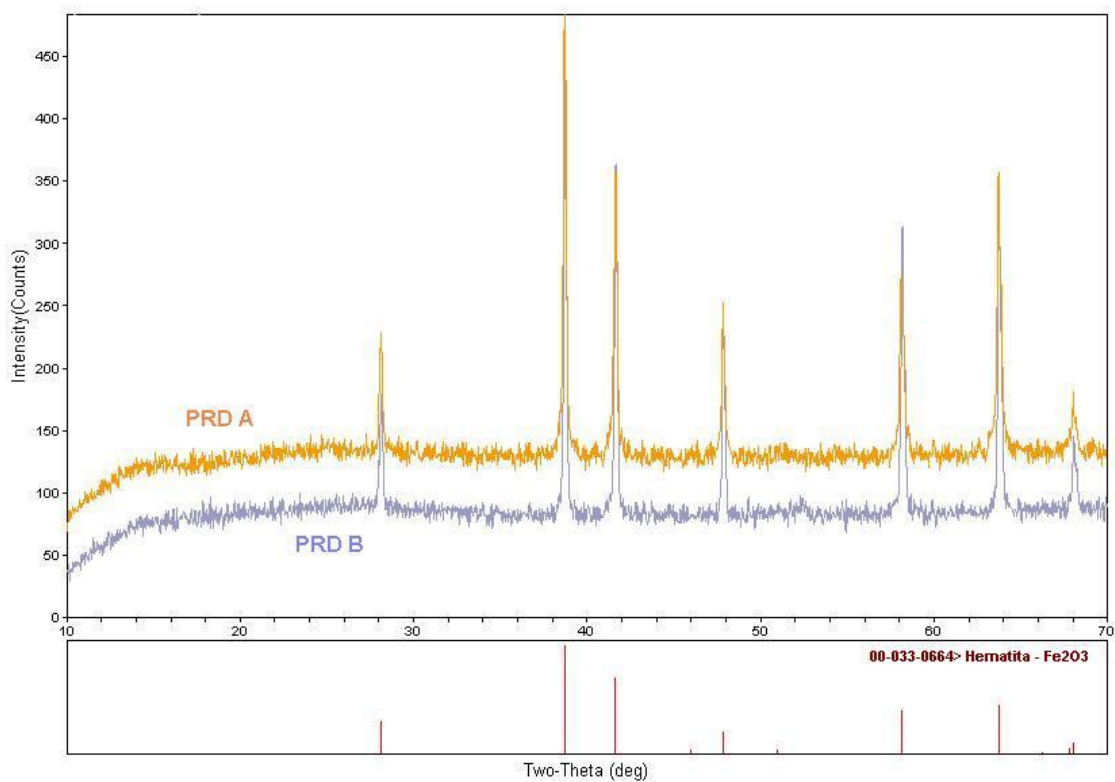


Figura 45 . Difratograma comparativo das pelotas queimadas

Nas Figuras 46 e 47 podemos observar as diferenças estruturais dos materiais.

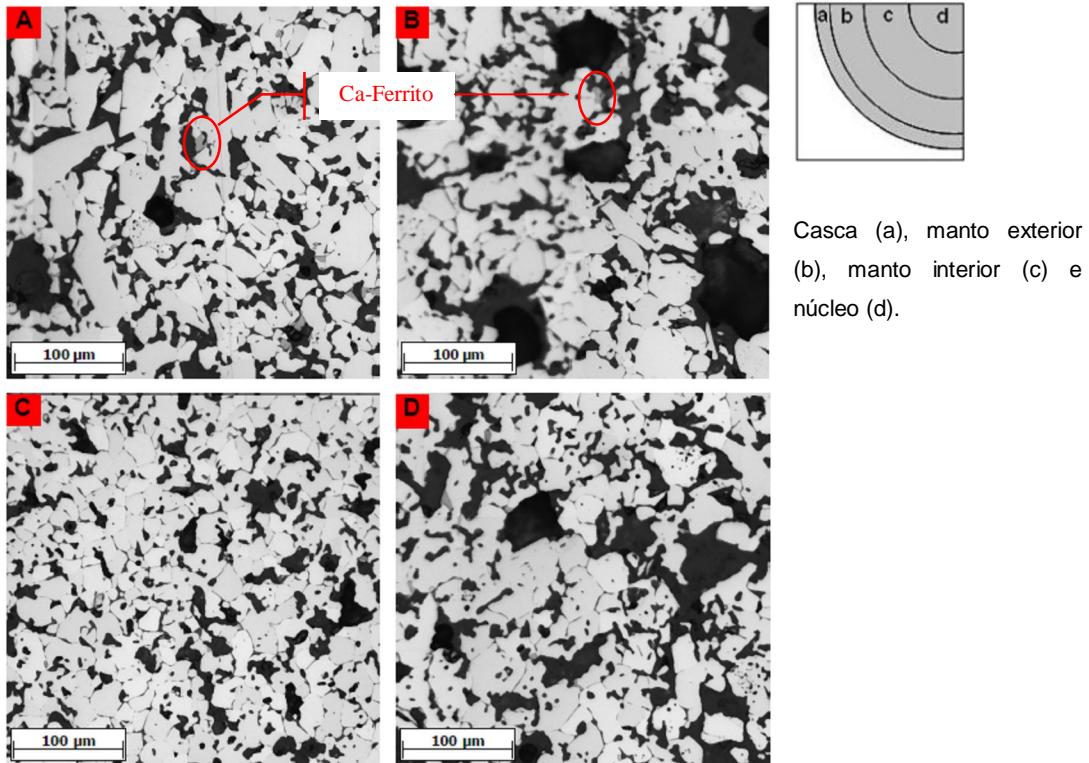


Figura 46 . Micrografias da PRD A por microscopia ótica.

Pode-se observar o predomínio de hematita em todas as regiões da PRD A. Há também a ocorrência local de Ca-ferrito, em especial nas regiões de borda e manto externo. Observa-se uma porosidade intergranular, e poros médios provavelmente advindos de insumos.

Também na PRD B observa-se o predomínio de hematita em todas as regiões e a ocorrência local de Ca-ferrito. No entanto, nesta pelota pode-se observar que o silicato de cálcio permeia os interstícios das partículas de hematita. Além disso, ocorre uma porosidade intergranular e partículas de hematita com maior variação de tamanho que a PRD A, devido à característica do minério.

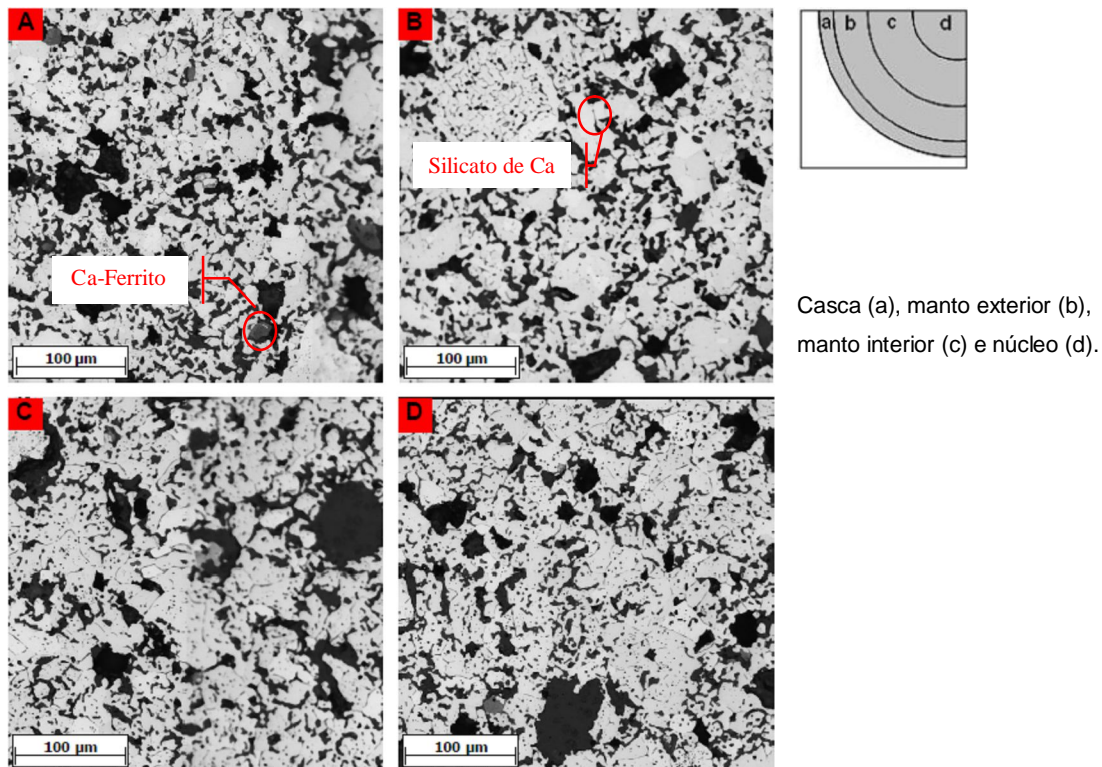


Figura 47 . Micrografias da PRD B por microscopia ótica.

Na figura 48 podemos observar os espectros de Mössbauer obtidos para PRD A e PRD B. Os espectros das duas amostras são similares, sendo compostos majoritariamente por um sexteto estreito de hematita.

As análises realizadas em *basket test* apresentaram resultados de geração de finos muito distintos do comportamento do reator de redução direta em campanha estável. A determinação da fração passante na peneira 0,60mm da amostra DRI industrial é comprometida pela amostragem sobre a correia de descarga do reator. Esta amostragem não é através de cortador automático e a correia não foi parada para realizar a coleta. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

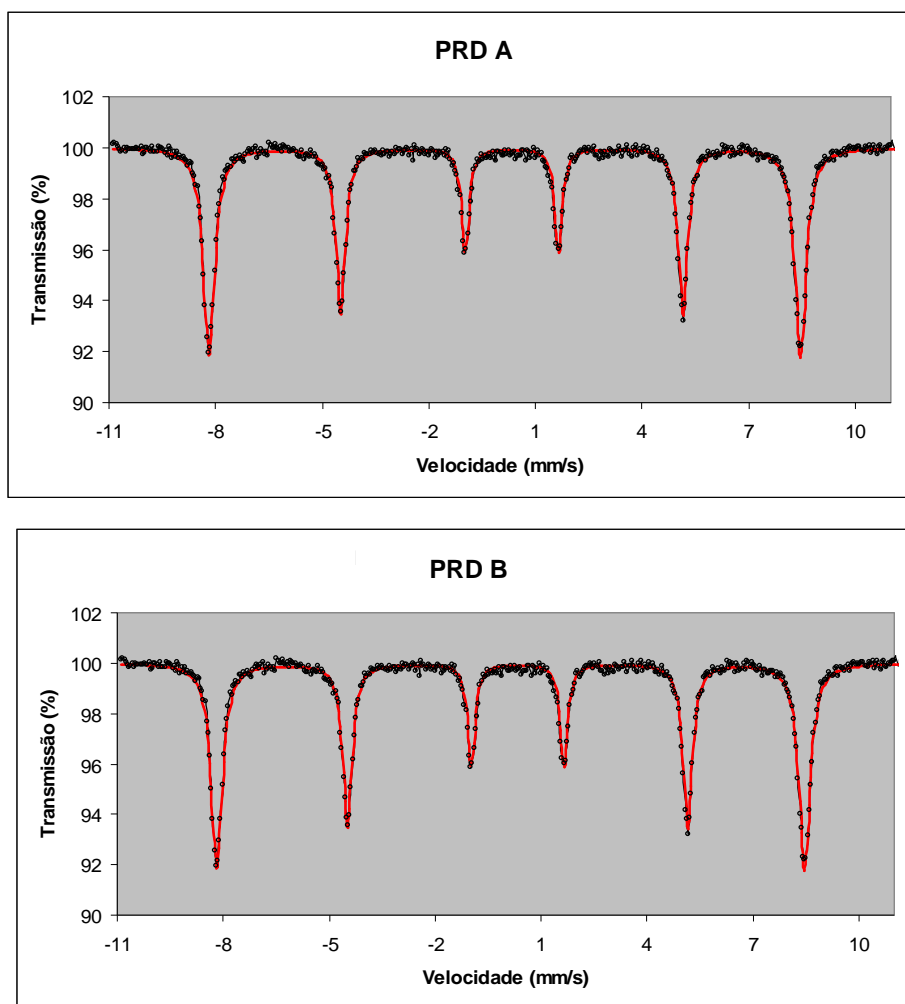


Figura 48 . Espectro Mössbauer para PRD A e PRD B

Tabela 10 . Resultados de *basket test* para amostras de pelota de redução direta.

FRAÇÃO (%)	<i>BASKET TEST</i>			DRI - Amostra Industrial
	PRD A	PRD B	Amostra Rotina	
+ 6,3 mm	92,4	92,1	92,8	96,1
+ 3,15 mm	0,28	0,38	0,15	1,40
+ 0,60 mm	0,28	0,38	0,29	1,89
Passante (-0,60 mm)	7,0	7,2	6,7	0,6

Percebe-se que a geração de finos retidos nas malhas de 3,15 mm e 0,60 mm no *basket test* foi bem inferior aos resultados do DRI industrial. No entanto, o material de fundo (inferior a 0,60 mm) foi bem mais elevado do que o apresentado pela amostra de DRI industrial.

Tabela 11 . Balanço de Massa do *Basket Test*

			PRD A	PRD B	
PELOTAS	<i>Baskets</i>	Qtde	10	10	
	Massa	kg/basket	0,9	1,0	
	Massa Total	kg	9,0	10,0	
	Fe _{total}	%	67,93	67,14	
kg (A)		6,11	6,71		
DRI APÓS BASKET TEST	DRI Total		kg	7,15	7,95
	+ 6,3 mm	Massa	kg	6,61	7,32
		Fe _{total}	%	92,54	91,55
	kg (B)		6,12	6,70	
	+ 3,15 mm	Massa	kg	0,02	0,03
	+ 0,60 mm	Massa	kg	0,02	0,03
	- 0,60 mm (Fundo)	Massa	kg	0,5	0,57
		Fe _{total}	%	81,87	92,65
kg (C)	0,41		0,53		
DRI - FINOS	Fundo estimado (balanço de massa) = (A – B) = D		kg	0,00	0,01
	Fundo real (pesado após ensaio) = (C)		kg	0,41	0,53
	Incorporado (real – estimado) = (C – D)		kg	0,41	0,52

Para entender a diferença significativa entre o passante em 0,60mm nos ensaios de *basket test* e no DRI Industrial, pode-se lançar mão da Tabela 11, a qual apresenta um balanço de massa das amostras avaliadas, tanto na fase óxido quanto reduzidas.

Avaliando mais profundamente o caso, constatamos através deste balanço de massa do Fe total para as amostras de PRD A e PRD B que houve incorporação de massa na amostra. Ou seja, finos do reator que estavam fora da cesta aderiram na tela de proteção e acabaram sendo incorporados à amostra pela tela protetora. Estes superfinos então resultaram no alto valor obtido para a massa abaixo de 0,60mm.

Supondo que todo o material menor que 0,60mm não pertença à amostra original, tendo sido transferido do reator para dentro dos *baskets*, e eliminando sua massa do cálculo de distribuição granulométrica os resultados obtidos seriam conforme Tabela 12.

Tabela 12 . Resultados de *basket test* excluindo massa incorporada

FRAÇÃO (%)	<u>BASKET TEST</u>			DRI Amostra
	PRD A	PRD B	MIX ROTINA	Industrial
+ 6,3 mm	99,4	99,2	99,5	96,1
+ 3,15 mm	0,30	0,41	0,16	1,40
+ 0,60 mm	0,30	0,41	0,31	1,89
Passante (-0,60 mm)	0,0	0,0	0,0	0,6

5.2 METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA DESINTEGRAÇÃO DINÂMICA

As análises foram realizadas conforme Planejamento de Experimento no item 4.3.6. Na Tabela 13 é apresentada a média dos resultados obtidos para os parâmetros designados nas frações: acima de 10 mm (+10 mm), abaixo de 10 mm e acima de 3,15 mm (10+3,15 mm) e abaixo de 3,15 mm (-3,15 mm). A condição de ensaio 11257 / 10 / 760 (retorta / rpm / temperatura de redução, respectivamente) correspondem à norma ISO 11257.

Tabela 13 . Resultados de Desintegração Dinâmica pela ISO11257 usual e modificada, conforme planejamento do Experimento Fatorial

Condições de Ensaio			PRD A			PRD B		
Retorta	RPM	T (°C)	+10 mm	10+3,15 mm	-3,15 mm	+10 mm	10+3,15 mm	-3,15 mm
11257	10	600	91,20	8,55	0,25	71,75	27,44	0,82
13930	10	600	33,57	37,20	29,23	31,59	37,50	30,92
11257	15	600	93,13	6,48	0,40	72,62	25,94	1,44
13930	15	600	46,50	21,88	31,62	34,39	26,57	37,55
11257	10	760	89,31	9,49	1,20	86,89	11,45	1,66
13930	10	760	67,97	28,79	3,24	41,77	46,98	11,26
11257	15	760	86,41	11,54	2,06	83,90	14,23	1,88
13930	15	760	62,15	33,64	4,22	34,29	52,75	12,97

5.2.1 Análise estatística

A fração de ensaio controlada na norma para a desintegração dinâmica (RDI_{DR}) é o percentual passante na peneira com abertura igual a 3,15 mm. Desta forma, todas as discussões a seguir serão relacionadas a esta fração, a não ser quando especificada outra malha de interesse. A

Tabela 14 apresenta o resultado da análise de variância do experimento, onde SQ é a soma dos quadrados, gl é o grau de liberdade e MQ é o quadrado médio.

Tabela 14 . Análise de variância (ANOVA) para PRD A e PRD B

ANOVA PRD A						ANOVA PRD B					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P
(1) Retorta	1050,89	1	1050,89	5644,09	0,0000	(1) Retorta	1887,90	1	1887,90	808,60	0,0000
(2) Rotação	5,75	1	5,75	30,87	0,0005	(2) Rotação	21,07	1	21,07	9,02	0,0170
(3) Temperatura	655,74	1	655,74	3521,84	0,0000	(3) Temperatura	461,39	1	461,39	197,62	0,0000
1 e 2	0,94	1	0,94	5,03	0,0552	1 e 2	14,03	1	14,03	6,01	0,0399
1 e 3	772,15	1	772,15	4147,00	0,0000	1 e 3	517,79	1	517,79	221,77	0,0000
2 e 3	0,02	1	0,02	0,10	0,7581	2 e 3	1,10	1	1,10	3,04	0,1193
1*2*3	1,63	1	1,63	8,77	0,0181	1*2*3	5,11	1	5,11	2,19	0,1774
Erro	1,49	8	0,19			Erro	18,68	8	2,33		
Total SQ	2488,61	15				Total SQ	2933,06	15			

De acordo com os gráficos de Pareto (Figuras 49 e 50) podemos observar que, tanto para a PRD A quanto para a PRD B, os efeitos principais e as interações mais significativas, com 95% de certeza, foram: retorta, temperatura e a interação retorta-temperatura, na geração de finos após redução.

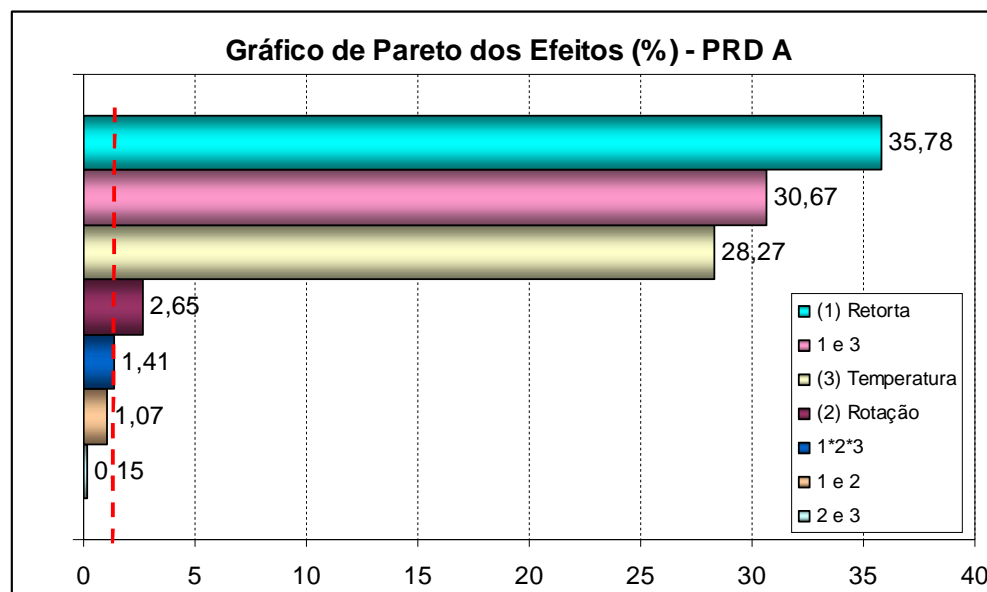


Figura 49 . Gráfico de Pareto dos efeitos - PRD A

Para a PRD A aparece ainda o efeito da rotação com pequena significância, bem como a interação dos três fatores. As interações temperatura-rotação e retorta-rotação não foram significativas (valor-P > 0,05 na ANOVA). Já na PRD B a interação dos três fatores não é

considerada significativa, e aparece, também com pequena significância, a interação retorta-
rotação (valor-P < 0,05 na ANOVA).

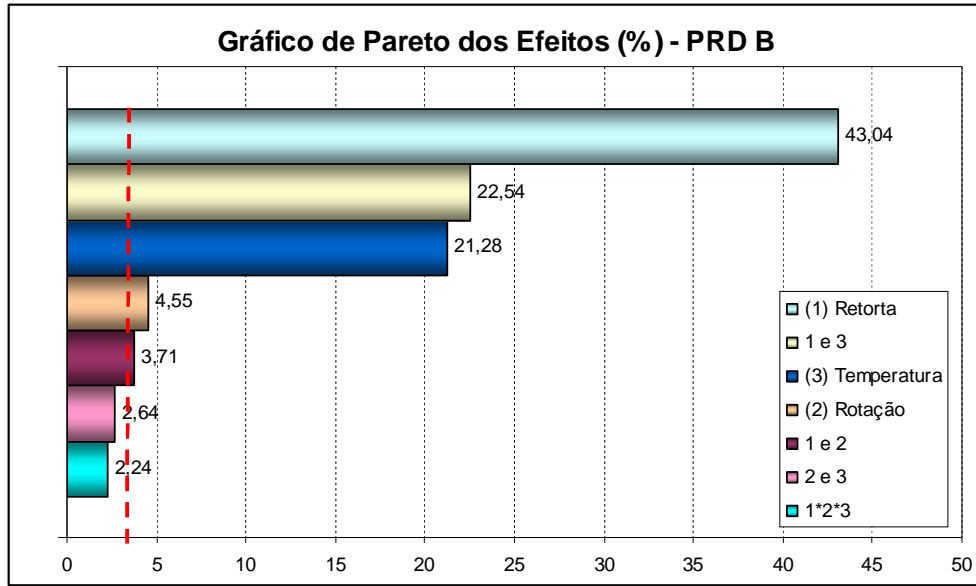


Figura 50 . Gráfico de Pareto dos Efeitos - PRD B

Uma vez que ocorre interação entre os fatores retorta e temperatura, de acordo com Gomes (1990), devemos então aplicar o teste de Tukey para comparar os níveis da retorta dentro da rotação e vice versa. Este teste é bem exemplificado por Vieira, (1989).

Primeiramente calculamos o Δ através da fórmula:

$$\Delta = k \times \sqrt{\frac{MQ_{residuo}}{r}}$$

onde:

k é uma constante tabelada (Gomes, 1990);

$MQ_{residuo}$ é o quadrado médio do resíduo (obtido através da ANOVA);

r é o número de repetições.

$$\Delta_A = 5,60 \times \sqrt{\frac{0,186}{2}} = 1,708$$

Comparando o Δ_A com as diferenças em módulo $[R_1-R_2]$ e $[T_1-T_2]$ para cada condição de ensaio, onde R_1 é a retorta da ISO 11257, R_2 a retorta da ISO 13930, T_1 a temperatura de 600°

C e T₂ a temperatura de 760° C, podemos identificar como fatores significativos aqueles que possuem valor superior ao Δ. Estes se encontram indicados na Tabela 16 com um asterisco.

	R ₁	R ₂	[R ₁ -R ₂]
T ₁	0,25	29,23	28,98 *
T ₂	1,20	3,24	2,04 *
[T ₁ -T ₂]	0,95	25,83 *	

Tabela 15 . Tabela para teste de Tukey – PRD A

Da mesma forma, para a PRD B temos:

$$\Delta_B = 5,60 \times \sqrt{\frac{2,335}{2}} = 6,051$$

	R ₁	R ₂	[R ₁ -R ₂]
T ₁	0,82	30,92	30,1 *
T ₂	1,66	11,26	9,60 *
[T ₁ -T ₂]	0,84	19,66 *	

Tabela 16 . Tabela para teste de Tukey – PRD B

Comparando os valores das diferenças apresentadas nas Tabelas 15 e 16 com os valores de Δ calculados, podemos observar, tanto para PRB A quanto para PRD B, que:

- i) a retorta teve efeito sobre a geração de finos, tanto na T₁ como na T₂;
- ii) a temperatura teve efeito na geração de finos somente na R₂.

Com isso, podemos concluir que a variável de maior significância para este estudo é, de fato, a retorta.

Os gráficos de superfície de contorno (Figuras 51 e 52) são aproximações do comportamento das variáveis, uma vez que uma destas, retorta, é uma variável discreta e não existem pontos intermediários que possibilitem interpolações entre as condições “+” e “-”. No entanto, estas superfícies, mesmo que estimativas, ajudam a visualizar o resultado do experimento realizado. A variável rotação foi considerada constante e igual a 10 rpm nos estudos a seguir, uma vez que seu efeito foi o menos significativo dentre as três variáveis.

A retorta da ISO 11257 não apresenta diferenciação clara entre amostras e nem resposta à variação da temperatura. Por outro lado, a retorta da ISO 13930 demonstra resultados extremamente elevados de desintegração quando testada na temperatura de 600 °C. Estes resultados são muito superiores aos obtidos em escala industrial, não podendo esta ser considerada uma boa condição de ensaio.

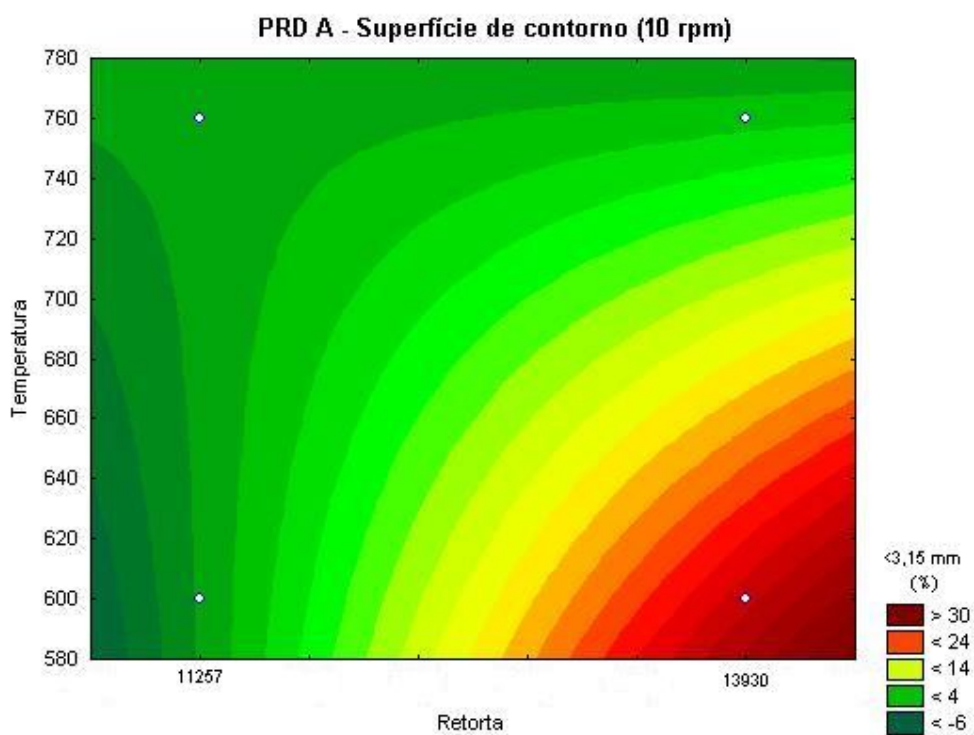


Figura 51 . Gráfico de superfície de contorno PRD A (Temperatura vs. Retorta)

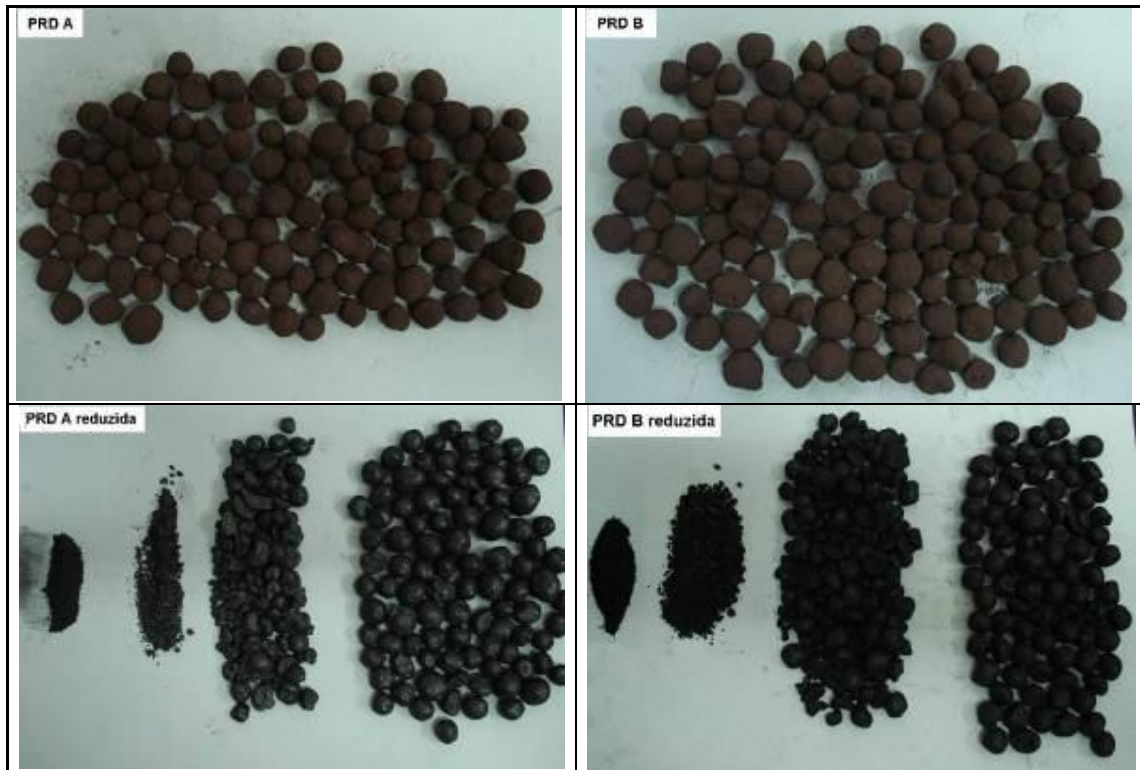


Figura 53 . Amostras de pelotas de redução direta antes e após ensaio de desintegração dinâmica modificado (retorta ISO 13930 /10 rpm / 760° C).

Uma vez selecionada a metodologia de redução que melhor representou a geração de finos em escala industrial, todos os ensaios e caracterizações em pelotas reduzidas a seguir serão realizados em amostras submetidas a esta condição selecionada (retorta da ISO 13930, 10 rpm e temperatura de 760°C).

5.2.2 Caracterização das amostras – PRD A e PRD B reduzidas

Os difratogramas das amostras reduzidas no ensaio modificado de desintegração dinâmica indicam a presença dominante de Fe metálico com cementita subordinada, conforme pode ser observado na Figura 54.

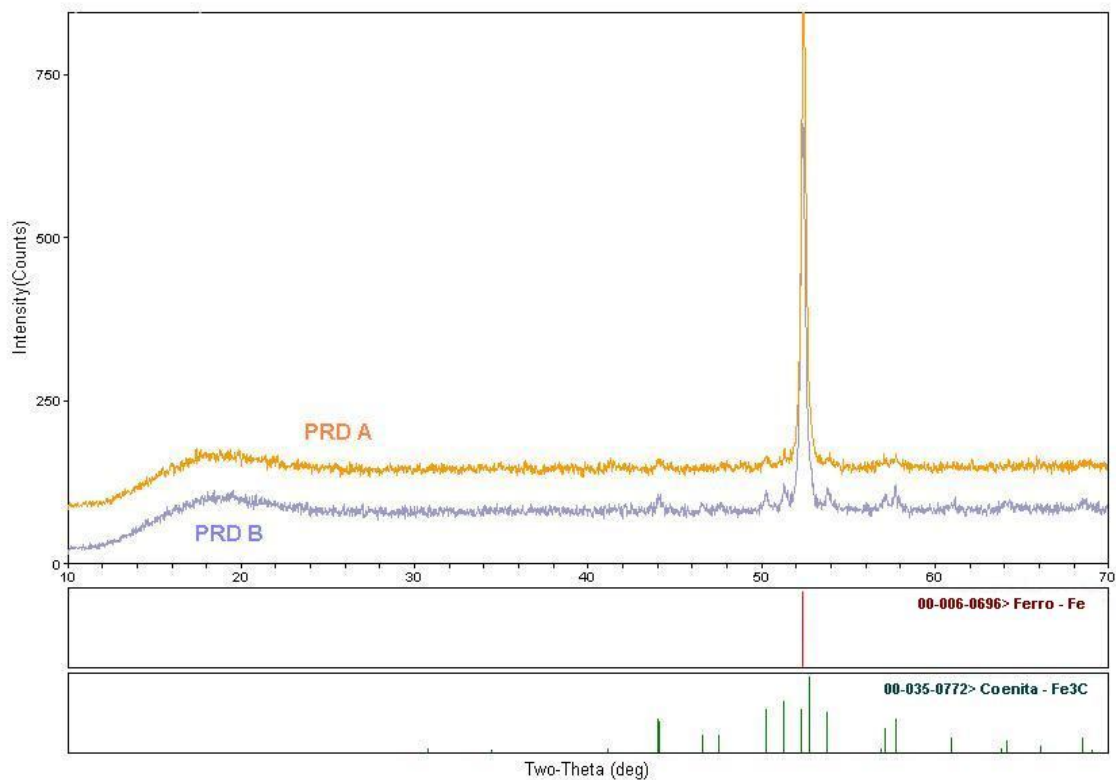
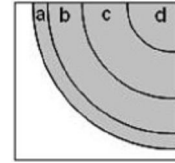
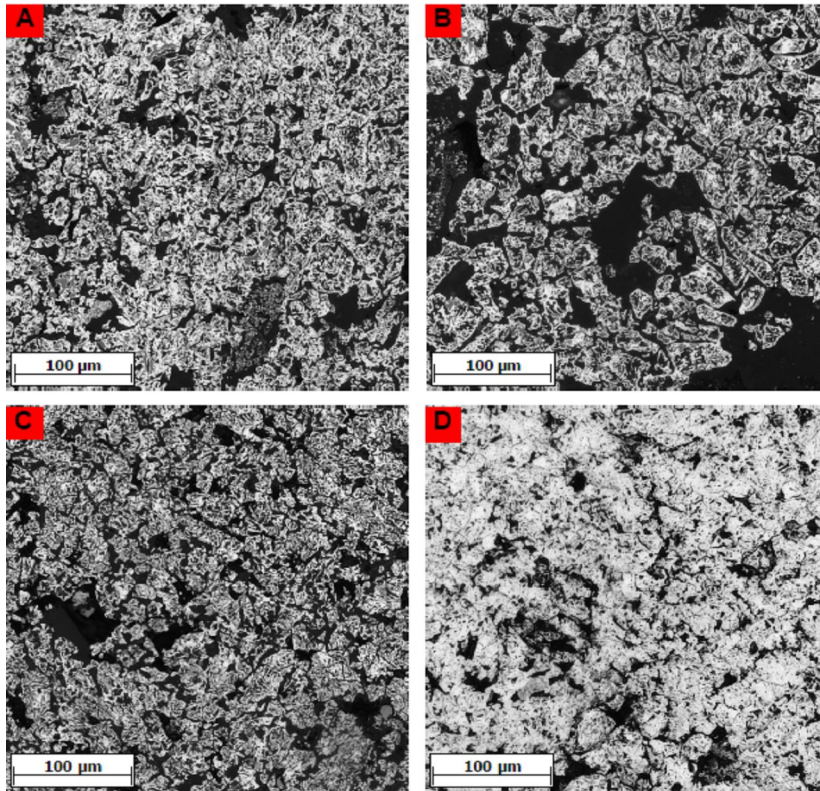


Figura 54 . Difratoograma comparativo das amostras reduzidas

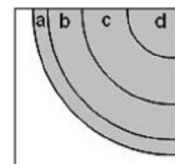
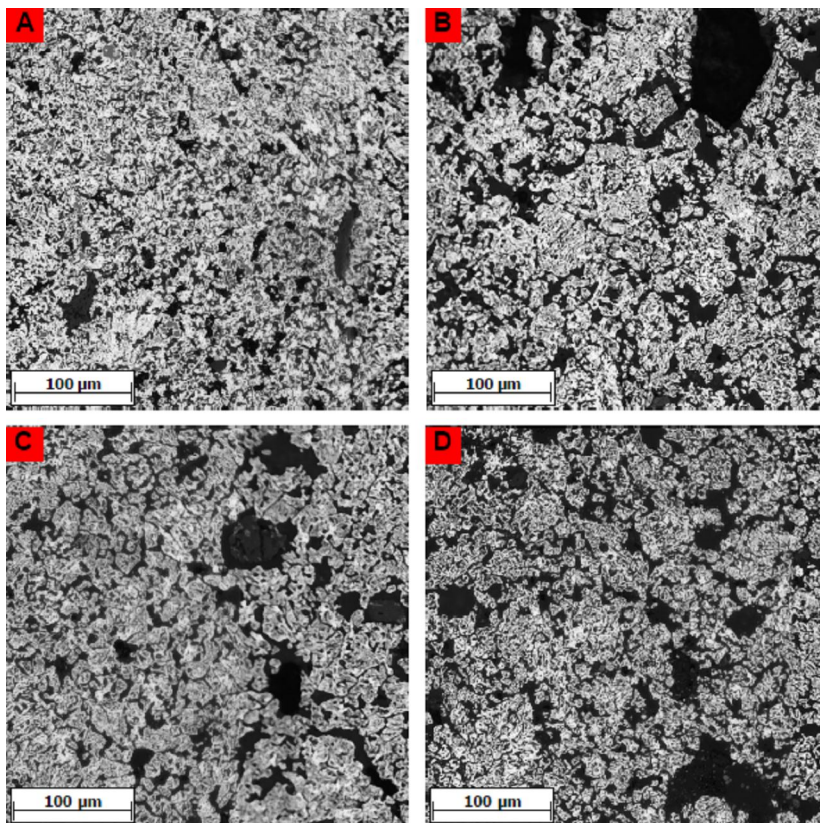
Foram realizadas análises de microestrutura também nos materiais após redução por ensaio ISO 11257 modificado. As pelotas reduzidas apresentaram as seguintes micrografias apresentadas nas Figuras 55 e 56.

Em todas as regiões da PRD A observa-se o predomínio de Fe metálico. Apesar da intensa transformação, é possível identificar os contornos da fase óxido precedente. A pelota reduzida apresenta elevada porosidade, sendo possível distinguir porosidade intergranular remanescente das partículas de óxido e porosidade intragranular gerada da transformação do óxido em Fe metálico. A estrutura zonada é dada em função da diferença de menor porosidade no núcleo.



Casca (a), manto exterior (b), manto interior (c) e núcleo (d).

Figura 55 . Micrografias PRD A após redução



Casca (a), manto exterior (b), manto interior (c) e núcleo (d).

Figura 56 . Micrografias PRD B após redução

Na PRD B também ocorre o predomínio de Fe metálico e são identificadas as formas remanescentes dos óxidos precedentes e porosidade intergranular. Esta apresenta maior uniformidade microestrutural que as pelotas PRD A.

Os espectros Mössbauer das amostras medidas à temperatura ambiente estão mostrados nas Figuras 57 e 58, onde o α -Fe está representado pelas linhas em vermelho e o Fe_3C nas linhas em azul em azul.

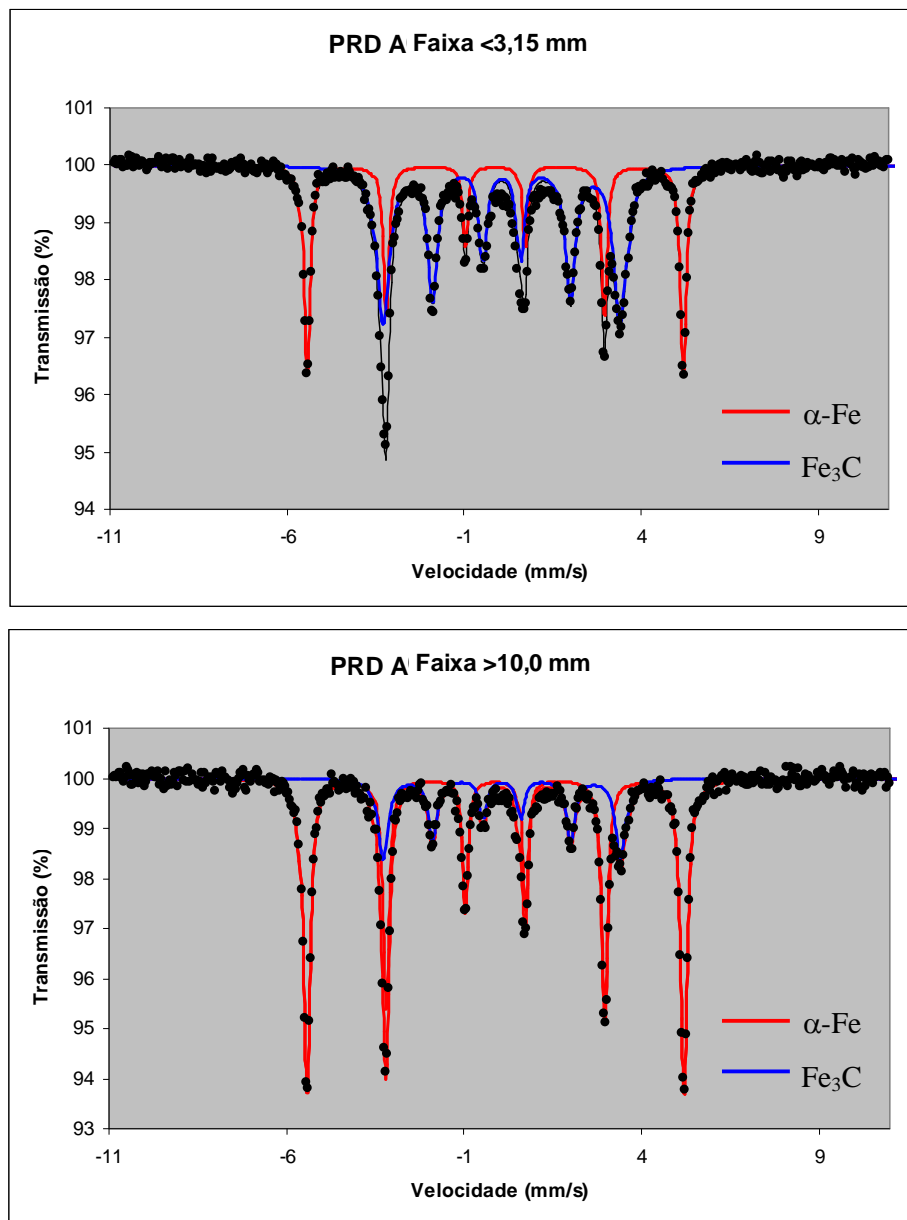


Figura 57 . Espectros Mössbauer das amostras de PRD A reduzidas

Os espectros são similares, sendo compostos por dois sextetos: (i) um sexteto externo com parâmetros hiperfinos característicos de α -Fe; e (ii) um sexteto com campo hiperfino (B_{hf}) de 20.8 T atribuído à presença de cementita (Fe_3C). Embora no ajuste dos espectros das amostras PRD B (>10,0 mm) e PRD A (<3,15 mm) apareçam apenas α -Fe e Fe_3C , observa-se um sinal muito insignificante na parte central dos espectros relativo a um dubleto (provavelmente menor que 1%). Devido à pequena quantidade da fase responsável pelo dubleto não foi possível inseri-lo no ajuste dos espectros. Estima-se que este dubleto seja consequência da presença de óxidos de ferro residuais nas amostras após a redução (Zhou, 1999).

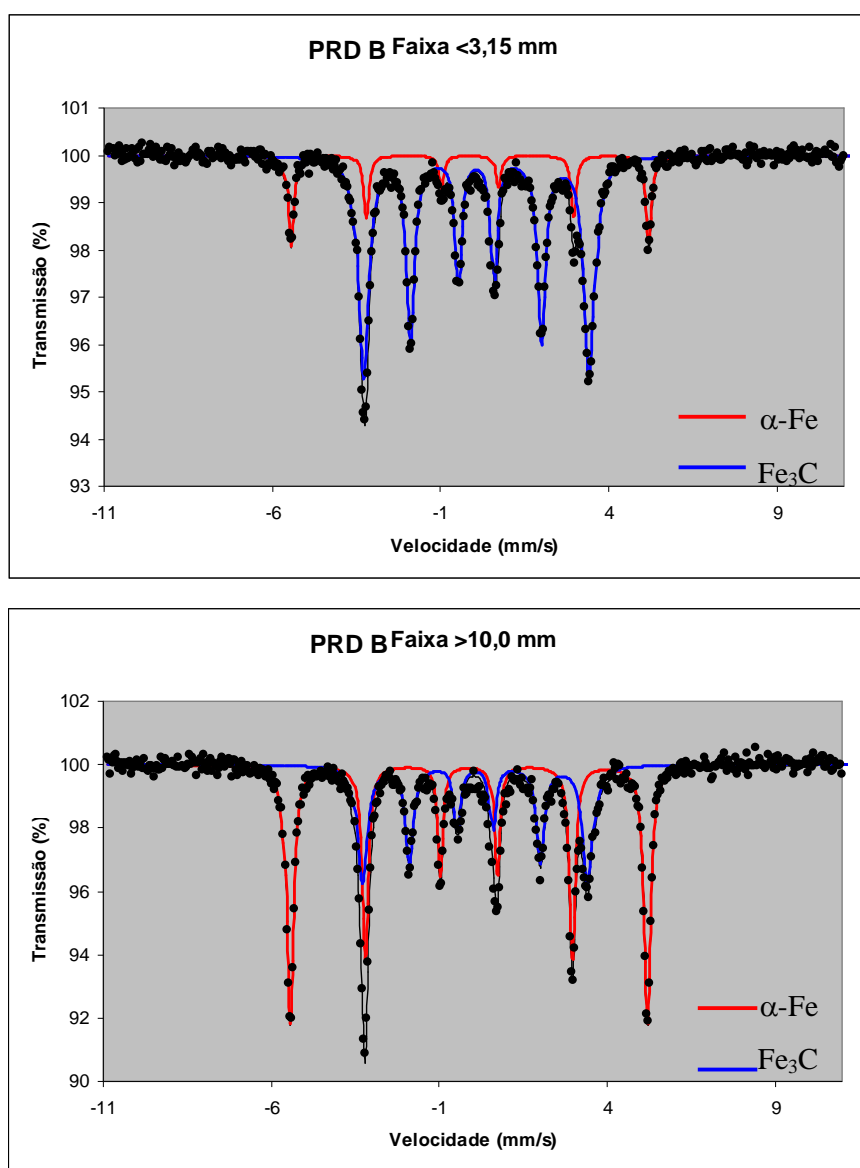


Figura 58 . Espectros Mössbauer das amostras de PRD B reduzidas

Nota-se, tanto para as amostras PRD A, quanto para as amostras PRD B, que a faixa granulométrica abaixo de 3,15 mm é sensivelmente mais rica em cementita que a faixa acima de 10 mm. Este resultado é esperado, uma vez que a cementita é uma fase mais frágil que a ferrita, portanto mais susceptível a quebra e geração de finos.

5.3 AVALIAÇÃO DA REOXIDAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA

A avaliação da reoxidação por análise térmica, realizada com o material fino abaixo de 0,5mm em baixa temperatura, não trouxe resultados relevantes. Conforme gráfico da Figura 59, a reoxidação não ocorreu, fato que pode ser observado pela redução na massa inicial. É de se imaginar que este material, com granulometria superfina possa ter absorvido umidade do ambiente e desprendido esta umidade mediante aquecimento, consumindo energia do meio.

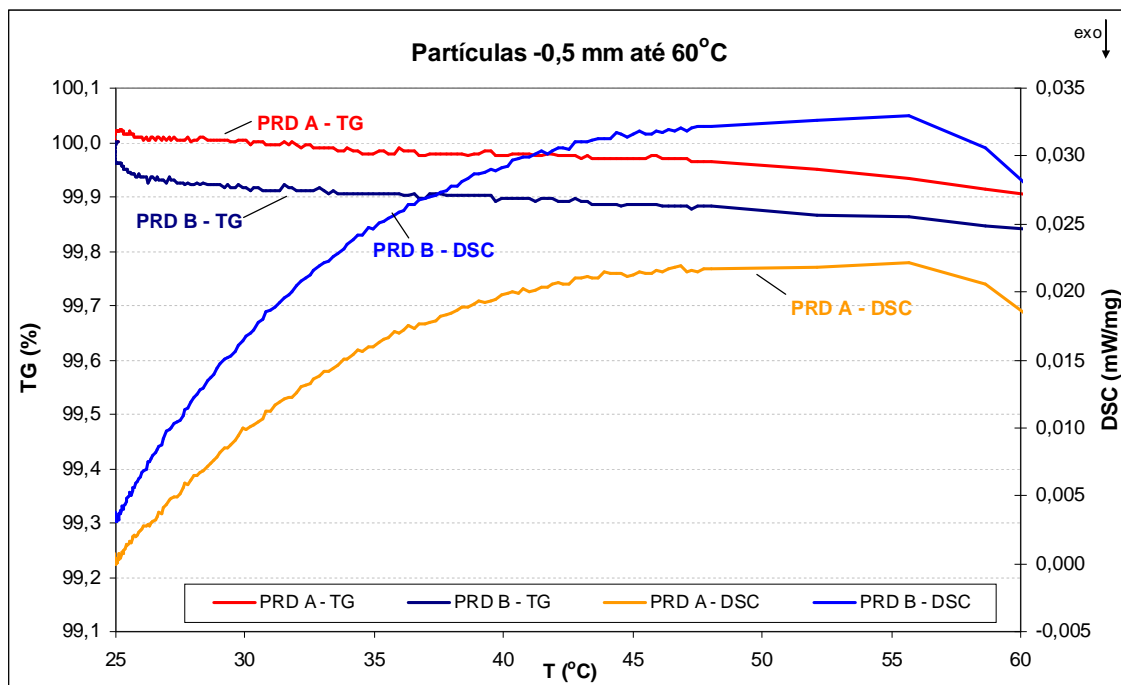


Figura 59 . Gráfico de TG e DSC para partículas de finos de pelotas reduzidas menores que 0,5mm reoxidados por análise térmica em $T \leq 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Uma vez constatado que os ensaios com materiais muito finos trariam estas interferências de absorção de água, o trabalho foi redirecionado para os finos abaixo de 3,15 mm. Os testes

com temperatura até 300 °C não apresentaram resultado significativo de reoxidação, conforme pode ser observado na Figura 60, que representa os testes realizados a 700°C.

Ao elevarmos a temperatura de ensaio até 700 °C podemos observar uma nítida diferença entre as pelotas em estudo. Ocorre ganho de massa significativo (na ordem de 20%) nas duas pelotas, sendo que a PRD B tem um ganho ligeiramente superior ao da PRD A. No entanto a maior diferença pode ser observada no desprendimento de energia das duas amostras. A PRD B chega a um pico exotérmico de -4,18 mW/mg a 495°C, enquanto que a amostra A alcança somente -2,85 mW/mg a 465 °C. Isto nos mostra claramente que, apesar de possuir menor teor de ferro total em sua composição química e grau de metalização similar (conforme norma padrão), a pelota B tende a reoxidar mais e com maior liberação de calor que a pelota A, gerando uma condição mais favorável ao surgimento das reações em cadeia de autoignição.

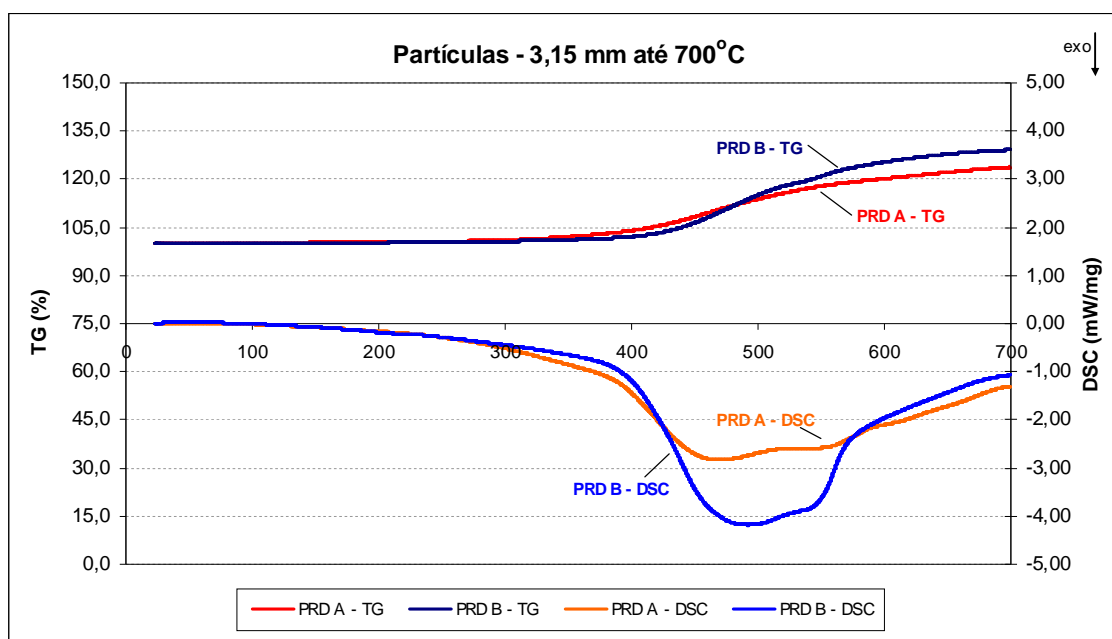


Figura 60 . Gráfico de TG e DSC para partículas de finos de pelotas reduzidas menores que 3,15 mm reoxidados por análise térmica em $T \leq 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Conforme citado anteriormente, Bandopadhyay (1989) defende a utilização das curvas de DSC para a determinação da temperatura de ignição em detrimento da utilização das curvas de TG.

No entanto, ambas as curvas apresentaram comportamentos similares no experimento realizado neste estudo, não havendo grande distinção entre a temperatura de ignição de pelota A e pelota B. A diferença está, sim, na maior reatividade de B com conseqüente maior aumento da massa e maior desprendimento de energia.

As partículas com granulometria superior a 10 mm, ou seja, as pelotas inteiras após ensaio de desintegração, também foram avaliadas em temperaturas até 1200 °C (Figura 61). No entanto, uma vez que o objetivo é observar o comportamento da pelota inteira (e não pulverizada) não foi possível realizar o ensaio de DSC devido à limitação de quantidade de massa a ser utilizada no cadinho de DSC.

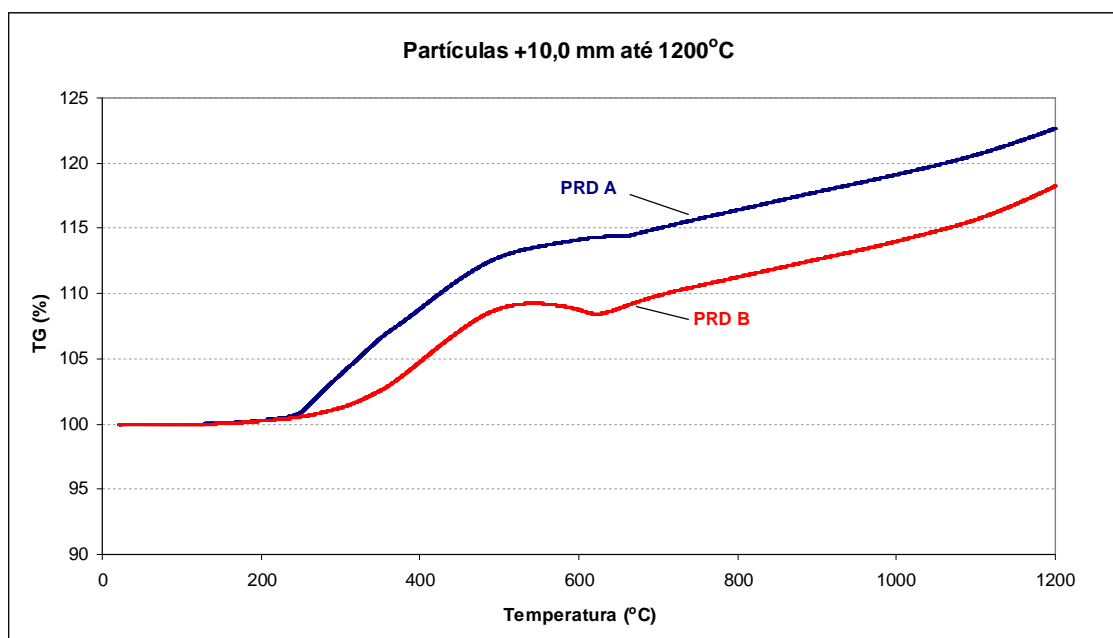


Figura 61 . Gráfico de TG para partículas de pelotas reduzidas maiores que 10 mm reoxidadas por análise térmica em $T \leq 1200$ °C

O resultado obtido é contrário aos apresentados nos ensaios anteriores: a PRD A apresenta maior ganho de massa que a PRD B. Esta inversão nos resultados pode ser explicada por um de dois fatores:

- i) a análise foi realizada a partir de uma única pelota inteira de cada material, não havendo garantia de que esta pelota seria a mais representativa do lote (não há como testar a resistência à compressão antes do ensaio); ou
- ii) a reoxidação de partículas inteiras segue uma tendência diferente daquela dos materiais de granulometria mais fina. Isto pode ocorrer em função de menor porosidade superficial em

PRD B que em PRD A, concomitantemente com maior porosidade interna de PRD B, como sugerem as micrografias das Figuras 55 e 56.

No entanto, um número maior de amostras deve ser analisado para garantir estatisticamente estas características.

É interessante observar que os resultados obtidos para as pelotas inteiras não podem ser comparados com os resultados dos finos em função da diferença dos cadinhos utilizados. A utilização do cadinho tipo prato tende a gerar maior reoxidação em função da maior área de contato dos gases com o material analisado. A Figura 62 exemplifica este fenômeno através da comparação da análise da PRD A em dois cadinhos diferentes e mesmas condições de análise.

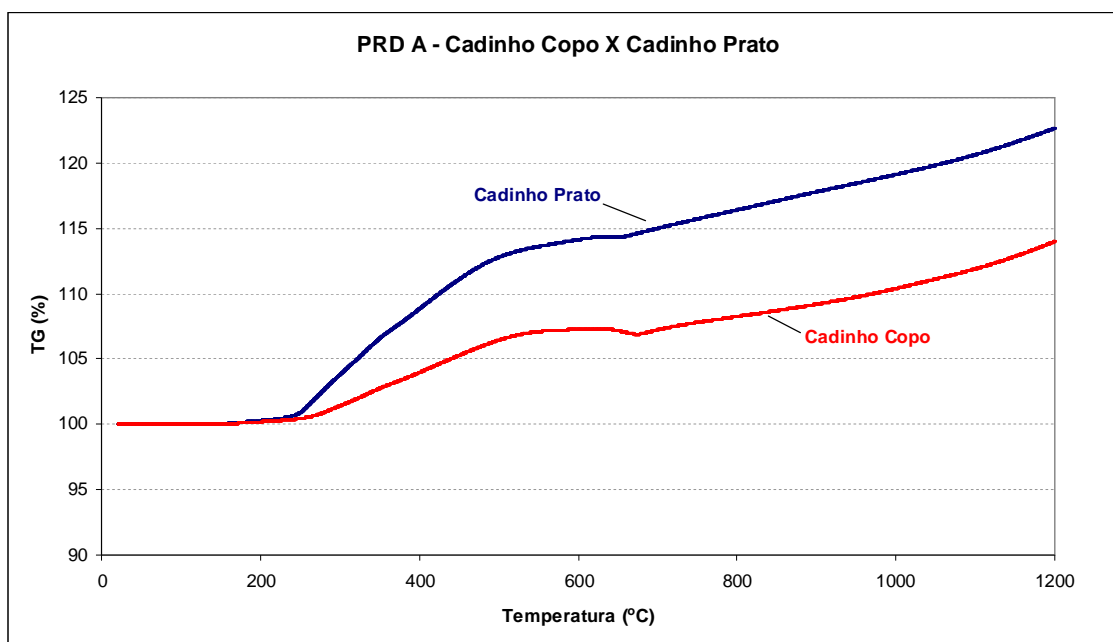


Figura 62 . Resultados de TG para diferentes tipos de cadinho na reoxidação por análise térmica de pelotas reduzidas

5.3.1 Caracterização após reoxidação

As amostras com granulometria acima de 10 mm foram submetidas a ensaios de caracterização após reoxidação. Os espectros de difração de raios-X são apresentados na Figura 63. Os difratogramas das amostras mostram a presença dominante de Fe metálico nas

pelotas reoxidadas. Não foram detectadas fases minoritárias presentes nas amostras, como silicatos ou Ca-ferritas.

A Tabela 18 apresenta a mineralogia qualitativa das amostras analisadas, comparando os resultados das pelotas queimadas, reduzidas e reoxidadas.

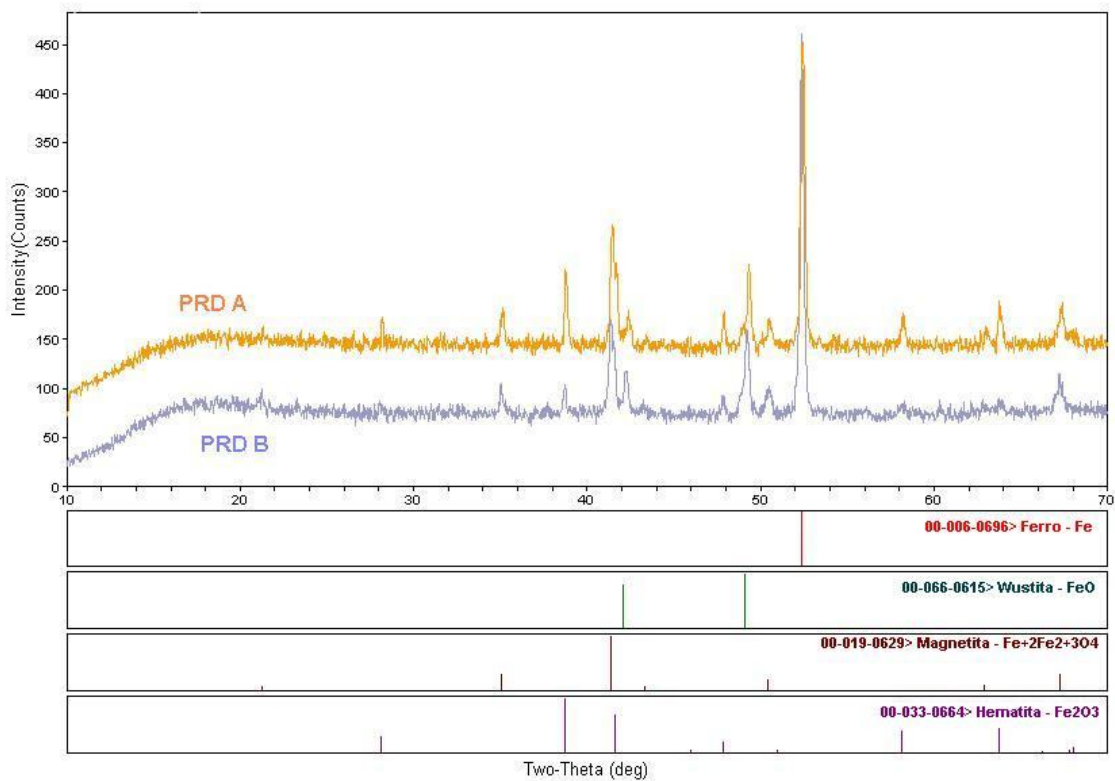


Figura 63 . Difratograma comparativo das amostras após reoxidação

Tabela 17 . Mineralogia qualitativa PRD A e PRD B

Mineral	Fórmula Teórica	Pelota queimada		Pelota reduzida		Pelota reoxidada	
		PRD A	PRD B	PRD A	PRD B	PRD A	PRD B
Hematita	Fe ₂ O ₃	++++	++++	-	-	++	+
Magnetita	Fe ₃ O ₄	-	-	-	-	++	++
Wustita	FeO	-	-	-	-	+	+
Cementita	Fe ₃ C	-	-	+	+	-	-
Fe metálico	Fe	-	-	++++	++++	++++	++++

Legenda: +++: presente na proporção relativa indicada -: não detectado

Foram realizadas ainda análises de microestrutura nos materiais reduzidos por ensaio ISO 11257 modificado e reoxidados em termobalança. As pelotas reoxidadas apresentaram as micrografias das Figuras 64 e 65.

A PRD A apresenta estrutura zonada devido ao processo de reoxidação que ocorre da borda para o núcleo da pelota. A casca está predominantemente transformada em hematita. No manto externo ocorre uma transição estreita de magnetita-wustita que é delimitada para a região de Fe-metálico por uma fratura. No núcleo ainda está preservado o Fe-metálico. A magnetita e wustita ocorrem associadas, não havendo descontinuidades marcantes entre as duas fases.

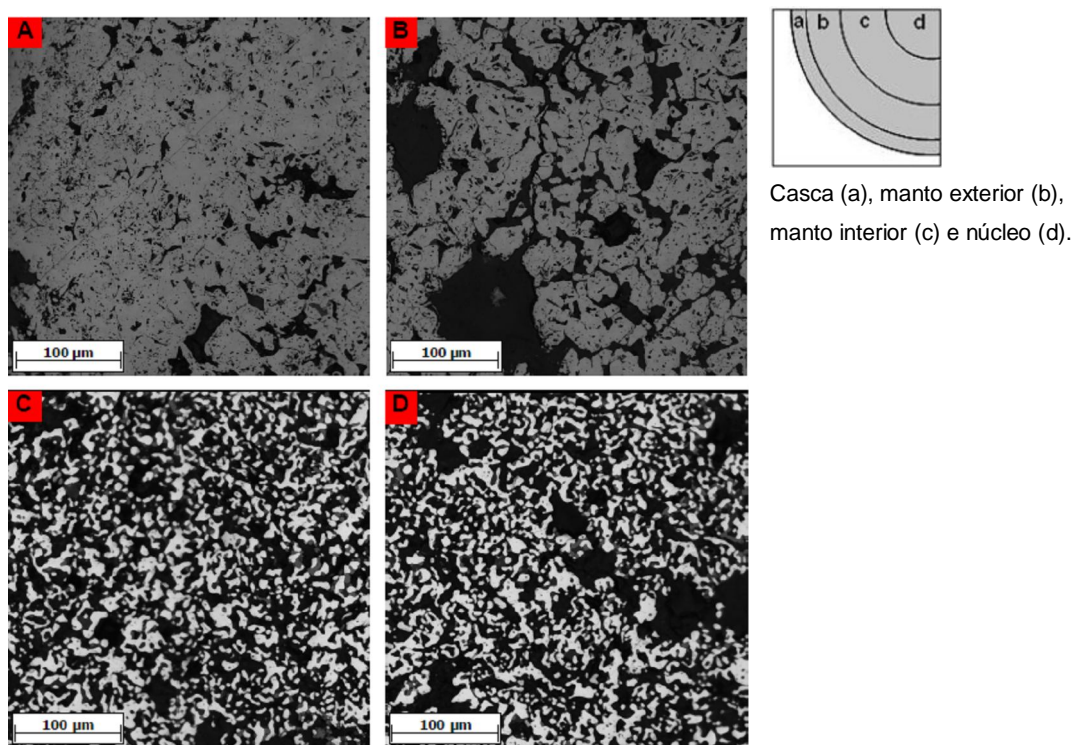


Figura 64 . Microestrutura da PRD A após reoxidação

Na PRD B, como na PRD A, a reoxidação ocorre da borda para o núcleo da pelota. A porção hematítica parece ser um pouco mais restrita que a formada na PRD A reoxidada. Já a região da fase de transição composta pelos óxidos magnetita-wustita parece ser um pouco mais espessa que a da PRD A, conforme pode ser observado na Figura 66. O núcleo de Fe metálico permanece inalterado. Wustita e magnetita ocorrem de modo similar ao observado na PRD A reoxidada.

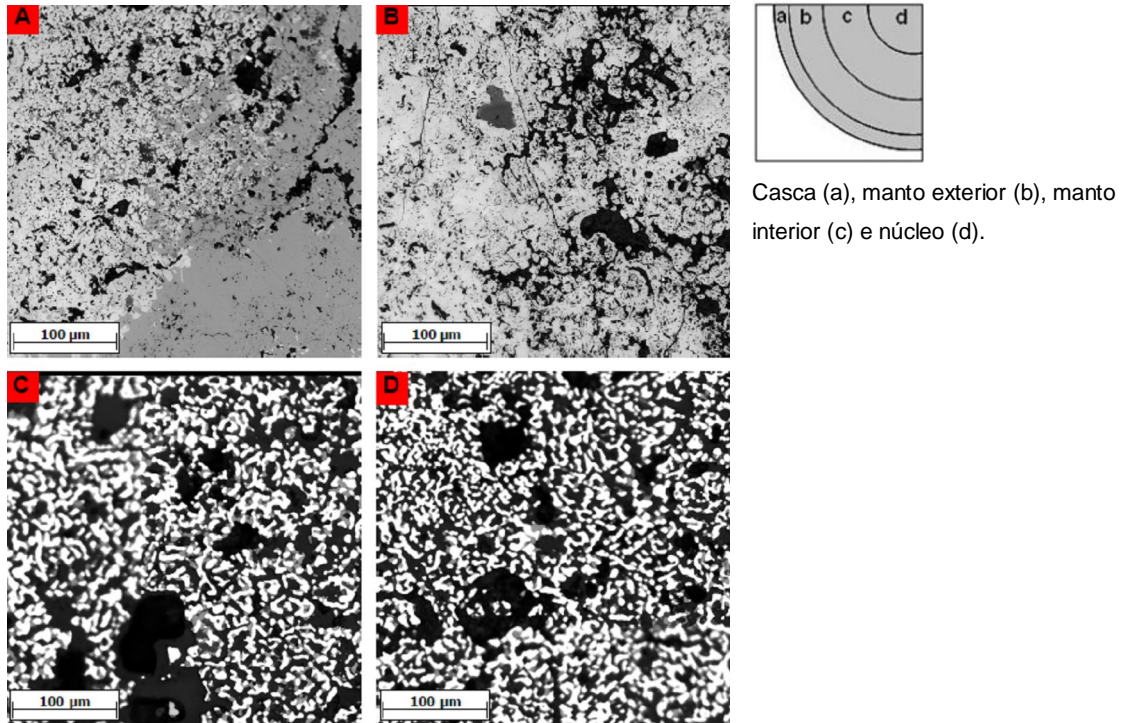


Figura 65 . Microestrutura da PRD B após reoxidação

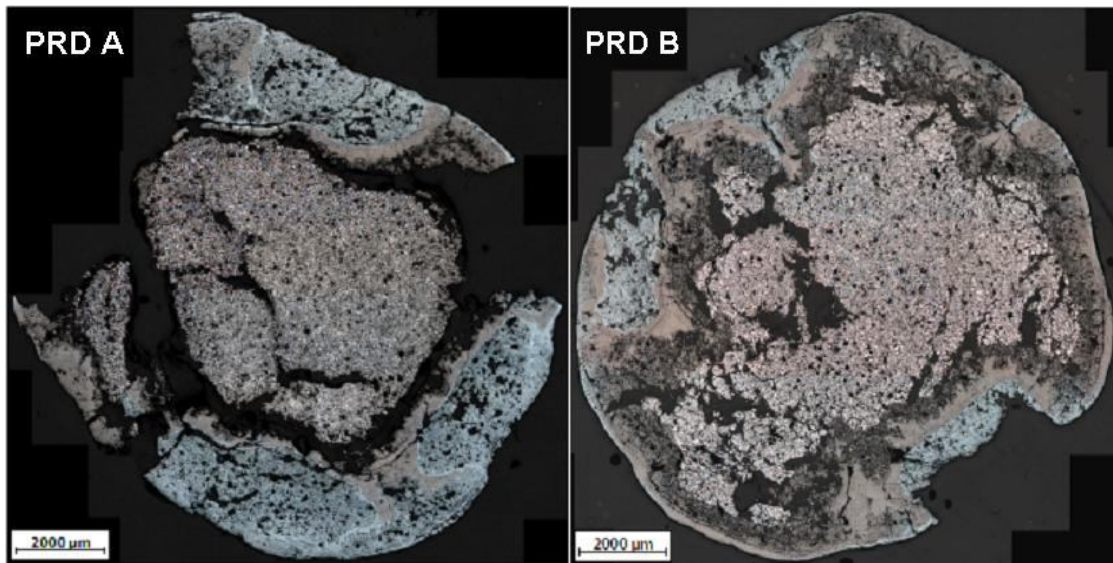


Figura 66 . Aspecto geral das pelotas PRD A e PRD B reoxidadas

As amostras de PRD reoxidadas apresentaram espectros Mössbauer bastante diferenciados com relação aos de pelota queimada e reduzida, conforme Figura 67. Pode-se observar a presença de vários componentes, sendo eles: (i) um sexteto externo com parâmetros

hiperfinos característicos de hematita (Fe_2O_3) em vermelho; (ii) dois sextetos atribuídos à presença de magnetita (Fe_3O_4) em azul e magenta, (iii) um sexteto com campo hiperfino (Bhf) de 33.0T característico de α -Fe em ciano escuro, e (iv) um dubleto com desdobramento quadrupolar (ΔEQ) de aproximadamente 0.73mm/s e desvio isomérico (δ) de 0.88mm/s em verde e laranja. Os parâmetros hiperfinos obtidos para este último dubleto são indicativos da presença de wustita (Fe_{1-x}O).

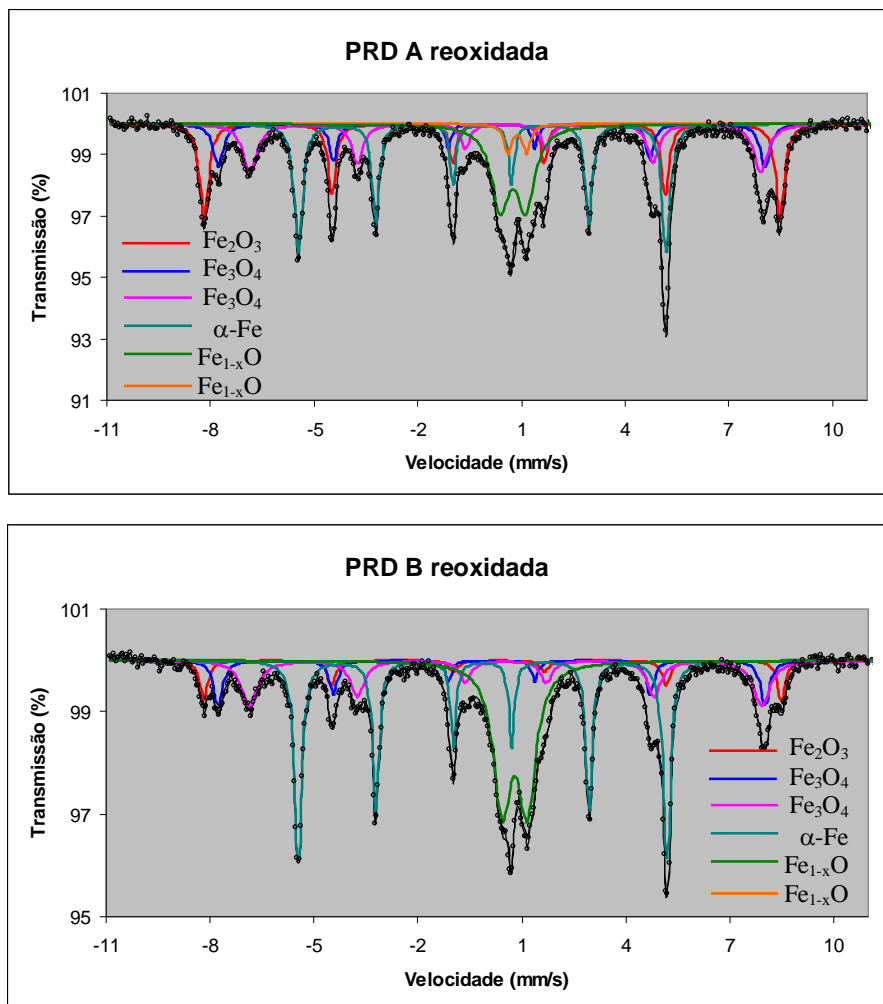


Figura 67 . Espectros Mössbauer para PRD A e PRD B reoxidadas

Além disso, no ajuste do espectro da amostra PRD A reoxidada foi necessário a inclusão de mais um dubleto (com apenas 3% de área) devido à fase de wustita. Vários modelos de interpretação numérica do espectro Mössbauer de wustita foram reportados na literatura. A maioria dos métodos usou uma sobreposição de quatro componentes espectrais, compreendendo singletos e dubletos para o ajuste dos espectros e, geralmente, os respectivos

autores buscaram relacionar a presença dos vários componentes aos estados de valência e/ou às diferentes configurações de vacâncias vizinhas das espécies de Fe na estrutura da wustita. Devido ao fato de os presentes espectros serem compostos por várias fases (espectro de difícil ajuste), não foi possível usar quatro componentes para o ajuste do subespectro da wustita, portanto, optou-se por usar um dubleto largo englobando todos os subespectros desta fase.

Magnetita possui a estrutura de espinélio, a qual contém dois sítios diferentes para o ferro. O primeiro, de agora em diante chamado de sítio A, exibe a coordenação O4 tetraédrica e é ocupado por Fe^{3+} . O segundo sítio, B, é baseado na coordenação O6 octaédrica, sendo que possui quantidades iguais de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Portanto, a composição da magnetita é escrita como sendo $(\text{Fe}^{2+})[\text{Fe}_{2,5}^{3+}]_2\text{O}_4$. Finalmente, os dois sítios resultam na presença de dois sextetos na proporção de 1:1.88 (neste caso para magnetita estequiométrica).

Em suma, a partir dos ajustes das áreas dos espectros, a amostra PRD A reoxidada apresentou um maior grau de reoxidação em comparação com a pelota PRD B.

6 CONCLUSÕES

- 1) O ensaio normalizado de Desintegração Dinâmica ISO 11257 não diferencia distintas matérias primas quanto a sua geração de finos e seus resultados não correspondem à realidade industrial.
- 2) O ensaio de *basket test*, apesar de ser muito utilizado pela indústria para avaliar a metalização e carburação das pelotas, também não pode ser utilizado para a determinação da geração de finos. Isto se deve ao fato das amostras não sofrerem desgaste por abrasão quando colocadas dentro das cestas.
- 3) Dentre os parâmetros temperatura, retorta, rotação e suas interações, os que mais afetam a geração de finos no ensaio modificado de desintegração dinâmica proposto são: retorta, temperatura e a interação retorta-temperatura.
- 4) A modificação proposta, nas condições retorta ISO 13930, temperatura de 760 °C e rotação de 10 rpm, é capaz de representar o comportamento em escala industrial,

- diferenciando as pelotas quanto à sua geração de finos devido à desintegração sob redução.
- 5) Os ensaios em termobalança a altas temperaturas mostraram resultados diferenciados tanto para o aumento de massa quanto para a liberação de energia das amostras PRD A e PRD B, podendo ser utilizados para distinguir materiais quanto à sua tendência à reoxidação.
 - 6) Amostras de pelotas com maior porosidade possuem maior tendência à geração de finos do que as amostras com menor porosidade.
 - 7) Finos reduzidos gerados a partir de pelotas mais porosas mostraram maior tendência à reoxidação do que os finos de pelotas menos porosas.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar avaliação da repetitividade do ensaio ISO 11257 modificado com a retorta da ISO 13930.

Realizar o estudo de reoxidação isotérmica em termobalança para avaliar a possível diferenciação da tendência à reoxidação através da inclinação das curvas obtidas.

Aprofundar o estudo em pelotas inteiras para avaliar o efeito das características individuais das pelotas. Avaliar a proposição de uma metodologia que contemple mais de uma pelota, de forma a minimizar os efeitos de pelotas mal queimadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGHELINA, D. et al. **High temperature behavior of directly reduced iron fines**, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 46, No 4, p. 373-378, 2007

ASSIS, P.; SAMPAIO, R. **Novos processos de redução de ferro primário**, ABM, Curso, 1995

BANDYOPADHYAY, A. et al. **On the determination of the ignition temperature of sponge iron**. *Thermochimica Acta*, Vol 149, 1989, p. 27-31

BANDOPADHYAY, Amitava et al. **Thermo gravimetric studies on the re-oxidation of direct reduced iron at high temperatures**. *ISIJ International*, Vol. 29, No 9, 1989, p.753-760

BANDYOPADHYAY, A. et al. **Low and high temperature reoxidation of direct reduced iron: a relative assessment**, *Reactivity of Solids*, 8, 1990, p. 77-89

BANDYOPADHYAY, A. et al. **Determination of kinetic parameters for the reoxidation of direct reduced iron under rising temperature conditions**, *Thermochimica Acta*, Vol. 228, 1993, p. 271-281

BIRKS, Neil; ALABI, Abdul. **Reactions leading to the auto ignition of direct reduced iron**. 45th Ironmaking Conference, AIME, 1986, p. 83-91

BODDINGTON, T. et al. **Thermal runaway by thermal analysis**, *Thermochimica Acta*, Vol. 170, 1990

BRANDALEZE, E. et al. **Incidencia de la composición química y la microestructura de los pellets sobre el comportamiento mecánico y metalúrgico en los procesos de reducción**. XXXV Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas da ABM, Florianópolis, SC, Agosto de 2005, p. 196-204

CASAGRANDE, Catia et al. **Aplicação de técnicas analíticas de caracterização no estudo de pelotas metalizadas**. VII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, MG, Setembro de 2006

CHAIGNEAU, R. **Information from DR operators about the relevance and acceptance of ISO 11257 and ISO 11258 for assessment of feedstock quality**, Convener's report of ISO/TC102/SC03/SG18, Tokyo, April 2010

CLANCEY, V. **Problems in Shipping DRI**, 42nd Ironmaking conference AIME, Pittsburgh, PA, 1982, p. 244-250

EL-GEASSY et al. **Kinetics and mechanisms of re-oxidation of freshly reduced iron compacts**. ISIJ International, Vol. 34, No 7, 1994, p. 541-547

GANGULY, A., BANDYOPADHYAY, A., ASWATH, H. **Re-oxidation problem: awareness overdue for Indian DR industry**. SEASI Quarterly April, 1988, p. 27-32

GANGULY, A. et al. **Comparative sensitivities of coal and gas based DRI to re-oxidation**. Steel India, Vol. 12, No. 2, October, 1989, p. 106-115

GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**, 13^a Edição, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990, p. 24-26

GRABKE, H. J. et al. **Carburization and metal dusting on Iron**. ISIJ International, Vol. 41, 2001, p. S1-S8

GRABKE, H. J. et al. **Re-oxidation and ignition behavior of DRI to improve safety**. European Commission, Technical steel research, EUR 20632, 2003

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ores - Determination of total iron content -- Part 2: Titrimetric methods after titanium (III) chloride reduction**: 2597-2, 2008

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ores - Sampling and sample preparation procedures**: 3082, 2000

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ore pellets for blast furnace and direct reduction feedstocks -- Determination of the crushing strength**: 4700, 2007

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ores - Determination of various elements by X-ray fluorescence spectrometry - Part 1: Comprehensive procedure:** 9516-1, 2003

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ore pellets for shaft direct-reduction feedstocks -- Determination of the clustering index:** 11256, 2007

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks -- Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization:** 11257, 2007

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks -- Determination of the reducibility index, final degree of reduction and degree of metallization:** 11258, 2007

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron ores for blast furnace feedstocks -- Determination of low-temperature reduction-disintegration indices by dynamic method:** 13930, 2007

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Iron Ores – Determination of loss on ignition – Gravimetric method:** CD 11536

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. **Direct reduced iron and hot briquetted iron – Determination of metallic iron content – Iron (III) chloride titrimetric method:** CD/TS 16878, 2005

KAMIYA, K., TANAKA, M. **Reoxidation of cold and hot pressed briquets made of reduced ore powder**, Transactions ISIJ, Vol. 21, 1981, p. 383-390

KAUSHIK, P.; FRUEHAN, R.J. – **Behavior of direct reduced iron and hot briquetted iron in the upper blast furnace shaft:** Part I. Fundamentals of kinetics and mechanism of oxidation. Metallurgical and Materials Transactions B. Volume 37B, October 2006, p. 715-732

KRUEGER, Paulo. **Redução de Minério de Ferro.** Pós Graduação em Engenharia de Materiais, REDEMAT, Notas de aula, 2005.

MAFRA, Washington, MENDONÇA, Eider. **Diferentes metodologias de avaliação da desintegração sob redução das pelotas de redução direta**. VII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, MG, Setembro de 2006

MCKAY, J. et al. **Reoxidation of hot briquetted iron in salt water**, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 31B, 2000, p. 1133-1135

MIDREX, **2009 World direct reduction statistics**. Disponível em:

<http://www.midrex.com/uploads/documents/MIDREXStatsBook2009rev4.pdf>

MONTGOMERY, D., **Design and analysis of experiments**, John Wiley and Sons Inc., 6th Edition, 2005

NETO, Napoleão; FREITAS, Thasia. **Avaliação da qualidade física e metalúrgica de minérios de ferro para alto-forno e processos de redução direta segundo as normas ISO**. Curso IBRAM-CONIM, 2007

PAPE, P., FRANS, R., GEIGER, G. **Magnetite oxidation kinetics and thermal profiles in a magnetite pellet plant cooler**. Ironmaking and Steelmaking, No. 3, 1976, p. 138-145

PIETSCH, W. **Storage, shipping, and handling of direct reduced iron**, Society of Mining Engineers, AIME, Vol. 262, 1977, p. 225-234

PIETSCH, Wolfgang. **The influence of raw material and reduction temperature on the structure and characteristics of direct reduced iron**. Society of mining engineering of AIME, Transactions Vol. 264, 1978, p. 1784-1788

QUINTERO, Raul. **Shipping and storing of sponge iron**. Engineering Hyl Iron and Steel Technology Metallurgical Plant and Technology 3, 1981, p. 38-44

SAIDI, A.; IZADI, J.; SAFARIAN, J. **Characterization of re-oxidation behavior of sponge iron produced from different type of iron ore**. In: SCANMET II – 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 2004, Lulea, Suécia, p. 285-293

SINGH, J.K.; GUPTA, R.C. **Storage of DRI in mini-steel plants.** Tool & Alloy Steels, February, 1991, p. 55-62

SRAKU-LARTEY, K., PARKER, R., HAWKINS, R. **Oxidation of sponge iron particles and pellets produced by reduction of hematite in hydrogen.** Ironmaking and Steelmaking, Vol. 11, No. 1, 1984, p. 23-33

TOWHIDI, N., SZEKELY, J, **The influence of carbon deposition on the reduction kinetics of commercial grade hematite pellets with CO, H₂ and N₂,** Metallurgical Transactions B, Vol. 14B, 1983, p 359-367

VIEIRA, S. **Estatística Experimental,** São Paulo, Editora Atlas, 1989, p.105-122

UPADHYA, K. **The Kinetics and mechanism(s) of oxidation of direct reduction iron.** Journal of Metals, 1984, p. 39-43

WRIGHT, J.; TYLER, J. - **The effect of reducing conditions on the pore structure of metalized iron ore pellets.** Society of mining engineering of AIME, Transactions Vol. 264, 1978, p. 1778-1783

YANG, J.G. and LU, W-K. – **Comparative studies of commercial iron ore pellets.** 44th Ironmaking Conference, AIME, 1985, p.111-125

YUSHENG, Z., CHUANGEN, C. **The experiment on direct reduction of carbon-bearing pellets in a shaft furnace,** ICSTI, Ironmaking Conference Proceedings, Vol. 57, 1998, p. 1217-1221

ZHOU, K. et al. **A Mössbauer study of the gas-based direct reduction of iron ore fines and application of the Johnson-Mehl-Avrami kinetic model to the reduction process,** Scandinavian Journal of Metallurgy, 28, 1999, p. 65-69