



**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**



KLEITON GONÇALVES LOVATI

**DESENVOLVIMENTO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES COM
AGENTE DE RECOBRIMENTO**

VOLTA REDONDA

2019

KLEITON GONÇALVES LOVATI

**DESENVOLVIMENTO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES COM
AGENTE DE RECOBRIMENTO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, na área de concentração de processamento e caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos e linha de pesquisa em materiais metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Fernandes Habibe

VOLTA REDONDA

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

L896d Lovati, Kleiton Gonçalves.
Desenvolvimento de briquetes autorredutores com agente de recobrimento. / Kleiton Gonçalves Lovati. - Volta Redonda: UniFOA, 2019.

110 p. : II

Orientador (a): Alexandre Fernandes Habibe

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2019

1. Materiais - dissertação. 2. Briquetes autorredutores. I. Habibe, Alexandre Fernandes. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



KLEITON GONÇALVES LOVATI

Desenvolvimento de briquetes autorredutores com agente de recobrimento

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
"MESTRE EM MATERIAIS"

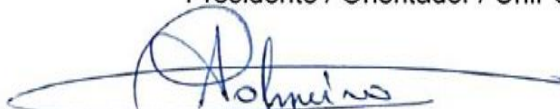
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
PROFISSIONAL EM MATERIAIS


Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ALEXANDRE FERNANDES HABIBE
Presidente / Orientador / UniFOA



Prof. Dr. ALEXANDRE ALVARENGA PALMEIRA
Examinador interno / UniFOA



Profa. Dra. DANIELLA REGINA MULINARI
Examinador externo / UERJ

Agosto de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Em especial para minha esposa Késsia pelo amor, incentivo, parceria e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação contei com o apoio de várias pessoas, empresas e instituições as quais estou profundamente grato.

Ao orientador Prof. Dr. Alexandre Fernandes Habibe pela orientação prestada, incentivo, disponibilidade e apoio. A UniFOA pelos recursos oferecidos para execução dos trabalhos de caracterização das amostras. Ao coordenador do MEMAT Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago pela excelência na condução de todos os assuntos acadêmicos. Aos técnicos, secretárias e demais funcionários do UniFOA em especial para Isabela e Ana Maria pela simpatia e disponibilidade que sempre demonstraram.

A empresa Tecnoled Desenvolvimento Tecnológico S.A. pela disponibilização de todos recursos para a produção dos briquetes com agente de recobrimento em escala piloto, disponibilização de recursos e expertise para os testes e caracterização dos briquetes e fornecimento das matérias primas para produção do briquete e aplicação do recobrimento. Em especial para o CEO da empresa Hermes Joaquim Ferreira Filho e ao Gerente de Desenvolvimento Ronald Lopes de Oliveira pelo apoio e parceria no desenvolvimento de todo o projeto e ao Supervisor de Laboratórios Guilherme Gonçalves pela alocação das pessoas necessárias para os testes de bancada e apoio na execução dos testes e caracterização dos briquetes.

A empresa Vale S.A. pelo apoio ao estudo na caracterização química dos briquetes e a empresa Ternium Brasil S.A. pelo fornecimento da escória de aciaria utilizada como um dos agentes de recobrimento testado, cedido gentilmente por Joao Paulo Freitas Kohler.

A Msc. Késsia Gomes Paradela Lovati pelo apoio e orientação na redação deste trabalho e na etapa de caracterização química e microestrutural.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

EPÍGRAFE

“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam”

George Bernard Shaw.

LOVATI, K. L. **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores com Agente de Recobrimento**. 2019. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2019.

RESUMO

O presente trabalho consiste minimizar a formação de carga inativa em tecnologias emergentes de produção de gusa que possuem a autorredução como mecanismo principal, atuando na redução da tendência de colagem dos briquetes autorredutores através de aplicação de um agente de recobrimento. Para isso, foi desenvolvido um método de aplicação de agente de recobrimento específico para briquetes autorredutores que utilizam bentonita como aglomerante, esse método por sua vez, mostrou ser mais eficiente que o método usualmente utilizado para pelotas dos reatores de redução direta. A aplicação do agente de recobrimento ocasionou um aumento de resistência mecânica (compressão, quedas e tamboramento) do briquete. Também foi desenvolvido um ensaio de avaliação do efeito de colagem específico para briquetes autorredutores e realizado outros ensaios de avaliação de resistência mecânica após submetê-los a temperaturas de 950°C e 1100°C. Todos os agentes de recobrimento usados nesse trabalho (calcário dolomítico, bentonita sódica, serpentinito e escória de aciaria) contribuíram, em diferentes níveis, para um melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem. A aplicação do agente de recobrimento minimizou o efeito de colagem de briquetes, porém retardou a cinética de autorredução constatado pela diminuição da perda de massa, consumo de redutor e do grau de metalização do briquete.

Palavras-chave: Autorredução, Aglomerados, Colagem, cachos de briquetes.

LOVATI, K. G. **Development of Self-reducing Briquettes with Coating Agent.** 2019. Dissertation (Professional Master of Material) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2019.

ABSTRACT

The present work consists in minimizing the inactive load formation in emerging hot metal production technologies that have self-reduction as the main mechanism, reducing the bonding tendency of self-reducing briquettes through the application of a coating agent. For this, a specific coating agent application method was developed for self-reducing briquettes using bentonite as a binder, which in turn proved to be more efficient than the method usually used for direct reduction reactor pellets. The application of the coating agent caused an increase of mechanical resistance (compression, tumble and abrasion) of the briquette. It was also developed an evaluation test of the bonding effect specific for self-reducing briquettes and other tests of mechanical resistance after submitting them at temperatures of 950 ° C and 1100 ° C. All the coating agents used in this work (dolomitic limestone, sodium bentonite, serpentinite and steel slag) contributed, in different levels, to a better protective effect against the bonding phenomenon. The application of the coating agent minimized the bonding effect of briquettes but delayed the self-reduction kinetics verified by the reduction of mass loss, reducer consumption and the briquette metallization degree.

Keywords: Self-Reduction, Agglomerates, Bonding, briquettes clusters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas de produção de aço	24
Figura 2. Rotas de produção de ferro primário e processos envolvidos	26
Figura 3. Condições de equilíbrio da auto redução	29
Figura 4. Etapas do processo de Auto redução.....	30
Figura 5. Formação de clusters (a) Pelotas antes da redução; (b) e (c) Pelotas em formação de cachos após a redução	35
Figura 6. Simulação CFD forno MIDREX (a Linhas de corrente e Pressão interna em Pa; (b) Temperatura do gás em °C (c) Temperatura do sólido em °C.....	36
Figura 7. Formação de cluster no Forno (a) Região onde predomina a formação de cluster; (b) e (c) Formação cluster na entrada dos gases redutores e (d) Vista interna do Forno com uma formação severa de cluster	37
Figura 8. Processo Midrex (a) Lay-out do forno com as posições dos quebradores; (b) Quebrador superior; (c) Quebrador intermediário e (d) Quebrador inferior.....	37
Figura 9. Permeabilidade escoamento gasoso (a) Situação ideal para passagem dos gases; (b) Situação não ideal para a passagem dos gases devido ao acúmulo de finos.....	39
Figura 10. Simulação CFD do forno TecnoRed nas condições de operação da Campanha 1 de 2014.....	41
Figura 11. Formação de cachos de briquetes na região B3 da cuba superior do forno TecnoRed	42
Figura 12. Fluxo de Processo Oxocup.....	43
Figura 13. Material com agente de recobrimento (a) Esboço; (b) Foto	44
Figura 14. Etapas do coating: (a) Aplicação; (b) Formação das pontes líquidas; (c) Evaporação do solvente e solidificação do agente de recobrimento; (d) Material com agente de recobrimento	45
Figura 15. Tecnologia de recobrimento de minérios na sinterização.....	46

Figura 16. Utilização de briquetes com o agente de recobrimento na sinterização ..	46
Figura 17. Etapas de produção de pelota na Samarco	47
Figura 18. Etapas de produção de pelota nas unidades de Tubarão na Vale	48
Figura 19. Aplicação de agente de recobrimento na Vale; (a) Dosagem por bicos diretamente na pelota, aplicação convencional (b) Dosagem por percolação areada	49
Figura 20. Produção de pelotas verdes no primeiro disco e aplicação de agente de recobrimento no segundo disco	50
Figura 21. Comparativo entre os agentes de recobrimento e a temperatura de redução	52
Figura 22. Comparativo entre os agentes de recobrimento, temperatura do ensaio e quantidade na dosagem	52
Figura 23. Agentes de recobrimento (a) Bentonita; (b) Calcário Dolomítico; (c) Escória de Aciaria e (d) Serpentinó	55
Figura 24. Metodologia de testes e análises (a) Metodologia utilizada para o lote BR1, aplicação do agente de recobrimento no briquete curado; (b) Metodologia utilizada para o lote BR2, aplicação do agente de recobrimento no briquete verde ..	56
Figura 25. Fluxograma de procedimentos experimentais	57
Figura 26. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X	59
Figura 27. Analisador LECO modelo SC 632	59
Figura 28. Misturador Planetário	60
Figura 29. Briquetadeira piloto J Real	61
Figura 30. Briquete autorredutor (a) Desenho com as dimensões do briquete (b) Foto do briquete autorredutor produzido	62
Figura 31. Separação dos finos gerados no processo de briquetagem (a) Peneira Quadrada (b) Peneira posicionada abaixo da briquetadeira	63

Figura 32. Medição de umidade e teste de compressão em briquetes (a) Equipamento de Medição de Umidade (b) Equipamento de medição de resistência a compressão.....	64
Figura 33. Solução com os agentes de recobrimento (a) Bentonita; (b) Calcário Dolomítico; (c) Escória de Aciaria e (d) Serpentinito	67
Figura 34. Briquetes após a imersão na solução (a) Vista lateral (b) Vista Superior	67
Figura 35. Briquetes com agente de recobrimento (Esquerda) Briquetes com revestimento de escória de aciaria (Centro) Briquetes sem revestimento (Direita) Briquetes com revestimento de serpentinito	68
Figura 36. Briquetes com agente de recobrimento (Esquerda) Briquetes com revestimento de bentonita (Centro) Briquetes sem revestimento (Direita) Briquetes com revestimento de calcário dolomítico	68
Figura 37. Estufa utilizada para secagem	69
Figura 38. Equipamento de tamboramento	70
Figura 39. Agitador de peneiras redonda	70
Figura 40. Testes do briquete aquecido a 950°C (a) Inserção da amostra de briquetes na Mufla; (b) Mufla no momento do teste; (c) Amostra retirada após o teste	71
Figura 41. Testes do briquete aquecido a 1100°C (a) Retirada da amostra de briquetes da mufla; (b) Amostra de briquete após o teste;	72
Figura 42. Região de corte do briquete e região de análise;	74
Figura 43. MEV da marca Hitachi e modelo TM 3000 do laboratório da UniFOA;....	75
Figura 44. Caracterização do Briquete seco no método atual utilizado em pelotas (BR1);	79
Figura 45. Comparação de resistência dos briquetes com e sem imersão em água;	80
Figura 46. Caracterização do Briquete seco com novo método desenvolvido (BR2);	82

Figura 47. Caracterização do Briquete a 950°C;	84
Figura 48. Caracterização do Briquete a 1100°C;	86
Figura 49. Relação entre a densidade dos briquetes antes e após aquecimento a 1100°C;	87
Figura 50. Relação entre o grau de metalização e o residual de carbono;.....	88
Figura 51. Gráfico de contorno relacionando perda de massa, grau de metalização e índice de colagem;	90
Figura 52. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BRP após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x	91
Figura 53. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-EA após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x	92
Figura 54. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-BS após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x	94
Figura 55. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-CD após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x	94
Figura 56. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-SE após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise química do Briquete autorredutor.	76
Tabela 2 – Análise química dos agentes de recobrimento.	76
Tabela 3 – Composições de fase líquida e fase sólida a 1100°C obtidas pelo FactSage 7.2.	77
Tabela 4 – Caracterização do Briquete Verde.	78
Tabela 5 – Caracterização do Briquete seco no método atual utilizado em pelotas (BR1).	79
Tabela 6 – Comparação de resistência dos briquetes com e sem imersão em água.	80
Tabela 7 – Caracterização do Briquete seco com novo método desenvolvido (BR2).	82
Tabela 8 – Caracterização do Briquete a 950°C.	84
Tabela 9 – Caracterização do Briquete a 1100°C.	86
Tabela 10 – Análise de carbono e grau de metalização do Briquete a 1100°C.	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Etapas do Processo de Auto redução	30
Quadro 2 – Classificação dos lotes de briquetes.....	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Reação simplificada de autorredução - Equação(1).....	29
Reação de redução do óxido de ferro - Equação(2).....	29
Reação de redução do óxido de ferro - Equação(3).....	29
Reação de Boudouard - Equação(4).....	29
Reação global da autorredução - Equação(5).....	29
Reação global de autorredução - Equação(6).....	29
Briquetabilidade - Equação (7).....	64
Resistencia a quedas - Equação (8).....	65
Índice de Tamboramento - Equação (9).....	71
Perda de Massa - Equação (10).....	73
Índice de colagem - Equação (11).....	73
Grau de metalização - Equação (12).....	75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BAR	Briquete autorredutor
BOF	Basic Oxygen Furnace (<i>Convertedor a Oxigênio</i>)
CFD	Computacional Fluid Dynamics (<i>Fluidodinâmica Computacional</i>)
CMC	Carboximetilcelulose
CNI	Confederação Nacional da Indústria
DRI	Direct Reduction Iron (<i>Ferro esponja</i>)
DEM	Discrete Element Method (<i>Método de Elementos Discretos</i>)
EAF	Electric Arc Furnace (<i>Forno Elétrico</i>)
HBI	Hot Briquette Iron (<i>Briquete de Ferro Esponja</i>)
HYL	Hojalata y Lamina (<i>Nome de um processo de redução direta</i>)
IEA	International Energy Agency (Agência Internacional de Energia)
ISO	International Organization for Standardization (<i>Organização Internacional de Normatização</i>)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
WSA	World Steel Association (<i>Associação Mundial de Aço</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	20
1.2. OBJETIVO	21
1.2.1. Objetivo geral.....	21
1.2.2. Objetivos específicos.....	22
1.3. JUSTIFICATIVA	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1. ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE AÇO E FERRO GUSA	24
2.2. AS TECNOLOGIAS DE REDUÇÃO E FUSÃO	27
2.2.1. Aglomerados autorredutores e a cinética da autorredução	28
2.3. AS TECNOLOGIAS DE REDUÇÃO DIRETA.....	32
2.3.1. O efeito de colagem das pelotas nos processos de fornos de cuba da tecnologia de redução direta	34
2.4. O EFEITO DE COLAGEM DE BRIQUETES AUTORREDUTORES NOS FORNOS DE CUBA DA TECNOLOGIA DE REDUÇÃO E FUSÃO.....	39
2.5. A TÉCNICA DE RECOBRIMENTO DE MATERIAIS (COATING) E SUA APLICAÇÃO NO SETOR MÍNERO-SIDERÚRGICO	44
2.5.1. Método de aplicação de agente de recobrimentos em pelotas de redução direta	47
2.5.2. Materiais mais utilizados como agente de recobrimento com objetivo de reduzir o efeito de colagem	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1. A MATERIAIS	54
3.1.1. Materiais para a preparação dos Briquetes Autorredutores	54
3.1.2. Materiais para a preparação do Agente de Recobrimento	55
3.2. MÉTODOS	56
3.2.1. Análise química das matérias primas	58

3.2.2.	Produção dos Briquetes Autorredutores.....	60
3.2.3.	Testes para caracterização do briquete sem cura (briquete verde).....	63
3.2.4.	Separação e Classificação dos Briquetes Autorredutores.....	65
3.2.5.	Aplicação do Agente de Recobrimento.....	66
3.2.6.	Secagem e Cura dos Briquetes.....	69
3.2.7.	Testes para caracterização do briquete após secagem e cura (briquete seco) 69	
3.2.8.	Testes do briquete aquecido a 950°C.....	71
3.2.9.	Testes do Briquete aquecido a 1100°C.....	72
3.2.10.	Caracterização química e microestrutural do briquete após aquecimento a 1100°C.....	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1.	ANÁLISE QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA.....	76
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES ANTES DA CURA (BRIQUETE VERDE).....	78
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES APÓS A CURA (BRIQUETE SECO) 79	
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES APÓS AQUECIMENTO A 950°C.84	
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES APÓS AQUECIMENTO A 1100°C 85	
4.6.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DOS BRIQUETES 88	
5.	CONCLUSÕES.....	98
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
	ANEXO.....	108

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A indústria do aço foi bastante reestruturada e está inserida em um mercado cada vez mais competitivo em função dos desenvolvimentos de outras ligas e de outros materiais, como cerâmicos e polímeros, substituindo o aço em algumas aplicações. A têm passado por uma revolução tecnológica impulsionada por exigências de capital, escassez de matérias-primas, preocupações ambientais e demandas importantes dos clientes.

A primeira etapa da indústria de aço (siderúrgica) é o processo de produção de ferro gusa, sendo esta etapa a também a mais energo-intensiva, portanto estão surgindo várias tecnologias alternativas de redução, seja com objetivo de fornecer ferro primário para as usinas semi-integradas, reciclagem de coprodutos siderúrgicos ou na busca de alternativas para substituição da rota clássica, conhecida como Rota Alto Forno.

É muito importante saber se as tecnologias de produção ainda são apropriadas no presente e quais são os novos processos que devem ser desenvolvidos para atender às necessidades futuras do mercado siderúrgico. Toda tecnologia emergente passa por limitações técnicas ao decorrer do seu desenvolvimento, tanto o MIDREX quanto o HYL, que são Tecnologias de Redução Direta, aumentaram sua produtividade e obtiveram uma elevação de temperatura no gás redutor ocasionando uma formação de cachos de pelotas em função do efeito de colagem da carga metálica, neste caso a pelota. Esta formação de cachos é indesejável para o processo pois acarreta na diminuição da permeabilidade do leito à passagem de gases, formação de canais preferenciais para esse fluxo, aderência de materiais nas paredes do reator (formação de carga inativa), interrupções na operação do reator e perda de produtividade (CARPENTER, 2012).

Para minimizar o efeito da colagem, um método que tem sido muito usado industrialmente nessas tecnologias é o recobrimento de pelotas com uma camada de óxido com características refratárias denominado agente de recobrimento. Esse agente de recobrimento tem a função de atuar como uma barreira física entre as

pelotas, quando essas estão expostas ao ambiente redutor (HARADA et al., 2005). Essa medida tem minimizado a formação de cachos passando a criar um parâmetro de qualidade para a pelota destinada aos processos de redução direta tendo um ensaio normalizado pela ISO dirigido principalmente ao processo MIDREX, devido à sua participação na elaboração e verificação da norma ISO 11256.

As Tecnologias de Redução e Fusão que utilizam a auto redução como mecanismo principal, estão passando por esses problemas em função da formação de cachos nos briquetes autorredutores em função da formação de uma espessa camada externa de ferro metálico sinterizado (MARTINS; D'ABREU; NOLDIN, 2005). No caso dos fornos de cuba esses cachos afetam também a permeabilidade interferindo na homogeneidade da cinética de autorredução dos briquetes autorredutores ocasionando uma perda de nível térmico do reator e aumento do consumo de combustível.

Diferente da pelota, a aplicação do agente de recobrimento em briquetes autorredutores necessita de uma avaliação da influência dessa aplicação com a qualidade física do aglomerado, já que o mesmo possui uma resistência mecânica muito inferior quando comparado à pelota, em função de seu processo de fabricação, necessita também de uma avaliação do efeito do agente de recobrimento na cinética de auto redução do briquete.

1.2. OBJETIVO

1.2.1. **Objetivo geral**

O objetivo do trabalho é desenvolver um briquete autorredutor com agente de recobrimento que produza o melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem, sem reduzir a qualidade física e metalúrgica do briquete autorredutor.

1.2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Identificar, dentre os diversos tipos de óxidos refratários considerados na bibliografia, limitado aos óxidos mais utilizados atualmente para o recobrimento de pelota, aquele que realiza o melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem dos briquetes autorredutores;
- Desenvolver um método de aplicação de agente de recobrimento específico para briquetes autorredutores sem impactar em suas propriedades físicas e metalúrgicas.
- Criar um ensaio que avalie o efeito de colagem nos briquetes autorredutores obtendo assim um parâmetro de qualidade que se adeque ao processo dos fornos de cuba.
- Verificar se a utilização de agente de recobrimento no briquete autorredutor interfere na velocidade das reações de autorredução.
- Contribuir para o desenvolvimento das tecnologias emergentes que utilizam briquetes autorredutores.

1.3. JUSTIFICATIVA

Várias tecnologias emergentes empregam briquetes autorredutores, que são aglomerados em que o redutor (fonte de carbono) é necessário para reduzir o óxido de ferro está contido na formulação do briquete. Dentre essas tecnologias, as que possuem fornos de cuba necessitam de controle mais eficaz da permeabilidade do leito, com isso, a formação de cachos nos processos de redução é um efeito indesejável, pois causa uma dificuldade na passagem de gás nessa região ocasionando um descontrole do fluxo gasoso contribuindo assim para formação de carga inativa, com isso tem-se uma instabilidade operacional e conseqüentemente perda de produtividade.

Para as tecnologias de redução direta que utilizam pelota como carga metálica foi atribuído em sua superfície uma camada de óxido denominada agente de recobrimento para minimizar esse efeito, sendo também uma alternativa que pode ser utilizada nos briquetes autorredutores desde que não influencie negativamente na qualidade física do aglomerado e na cinética de auto redução.

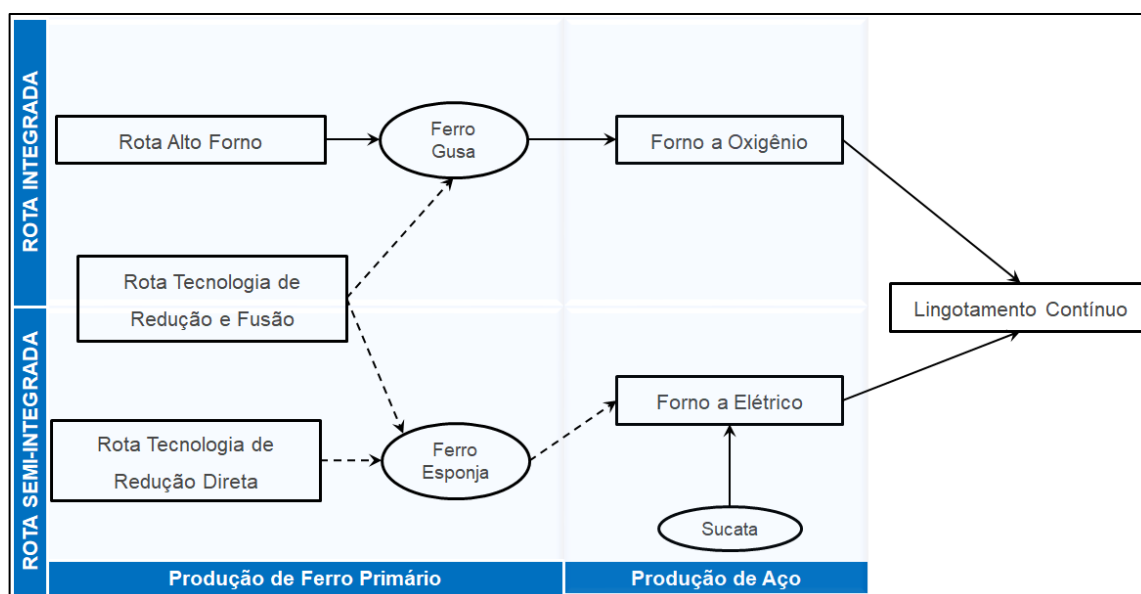
Portanto o presente trabalho pretende-se eliminar a formação de cachos dentro dos reatores que utilizam briquetes autorredutores, objetivando não impactar negativamente na qualidade física e metalúrgica do briquete buscando assim eliminar essa limitação no processo dos fornos de cuba possibilitando o desenvolvimento dessas tecnologias emergentes e podendo até viabilizar a utilização de briquetes autorredutores de alta qualidade em tecnologias já consolidadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE AÇO E FERRO GUSA

Conforme relatado por LUITEN (2001), existem duas rotas convencionais principais para produzir aço, ambas estão demonstradas na Figura 1. A Primeira rota é a usina integrada (Integrated steel mills) que utiliza o processo de alto forno combinado com o conversor a oxigênio também conhecido como BOF (Basic Oxygen Furnace) e a segunda rota é a usina semi-integrada (mini-mills) que utiliza o forno elétrico adicionando sucata como matéria prima, processo esse conhecido como EAF (Eletric Arc Furnace).

Figura 1. Rotas de produção de aço



Fonte: Adaptado de LUITEN (2001).

No mundo, cerca de 70% da produção de aço é obtida via rota integrada, sendo o percentual restante produzido pela rota semi-integrada (WSA, 2014). No Brasil, 77% do aço provém da rota integrada e 23% da semi-integrada (CNI, 2012).

Essas duas rotas clássicas estão dispostas na Figura 1 através dos vetores contínuos, as rotas alternativas, menos usuais, estão dispostas em vetores tracejados.

As rotas alternativas buscam inovação na produção de ferro primário, pois essa é a etapa mais energo-intensiva da produção de aço. A função dos processos de obtenção de ferro primário é transformar o óxido de ferro, que está em temperatura ambiente, em ferro metálico a altas temperatura. Isto requer o uso de grandes quantidades de redutor para remover o oxigênio do óxido de ferro e de uma fonte de calor para propiciar as reações químicas de remoção do óxido.

HASANBEIGI, ARENS e PRICE (2014) assim como CARPENTER (2012), classificam a produção de ferro primário em três rotas específicas: Rota Alto Forno (Blast Furnace) que é a rota clássica ou convencional, Rota Tecnologia de Redução Direta (Direct reduction technology) e Rota Tecnologia de Redução e Fusão (Smelting reduction technology). LUITEN (2001) também faz essa mesma classificação, porém evidenciando as duas últimas rotas como rotas alternativas de produção de ferro primário conforme mostrado em vetores tracejados na Figura 1.

A rota mais comum é a Rota Alto Forno, também é a mais energo-intensiva pois necessita de processos antecedentes de preparação de carga como Coqueria Sinterização e Pelotização. NILL (2003) relata que pesquisadores estudam e procuram desenvolver constantemente processos de obtenção de ferro primário que substitua essa rota convencional pois quase todas as siderúrgicas integradas ainda usam Altos Fornos como primeiro passo na produção de aço e só nos últimos anos surgiram alternativas para essa rota como a Rota de Tecnologia de Redução Direta impulsionada pelo uso de gás natural e a Rota de Tecnologia de Redução e Fusão.

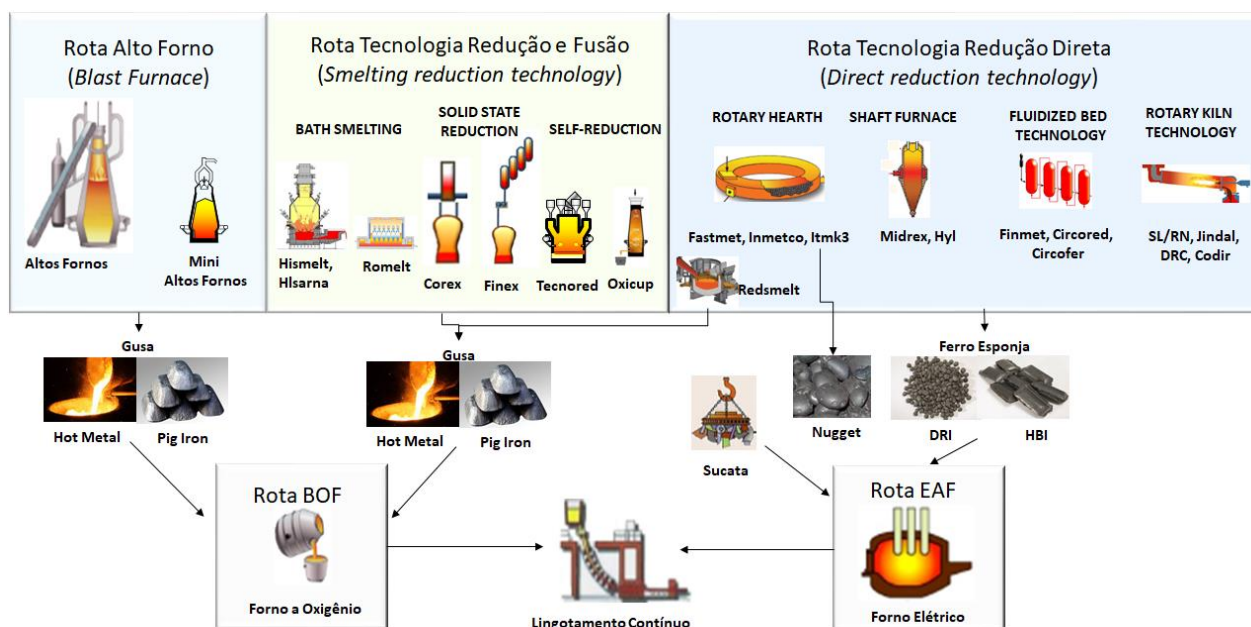
A Rota Tecnologia de Redução Direta está em um estágio mais avançado de desenvolvimento pois alguns processos como o MIDREX e HYL, possuem várias plantas industriais respondendo por 92% da produção de ferro esponja, também conhecido como DRI, ambos os processos utilizam gás natural como combustível e redutor, eliminando a necessidade de uma planta de Coqueria para produção de coque como acontece na rota clássica, porém ainda necessitam de um processo de preparação da carga metálica, denominado Pelotização. (YANG; RAIPALA; HOLAPPA, 2014).

A Rota de Tecnologia de Redução e Fusão, também conhecida como tecnologias emergentes de produção de ferro primário, tem sido desenvolvida baseando no uso de matérias primas e combustíveis de baixo custo e menor impacto

ambiental. YANG, RAIPALA e HOLAPPA (2014) relatam que apenas uma variante dessa rota tecnológica é comprovada comercialmente, o COREX, mas diversas variantes estão em estágio avançado de desenvolvimento.

A Figura 2 mostra as três rotas tecnológicas de produção de ferro primário e os principais processos que estão em comercialização ou em fase de escalonamento contidos em cada rota, assim como o produto gerado pelo processo e a principal rota de produção de aço (BOF ou EAF) a qual se destina.

Figura 2. Rotas de produção de ferro primário e processos envolvidos



Fonte: Adaptado de LUITEN (2001); NILL (2003); NOLDIN (2012); OREGGIONI e GRAZZIUTTI (2016); ZULHAN (2013).

Segundo a WSA (2014) a produção de DRI cresceu a uma taxa anual média impressionante de 6,5%. A principal razão para esse crescimento é a conveniência da rota EAF baseada em DRI para produtores de aço em algumas regiões emergentes do mundo, como a Índia e o Oriente Médio, neste último o gás natural tem um baixo custo viabilizando esse tipo de tecnologia.

2.2. AS TECNOLOGIAS DE REDUÇÃO E FUSÃO

As tecnologias de redução e fusão é uma alternativa recente à rota do alto forno e às tecnologias de redução direta. O produto obtido nessa rota é o ferro gusa líquido (*hot metal*). Esta rota possui vários processos, sendo que alguns já foram comprovados comercialmente e outros ainda estão em fase de demonstração industrial (IEA, 2010).

O princípio base dessas tecnologias é semelhante ao alto forno, porém utiliza-se carvão em substituição ao coque, com isso intensidade de energia para produção de ferro primário é menor do que a rota convencional (Rota Alto Forno), uma vez que a produção de coque não é necessária e o processo de preparação da carga metálica possui menor intensidade do que o utilizado na rota convencional.

NOLDIN (2012) classifica as tecnologias de redução e fusão quanto aos principais mecanismos que regem o processo, obtendo assim em três categorias: Fusão Redutora (Bath smelting), Redução Sólida (Solid state reduction) e Auto Redução (Self-reduction).

- Fusão Redutora – Neste processo, todas as reações químicas são realizadas em um único reator onde a redução e a fusão do minério de ferro ocorrem através do carbono dissolvido no banho metálico. Segundo SAHA (2017) o minério de ferro, carvão e O₂ são injetados em alta velocidade e os gases liberados do banho líquido são pós-queimados transferindo esse calor novamente para o banho líquido. HASANBEIGI, ARENS e PRICE (2014) relatam que a combinação da unidade de pré-redução e da unidade de redução final evita as perdas de aquecimento que ocorrem quando esses dois componentes são separados. Os principais processos nessa categoria são Hismelt, Hlsarna e Romelt.
- Redução Sólida – Neste processo, a redução ocorre pela interação gás-sólido entre o minério de ferro e os gases redutores CO e H₂. LUITEN (2001) relata que o gás quente utilizado na etapa de pré-redução é oriundo da combustão do carvão que ocorre na etapa de redução e fusão onde o calor é usado para fusão do ferro e o gás quente é transferido

para etapa de pré redução. Conseqüentemente o ferro pré-reduzido é transportado para etapa de redução e fusão. Os principais processos nessa categoria são Corex e Finex.

- Auto Redução – Esse processo utiliza uma mistura contendo óxido de ferro (minério de ferro ou coprodutos siderúrgicos) e materiais carbonosos (coque verde de petróleo, carvão mineral, entre outros) aglomerados na forma de briquetes ou pelotas que são reduzidos pelo modelo de reação sólido-sólido, via intermediários gasosos, com alta velocidade de redução (NOLDIN, 2012). Os principais processos nessa categoria são Oxicip e Tecnored.

2.2.1. Aglomerados autorredutores e a cinética da autorredução

Os aglomerados autorredutores são matéria prima para os processos de tecnologia de redução e fusão que possui a autorredução como mecanismo principal, são constituídos de minério de ferro com fontes de carbono necessária para reduzir todo o óxido de ferro presente.

A redução de óxidos de ferro pelo carbono é mais intensa se a fonte de ferro e a fonte de carbono estiverem em maior contato. A principal vantagem está relacionada à taxa de reação: devido à proximidade dos reagentes, seu pequeno tamanho e ambiente livre de nitrogênio, a redução quase completa pode ser alcançada (TAKANO; MOURÃO, 2003).

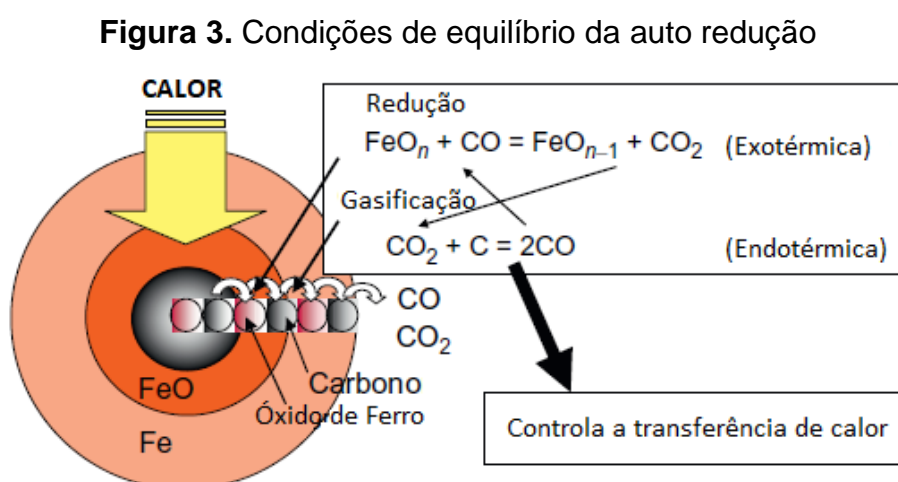
A granulometria da mistura a ser briquetada é um importante fator para a cinética de autorredução do briquete, pois quanto maior a área superficial das partículas maior será a área de contato entre estas, isso favorece as reações de gaseificação do carbono assim como a redução dos óxidos de ferro.

FLORES et al. (2013) relatam que as partículas finas de materiais carbonosos têm uma superfície mais alta e estão significativamente mais envolvidas na etapa de redução. Por outro lado, partículas grosseiras parecem permanecer no sistema e participar efetivamente da carburação do ferro reduzido.

Quando uma mistura de óxido de ferro e carbono é aquecida acima de uma certa temperatura, a reação geral que ocorre no sistema pode ser representada por:

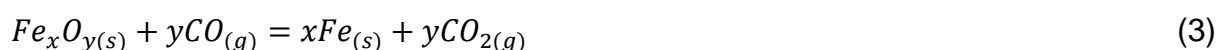


Os valores dos coeficientes “u” e “v”, e conseqüentemente “p”, dependem não só das condições de equilíbrio à temperatura do processo, mas também das taxas relativas das reações de redução de óxido de ferro por CO e da gasificação de carbono por CO₂ (MOURÃO; TAKANO, 2003). A Figura 3 esquematiza as condições de equilíbrio.

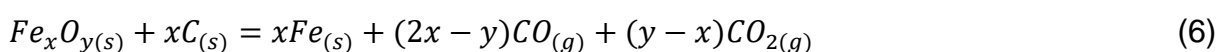
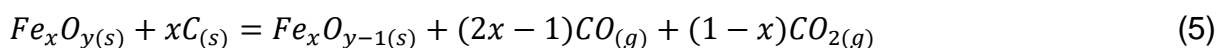


Fonte: Adaptado de TANAKA (2014).

Pode-se dizer que existe um consenso de que a reação global da autorredução é uma reação sólido-sólido via intermediários gasosos. Estes intermediários gasosos seriam produtos formados pelas seguintes reações ocorrendo em paralelo:



A reação global seria então:



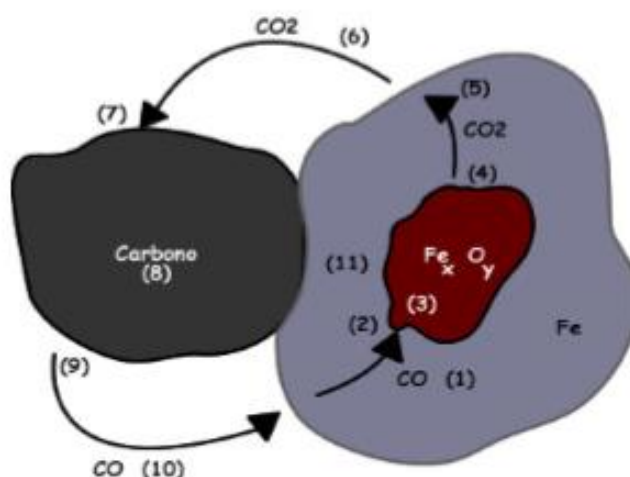
A reação entre os grãos de carbono e os de óxido de ferro, conhecida como reação sólido-sólido ocorre em escala reduzida, podendo ser desprezada (D'ABREU et al., 2008). Portanto, todas as etapas em que se subdivide o processo de auto redução estão descritas no Quadro 1 e mostradas na Figura 4.

Quadro 1 - Etapas do Processo de Auto redução

Etapa	Descrição
(1)	Difusão do gás CO através dos poros da camada de ferro metálico
(2)	Absorção de CO pelo óxido Fe_xO_y
(3)	Reação de redução dos óxidos Fe_xO_y
(4)	Dessorção do gás CO_2 da superfície do óxido
(5)	Difusão de CO_2 através da camada porosa de Fe metálico
(6)	Transporte de CO_2 nos poros da mistura
(7)	Absorção de CO_2 pelo carbono
(8)	Reação de Boudouard
(9)	Dessorção do gás CO da superfície do carbono
(10)	Transporte do gás CO nos poros da mistura
(11)	Redução direta sólido-sólido

Fonte: D'ABREU et al. (2008).

Figura 4. Etapas do processo de Auto redução



Fonte: Adaptado de D'ABREU et al. (2008).

É possível afirmar que a maior parte da redução de óxidos de ferro ocorre em estados sólidos ou semissólidos, o que ocorre principalmente antes de 8 minutos dentro das condições de equilíbrio, sugerindo que a reação gás/sólido é o mecanismo médio para a redução dos aglomerados (FLORES et al., 2013).

Segundo TANAKA (2014) a reação de redução procede mais rápido nos aglomerados compostos de carbono do que nos aglomerados convencionais como pelotas e sinter, cuja reação é controlada pela difusão do exterior.

KOWITWARANGKUL, BABICH e SENK (2016) mostraram em seu trabalho que em um cenário isotérmico o grau de redução de um aglomerado autorredutor é 28,6% maior do que as pelotas de minério de ferro convencionais e para um cenário não-isotérmico, o grau de redução é duas vezes maior do que as pelotas de minério de ferro convencionais.

Caracterizada por sua rápida cinética, as reações de autorredução abriram não apenas um importante campo de possibilidades na concepção desses novos processos, mas também no aperfeiçoamento de processos tradicionais da cadeia siderúrgica, especialmente no setor de redução, com destaque para as pesquisas envolvendo o uso de aglomerados autorredutores em altos-fornos (D'ABREU et al., 2015).

O carvão representa cerca de metade do volume de cada aglomerado. Assim, os aglomerados tornam-se porosos à medida que a reação de redução progride, diminuindo sua resistência a compressão. Os aglomerados compostos de carbono tornam-se progressivamente mais fracos até que atinjam a temperatura na qual ocorre a sinterização (TANAKA, 2014).

Portanto há uma limitação do uso de aglomerados autorredutores em processos já consolidados como o Alto Forno e o Midrex, necessitando de mais desenvolvimentos nessa área para aumentar sua participação. Por outro lado, processos como o Oxycup, TecnoRed e Fornos de soleira rotativa tem explorado bastante as vantagens das reações de auto redução com o uso 100% de aglomerados autorredutores em sua composição de carga.

A chave para o sucesso de qualquer processo que visa aproveitar as altas taxas de reação está na capacidade de comprometer altas taxas de transferência de energia para o aglomerado (MOURÃO; TAKANO, 2003).

2.3. AS TECNOLOGIAS DE REDUÇÃO DIRETA

A tecnologia de redução direta consiste na obtenção do ferro metálico sólido, conhecido como ferro esponja ou DRI, a partir do minério de ferro sem sujeitar o minério ou o metal a fusão. A remoção do oxigênio contido no minério de ferro ocorre através de um agente redutor que pode ser carvão ou gás natural sem qualquer mudança física de estado ou separação de impurezas químicas. Segundo IEA (2010) a taxa de metalização do produto varia de 85% a 95%.

O ferro esponja oxida com muita facilidade, com isso muitos processos incluem uma etapa de briquetagem a quente obtendo ao invés do DRI o ferro briquetado a quente (HBI), que possui uma menor superfície específica diminuindo a oxidação do ferro metálico.

OREGGIONI e GRAZZIUTTI (2016) classificam as tecnologias de redução direta em função do tipo de forno utilizado, obtendo assim quatro categorias: Fornos de Cuba (Shaft Furnace), Fornos Rotativos (Rotary Kiln), Fornos de Leito Fluidizado (Fluidized Bed) e Fornos de Soleira Rotativa (Rotary Hearth).

- Fornos de Cuba – Neste processo, a carga metálica composta de granulado de minério de ferro e pelota sendo carregada na parte superior do forno, à medida que a carga desce ela é reduzida pelo gás redutor composto basicamente de CO e H₂ que segue no sentido ascendente removendo o oxigênio da carga metálica. A principal fonte de combustível desse processo é o gás natural, os autores do relatório “2017 World Direct Reduction Statistics” mostram que esses tipos de fornos são responsáveis por 82,4% do total de ferro esponja produzido mundialmente sendo que apenas 0,7% não utiliza gás natural (MIDREX, 2018). Os principais processos nessa categoria são Midrex e HYL/Energiron.

- Fornos Rotativos – Neste processo, a carga metálica composta de granulado de minério de ferro e pelota em alguns casos, é carregada na parte mais alta de um forno rotativo que possui uma leve inclinação. À medida que os gases combustíveis sobem do leito de material sólido, uma parte dos gases é queimada e a outra parte atua na reação de redução do óxido de ferro. O forno rotativo pode misturar a carga sólida à medida que esta aquece e reduz, portanto, o principal modo de transferência de calor é por radiação devido a renovação da superfície do leito exposto (GAURAV; KHANAM, 2013). Os autores do relatório “2017 World Direct Reduction Statistics” mostram que esses tipos de fornos são responsáveis por 17,6% do total de ferro esponja produzido mundialmente (MIDREX, 2018). Os principais processos nessa categoria são SL/RN, Jindal, DRC e Codir.
- Fornos de Leito Fluidizado – Neste processo, a carga metálica composta de finos de minério é carregada no primeiro reator onde ocorre o aquecimento da mesma, posteriormente passa pelos outros reatores redutores em série onde ocorre o aquecimento e as reações de redução do óxido de ferro (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000). A quantidade de reatores depende do tipo de tecnologia empregada, o gás redutor é obtido através de reformadores, algumas tecnologias também empregam combustíveis sólidos juntamente com os finos de minério. Os principais processos nessa categoria são Finmet, Circored e Circofer.
- Fornos de Soleira Rotativa – Esse processo utiliza como carga metálica aglomerados de finos de minério com finos de carvão. O forno tem formato circular e gira em torno do centro, enquanto se desloca, os aglomerados são aquecidos e posteriormente reduzidos. O contato do óxido de ferro e o carbono dentro do aglomerado autorredutor combinado com a alta temperatura ocasiona uma rápida reação (U.S. Department of Energy, 2000). HASANBEIGI, ARENS e PRICE (2014) comentam que quase todas as tecnologias de redução direta que usam esse tipo de forno (Soleira rotativa) possui uma taxa de metalização de

ferro em torno de 80%. Os principais processos nessa categoria são Fastmet, Redsmelt, Inmetco e Itmk3.

Os aglomerados autorredutores são matérias primas para os fornos de soleira rotativa, fornos esses que possui a auto redução como mecanismo principal do seu processo. Esses aglomerados são constituídos essencialmente de minério de ferro com fontes de carbono necessária para reduzir todo o óxido de ferro presente.

2.3.1. O efeito de colagem das pelotas em processos de fornos de cuba da tecnologia de redução direta

BASDAG e AROL(2002) mencionam que a tendência dos grânulos se unirem e formarem clusters(carga inativa) durante a redução não é de grande importância no processo de Alto Forno, devido a mistura de partículas metálicas com o coque e fundentes(calcário, quartzo, dolomita entre outros), diferente do que ocorre em processos de fornos de cuba de redução direta, onde apenas a carga metálica (pelota e minério) são carregados e a redução é realizada apenas pelo gás redutor. Além disso, com monóxido de carbono (CO), que é o principal redutor no Alto Forno cria uma atmosfera com uma menor tendência de aderência quando comparada a um outro redutor que é relativamente maior nos processos de redução direta, o hidrogênio (H₂).

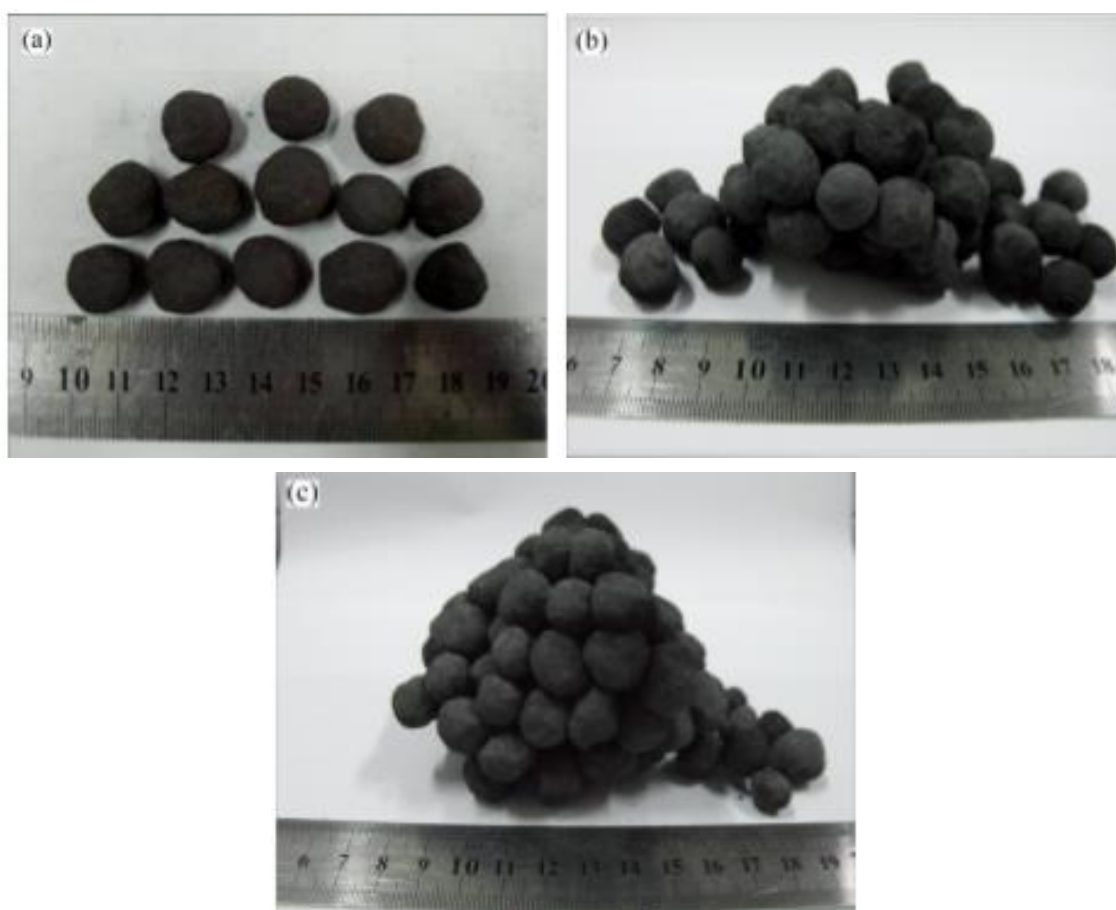
Nos fornos de cuba, tanto o MIDREX quanto o HYL, a velocidade das reações de redução é favorecida pela elevação da temperatura do gás redutor. Portanto busca-se elevar a temperatura do gás redutor para melhorar a redutibilidade e conseqüentemente aumentar a produtividade dos reatores.

BASDAG e AROL (2002) também relatam que durante a redução direta em temperaturas elevadas as pelotas de óxido de ferro exibem vários graus de tendência de aderência variando em função da composição química e em menor grau das propriedades físicas da pelota. Essa aderência ocasiona uma formação de cachos de pelotas que por sua vez forma uma carga inativa(cluster) em determinadas regiões prejudicando a permeabilidade do leito.

Segundo BOECHAT, CARVALHO e TAVARES (2015) as maiores pressões e temperaturas empregadas para aumentar a produtividade dos fornos de redução direta tem resultado um aumento da geração de clusters nos reatores, se tornando um dos principais problemas para produtores de ferro esponja nos últimos anos.

YI et al. (2014) evidenciam em seu trabalho o fenômeno de aderência das pelotas durante o processo de redução mostrando uma imagem das pelotas em momentos distintos, antes da redução e após a redução, onde observam a ocorrência de formação de cachos (Figura 5).

Figura 5. Formação de clusters (a) Pelotas antes da redução; (b) e (c) Pelotas em formação de cachos após a redução

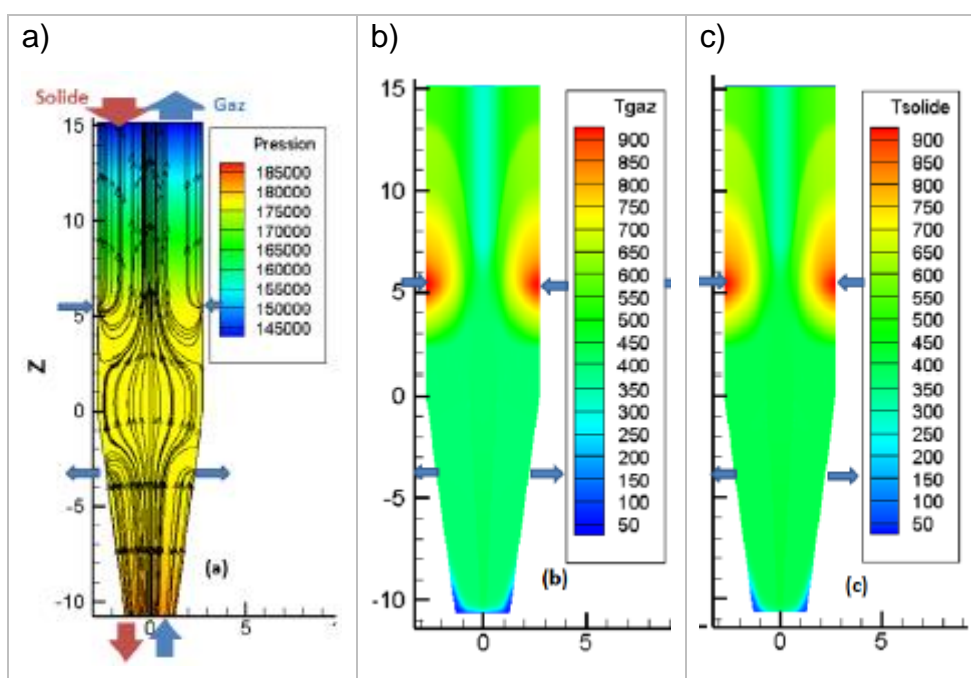


Fonte: YI et al.(2014).

O processo de colagem e formação de cachos em pelotas ou minérios de ferro granulados é um fenômeno que ocorre na superfície do material, sendo resultado da reação de sinterização das partículas de ferro metálico. Segundo WONG et al. (1999) o clustering é resultado de ligações criadas pelo crescimento de ferro fibroso na superfície do óxido de ferro durante as etapas iniciais da metalização.

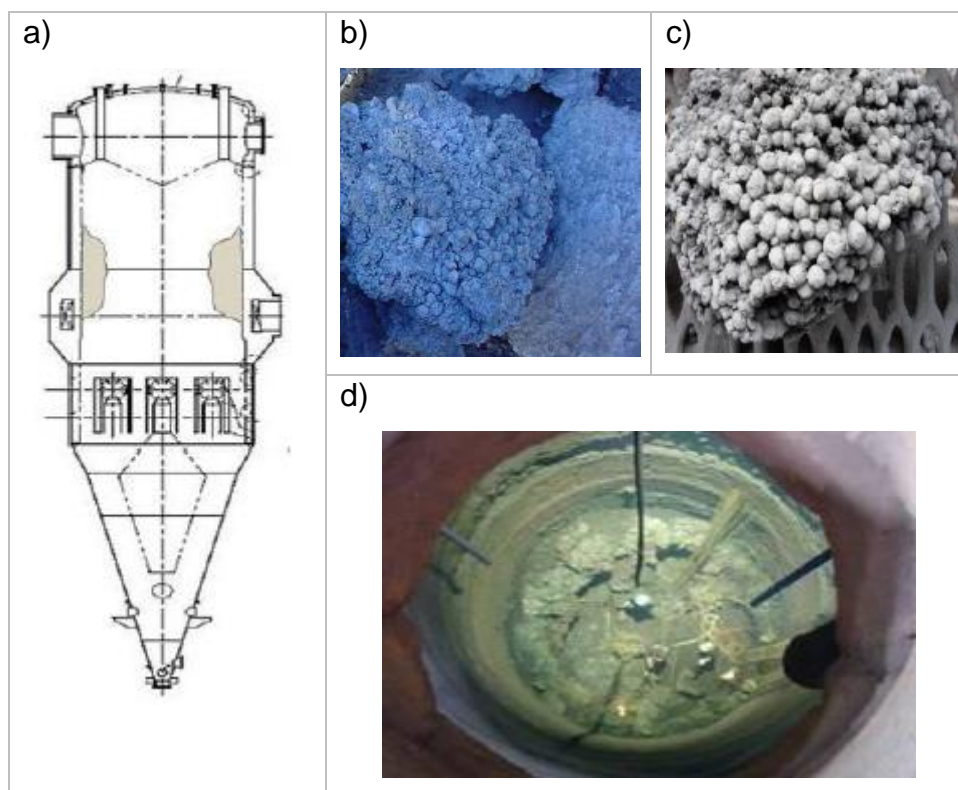
ALENCAR (2015) relata que a formação dos cachos no interior do forno de redução direta normalmente começa acontecer na região próxima à entrada dos gases redutores. Ele também relata que isso ocorre pois nessa região possui maiores temperaturas e porque a pressão exercida nessa região também é mais crítica em função da pressão superior da carga de pelotas e da pressão lateral da entrada de gases. A Figura 6 mostra uma simulação CFD do forno MIDREX realizada por HAMADEH (2017) onde pode-se notar que as regiões relatadas por ALENCAR (2015) correspondem as regiões de maior temperatura e pressão obtidas pela simulação CFD. A Figura 7 mostra fotos da região do forno MIDREX onde predomina a formação de cluster.

Figura 6. Simulação CFD forno MIDREX (a) Linhas de corrente e Pressão interna em Pa; (b) Temperatura do gás em °C (c) Temperatura do sólido em °C



Fonte: HAMADEH (2017).

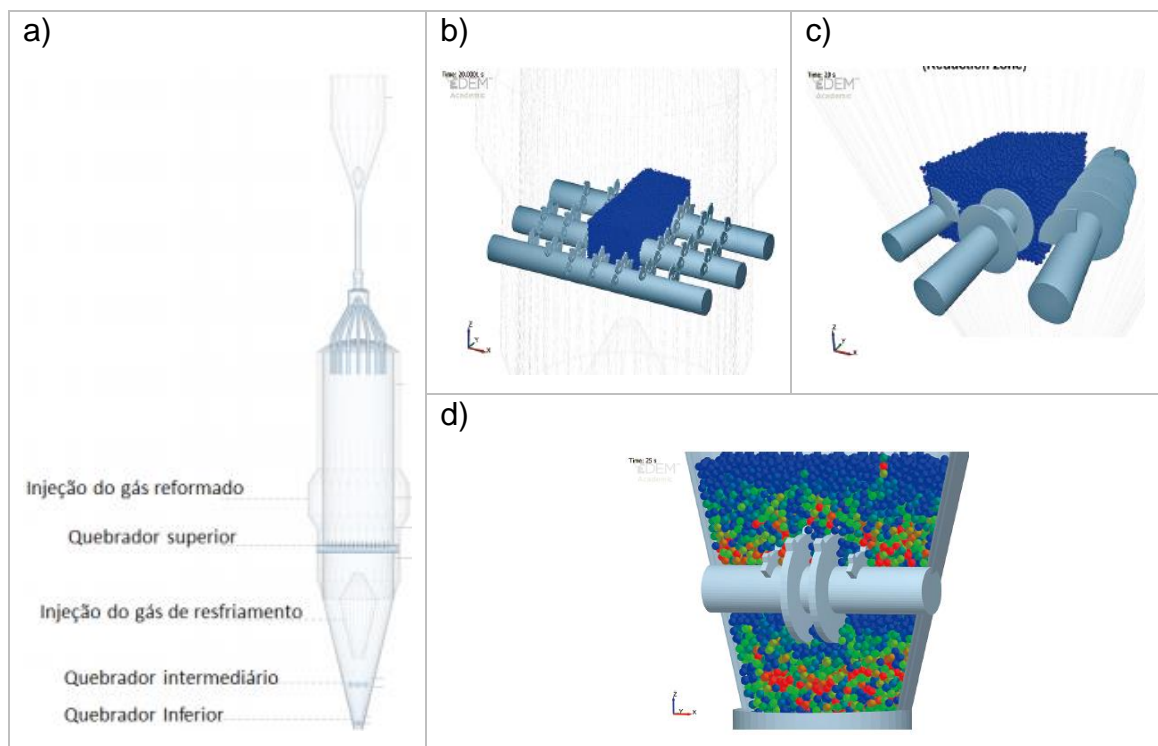
Figura 7. Formação de cluster no Forno (a) Região onde predomina a formação de cluster; (b) e (c) Formação cluster na entrada dos gases redutores e (d) Vista interna do Forno com uma formação severa de cluster



Fonte: ALENCAR et al. (2014)

A longo das últimas décadas, estudos como o de BASDAG e AROL (2002), YI et al. (2014), WONG et al. (1999) e BAHGAT et al. (2014) foram conduzidos com objetivo de conhecer o fenômeno de colagem dos óxidos de ferro sob redução e identificar alternativas de conter ou minimizar esse efeito. Uma das soluções encontrada é relatada por BOECHAT, CARVALHO e TAVARES (2017) que consiste na instalação de três conjuntos de quebradores localizado em diferentes posições do forno. O primeiro conjunto de quebradores está posicionado abaixo do local de injeção do gás redutor na zona de transição, o segundo e terceiro conjunto de quebradores estão localizados abaixo do ponto de injeção de gás de resfriamento. A Figura 8 detalha o posicionamento dos quebradores.

Figura 8. Processo Midrex (a) Lay-out do forno com as posições dos quebradores; (b) Quebrador superior; (c) Quebrador intermediário e (d) Quebrador inferior



Fonte: Adaptado de BOECHAT, CARVALHO e TAVARES(2017).

BOECHAT, CARVALHO e TAVARES (2017) realizaram uma simulação computacional utilizando o DEM (método dos elementos discretos) para avaliar as energias e forças resultantes da interação entre os quebradores e os clusters formados. Eles concluíram que a variação da velocidade de giro do quebrador e a presença de clusters foram responsáveis pela criação de distúrbios no fluxo de material no interior do forno, mostrando uma maior tendência de geração de finos que pode afetar negativamente na produtividade do reator.

COSTA (2015) cita outras soluções não muito usuais que minimizam o efeito de colagem de pelotas, como por exemplo a utilização de coque metalúrgico posicionado na saída de gases redutores e a adição de H_2S no gás redutor propiciando a formação de FeS na superfície das pelotas.

Uma solução que está sendo adotada em quase todos os processos é a aplicação de um agente de revestimento nas pelotas. Esse é um método simples, porém eficaz, consiste no revestimento de pelotas com um filme fino de material refratário que impede o contato entre pelotas e conseqüentemente a formação de

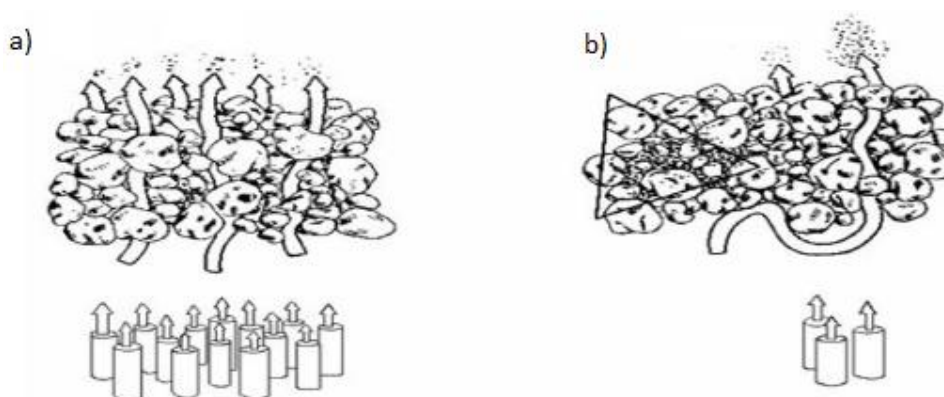
pontes de ferro que causa essa aderência. Esta solução está sendo abordada com mais detalhes no item 2.5.

2.4. O EFEITO DE COLAGEM DE BRIQUETES AUTORREDUTORES NOS FORNOS DE CUBA DA TECNOLOGIA DE REDUÇÃO E FUSÃO

A tendência dos grânulos se unirem e formarem clusters durante a redução, não é de grande importância no alto forno, pois a carga metálica (partículas de ferro) é misturada com coque que garante a permeabilidade do meio (BASDAG; AROL, 2002).

Apesar do efeito de colagem da pelota não ser de grande importância para o alto forno a aplicação de agente de revestimento em pelotas pode trazer um benefício. STERNELAND e JÖNSSON (2003) identificaram que a aplicação de revestimento na pelota reduziu a geração de finos em um alto forno experimental. A geração de finos na cuba do alto forno propicia a perda de permeabilidade e descontrole do fluxo gasoso.

Figura 9. Permeabilidade escoamento gasoso (a) Situação ideal para passagem dos gases; (b) Situação não ideal para a passagem dos gases devido ao acúmulo de finos



Fonte: ARCELORMITTAL TUBARÃO (2003).

Nas tecnologias de redução e fusão que se baseiam na autorredução como mecanismo principal, apesar de não depender do gás para efetuar a redução dos óxidos de ferro a permeabilidade do leito tem muita importância pois o gás tem um papel fundamental na distribuição de calor no processo, portanto a permeabilidade garante que todos os briquetes autorredutores possuam uma quantidade de calor homogênea e conseqüentemente uma redutibilidade homogênea resultando em estabilidade operacional.

HOLTZER, KMITA e ROCZNIAK (2015) mencionam que no forno Oxocup o gás quente sai do leito de coque fornecendo o calor necessário para os briquetes autorredutores. FERREIRA FILHO e LOVATI (2018) inventores da patente de propriedade da TECNORED DESENVOLVIMENTO TECNOLOGICO S.A, descrevem que no forno Tecnoled os gases provenientes da zona inferior em contracorrente com a carga descendente transferem a energia térmica necessária para o aquecimento e autorredução do briquete.

Ambas as tecnologias (Tecnoled e Oxocup) são caracterizadas por uma alta velocidade de redução, ou seja, o tempo de permanência da carga metálica desde o carregamento até a sua redução e fusão são menores comparada a outras tecnologias. CASTRO, D'ABREU e SILVA (2006) relatam que nos processos de autorredução em fornos de cuba, o relativo grau de metalização do briquete oriundo da alta velocidade de redução confere uma alta produtividade.

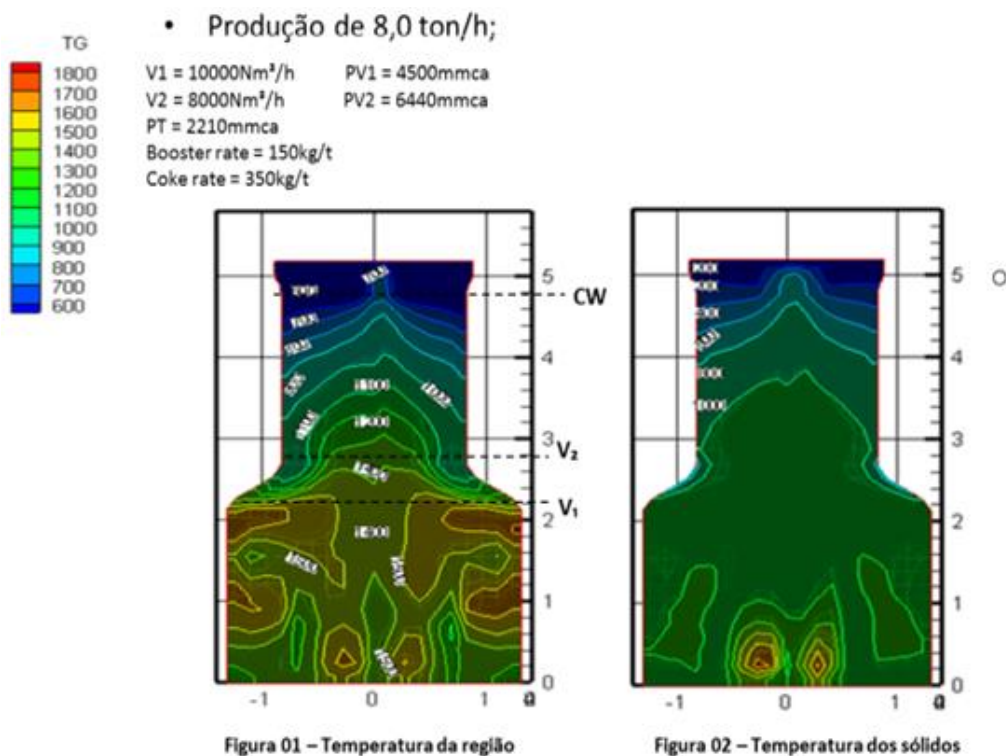
Sabe-se que o efeito de colagem, mesmo que para um curto período afeta significativamente a distribuição de calor nesses processos ocasionando uma composição de carga heterogênea quanto ao grau de metalização. STERNELAND (2002) efetuou testes de redução e colagem comparando quatro tipos de pelotas, uma sem recobrimento e outras com agentes de recobrimentos distintos, em dois tipos de atmosfera gasosa, uma simulando o reator de redução direta Hyl (atmosfera rica em hidrogênio) com um tempo médio de 60min e outra simulando o processo de Alto Forno (atmosfera rica em monóxido de carbono) com tempo de permanência de 160min. Verificou-se que apesar do tempo de redução ser mais longo na composição de gás de alto forno comparado com a composição de gás de redução direta, os valores de índice de adesão resultantes eram quase idênticos. Estes resultados indicam que o índice de aderência é provavelmente independente da velocidade de

redução e, portanto, as altas velocidades de redução dos processos de autorredução não interfere no índice de colagem.

Quando aglomerados autorredutores são submetidos a aquecimento de baixa intensidade na faixa de temperatura de 800°C a 1150°C, inicia-se a redução e apresenta uma chance de pontes de ferro crescerem, mas quando submetidos a temperaturas acima de 1200°C e com alta intensidade de aquecimento, nucleação e sinterização de ferro é favorecido (TAKANO; MOURÃO, 2003).

LOVATI e GONÇALVES (2015) relatam que no forno Tecnoled o tempo de residência do briquete na região crítica de formação de carga inativa é de 20min, sendo que nessa região esses briquetes passam por um processo de colagem e formação de cachos, sendo resultado da reação de sinterização das partículas de ferro metálico, que ocorre devido à formação de pontes de ferro entre dois ou mais briquetes. Eles também mostram uma simulação CFD do forno Tecnoled (Figura 10) mostrando as temperaturas de cada região onde pode-se notar que na cuba superior do forno os briquetes atingem uma temperatura propícia para a formação de pontes de ferro.

Figura 10. Simulação CFD do forno Tecnoled nas condições de operação da Campanha 1 de 2014



Fonte: LOVATI E GONÇALVES (2015).

LOVATI (2013) evidencia em seu relatório um material encontrado na dissecação da Campanha de 2013 do forno Tecored (Figura 11) onde pode-se notar formação de ferro na superfície do briquete o que em contato com outro briquete ocasiona a formação dos cachos.

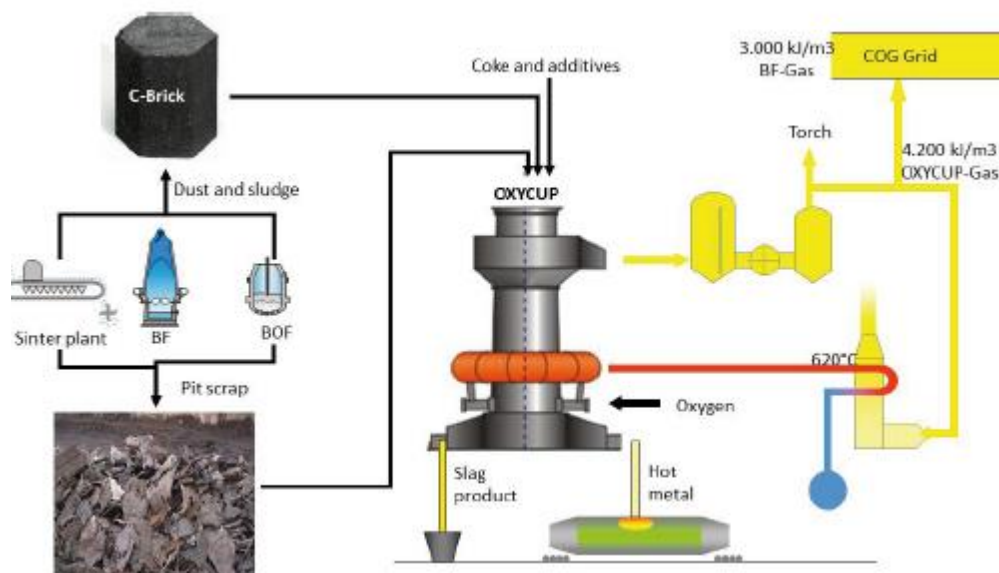
Figura 11. Formação de cachos de briquetes na região B3 da cuba superior do forno Tecored



Fonte: LOVATI (2013).

Um outro fator importante das tecnologias Tecnoled e Oxocup é a reciclagem de coprodutos oriundos da siderurgia. VARNBULER (2011) menciona que o Oxocup tem muita eficiência na utilização de sucata e briquetes produzidos a partir de coprodutos siderúrgicos como pó e lama de alto forno, pó e lama de aciaria, pó de sinterização e carepa de laminação. A Figura 12 mostra o fluxo do processo Oxocup evidenciando a reciclagem de coprodutos siderúrgicos.

Figura 12. Fluxo de Processo Oxocup



Fonte: VARNBULER (2011).

NOLDIN JR. et al. (2007) falam que uma das principais características do forno Tecnoled é sua flexibilidade no uso de matérias primas podendo utilizar carepas, pós/lamas siderúrgicas e minérios de baixo teor de ferro e alta ganga.

Coprodutos de modo geral passaram por uma etapa produtiva, com isso possui um teor maior de FeO que as matérias primas tradicionais como o minério de ferro. A carepa de laminação por exemplo possui um teor de FeO entre 60 a 70% aproximadamente.

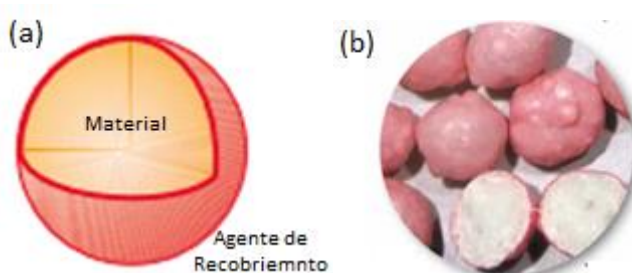
LI et al. (2014) observaram que materiais que possuem um revestimento de óxido de ferro apresentaram maiores índices de colagem superficial comparado aos materiais não recobertos por esse óxido, eles explicam que o ponto de fusão de FeO é menor que o do ferro e forma facilmente misturas de baixo ponto de fusão com outros elementos facilitando a formação de pontes de ferro entre materiais. Portanto a utilização de matérias primas com alto teor de FeO nos fornos de cuba da tecnologia de redução e fusão podem estar influenciando na formação de cluster.

2.5.A TÉCNICA DE RECOBRIMENTO DE MATERIAIS (COATING) E SUA APLICAÇÃO NO SETOR MÍNERO-SIDERÚRGICO

O revestimento de materiais particulados é uma operação fundamental e amplamente praticada em uma variedade de indústrias com os mais distintos objetivos, entre os quais estão a proteção do material aos efeitos físicos e químicos externos, conferir propriedades interfaciais desejadas aos materiais tornando adequados para determinadas aplicações, aumento da resistência mecânica do produto, isolamento térmico ou elétrico, entre outros (SALEH; GUIGON, 2007).

O processo de revestimento envolve a cobertura de materiais com uma camada circundante de um agente de revestimento (material de revestimento) podendo ser composto de um único ou vários componentes. Existem vários métodos para introduzir o agente de recobrimento no material podendo ser disperso ou dissolvido num solvente facilmente evaporável, fundido ou aplicado na forma de um pó seco muito fino (SALEH; GUIGON, 2007). A Figura 13 mostra o esboço e a foto de um material após a aplicação do agente de recobrimento.

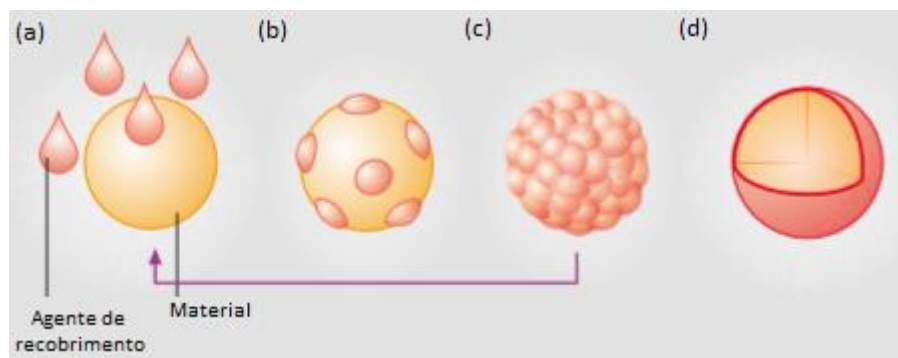
Figura 13. Material com agente de recobrimento (a) Esboço; (b) Foto



Fonte: Adaptado de GLATT (2011).

O método mais utilizado na indústria minero-siderúrgica é a dissolução do agente de revestimento num solvente facilmente evaporável. Esse método consiste em adicionar micropartículas em um líquido e aplicar a solução na superfície do material a ser revestido, essa aplicação gera uma formação de pontes líquidas entre o material e o agente de revestimento. O solvente então é evaporado, com isso as pontes líquidas são transformadas em pontes sólidas deixando apenas a camada solidificada do agente de revestimento no material. A Figura 14 mostra as etapas de aplicação do agente de revestimento no material.

Figura 14. Etapas do coating: (a) Aplicação; (b) Formação das pontes líquidas; (c) Evaporação do solvente e solidificação do agente de revestimento; (d) Material com agente de revestimento

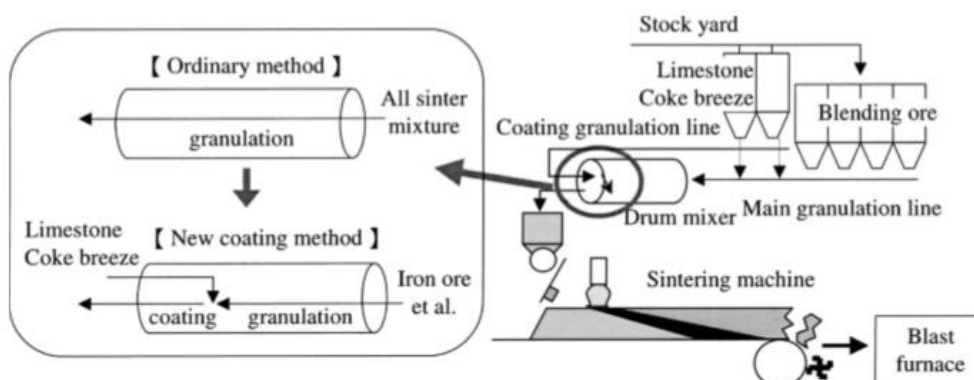


Fonte: Adaptado de GLATT (2011).

Apesar da técnica de revestimento ser amplamente utilizado nas pelletizações para produção de pelotas para os reatores de redução direta, existem várias outras aplicações no setor minero-siderúrgico. No processo de sinterização por exemplo, OYAMA et al. (2005) desenvolveram um método de revestimento de minérios com coque breeze e calcário antes do abastecimento na máquina de sínter. Eles relatam que a produtividade da máquina de sínter e qualidade metalúrgica do sínter aumentou devido a melhor permeabilidade do leito de sinterização. Segundo LU e ISHIYAMA

(2015) esse processo foi instalado em várias plantas de sinterização da JFE Steel Corporation alcançando uma capacidade anual de 19 milhões de toneladas de sínter.

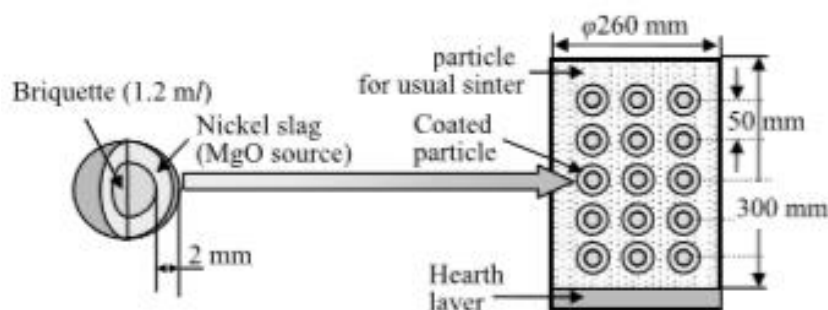
Figura 15. Tecnologia de recobrimento de minérios na sinterização



Fonte: LU e ISHIYAMA (2015).

MACHIDA, SATO e TAKEDA (2009) relatam a utilização de um briquete composto de uma mistura de minério de ferro e coque breeze visando aumentar a densidade do leito de sinterização, porém os briquetes apresentaram uma fusão elevada necessitando de efetuar um revestimento com um agente de recobrimento de escória de níquel e uma fonte de MgO que possui alto ponto de fusão, retardando assim a fusão do briquete.

Figura 16. Utilização de briquetes com o agente de recobrimento na sinterização



Fonte: MACHIDA, SATO e TAKEDA (2009).

RYOSA et al. (2008) testaram pelotas de alto forno com agente de recobrimento de olivina com objetivo de reduzir a geração de poeira e evitar a aderência entre pelotas e verificaram que a diminuição da aderência através do uso do revestimento é provavelmente o resultado do revestimento impedir que esta fase de baixo ponto de fusão se espalhe sobre a superfície do grânulo.

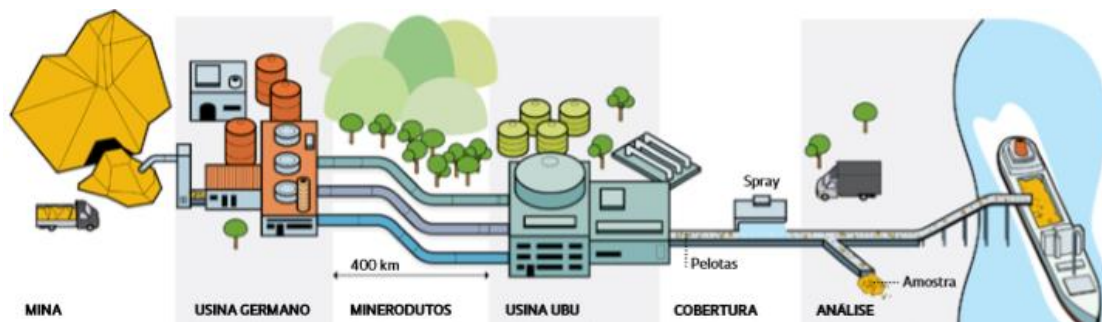
HALT (2017) menciona um trabalho que utilizou betume e polímero como agente de recobrimento em pelotas queimadas para reduzir a friabilidade e as perdas por abrasão. Ele concluiu que o revestimento ajuda a suavizar as superfícies cobrindo as irregularidades e tornando as superfícies higroscópicas que ajudam a reter a água (o que significa que menos água é necessária para fins de supressão).

2.5.1. Método de aplicação de agente de recobrimentos em pelotas de redução direta

Os métodos mais comuns de aplicação de agente de recobrimento são pulverização e imersão. Pulverização consiste em aplicar o agente de recobrimento através do ar onde a solução é disposta em pequenas partículas atomizadas (gotas) por um dispositivo conhecido como Spray. Imersão consiste em inserir o material a ser recoberto na solução contendo o agente de recobrimento.

Conforme relatado por SILVEIRA (2014) a aplicação de agente de recobrimento na empresa Samarco, ocorre após a etapa de endurecimento (queima) da pelota. As pelotas saem do forno de queima passam por um peneiramento, para remoção do material com granulometria inadequada, e posteriormente recebem um spray de um óxido refratário (Figura 17), na forma de solução aquosa, ou seja, misturado com a água, formando assim uma camada de óxido refratário na superfície das pelotas. Sendo nas torres de transferência o local onde ocorre essa adição, mais especificamente antes do empilhamento das pelotas nos pátios de estocagem ou do envio para às empresas compradoras.

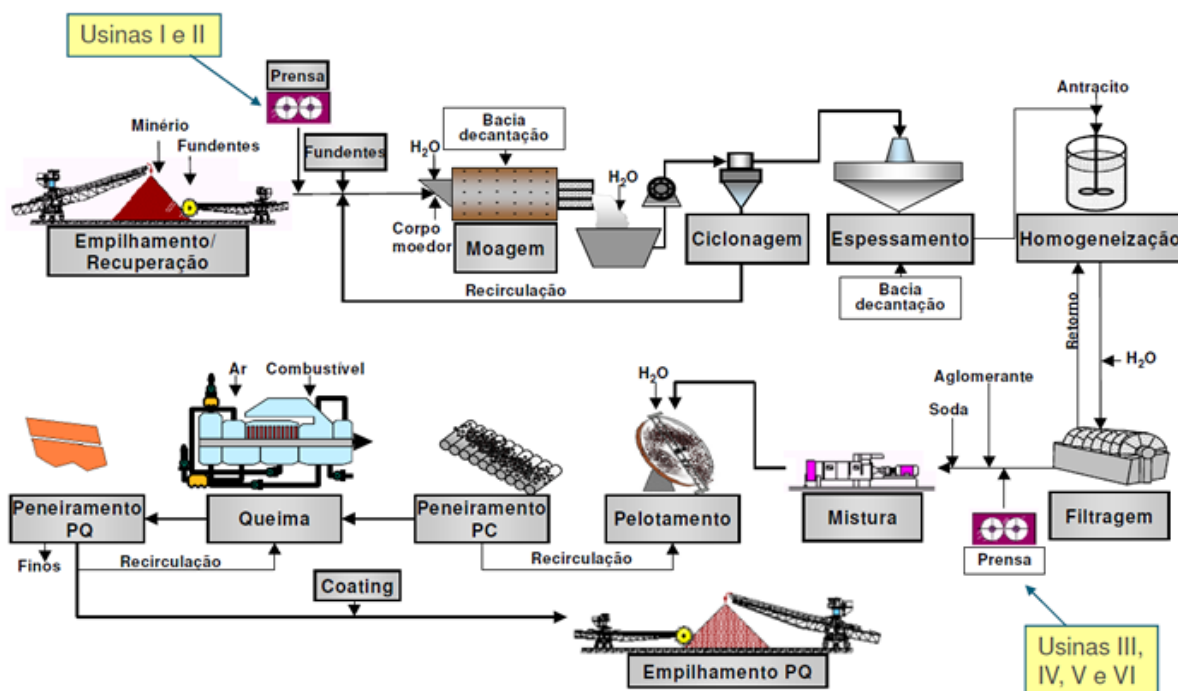
Figura 17. Etapas de produção de pelota na Samarco



Fonte: SILVEIRA (2014).

A empresa Vale também aplica o agente de recobrimento da mesma forma que a Samarco, através de um spray localizado em uma torre de transferência logo após a etapa de queima e peneiramento conforme pode ser observado na Figura 18. A vantagem de aplicar após a etapa de queima é que se aproveita a temperatura da pelota para efetuar a evaporação instantânea do solvente (nesse caso é a água) e aderência imediata do agente de recobrimento.

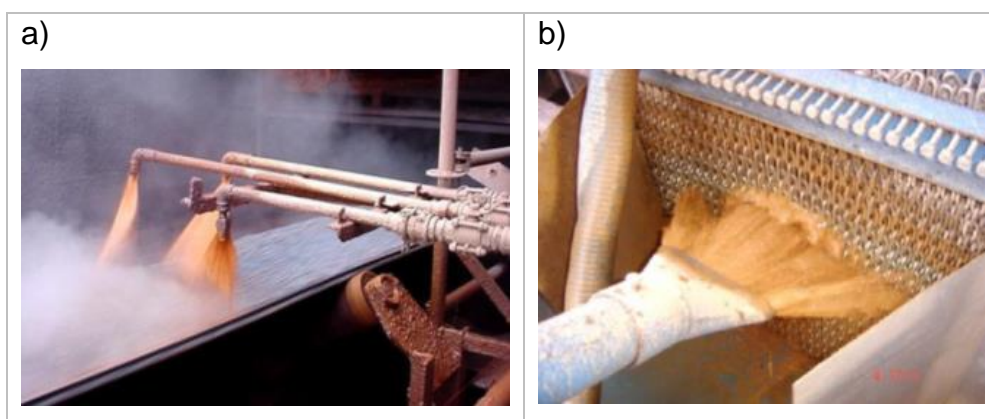
Figura 18. Etapas de produção de pelota nas unidades de Tubarão na Vale



Fonte: VALE (2019).

A Figura 19 mostra dois tipos de aplicação de agente de recobrimento realizado pela Vale, ambos são pelo método de pulverização porém no segundo método conhecido como dosagem por percolação areada, o spray não é aplicado diretamente na pelota, é direcionado por um conjunto de correntes para então atingir as pelotas que passam por um correia transportadora que fica logo abaixo das correntes (CUNHA; MAFRA, 2018)

Figura 19. Aplicação de agente de recobrimento na Vale; (a) Dosagem por bicos diretamente na pelota, aplicação convencional (b) Dosagem por percolação areada



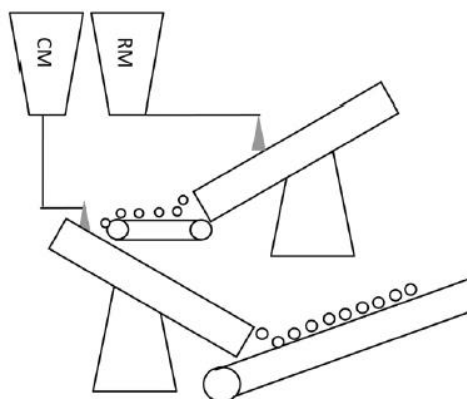
Fonte: CUNHA e MAFRA (2018).

STEEGHS (1995) da empresa AKZO NOBEL N. V, patenteou um método de recobrimento de pelotas, briquetes ou granulados de ferro com um agente de recobrimento que compreende uma argila contendo alumínio que teve o objetivo de reduzir o índice de colagem na redução direta. Nessa patente o autor cita um exemplo de uma aplicação onde as pelotas queimadas ficam imersas por dois segundos no agente de recobrimento e depois efetua uma secagem a 105 °C.

SADDIK et al. (2018) da empresa SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V, patentearam um método de recobrimento de pelotas, briquetes ou granulados de ferro com um primeiro revestimento contendo cal e um segundo revestimento contendo cimento. O autor especifica que a palavra núcleo pode ser compreendida como pelotas, briquetes ou granulados de ferro e que o primeiro revestimento é disposto entre o núcleo e o segundo revestimento. Essa patente também teve o objetivo de reduzir o índice de colagem na redução direta, porém ele cita além do método de

pulverização e imersão, um outro método de aplicação para o primeiro revestimento onde denomina-se rotação que consiste na aplicação do agente de revestimento em um dispositivo de rotação (disco, tambor e outros) girando em alta velocidade espalhando o agente de revestimento no material por força centrífuga. A Figura 20 mostra uma ilustração de uma aplicação de agente de revestimento por este método (Rotação), onde a matéria prima é carregada no primeiro disco e quando atinge o tamanho adequado é direcionado para um segundo disco onde é adicionado o agente de revestimento.

Figura 20. Produção de pelotas verdes no primeiro disco e aplicação de agente de revestimento no segundo disco



Fonte: LI e colaboradores (2014).

2.5.2. Materiais mais utilizados como agente de revestimento com objetivo de reduzir o efeito de colagem

BASDAG e AROL(2002) concluíram que a tendência à aderência de pelotas de óxido de ferro durante a redução pode ser substancialmente reduzida se forem revestidos com um material de natureza refratária. Eles efetuaram testes laboratoriais com calcário, bentonita, bauxita e serpentinito concluindo que esses materiais podem ser utilizados como agente de revestimento.

BAHGAT et al. (2014) utilizaram cimento como agente de revestimento nas pelotas e relataram que o revestimento diminui a porosidade das pelotas contribuindo

para uma menor redutibilidade evidenciando que o aumento da concentração de sólidos na solução de recobrimento diminui a taxa de redução da pelota.

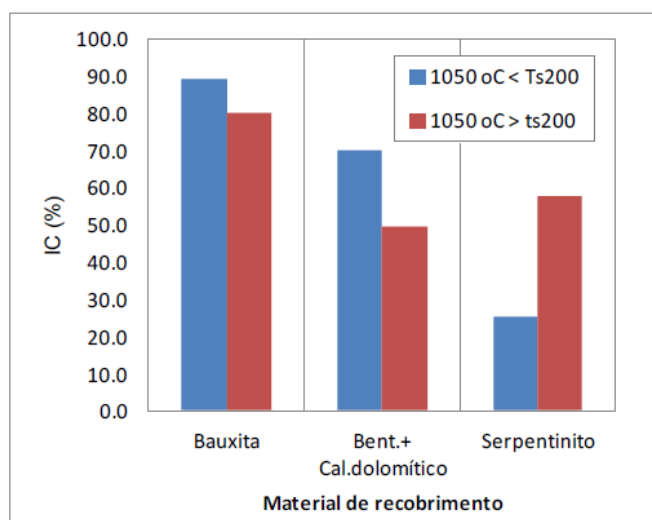
BAHGAT, HANAFY e AL-TASSAN (2018) utilizaram pó de aciaria que possui um alto teor de ferro e observaram um efeito contrário, à medida que reduz a concentração do agente de recobrimento diminui a taxa de redução da pelota, porém a amostra atingiu os requisitos mínimos descritos no índice de colagem conforme a norma ISO11256.

ATSUSHI, UEMURA e SAKAGUCHI (2010) relataram que somente após a aplicação de um revestimento de cal hidratada que possui uma temperatura de fusão superior ao DRI, foi possível elevar a temperatura do gás e consequentemente aumentar a produtividade do Midrex.

WONG et al. (1999) avaliaram o comportamento da colagem diante do recobrimento ou não das pelotas com uma mistura de escória de alto-forno com CMC de sódio, variando a relação entre a mistura e a água utilizada como solvente obtiveram bons resultados de redução da colagem. Através de análise microestrutural identificaram que o crescimento do ferro fibroso ocorria preferencialmente através da camada de recobrimento, com isso, não se entrelaçou com o ferro fibroso da pelota vizinha, tornando a colagem frágil, permitindo assim a redução da formação de cachos.

ALENCAR, EMRICH e DOMINGUES (2014) testaram três agentes de recobrimento em temperaturas elevadas: bauxita, serpentinito e uma mistura de bentonita com calcário dolomítico. Eles evidenciam que o desempenho do agente de recobrimento tem relação com a temperatura de amolecimento de carga (T_{s200} da Figura 21). Para temperatura de amolecimento de carga maior que a temperatura utilizada o serpentinito obteve um melhor desempenho, sendo este o menos reativo, por outro lado a mistura de calcário dolomítico com a bentonita obteve melhor desempenho quando a temperatura de amolecimento de carga foi menor que a temperatura utilizada explicado pelo fato desse material obter uma maior granulometria.

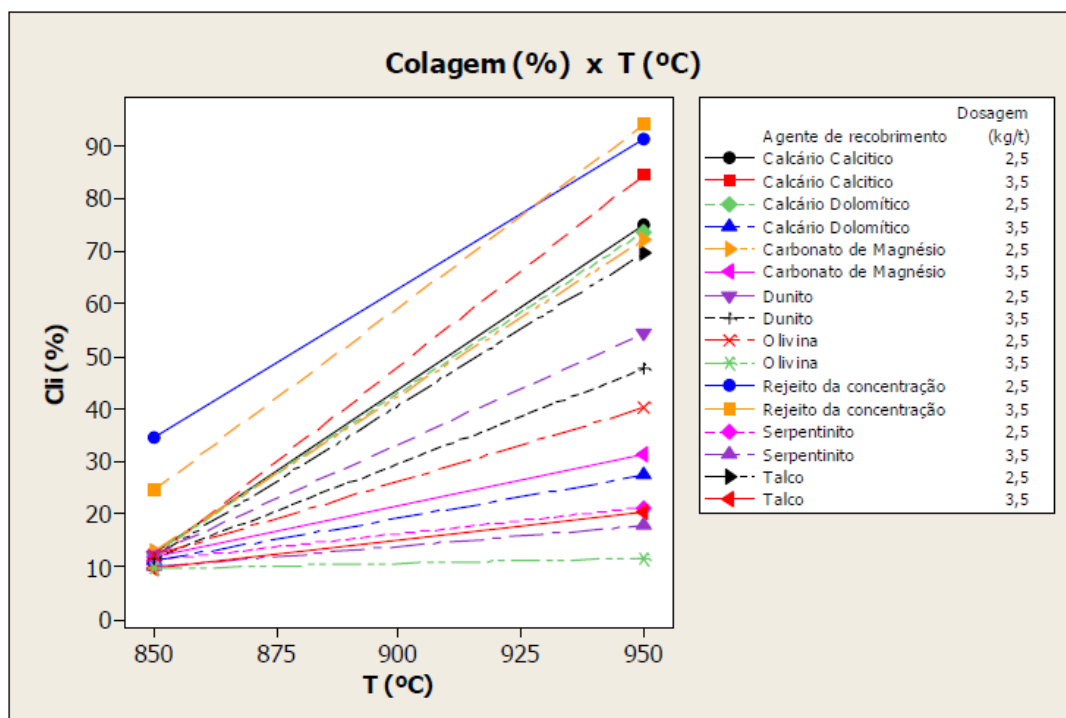
Figura 21. Comparativo entre os agentes de recobrimento e a temperatura de redução



Fonte: ALENCAR, EMRICH e DOMINGUES (2014).

PEREIRA (2012) investigou o efeito do uso de diferentes materiais para o recobrimento de pelotas no índice de colagem realizado conforme a norma ISO11256 e um outro teste alternando a temperatura de 850°C (temperatura padrão da norma) para 950°C utilizando calcário calcítico, calcário dolomítico, carbonato de magnésio, dunito, olivina, rejeito de concentração, serpentinito e talco em dois tipos de dosagem, 2,5 e 3,5 kg/t. No teste com temperatura de 850°C conforme a norma ISO11256 apenas o rejeito de concentração apresentou um índice acima de 20%. Quando aumentou a temperatura para 950°C todos os ensaios mostraram um aumento no índice de colagem (IC), o recobrimento com serpentinito mostrou o melhor resultado nos dois níveis de dosagem utilizado, os valores obtidos foram muito próximos e bem baixos, 21,2% a 2,5kg/t e 17,7% a 3,5kg/t. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 22.

Figura 22. Comparativo entre os agentes de recobrimento, temperatura do ensaio e quantidade na dosagem



Fonte: PEREIRA (2012).

A empresa Samarco aplicava um recobrimento de minério de alumínio, a bauxita, basicamente composta por Al_2O_3 e SiO_2 , para minimizar a colagem e já testou vários outros insumos como cal, caulim, bentonita, cimento, etc. Atualmente recobre as pelotas com uma camada de calcário e bentonita suspensos em água. A empresa Vale S.A. aplica uma solução aquosa de bauxita sobre as pelotas. A empresa LKAB produz pelotas com uma quantidade menor de ganga e aplica um recobrimento de dolomita. As três empresas são fornecedoras de pelotas para os reatores de redução direta (FONSECA et al., 2011; ZAMPIROLE et al., 2017; COSTA, 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse tópico será dividido em duas partes: a primeira sobre a matéria prima e os materiais utilizados, e a segunda sobre o procedimento experimental.

3.1. A MATERIAIS

Os materiais submetidos à avaliação foram briquetes autorredutores com diferentes aplicações de agentes de recobrimento e como cenário base foi utilizado briquetes autorredutores sem a aplicação de agente de recobrimento.

3.1.1. **Materiais para a preparação dos Briquetes Autorredutores**

Os briquetes autorredutores são preparados a partir de uma mistura autorredutora contendo óxido de metais, agente redutor, ligante e fluxantes. No presente trabalho foi utilizado uma mistura com resíduos siderúrgicos, contendo carepa de laminação fornecida pela empresa Gerdau localizada em Pindamonhangaba-SP e pó de coletor do Alto Forno fornecido pela empresa ArcelorMittal Tubarão localizada em Serra-ES. A mistura da carepa de laminação e do pó de coletor do Alto Forno corresponde a composição de óxido de ferro com agente redutor, pois ambas as matérias primas são fontes de ferro e o pó do coletor de alto forno possui uma quantidade significativa de carbono que atua como agente redutor.

O fluxante utilizado foi o calcário dolomítico fornecido pela empresa Tecnoled Desenvolvimento Tecnológico localizada em Pindamonhangaba-SP. O calcário dolomítico é fonte de CaO e MgO que tem a função de corrigir a basicidade do briquete autorredutor propiciando uma formação de escória com uma temperatura de fusão menor que a temperatura de fusão do ferro metálico.

Os ligantes utilizados foram uma mistura de bentonita sódica com amido de milho, ambos fornecido pela empresa Tecnoled Desenvolvimento Tecnológico.

3.1.2. Materiais para a preparação do Agente de Recobrimento

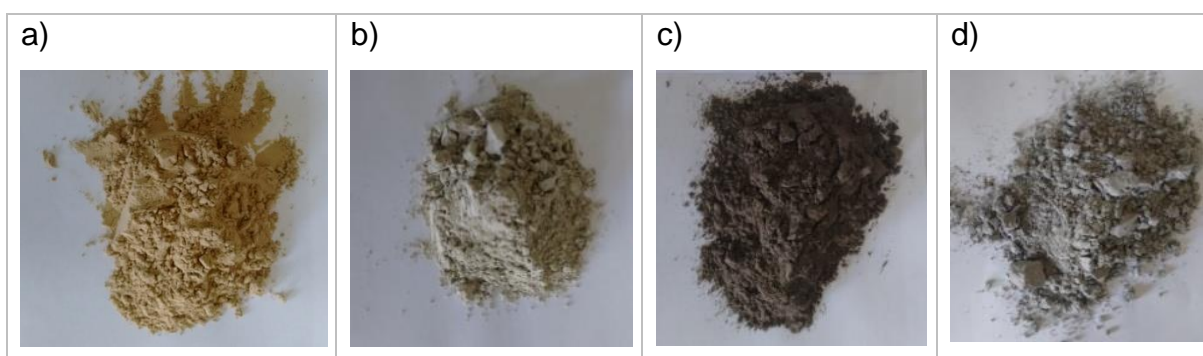
Os agentes de recobrimentos utilizados foram escolhidos por dois critérios:

- 1º. Possuir uma temperatura de fusão superior a temperatura de sinterização do briquete, que é em torno de 1300°C, para que não perca suas propriedades de isolamento.
- 2º. Ter sua origem no Brasil sendo de fácil obtenção para execução do trabalho.

A origem dos materiais é de acordo com a disponibilidade comercial e logística. A bentonita sódica é proveniente de Vitória da Conquista-BA, o serpentinito é de Nova Lima-MG e o calcário dolomítico é de Arcos-MG, todas essas amostras foram fornecidas pela Tecnored Desenvolvimento Tecnológico. Um outro material utilizado foi a escória de Aciaria fornecida pela Ternium Brasil localizada no Rio de Janeiro-RJ.

Para todos os materiais utilizados como agente de recobrimento a granulometria utilizada foi abaixo de 0,149 mm, pois granulometrias superiores podem dificultar a preparação da solução do agente de recobrimento e possui uma aderência menor a superfície do briquete, além disso, a diferença de granulometria dos materiais pode interferir na análise do material como foi visto por ALENCAR, EMRICH e DOMINGUES (2014). A Figura 23 mostra os agentes de recobrimento utilizados.

Figura 23. Agentes de recobrimento (a) Bentonita; (b) Calcário Dolomítico; (c) Escória de Aciaria e (d) Serpentinito



Fonte: AUTOR (2019).

3.2. MÉTODOS

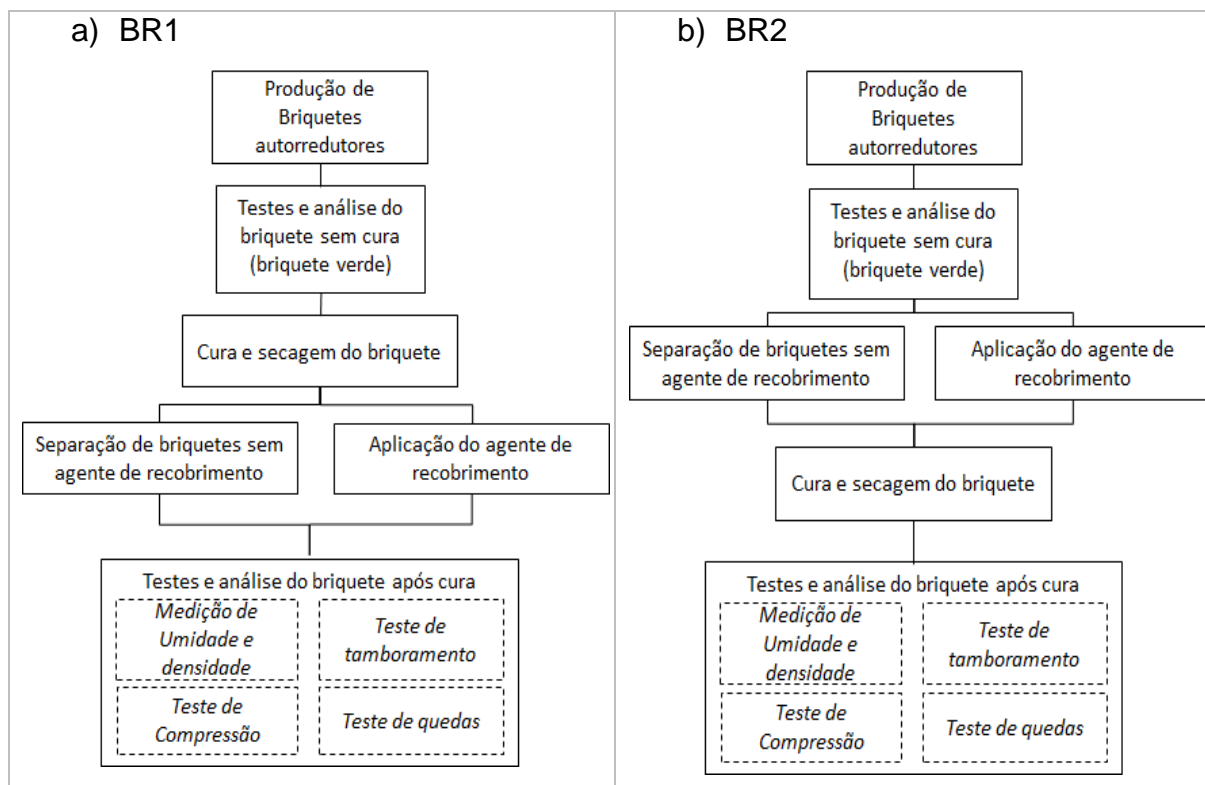
A caracterização química de análise de carbono e enxofre foi realizada no laboratório da Vale localizado em Vitória-ES, a caracterização microestrutural foi realizada no laboratório da UniFOA localizado em Volta Redonda-RJ, todos os demais testes, análises e ensaios foram realizados nos laboratórios da empresa Tecnored Desenvolvimento Tecnológico localizada em Pindamonhangaba-SP.

A aplicação de agente de recobrimento ocorreu de duas formas distintas:

- A. Aplicando o agente de recobrimento após a etapa de secagem para o primeiro lote denominado BR1 simulando o mesmo método utilizado em pelotas conforme descrito no item 2.5.1, que consiste em aplicar nas pelotas após a etapa de queima aproveitando sua temperatura, que no caso dos briquetes do presente trabalho foi aplicado após a etapa de secagem.
- B. Aplicando no briquete após o processo de briquetagem antes da etapa de secagem denominado BR2, ou seja, a aplicação ocorre nos briquetes verdes e posteriormente é efetuando a secagem dos mesmos na estufa.

A Figura 24 mostra a metodologia utilizada para os lotes BR1(a) e BR2(b).

Figura 24. Metodologia de testes e análises (a) Metodologia utilizada para o lote BR1, aplicação do agente de recobrimento no briquete curado; (b) Metodologia utilizada para o lote BR2, aplicação do agente de recobrimento no briquete verde.

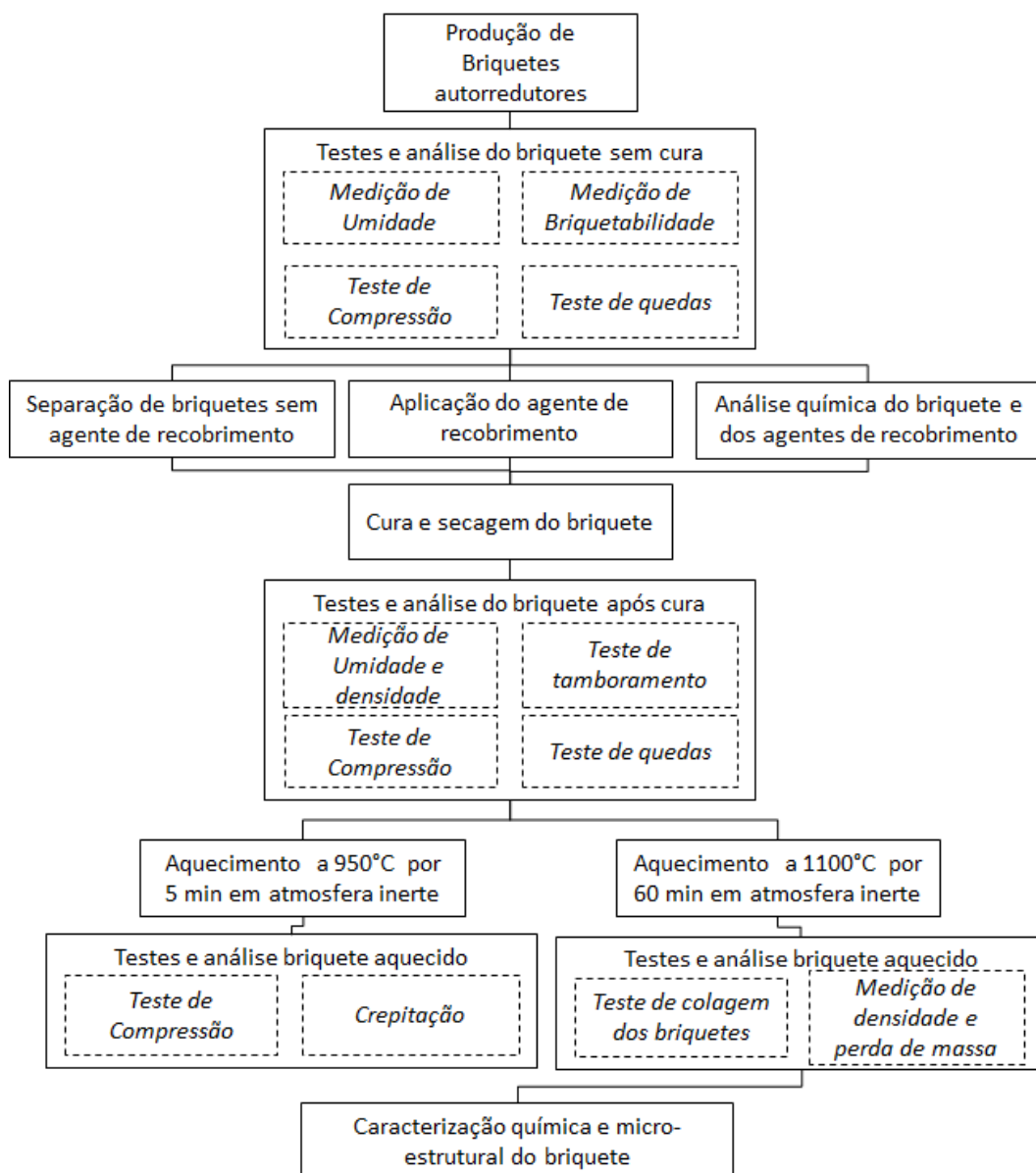


Fonte: AUTOR (2019).

Após análise dos resultados obtidos pelos dois métodos de aplicação foi selecionado o lote BR2 para os testes posteriores, devido ter apresentado melhores resultados.

Foi realizado duas rotas de testes a quente apenas para os briquetes oriundos do lote BR2, uma rota para verificar a resistência mecânica do briquete no momento em que o mesmo atinge um temperatura próxima a temperatura de reatividade do agente redutor (950°C) e outra na temperatura de 1100°C para avaliar o grau de colagem, perda de massa e grau de metalização do briquete. Um procedimento de análise de colagem dos briquetes foi criado especificamente para esse projeto, analisado a norma ISO 11256 e adaptado para as condições da rota de tecnologia de redução e fusão baseado em autorredução. Para melhor entendimento das etapas experimentais deste trabalho, é apresentado um fluxograma na Figura 25.

Figura 25. Fluxograma de procedimentos experimentais



Fonte: AUTOR (2019).

3.2.1. Análise química das matérias primas

Foi realizado uma análise química para cada matéria prima utilizada na preparação da solução de recobrimento pelo Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo MiniPal 2 EDXRF (Figura 26) da empresa TecnoRed Desenvolvimento Tecnológico.

Figura 26. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X



Fonte: AUTOR (2019).

Para o briquete autorredutor produzido foi realizado uma análise química utilizando o método de via úmida para os óxidos de ferro e ferro primário conforme a norma ISO 2597-1, e um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo MiniPal 2 EDXRF (Figura 26) para determinação dos outros componentes.

Especificamente para análise de carbono e enxofre foi utilizado um analisador elementar de carbono e enxofre da LECO Corporation, modelo SC 632 (Figura 27), localizado na empresa Vale S.A. na sua unidade de Tubarão em Vitória-ES.

Figura 27. Analisador LECO modelo SC 632



Fonte: AUTOR (2019).

3.2.2. Produção dos Briquetes Autorredutores

O processo de produção de briquetes autorredutores consiste basicamente em três etapas: mistura, aglomeração e secagem (cura). Este último só se faz necessário quando adiciona água no processo de mistura.

No presente trabalho foi utilizado essas três etapas, um diferencial utilizado foram os testes e análise do briquete antes de sua cura e secagem, sendo estes de grande importância pois permitiram analisar se o briquete produzido em cada batelada possui as mesmas resistências mecânicas garantindo que todo lote foi homogêneo.

O aglomerado foi preparado a partir de uma mistura autorredutora, contendo óxido de metais (fonte de ferro), agente redutor, ligante(s) e fluxante(s). Conforme descrito no item 3.1.1, foi utilizado na mistura, carepa de laminação e pó do coletor de alto forno como fonte de ferro e no caso do pó de coletor, também contém o agente redutor na sua formulação devido os finos de carvão e coque metalúrgico coletados na limpeza de gás do Alto Forno. Utilizado calcário dolomítico como fluxante e como ligante foi utilizado bentonita sódica e amido de milho.

Para efetuar a mistura foi utilizado um misturador planetário modelo M-100 Básico da Storrer conforme pode ser observado na Figura 28. Foi colocado 30 kg de mistura autorredutora (fonte de ferro, agente redutor, fluxante e ligante) no misturador planetário, efetuado a mistura por 4 minutos, sendo 2 minutos sem adição de água e 2 minutos com a adição de água. A quantidade de água foi adicionada de forma que a umidade final da mistura obtivesse em torno de 9% de umidade.

Figura 28. Misturador Planetário



Fonte: AUTOR (2019).

A aglomeração ocorreu através de um processo de briquetagem onde a mistura foi conformada através de rolos de briquetagem para formação dos briquetes com resistência suficiente para suportar a queda após a saída dos rolos. Para a formação do briquete, cada rolo da briquetadeira, que giram em sentidos contrários entre si, é dotado de cavidades que correspondem à metade do briquete.

Para produção dos briquetes foi utilizado uma briquetadeira de modelo J Real Piloto com capacidade de produção de 2 ton/h, que possui um sistema de controle de pressão de rolos e uma rosca helicoidal com a função de comprimir o material sobre os rolos. A velocidade de rotação dos rolos foi de 10 rpm, a pressão de rolos utilizada foi de 300 bar e a velocidade da rosca helicoidal foi de 75 Hz. Após a definição de todos os parâmetros foi realizado a alimentação da mistura na briquetadeira. A Figura 29 mostra a briquetadeira utilizada.

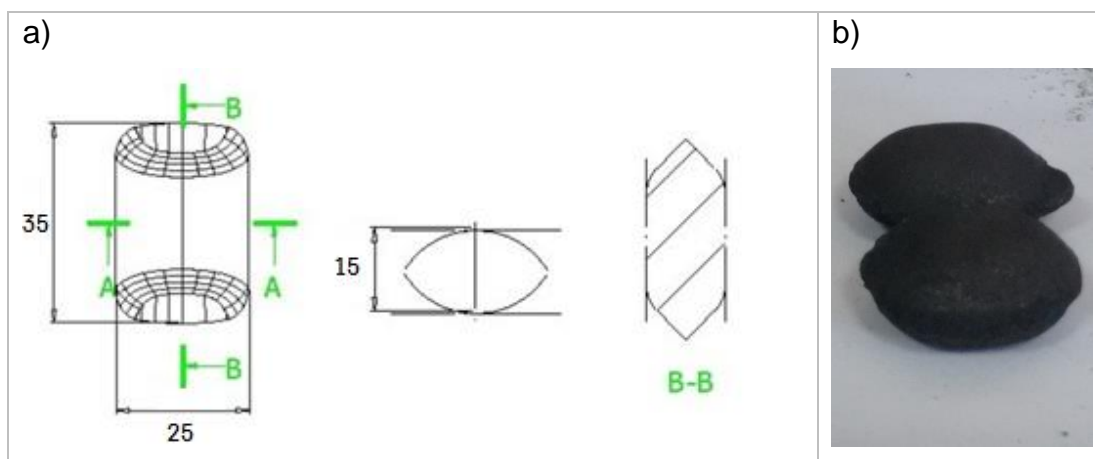
Figura 29. Briquetadeira piloto J Real



Fonte: AUTOR (2019).

Os briquetes produzidos apresenta um formato de almofada com dimensões de 35mm, 25mm e 15mm. A Figura 30 mostra as dimensões e foto do briquete produzido.

Figura 30. Briquete autorredutor (a) Desenho com as dimensões do briquete (b) Foto do briquete autorredutor produzido

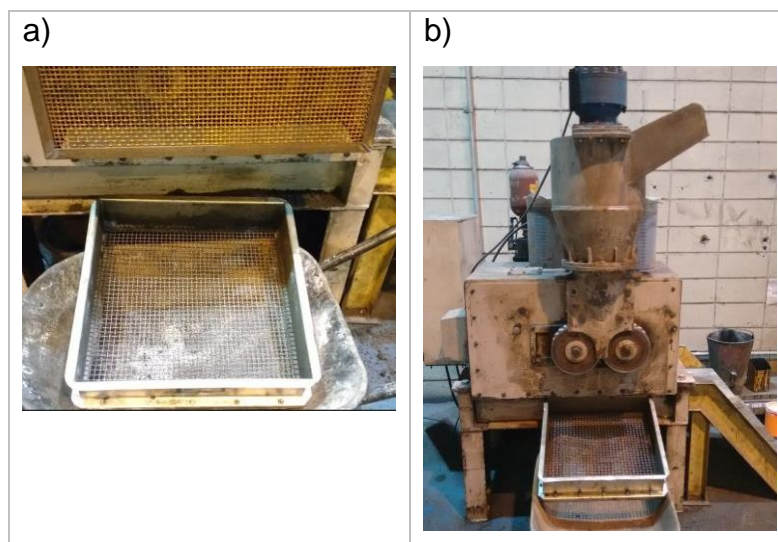


Fonte: AUTOR (2019).

Abaixo dos rolos foi colocado uma peneira quadrada com malha de 5 mm por 5 mm com a finalidade de separar o briquete produzido e os finos gerados no

processo. A Figura 31 mostra a peneira quadrada posicionada abaixo da briquetadeira.

Figura 31. Separação dos finos gerados no processo de briquetagem (a) Peneira Quadrada (b) Peneira posicionada abaixo da briquetadeira



Fonte: AUTOR (2019).

Ao todo foram realizados quatro bateladas de 30 kg cada totalizando 120 kg de briquete produzido. As bateladas de 30kg são em função da capacidade do misturador planetário.

3.2.3. Testes para caracterização do briquete sem cura (briquete verde)

O briquete ao sair da briquetadeira é chamado de briquete verde ou briquete sem cura, pois ainda não passou pelo processo de cura e secagem. A análise desses briquetes foi importante para verificar se a qualidade de cada batelada produzida foi similar, ou seja, se todos os briquetes produzidos foram homogêneos. Se ocorrer uma diferença muito grande entre a qualidade dos briquetes produzido em cada batelada poderá influenciar nos resultados posteriores.

O primeiro teste realizado foi a briquetabilidade da mistura que consiste primeiramente em pesar a quantidade de finos passante na peneira 5mm por 5mm

que foi posicionada logo abaixo dos rolos da briquetadeira conforme Figura 31. Posteriormente pesam-se a massa de briquetes produzidos e relacionam-se a massa de briquetes com a massa total (massa de briquetes mais massa de finos passante) obtendo assim um percentual de briquetabilidade.

Para o cálculo de Briquetabilidade utilizou-se a seguinte equação:

$$B = \frac{mbv}{mbv+mfp} \times 100 \quad (7)$$

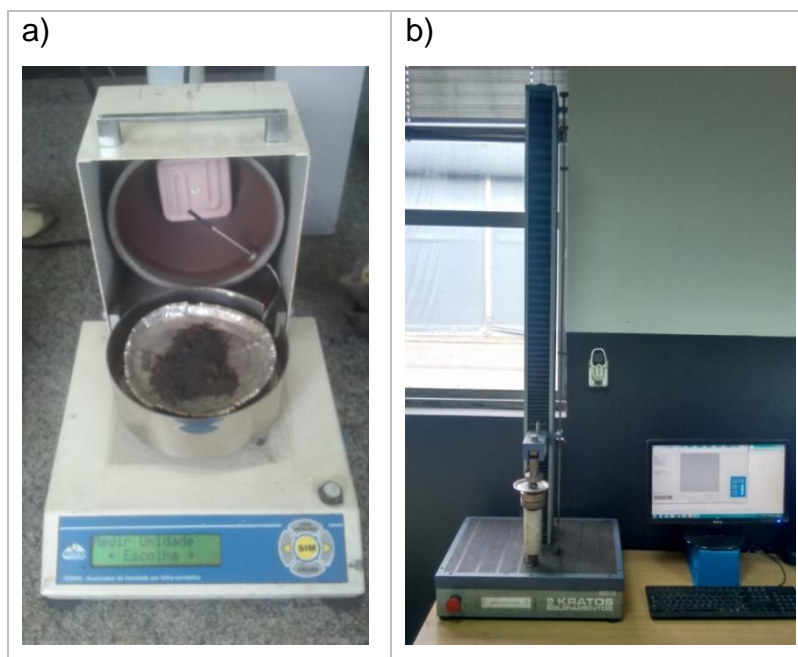
onde (*mbv*) é a massa do briquete pesado e (*mfp*) é a massa de finos passante.

Foi utilizada uma balança gravimétrica de marca Toledo modelo 2098 P/N para pesagem dos briquetes produzidos e dos finos gerados.

Para determinação do teor de umidade foram cominuídos 5 briquetes e analisado no determinador de umidade de marca Gehaka modelo IV-2000 mostrada na Figura 32.

Para determinação da resistência a compressão foi adotado uma metodologia baseada na norma ISO 4700, porém adaptado para os briquetes do presente trabalho, sendo utilizado um equipamento para medição de ponto de ruptura à compressão de marca Kratos modelo KE500MP conforme mostrado na Figura 32. Os ensaios foram realizados com 5 amostras de briquetes de cada batelada aplicando-se hidraulicamente pressão onde foram registrados os picos de ruptura.

Figura 32. Medição de umidade e teste de compressão em briquetes (a) Equipamento de Medição de Umidade (b) Equipamento de medição de resistência a compressão



Fonte: AUTOR (2019).

Para o teste de quedas foi utilizado uma metodologia baseada na norma ABNT NBR 10633 porém adaptado para os briquetes do presente trabalho. Foi submetido 5 briquetes a 5 quedas de 1 metro cada um e quantificado o material abaixo de 6,3mm. Na medição da resistência a quedas dos briquetes foi utilizado a seguinte equação:

$$Rq = \frac{mrp}{mrp+mta} \times 100 \quad (8)$$

onde (*mrp*) é a massa retida na peneira de 6,3mm e (*mta*) é a massa de finos passante na mesma peneira.

3.2.4. Separação e Classificação dos Briquetes Autorredutores

Os briquetes produzidos foram divididos em lotes, sendo o lote de referência sem adição de nenhum agente de recobrimento denominado BRP. Os lotes de briquetes com aplicação de agente de recobrimento foram denominados:

BR1 - Aplicação do agente de recobrimento após a etapa de secagem simulando o mesmo método que se utiliza para pelotas.

BR2 - Aplicação no briquete após a briquetagem (briquete verde) antes da etapa de secagem.

Para cada agente de recobrimento utilizado na aplicação foi identificado com duas letras, sendo “CD” para calcário dolomítico, “BS” para bentonita sódica, “SE” para serpentinito e “EA” para escória de aciaria.

Para um teste específico de avaliação do comportamento do briquete com adição de água após secagem foi aplicado água sem agente de recobrimento no briquete para avaliação de sua resistência mecânica. Esse briquete foi denominado BR1-A. Todos os lotes de briquetes estão especificados no Quadro 3.

Quadro 2 – Classificação dos lotes de briquetes

Código	Características
BRP	Briquete autorredutor sem aplicação de agente de recobrimento.
BR1-CD	Briquete autorredutor com calcário dolomítico como agente de recobrimento (aplicação briquete seco).
BR1-SE	Briquete autorredutor com serpentinito como agente de recobrimento (aplicação briquete seco).
BR1-BS	Briquete autorredutor com bentonita sódica como agente de recobrimento (aplicação briquete seco).
BR1-EA	Briquete autorredutor com escória de aciaria como agente de recobrimento (aplicação briquete seco).
BR1-A	Briquete autorredutor com aplicação de água após secagem.
BR2-CD	Briquete autorredutor com calcário dolomítico como agente de recobrimento (aplicação briquete verde).
BR2-SE	Briquete autorredutor com serpentinito como agente de recobrimento (aplicação briquete verde).
BR2-BS	Briquete autorredutor com bentonita sódica como agente de recobrimento (aplicação briquete verde).
BR2-EA	Briquete autorredutor com escória de aciaria como agente de recobrimento (aplicação briquete verde).

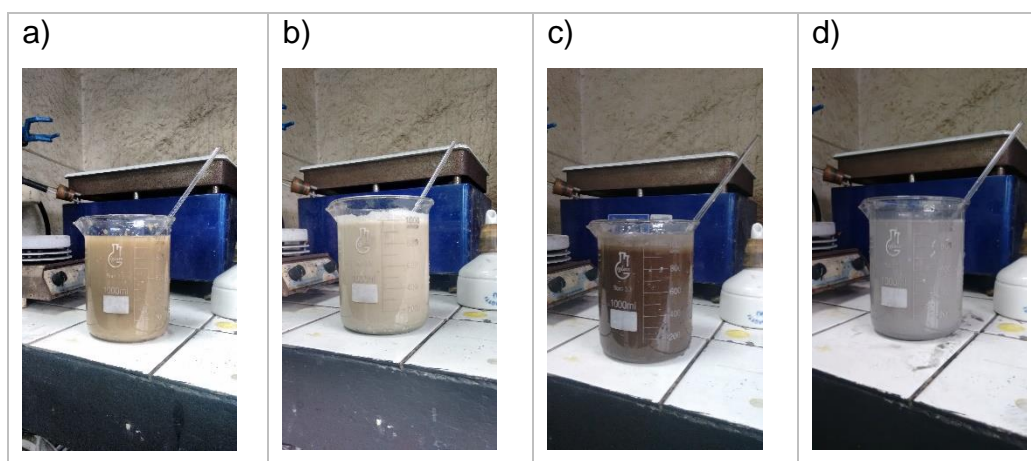
Fonte: AUTOR (2019).

3.2.5. Aplicação do Agente de Recobrimento

Foi preparada uma suspensão com concentração de 15% em peso do agente de recobrimento em relação à água, utilizando balança de precisão da marca Toledo

modelo 9094 Plus, um béquer graduado e utilizado um bastão de vidro para homogeneizar a solução, conforme mostrado na Figura 33.

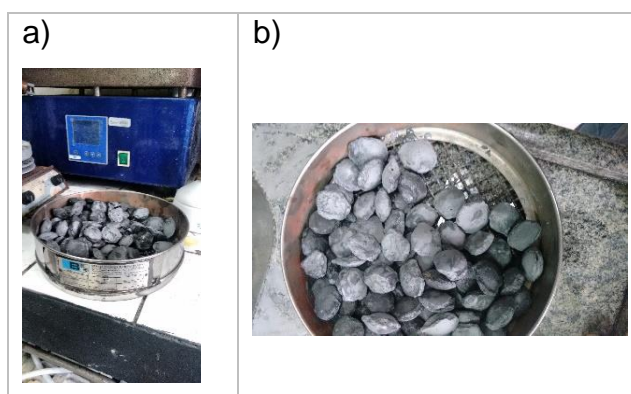
Figura 33. Solução com os agentes de recobrimento (a) Bentonita; (b) Calcário Dolomítico; (c) Escória de Aciaria e (d) Serpentiníto



Fonte: AUTOR (2019).

Os briquetes foram imersos na solução de recobrimento e mantidos por 5 segundos, posteriormente a solução com os briquetes foi derramada em uma peneira redonda de malha quadrada de 6,3 mm retendo os briquetes e descartando a solução. A Figura 34 mostra o briquete retido na peneira após a aplicação do agente de recobrimento pela solução composta por água e serpentínito.

Figura 34. Briquetes após a imersão na solução (a) Vista lateral (b) Vista Superior



Fonte: AUTOR (2019).

O mesmo procedimento foi repetido para as outras soluções, sendo calcário dolomítico, escória de aciaria e bentonita sódica. A bentonita teve uma particularidade sendo a única das soluções que não diluiu completamente sendo observado algumas partículas não diluídas na solução. A Figura 35 e Figura 36 mostram os briquetes após a aplicação do agente de revestimento juntamente com o respectivo material onde podemos notar a mudança de coloração do briquete, ficando mais próximo da cor do agente de revestimento.

Figura 35. Briquetes com agente de revestimento (Esquerda) Briquetes com revestimento de escória de aciaria (Centro) Briquetes sem revestimento (Direita)
Briquetes com revestimento de serpentinito



Fonte: AUTOR (2019).

Figura 36. Briquetes com agente de revestimento (Esquerda) Briquetes com revestimento de bentonita (Centro) Briquetes sem revestimento (Direita) Briquetes com revestimento de calcário dolomítico



Fonte: AUTOR (2019).

3.2.6. Secagem e Cura dos Briquetes

O processo de secagem e cura teve por finalidade remover a umidade inserida no processo de mistura e curar o ligante aumentando conseqüentemente a resistência mecânica do briquete. Para esse trabalho foi utilizado uma estufa de marca Marconi modelo MA035 mostrada na Figura 37. Os briquetes foram colocados em uma bandeja metálica de para que a secagem e cura fossem homogêneas, colocada na estufa a 150°C e retirado após 120min.

Figura 37. Estufa utilizada para secagem



Fonte: AUTOR (2019).

3.2.7. Testes para caracterização do briquete após secagem e cura (briquete seco)

Após o processo de secagem os briquetes autorredutores foram mantidos em uma área coberta de forma que a sua temperatura normalizasse até a temperatura ambiente para assim iniciar os testes e análises.

Todos os testes foram realizados da mesma forma para os cinco lotes de briquetes. O teste de queda e o ensaio de compressão foram realizados com a mesma metodologia utilizada para o briquete antes da cura (briquete verde) conforme descrito no item 3.2.3.

A medição de umidade também foi realizada utilizando a mesma metodologia para o briquete sem cura, conforme o item 3.2.3, a análise de densidade por sua vez

foi adotado uma metodologia baseado na norma ISO 3852, porém adaptado para os briquetes do presente trabalho onde foi utilizado uma balança de precisão de marca Maste modelo AY220 e uma proveta graduada. O briquete seco foi envolvido em um filme de PVC, pesado e colocado dentro de uma proveta graduada com água, medido o deslocamento da água e calculado a densidade relacionando o peso do briquete com o volume de água deslocado na proveta graduada.

Por fim foi realizado o teste de tamboramento que teve por finalidade medir a resistência á abrasão do material. Portanto foi adotado uma metodologia baseado na norma ISO 3271, porém adaptado para os briquetes do presente trabalho utilizando um equipamento de tamboramento de marca Aimil modelo Los Angeles(Figura 38) e um agitador eletromagnético de peneiras redondas da marca Bertel (Figura 39).

Figura 38. Equipamento de tamboramento



Fonte: AUTOR (2019).

Figura 39. Agitador de peneiras redonda



Fonte: AUTOR (2019).

Essa metodologia consistiu em submeter 5kg de briquetes inteiros a 100 rotações em um tambor giratório de 500mm de diâmetro e 250mm de largura com uma velocidade de 25 RPM. Após o tamboramento a amostra foi colocada em um agitador de peneiras redondas com uma malha de 6,3mm quantificando o material passante. O Índice de tamboramento é calculado conforme a seguinte equação:

$$It = \frac{mrp}{mrp+mta} \times 100 \quad (9)$$

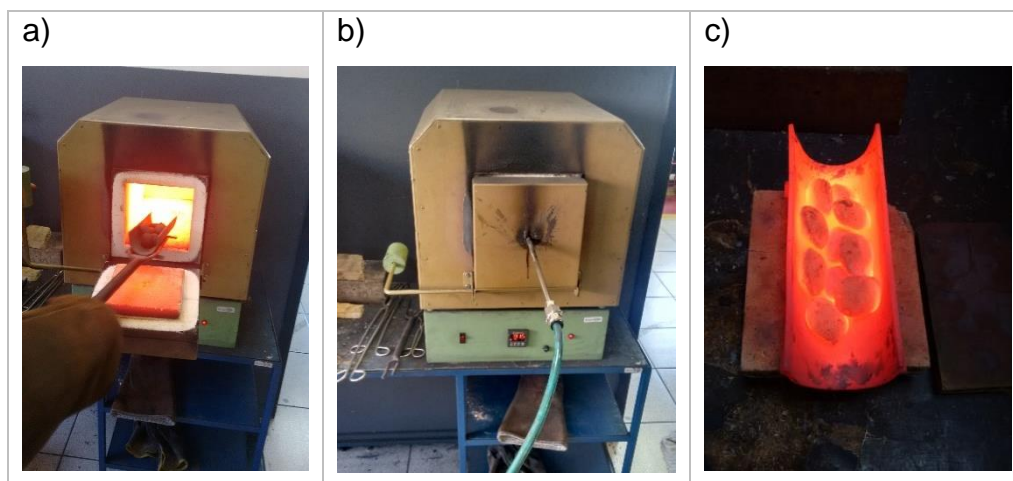
onde (*mrp*) é a massa retida na peneira de 6,3mm e (*mta*) é a massa de finos passante na mesma peneira.

3.2.8. Testes do briquete aquecido a 950°C

O procedimento experimental de teste e análise do briquete aquecido teve por finalidade verificar a resistência mecânica do briquete (queda e compressão) na temperatura de reatividade do redutor onde inicia-se o processo de autorredução dentro do forno metalúrgico. A medição dessa resistência foi importante, pois a geração de finos nessa etapa do processo pode ocasionar perda de permeabilidade no forno metalúrgico.

Esse procedimento consistiu em colocar 10 briquetes em um forno mufla aquecido a 950°C ± 10°C em uma atmosfera inerte com uma vazão de nitrogênio de 10 l/min, mantê-los por 5 min, aguardado até que os mesmos estivessem na temperatura ambiente para proceder os ensaios de compressão e teste de quedas conforme item 3.2.3. O forno mufla utilizado foi da marca Prolab modelo F2-DMT com temperatura máxima de 1200°C e uma adaptação para entrada de gás feita para esse teste. A Figura 40 descreve algumas etapas do teste.

Figura 40. Testes do briquete aquecido a 950°C (a) Inserção da amostra de briquetes na Mufla; (b) Mufla no momento do teste; (c) Amostra retirada após o teste



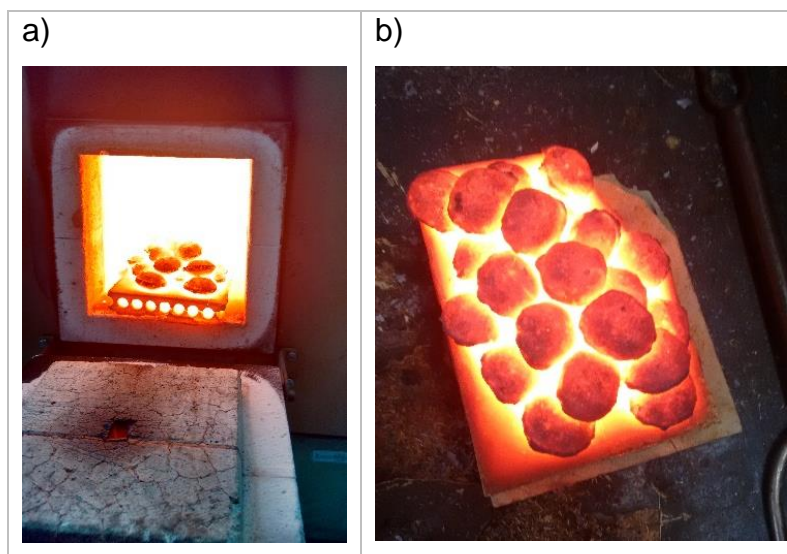
Fonte: AUTOR (2019).

3.2.9. Testes do Briquete aquecido a 1100°C

Esse procedimento experimental teve por finalidade identificar o efeito do agente de recobrimento e sua interferência quando o briquete autorredutor foi submetido a altas temperatura por um longo tempo, buscando identificar se ocorreu colagem dos briquetes devido ao efeito de sinterização da camada superficial do mesmo.

Foi adotado uma metodologia baseado na norma ISO 11256, porém adaptado para os briquetes do presente trabalho. Esse procedimento consistiu em pesar 25 briquetes em uma balança gravimétrica de marca Toledo modelo 2098 P/N, posteriormente foram colocados em uma mufla aquecida a $1100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ em uma atmosfera inerte com uma vazão de nitrogênio de 10l/min por 60 min, retirado a amostra após esse tempo e mantido em atmosfera nas condições da CNTP até o seu completo resfriamento. O teste foi realizado no mesmo forno mufla descrito no item 3.2.8 porém foi utilizado uma base refratária para apoiar os briquetes conforme pode-se visualizar na Figura 41.

Figura 41. Testes do briquete aquecido a 1100°C (a) Retirada da amostra de briquetes da mufla; (b) Amostra de briquete após o teste;



Fonte: AUTOR (2019).

A amostra então foi removida e pesada em uma balança gravimétrica de marca Toledo modelo 2098 P/N para quantificar a perda de massa conforme a seguinte equação:

$$Pm = \frac{mbq}{mcb} \times 100 \quad (10)$$

onde (mbq) é a massa de briquetes queimados, ou seja, os briquetes retirados do forno mufla e (mcb) é a massa de briquetes curados, os 25 briquetes pesados antes do teste.

A amostra foi inserida em um agitador de peneiras redondas com malha de 25 mm quantificando o material passante. Todos os briquetes inteiros tendem a passar pela malha de 25mm, somente aqueles que estão de alguma forma colados são retidos, com isso a o índice de colagem foi calculado conforme a seguinte equação:

$$Ic = \frac{mrp}{mrp+mta} \times 100 \quad (11)$$

onde (mrp) é a massa retida na peneira de 25mm e (mta) é a massa de finos passante na mesma peneira.

A densidade do briquete foi medida pelo mesmo método descrito no item 3.2.7.

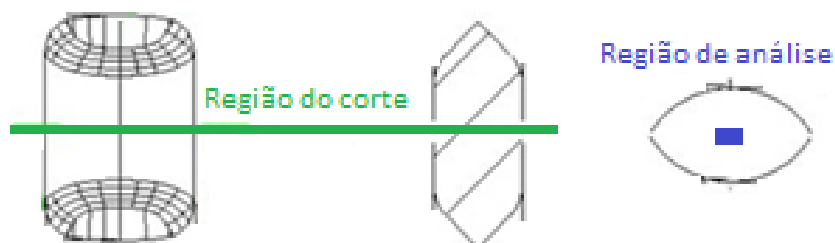
3.2.10. Caracterização química e microestrutural do briquete após aquecimento a 1100°C

Os briquetes inteiros passantes pela malha de 25 mm após o aquecimento a 1100°C conforme metodologia descrita no item 3.2.9 foram destinados a caracterização. A primeira etapa da caracterização foi a análise microscópica dos briquetes, em seguida, alguns fragmentos foram recolhidos e posteriormente submetidos à pulverização para que fosse feita uma análise química.

A caracterização microestrutural foi realizada no laboratório de processamento de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA localizado em Volta Redonda-RJ. A caracterização química foi realizada na empresa Vale S.A. em sua unidade de tubarão localizado em Vitória-ES.

Para caracterização microestrutural os briquetes foram cortados ao meio conforme pode ser observado na Figura 42 e a análise microestrutural ocorreu no centro do briquete.

Figura 42. Região de corte do briquete e região de análise;



Fonte: AUTOR (2019).

A transferência de calor ocorreu do meio externo para o interior do briquete, com isso a última região onde ocorre a metalização do briquete será a região central, com isso, há uma maior probabilidade de visualizar maiores diferenças microestruturais entre briquetes com diferentes tipos de agente de recobrimento nessa região.

Foi utilizado o MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para geração de imagens tridimensionais e assim analisar a estrutura microscópica da região central

de cada briquete. Neste ensaio foi utilizado o equipamento da marca Hitachi e modelo TM 3000 (Figura 43), a análise foi realizada por um detector de elétrons secundários, com uma tensão no tubo de 5kV. Foram colocadas amostras rompidas pelo corte câmara de vácuo do equipamento e assim as imagens foram digitalizadas com ampliações de 100X, 200X e 500X para a análise morfológica da superfície.

Figura 43. MEV da marca Hitachi e modelo TM 3000 do laboratório da UniFOA;



Fonte: AUTOR (2019).

Após a caracterização microscópica, alguns fragmentos foram recolhidos e pulverizados para serem submetidos a caracterização química. Essa caracterização consistiu em uma análise de carbono para quantificar o residual de carbono contido no briquete após o teste a 1100°C e uma análise de ferro total e ferro metálico para calcular a taxa de metalização do briquete após o mesmo teste.

Para análise de carbono foi utilizado um analisador elementar de carbono e enxofre da LECO Corporation, modelo SC 632(Figura 27), localizado na empresa Vale S.A. na sua unidade de Tubarão em Vitória-ES. Para análise de ferro total e ferro metálico foi utilizado o método de via úmida conforme norma ISO 2597-1, realizada nos laboratórios da Tecnoed Desenvolvimento Tecnológico em Pindamonhangaba-SP. A taxa de metalização foi calculada conforme a equação descrita na norma ISO 11257, onde a metalização é calculada conforme a seguinte equação:

$$M = \frac{Fe_0}{Fe_T} \times 100 \quad (12)$$

onde (Fe_0) é o percentual de ferro metálico e (Fe_T) é o percentual de ferro total.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA

Os resultados de análise química do briquete autorredutor estão apresentados na Tabela 1. O Fe_2O_3 trata de um fechamento estequiométrico entre o ferro metálico(Fe_0), óxido de ferro(FeO) e Ferro total(Fe_T).

Tabela 1 – Análise química do Briquete autorredutor.

Elemento	%
Fe_2O_3	23,38
FeO	21,99
Fe_0	4,40
C	17,18
SiO_2	8,69
CaO	13,97
Al_2O_3	3,62
MgO	4,22
MnO	0,76
CoO	0,25
Na_2O	-
K_2O	0,50
S	0,22
P_2O_5	0,06
TiO_2	0,15
NiO	0,06
Cr_2O_3	0,33
V	0,01
ZnO	0,14
CuO	0,08

Fonte: AUTOR (2019).

Os resultados de análise química dos agentes de recobrimentos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise química dos agentes de recobrimento.

Elemento	Calcário Dolomítico	Serpentinito %	Bentonita Sódica	Escória de Aciaria
-----------------	----------------------------	-----------------------	-------------------------	---------------------------

	%		%	%
Fe ₂ O ₃	0,479	7,438	8,649	23,479
C	-	-	-	-
SiO ₂	4,537	53,694	61,213	11,218
CaO	77,287	1,920	1,008	52,666
Al ₂ O ₃	1,032	6,061	23,897	3,269
MgO	4,947	28,808	3,21	3,954
MnO	0,045	0,195	0,254	2,980
CoO	0,002	0,098	0,062	0,098
Na ₂ O	0,219	0,866	0,497	-
K ₂ O	0,638	0,037	0,246	0,347
S	0,045	0,030	0,074	0,108
P ₂ O ₅	0,044	-	0,012	1,161
TiO ₂	0,092	0,123	0,596	0,444
NiO	0,002	0,134	0,085	-
Cr ₂ O ₃	0,014	0,620	0,129	0,145
V	0,008	0,010	0,024	0,070
ZnO	0,004	0,009	0,022	0,025
CuO	0,004	0,006	0,023	0,004

Fonte: AUTOR (2019).

Para avaliar se os agentes de revestimento possuem temperatura de fusão superior a temperatura de sinterização do briquete, foi utilizado o diagrama quaternário Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ para identificar a faixa de temperatura de fusão para o calcário dolomítico e serpentinito e um diagrama quaternário Al₂O₃-CaO-FeOx-SiO₂ para a bentonita sódica e a escória de aciaria, ambos disponibilizados por STAHLISEN (1995). Todos os agentes de revestimento apresentaram temperaturas de fusão superiores a 1350°C. Os diagramas com as identificações realizadas podem ser visualizados no Anexo desse trabalho.

Para identificar as composições de fase líquida e fase sólida presentes na composição dos agentes de revestimento submetidos a uma temperatura de 1100°C foi realizado uma simulação no FactSage 7.2 utilizando os resultados da análise química de cada agente de revestimento. A Tabela 3 mostra os resultados dessa simulação.

Tabela 3 – Composições de fase líquida e fase sólida a 1100°C obtidas pelo FactSage 7.2.

	Calcário Dolomítico	Serpentinito	Bentonita Sódica	Escória de Aciaria
% de fase líquida	2,3%	14,2%	13,3%	15,0%
% de fase sólida	97,7%	85,8%	86,7%	85,0%

Fonte: AUTOR (2019).

Os resultados da simulação mostram que os agentes de recobrimento do presente trabalho possui um comportamento parecido no que se refere a formação de fase líquida a 1100°C, pois os valores encontrados estão bem próximos. Apesar do calcário dolomítico mostrar na simulação do software uma formação de fase líquida menor que os outros agentes de recobrimento a 1100°C, não é possível afirmar que essa formação de fase líquida será menor que os outros pois a simulação realizada pelo software não levou em consideração as reações de calcinação do calcário que ocorre à temperaturas superiores a 900°C e podem interferir nessa formação.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES ANTES DA CURA (BRIQUETE VERDE)

A caracterização do briquete verde foi necessária para identificar se as bateladas realizadas durante a produção do briquete autorredutor estão homogêneas. Isso é importante pois a heterogeneidade dos briquetes verdes podem influenciar em seus resultados após a etapa de secagem. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos na caracterização do briquete verde.

Tabela 4 – Caracterização do Briquete Verde.

Análise	Briquetabilidade	Umidade	Compressão	Quedas
Média	73,02% ± 0,77%	9,05% ± 0,38%	13,13 kgf ± 1,08 kgf	97,84% ± 1,95%

Fonte: AUTOR (2019).

Todas as bateladas tiveram resultados similares em briquetabilidade, compressão, quedas e umidade medida, evidenciado pelo baixo desvio padrão de acordo com a Tabela 4. Desta forma assume-se que as bateladas produzidas do briquete autorredutor foram homogêneas e as diferenças entre essas bateladas terão baixa influência nos resultados dos testes posteriores.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES APÓS A CURA (BRIQUETE SECO)

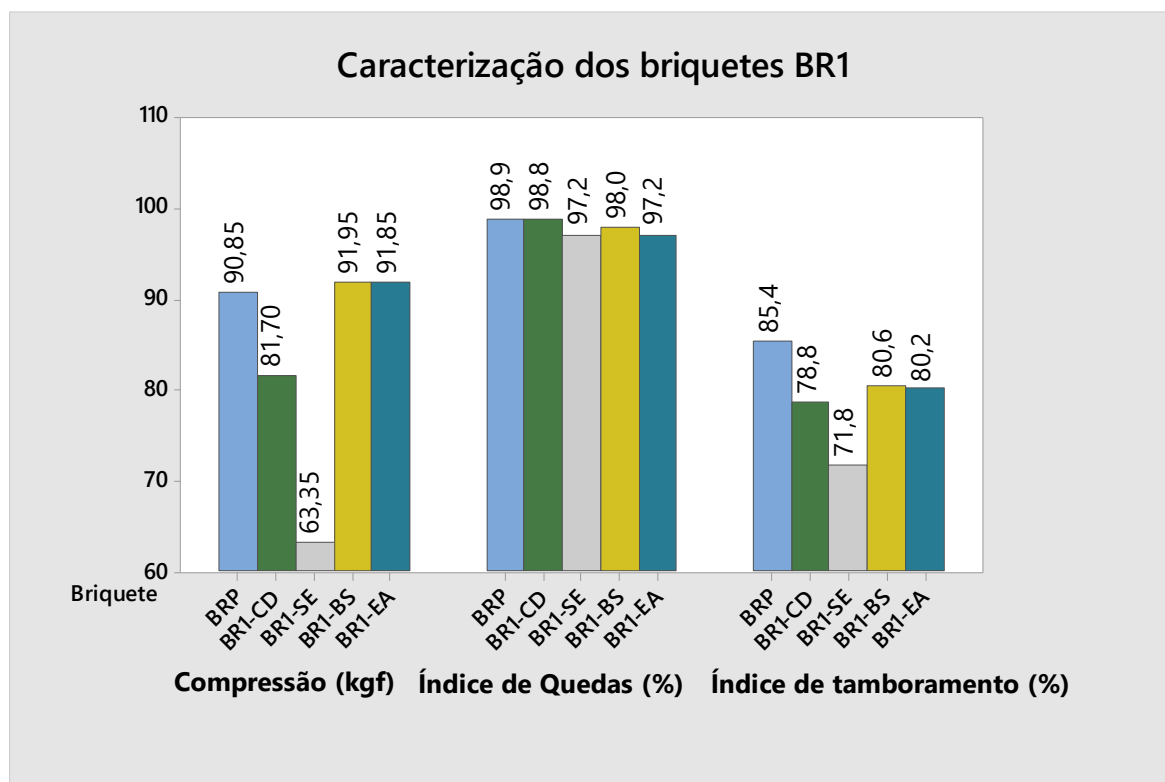
Conforme foi antecipado no item 3.2 para os briquetes BR1 foi adotado um método de aplicação de agente de recobrimento baseado no método mais comum de aplicação de agente de recobrimento utilizado para pelotas para redução direta. Esse método demonstrou ser deficiente para os briquetes do presente trabalho pois nos resultados obtidos nos testes e análise dos briquetes após cura foi identificado uma redução significativa em sua resistência mecânica após a aplicação do agente de recobrimento. A Tabela 5 e a Figura 44 mostra os resultados de umidade, compressão, teste de quedas e tamboramento onde podemos notar essa diminuição da resistência mecânica do briquete com agente de recobrimento.

Tabela 5 – Caracterização do Briquete seco no método atual utilizado em pelotas (BR1).

Briquete	Umidade	Compressão	Teste de quedas	Tamboramento
BRP	0,3%	90,85 kgf	98,9%	85,4%
BR1-CD	0,5%	81,70 kgf	98,8%	78,8%
BR1-SE	0,7%	63,35 kgf	97,2%	71,8%
BR1-BS	0,6%	91,95 kgf	98,0%	80,6%
BR1-EA	0,6%	91,85 kgf	97,2%	80,2%

Fonte: AUTOR (2019).

Figura 44. Caracterização do Briquete seco no método atual utilizado em pelotas (BR1);



Fonte: AUTOR (2019).

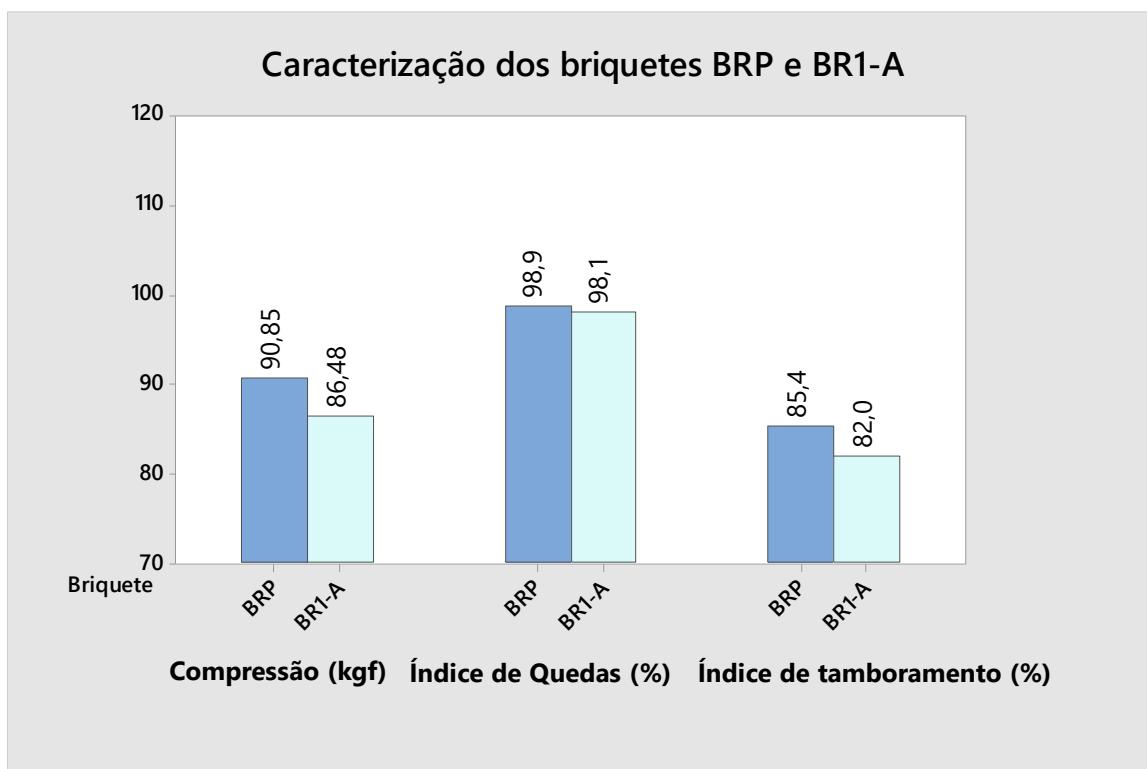
Para ter uma melhor comparabilidade foram imersos em água por 5 segundos alguns briquetes autorredutores sem a aplicação de agente de recobrimento visando verificar se o método de aplicação está diminuindo a resistência mecânica do briquete ou se o agente de recobrimento está diminuindo a resistência mecânica do mesmo. A Tabela 6 e a Figura 45 mostra a comparação do briquete sem imersão em água (BRP) e com imersão em água (BR1-A).

Tabela 6 – Comparação de resistência dos briquetes com e sem imersão em água.

Briquete	Umidade	Compressão	Teste de quedas	Tamboramento
BRP	0,3%	90,85 kgf	98,9%	85,4%
BR1-A	0,7%	86,48 kgf	98,1%	82,0%

Fonte: AUTOR (2019).

Figura 45. Comparação de resistência dos briquetes com e sem imersão em água;



Fonte: AUTOR (2019).

Foi possível observar que o mesmo método de aplicação utilizado para pelotas não tem eficiência com briquetes. A diferença é que a pelota passa por um processo de sinterização sendo submetida a temperaturas elevadas criando uma alteração em sua estrutura que mantém suas características mesmo com adição de água. O briquete do presente trabalho foi oriundo de um processo de aglomeração a frio onde se utiliza amido como ligante orgânico e bentonita como ligante inorgânico, onde a secagem teve por objetivo efetuar a cura do ligante. Após a fase de secagem do briquete a adição de água tem ocasionado uma perda de resistência mecânica.

Conforme relatado por MEYER (1980), e posteriormente por SIVRIKAYA e AROL (2010), a bentonita sódica possui um estrutura do retículo cristalino arranjada em leitos que é capaz de absorver grandes quantidades de água aumentando as distâncias entre leitos do retículo cristalino, portanto ocorre um inchamento do briquete quando o mesmo é submetido a aplicação de água. Segundo CASEY (2015) o amido de milho não possui estabilidade térmica perdendo suas propriedades aglomerantes quando aquecido. HALT e KAWATRA (2013) relata que ao atingir 300°C de temperatura, 51 a 91% do amido é queimado. Analisando as características dos dois

ligantes verificou-se que o amido já perdeu suas propriedades aglomerantes no processo de secagem e a bentonita sódica diminuiu a distância entre os leitos do seu retículo cristalino, devido à dissipação de água, sofrendo um processo de contração garantindo a união das partículas do briquete autorredutor. Com isso, no momento que novamente adicionou-se água(solvente do agente de recobrimento) no briquete a bentonita voltou a absorver água mudando as propriedades mecânicas do mesmo. Portanto após o processo de secagem do briquete autorredutor o mesmo não pode ser umidificado em função das propriedades da bentonita sódica utilizada como ligante.

A solução encontrada foi alterar o método de aplicação do agente de recobrimento, passando este a ser aplicado no briquete verde(Briquete antes da cura), após sair da briquetadeira, pois nesse momento a bentonita sódica utilizada como ligante já se encontrava com os leitos espaçados em função da umidade utilizada no processo de mistura e o amido estava garantindo a união das partículas, pois o briquete ainda não passou pelo processo de secagem. Conforme antecipado no item 3.2 os briquetes oriundos desse método de aplicação são denominados BR2.

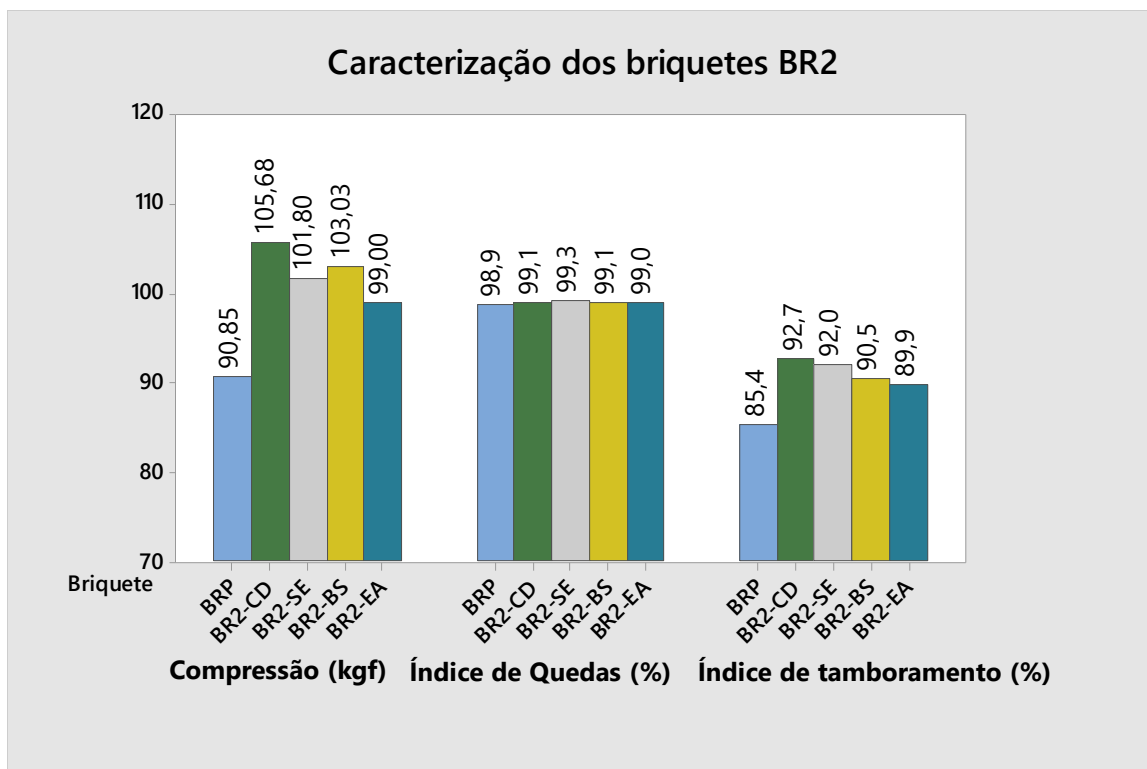
Com a aplicação do novo método notou-se uma grande diferença nos resultados encontrados. A Tabela 7 e a Figura 46 mostra os resultados de umidade, compressão, teste de quedas, densidade e tamboramento dos briquetes autorredutores testados onde pode-se observar um aumento significativo na resistência mecânica dos briquetes autorredutores com aplicação do agente de recobrimento.

Tabela 7 – Caracterização do Briquete seco com novo método desenvolvido (BR2).

Briquete	Umidade	Compressão	Teste de quedas	Tamboramento	Densidade
BRP	0,3%	90,85 kgf	98,9%	85,4%	2,53 kg/l
BR2-CD	0,3%	105,68 kgf	99,1%	92,7%	2,53 kg/l
BR2-SE	0,3%	101,80 kgf	99,3%	92,0%	2,53 kg/l
BR2-BS	0,4%	103,03 kgf	99,1%	90,5%	2,52 kg/l
BR2-EA	0,4%	99,00 kgf	99,0%	89,9%	2,52 kg/l

Fonte: AUTOR (2019).

Figura 46. Caracterização do Briquete seco com novo método desenvolvido (BR2);



Fonte: AUTOR (2019).

O novo método não alterou as propriedades dos ligantes utilizados no briquete autorredutor, portanto o aumento na resistência mecânica do briquete se deve a aplicação do agente de recobrimento.

A adição do agente de recobrimento aumentou a resistência à compressão do briquete o que confere maior capacidade de suportar carga.

O teste de quedas em ambos os casos foi similar, porém os briquetes com agente de recobrimento obtiveram melhores índices de tamboramento provando ser melhores para armazenamento e transporte pois possuem uma menor geração de finos.

Os resultados obtidos até o momento foram similares aos trabalhos realizados com pelotas por STERNE LAND e JÖNSSON (2003), assim como BOLLINA et al. (2013) que em seu trabalho observaram que a aplicação de agente de recobrimento aumentava a resistência à compressão e o índice de tamboramento das pelotas.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES APÓS AQUECIMENTO A 950°C

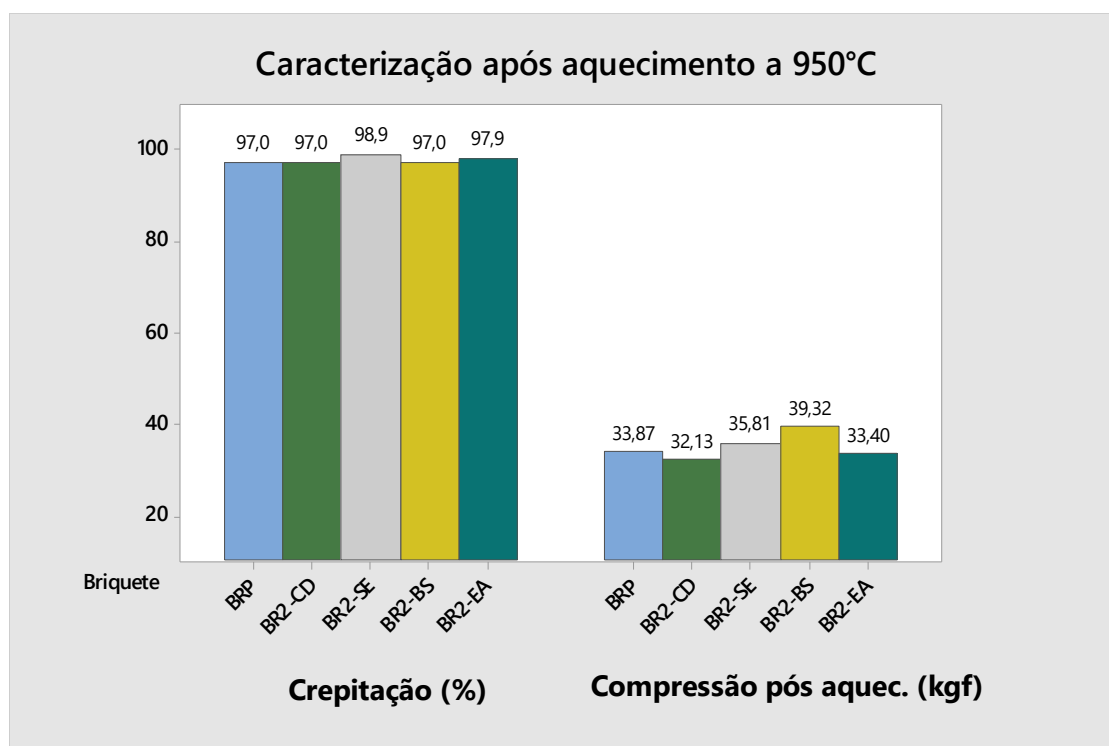
Essa etapa avaliou a resistência mecânica do briquete autorredutor na temperatura de reatividade do redutor, momento onde o briquete possui menor resistência mecânica, pois a partir dessa temperatura ocorre as reações de autorredução que ocasionam um aumento significativo da porosidade do briquete. A Tabela 8 e a Figura 47 mostra os resultados de crepitação e compressão após aquecimento a 950°C.

Tabela 8 – Caracterização do Briquete a 950°C.

Briquete	Crepitação	Compressão
BRP	97,0%	33,87 kgf
BR2-CD	97,0%	32,13 kgf
BR2-SE	98,9%	35,81 kgf
BR2-BS	97,0%	39,32 kgf
BR2-EA	97,9%	33,40 kgf

Fonte: AUTOR (2019).

Figura 47. Caracterização do Briquete a 950°C;



Fonte: AUTOR (2019).

TANAKA (2014) relataram que os aglomerados tornan-se porosos à medida que a reação de redução prossegue, diminuindo sua resistência a compressão, ou seja, tornan-se mais fracos até que atinjam a temperatura da qual ocorre a sinterização.

TAKANO, MOURÃO e CASTRO (2017) relataram que o consumo do redutor aumenta a fração de vazios e que a porosidade pode chegar a mais de 50% em volume. Com isso eles atrelaram a perda de resistência ao aumento da porosidade comparando uma pelota autorredutora com uma pelota convencional.

Comportamento similar ocorreu com o briquete autorredutor do presente trabalho, a perda de resistência mecânica pode ser explicada pelo consumo do redutor durante a autorredução.

Avaliando especificamente os briquetes com agente de recobrimento nótam-se que ocorreu um aumento de resistência à compressão dos briquetes recobertos com bentonita e serpentinito. Isso pode ter ocorrido em função desses dois elementos propiciar uma maior isolamento térmico e conseqüentemente retardar a autorredução do briquete.

Em relação ao teste de crepitação, os briquetes com recobrimento de serpentinito obtiveram uma resistência maior que os demais. A falta de uniformidade da camada de agente de recobrimento da bentonita em função da sua deficiência de diluição conforme relatado no item 3.2.5 pode ter influenciado negativamente em seu teste de crepitação.

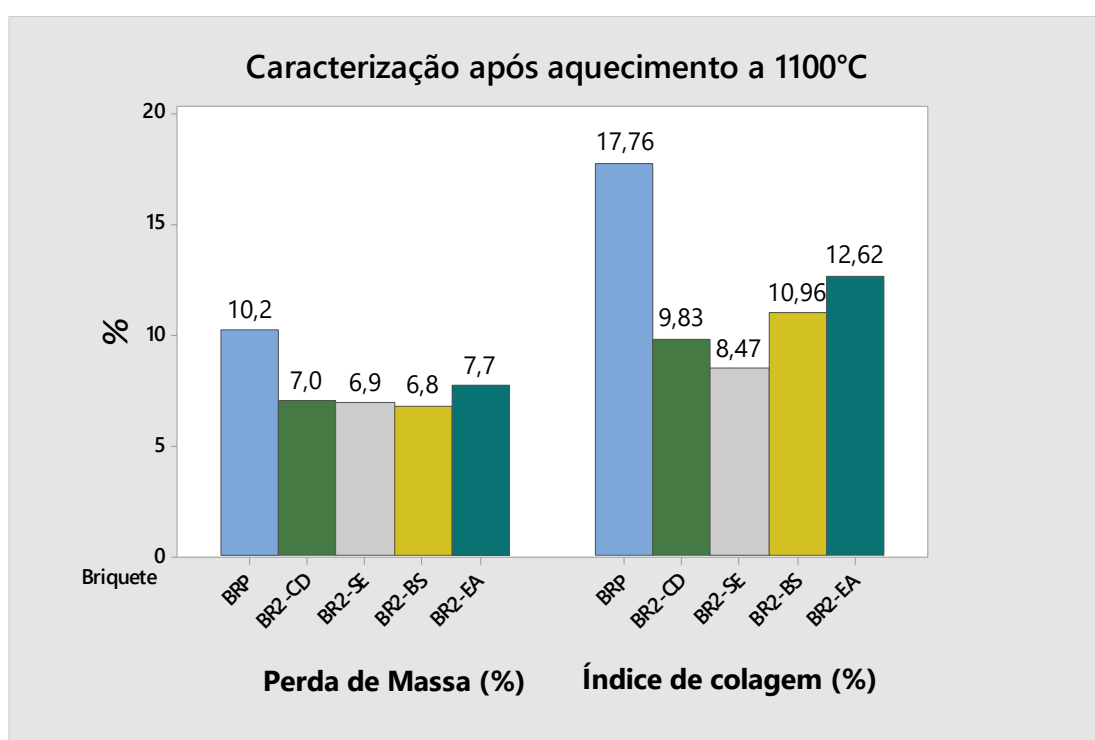
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES APÓS AQUECIMENTO A 1100°C

Conforme descrito no item 3.2.9 nesse teste foi medido a perda de massa ocorrida no ensaio e o índice de briquetes com colagem. A Tabela 9 e a Figura 48 mostram os resultados obtidos de perda de massa, índice de colagem e densidade do briquete após 60 min em temperatura de 1100°C.

Tabela 9 – Caracterização do Briquete a 1100°C.

Briquete	Perda de massa	Índice de colagem	Densidade
BRP	10,2%	17,76%	1,69 kg/l
BR2-CD	7,0%	9,83%	1,72 kg/l
BR2-SE	6,9%	8,47%	1,73 kg/l
BR2-BS	6,8%	10,96%	1,72 kg/l
BR2-EA	7,7%	12,62%	1,71 kg/l

Fonte: AUTOR (2019).

Figura 48. Caracterização do Briquete a 1100°C;

Fonte: AUTOR (2019).

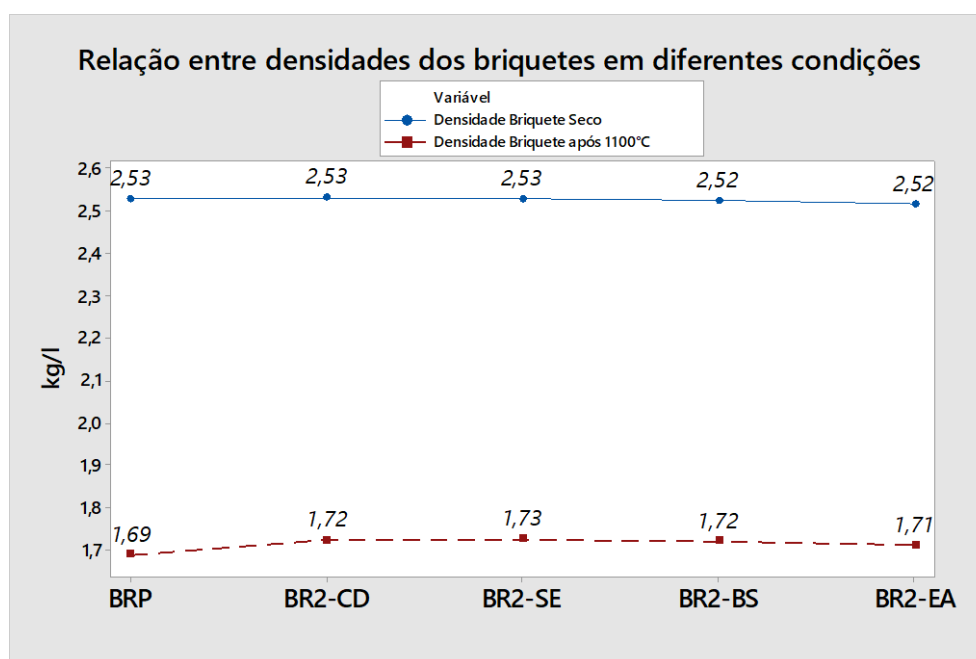
Observa-se que todos os briquetes com agente de recobrimento apresentaram um menor índice de colagem comparado aos briquetes sem agente de recobrimento. Porém o índice de colagem foi bem inferior aos valores encontrados na literatura como por exemplo, BOLLINA et al. (2013); STERNELAND e JÖNSSON (2003); BAHGAT, HANAFY e AL-TASSAN (2018) e BASDAG e AROL(2002). Isso pode ser explicado pelo fato de que em todos estes trabalhos foi utilizado uma atmosfera redutora simulando processos de redução como Alto Forno, Midrex e Hyl. Diferente do presente trabalho que utilizou uma atmosfera inerte. Na atmosfera inerte o único componente

que pode contribuir para a formação das pontes de ferro foi o redutor contido dentro do briquete diminuindo bastante a probabilidade de ocorrer o efeito de colagem.

Os resultados mostraram que os briquetes com agente de recobrimento possuíam uma perda de massa menor que os briquetes sem agente de recobrimento, isso ocorre pois o consumo de redutor é maior nos briquetes que não possuem agente de recobrimento, fator esse evidenciado na caracterização química conforme descrito no item 4.6.

Quanto à densidade dos briquetes, não foi encontrado diferença significativa entre a densidade dos briquetes após aquecimento a 1100°C, todos tiveram valores muito próximos. Porém ao comparar a densidade medida antes do aquecimento a 1100°C (Valor exposto na Tabela 7) com a densidade dos briquetes obtidas após aquecimento a 1100°C (Valor exposto na Tabela 9) notou-se que ocorreu uma perda significativa em sua densidade aparente evidenciando um aumento da porosidade do briquete após o aquecimento ocasionado pelas reações de autorredução. A Figura 49 mostra a diferença da densidades dos briquetes antes e depois do aquecimento a 1100°C.

Figura 49. Relação entre a densidade dos briquetes antes e após aquecimento a 1100°C;



Fonte: AUTOR (2019).

4.6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DOS BRIQUETES

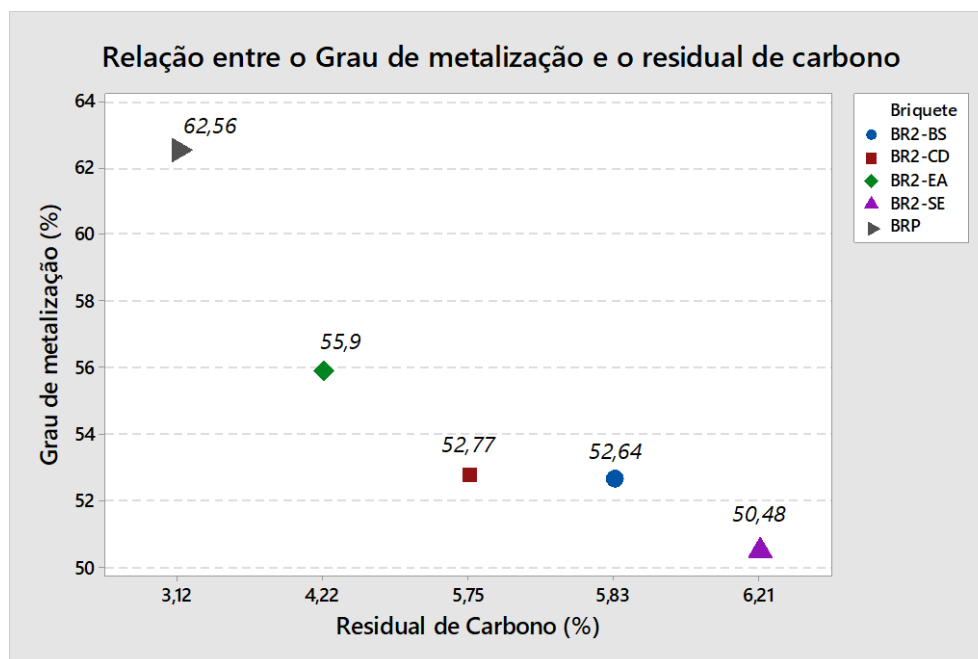
Na caracterização química obteve-se o residual de carbono contido no briquete, ou seja, a quantidade de carbono não reagido com o óxido de ferro. Isto evidenciou que o processo de autorredução não consumiu todo o carbono disponível. Além disso, obteve-se o grau de metalização dos briquetes que representa a relação entre o percentual de ferro metálico e o percentual de ferro total da amostra. A Tabela 10 e a Figura 50 mostram o residual de carbono e o grau de metalização do briquete.

Tabela 10 – Análise de carbono e grau de metalização do Briquete a 1100°C.

Briquete	% de Carbono	Grau de metalização (%)
BRP	3,12%	62,56%
BR2-CD	5,75%	52,77%
BR2-SE	6,21%	50,48%
BR2-BS	5,83%	52,64%
BR2-EA	4,22%	55,90%

Fonte: AUTOR (2019).

Figura 50. Relação entre o grau de metalização e o residual de carbono;



Fonte: AUTOR (2019).

Notou-se que o grau de metalização foi inversamente proporcional ao residual de carbono, mostrando que os briquetes que obtiveram maior metalização foram aqueles que consumiram mais carbono no processo de autorredução. Um outro ponto importante é que os briquetes com agente de recobrimento obtiveram um grau de metalização menor que os briquetes sem agente de recobrimento e consequentemente maior residual de carbono nas mesmas condições de teste.

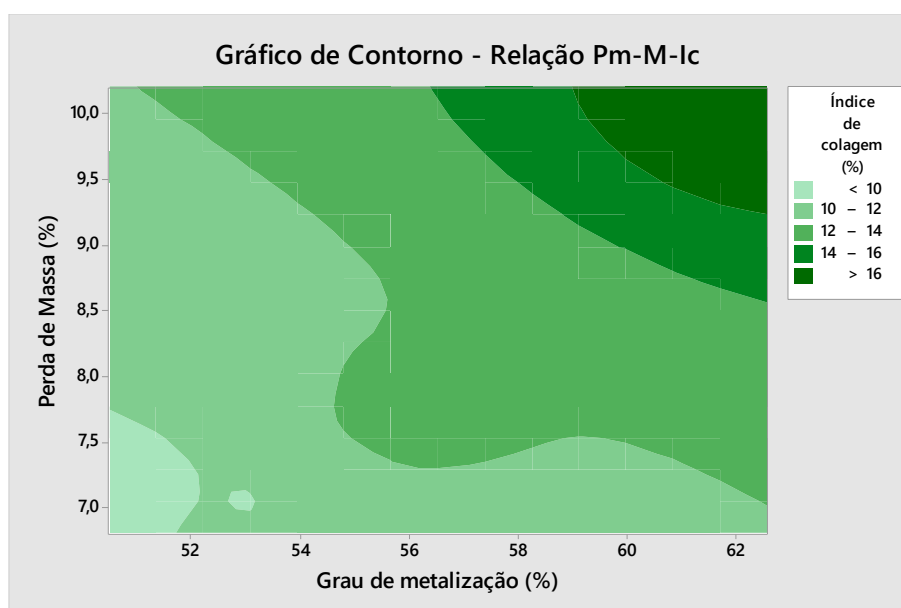
O grau de metalização de todos os briquetes foram baixos comparados aos trabalhos de outros autores como SUN (1997), BUZIN (2009) e NOLDIM JR (2002). Porém, vários fatores contribuíram para uma menor taxa de metalização, como por exemplo a temperatura desse teste foi 100°C menor e o tamanho do briquete do presente trabalho foi maior que as pelotas utilizadas por SUN (1997), o redutor utilizado nesse trabalho possui uma reatividade menor que o carvão vegetal utilizado no trabalho de BUZIN (2009).

Um outro ponto que merece atenção foi relacionado por NOLDIM JR (2002) que avaliou o grau de metalização em diferentes atmosferas observando maiores graus de metalização em atmosfera composta de CO do que a composta de N₂. Esse efeito foi explicado pelo aumento da reação de redução gás-sólido convencional

devido à penetração do CO externo, aumentando o potencial de redutor interno dos briquetes. O presente trabalho também utilizou maiores vazões de N₂ o que aumentou a penetração deste gás na amostra, diluindo os gases reagentes e diminuindo as suas pressões parciais, conseqüentemente afetando negativamente a cinética das reações. Portanto foi possível afirmar que a atmosfera inerte utilizada, além de reduzir o efeito de colagem também reduziu o grau de metalização dos briquetes comparado aos outros trabalhos.

Relacionando os dados de perda de massa, grau de metalização e efeito de colagem podemos observar-se que há uma relação direta entre a perda de massa e o grau de metalização e cada vez que aumentamos esses dois parâmetros aumentamos o índice de colagem. A Figura 51 evidencia essa relação.

Figura 51. Gráfico de contorno relacionando perda de massa, grau de metalização e índice de colagem;

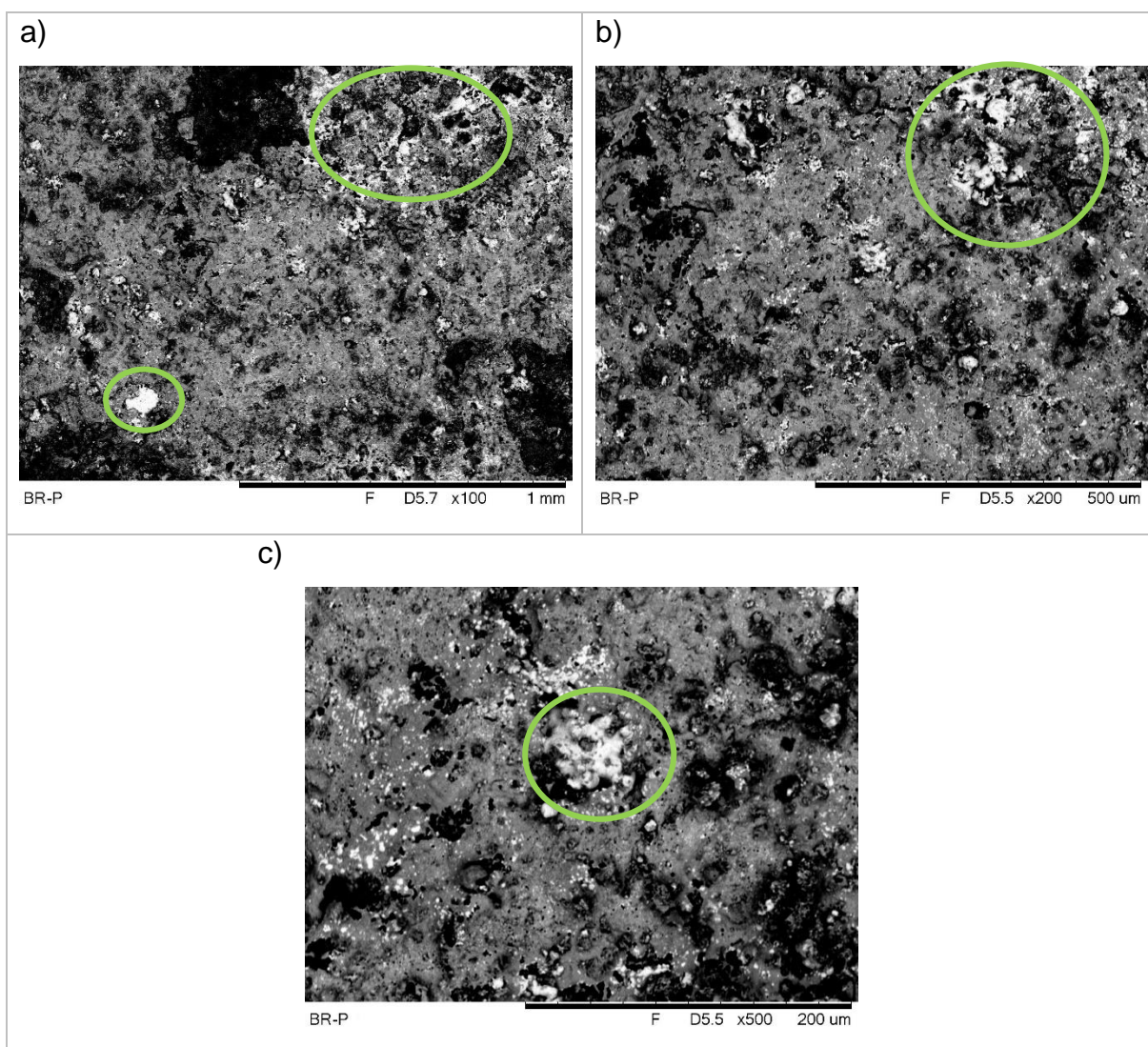


Fonte: AUTOR (2019).

Nas análises do MEV notou-se uma formação de ferro e escória sinterizado nos briquetes BR-P. Isso ocorreu devido à formação de fase líquida em determinadas regiões durante o aquecimento a 1100°C. Diferente do que foi apresentado em outros trabalhos como o de PEREIRA (2012), BAHGAT, HANAFY e AL-TASSAN (2018) e

BAILON et al. (2011), os briquetes do presente trabalho apresentaram um aspecto mais escuro com poucas regiões claras, isso ocorreu devido ao baixo grau de metalização dos briquetes, pois o ferro metálico apresenta uma textura mais clara e os óxidos em geral apresentam uma textura mais escura. A Figura 52 mostra as fotomicrografias do briquete sem agente de recobrimento denominado BR-P, os círculos verdes evidenciam as regiões mais claras, caracterizada pelo ferro metálico.

Figura 52. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BRP após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x

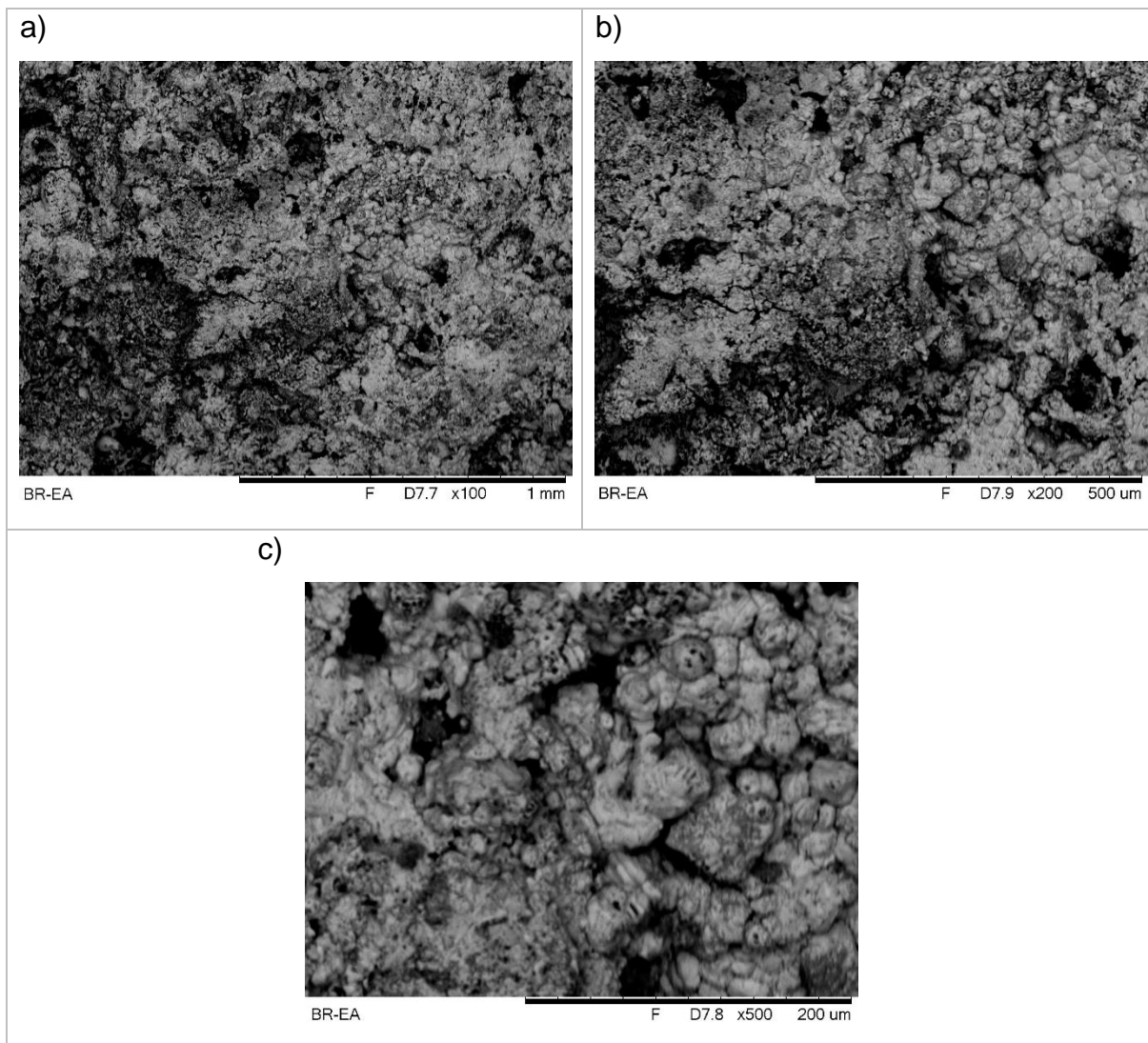


Fonte: AUTOR (2019).

Observou-se que os óxidos que compõe a escória primária do briquete sinterizaram formando uma estrutura lisa e arredondada. Isso evidenciou um aumento de temperatura no núcleo do briquete, pois ocorreu um amolecimento da escória primária mostrando poucas regiões com poros, que provavelmente foram fechados pelo amolecimento dessa escória, após o resfriamento da amostra o material voltou ao estado sólido mantendo uma superfície mais lisa com contornos de grãos mais arredondados. Também foi possível notar a presença de ferro metálico, pequenas regiões mais clara nas fotomicrografias formando fibras metálicas (círculos verdes). As regiões completamente escuras são os poros formados pelas reações de autorredução do briquete.

A Figura 53 mostra as fotomicrografias do briquete com agente de recobrimento de escória de aciaria denominado BR-EA.

Figura 53. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-EA após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x

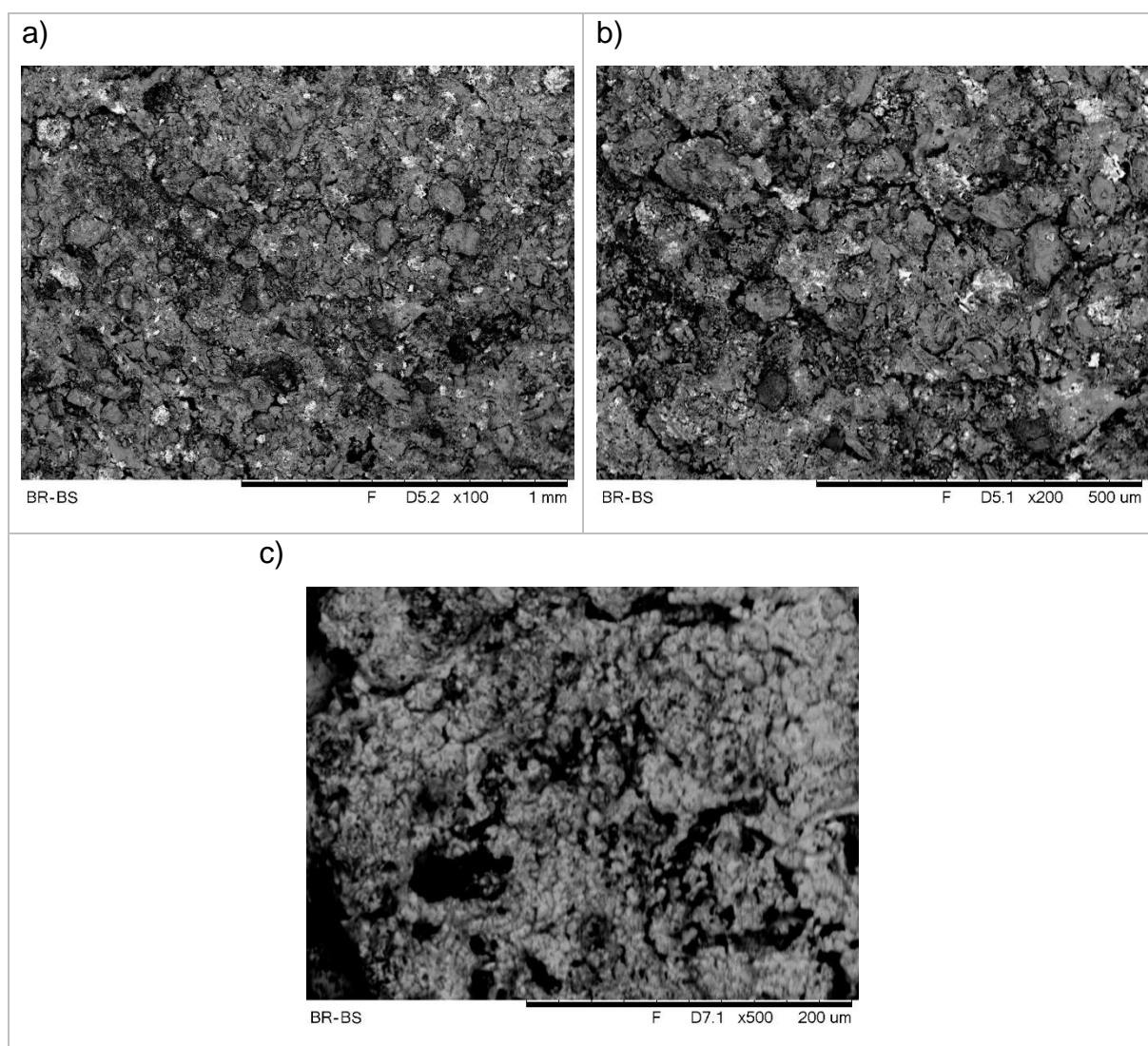


Fonte: AUTOR (2019).

Observou-se que não foi mais possível identificar regiões com a presença de ferro metálico devido a taxa de metalização ter sido ainda menor nos briquetes com agente de recobrimento. O briquete BR-EA também apresentou uma estrutura lisa e arredondada, porém com uma quantidade maior de poros quando comparado ao BRP. Isso evidencia que o amolecimento da escória primária no briquete BR-EA ocorreu em um grau menor que o BR-P.

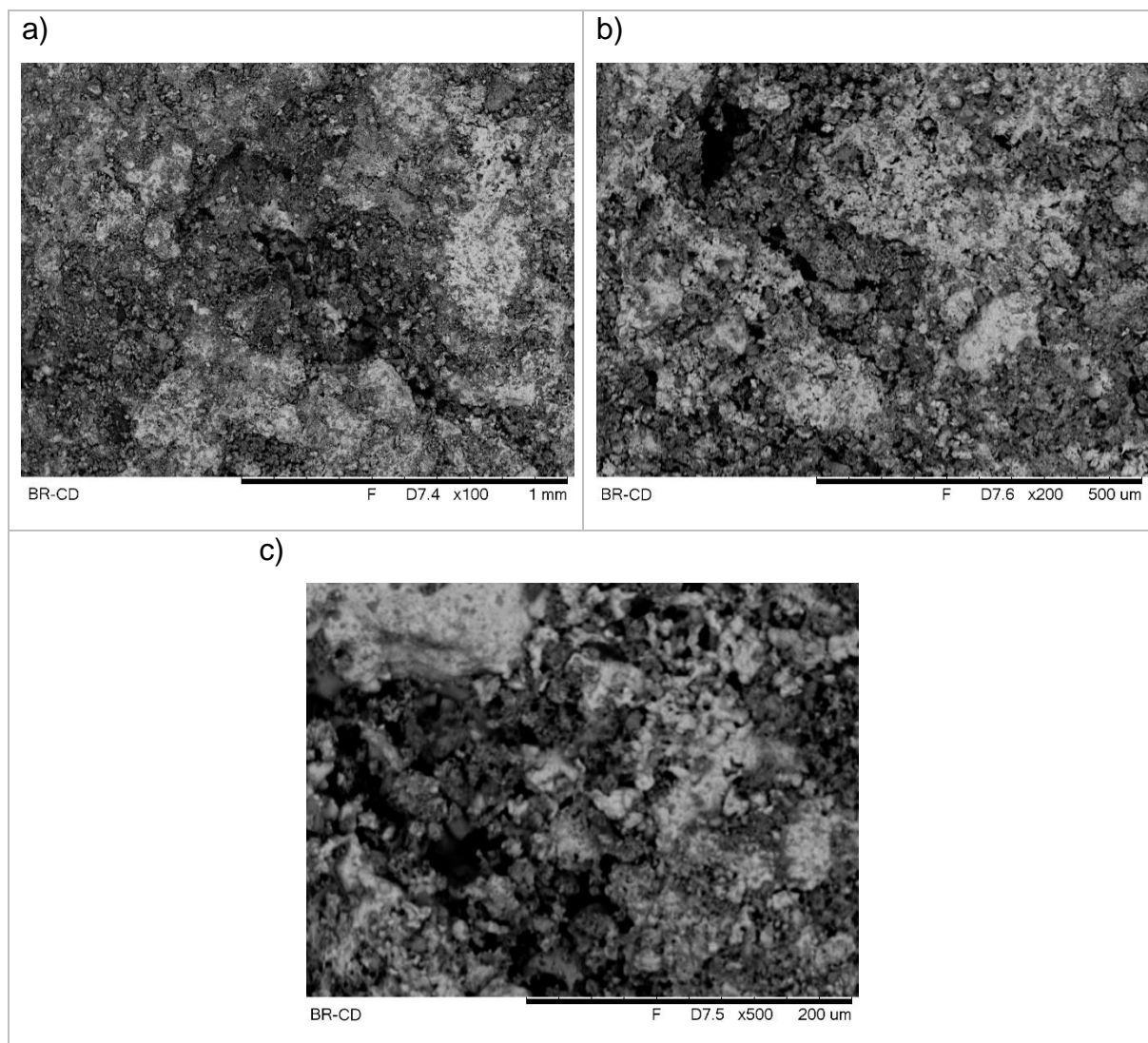
A Figura 54 mostra as fotomicrografias do briquete com agente de recobrimento de bentonita sódica denominado BR-BS e a Figura 55 mostra as fotomicrografias do briquete com agente de recobrimento de calcário dolomítico denominado BR-CD.

Figura 54. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-BS após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x



Fonte: AUTOR (2019).

Figura 55. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-CD após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x

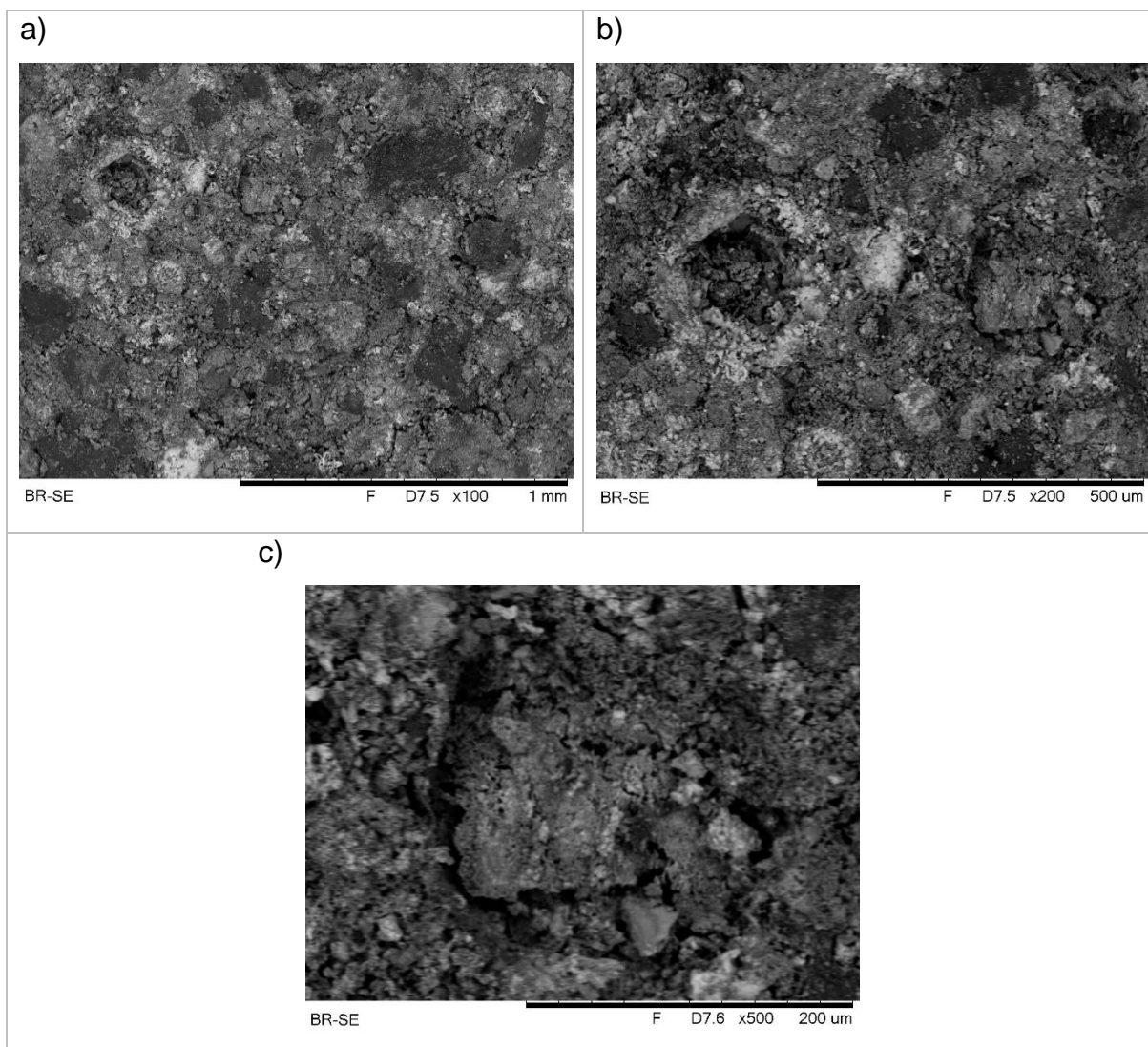


Fonte: AUTOR (2019).

Os briquetes BR-BS e BR-CD apresentaram uma estrutura mais rugosa e menos arredondada comparado ao BRP e ao BR-EA. Isso evidencia que o amolecimento da escória primária nesses briquetes ocorreram em um grau menor que os anteriores, o que era esperado, pois a taxa de metalização dos briquetes BR-BS e BR-CD foram inferiores a taxa de metalização dos briquetes BR-P e BR-EA.

Por fim a Figura 56 mostra as fotomicrografias do briquete com agente de recobrimento de serpentinito BR-SE.

Figura 56. Fotomicrografias das fraturas dos briquetes BR-SE após aquecimento a 1100°C (a) 100x (b) 200x (c) 500x



Fonte: AUTOR (2019).

Os briquetes BR-SE apresentaram uma estrutura bem mais rugosa e menos arredondada que todos os outros briquetes. Isso evidencia que o amolecimento da escória primária nesses briquetes ocorreram em um grau menor que os outros briquetes, devido ao fato desse briquete apresentar a menor taxa de metalização.

O agente de recobrimento ocasionou uma camada superficial refratária que forma um isolamento térmico diminuindo a transferência de calor do meio externo para o interior do briquete retardando a autorredução e conseqüentemente o consumo de redutor diminuindo a perda de massa e a taxa de metalização do briquete. Este fato evidencia a importância da transferência térmica para que as reações de redução ocorram sendo este um fator de grande relevância na cinética dos briquetes autorredutores. Portanto a aplicação de agente de recobrimento retardou a cinética

de autorredução, diminuindo a taxa de metalização do briquete autorredutor com agente de recobrimento comparado ao briquete autorredutor sem aplicação de agente de recobrimento.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um briquete autorredutor que produzisse um melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem sem reduzir a qualidade física e metalúrgica do briquete.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o mesmo método de aplicação de agente de recobrimento utilizado em pelotas não tem eficiência com briquetes. A pelota passa por um processo de sinterização onde é submetida a temperaturas elevadas criando uma alteração em sua estrutura que mantém suas características mesmo com adição de água. O briquete do presente trabalho foi oriundo de um processo de aglomeração a frio que utilizou amido como ligante orgânico e bentonita como ligante inorgânico, onde a secagem teve por objetivo efetuar a cura do ligante. Portanto, a aplicação de agente de recobrimento deve ser realizada no briquete verde (Briquete antes da cura), após sair da briquetadeira, pois nesse momento a bentonita sódica utilizada como ligante já se encontra com os leitos espaçados em função da umidade utilizada no processo de mistura não sofrendo alteração em sua estrutura.

Com a aplicação desse método foi possível observar que a adição do agente de recobrimento nos briquetes autorredutores aumentou a resistência à compressão do briquete conferindo maior capacidade de suportar carga e a resistência ao tamboramento, provando ser melhores para armazenamento e transporte, pois possuem uma menor geração de finos.

Devido as características de absorção de água da bentonita sódica, a mesma deve ser aplicada na solução em uma quantidade inferior a 15% obtendo assim uma completa diluição e conseqüentemente uma maior uniformidade na distribuição do agente de recobrimento na superfície do briquete.

Briquete com agente de recobrimento de bentonita sódica e serpentinito tiveram maiores resistência à compressão e os com serpentinito obtiveram maior resistência à crepitação nos testes após aquecimento a 950°C. A essa temperatura o serpentinito e a bentonita propiciaram um maior isolamento térmico e conseqüentemente retardaram a autorredução do briquete.

O ensaio de avaliação do efeito de colagem desenvolvido mostrou ser adequado para avaliar o efeito de colagem dos briquetes autorredutores no que se refere a comparabilidade entre briquetes, porém não se mostrou adequado para análise de processo, pois não reflete os parâmetros de processo dos fornos de cuba da tecnologia de redução e fusão.

A atmosfera inerte e a vazão de N_2 utilizada no aquecimento a $1100^\circ C$ ocasionou uma penetração deste gás na amostra, diluindo os gases reagentes e diminuindo as suas pressões parciais afetando negativamente a cinética das reações ocasionando um baixo grau de metalização.

Os briquetes com agente de recobrimento apresentaram um menor índice de colagem que os briquetes sem agente de recobrimento. Portanto todos os agentes de recobrimento utilizado nesse trabalho contribuíram, em diferentes níveis, para um melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem sem reduzir a qualidade física do briquete. Sendo o serpentinito o mais eficiente e a escória de aciaria o menos eficiente.

Foi possível observar que a aplicação de agente de recobrimento retarda a cinética de autorredução, pois o agente de recobrimento ocasiona uma camada superficial refratária que forma um isolamento térmico diminuindo a transferência de calor do meio externo para o interior do briquete diminuindo o consumo de redutor e consequentemente a perda de massa e o grau de metalização.

O aumento da perda de massa e do grau de metalização possui uma relação direta com o índice de colagem, pois quanto menor a taxa de metalização menor será a formação de pontes de ferro.

No que se refere as tecnologias de redução e fusão, mais precisamente os fornos de cuba, a aplicação do agente de recobrimento minimizará o efeito de colagem, porém retardará a cinética de autorredução diminuindo a metalização.

6. TRABALHOS FUTUROS

Tomando como base a experiência obtida com o presente projeto, algumas sugestões de trabalhos futuros podem ser listadas:

Avaliar o método de aplicação do agente de recobrimento elaborado para briquetes autorredutores testando em escala industrial.

Efetuar um novo ensaio de identificação de colagem de briquetes autorredutores com uma atmosfera redutora simulando os fornos de cuba da tecnologia de redução e fusão.

Efetuar um ensaio de porosidade nos briquetes reduzidos comparando com o carbono residual e a taxa de metalização.

Avaliar a o efeito da diminuição da taxa de metalização em função da aplicação do agente de recobrimento nos briquetes autorredutores na produtividade dos fornos Oxocup e Tecnored comparando com o ganho de produtividade obtido pela minimização do efeito de colagem.

Avaliar a influência da composição química e basicidade dos agentes de recobrimento no índice de colagem em diversas temperaturas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 10633 – Sínter de minério de ferro – Determinação da resistência à queda**. Segunda edição. Rio de Janeiro, 2011.

AKZO NOBEL N. V. Steeghs, H. R. G. **Method For Producing Reducible Iron-containing Material Having Less Clustering During Direct Reduction and Products Thereof**. US5476532A; 19/12/1995.

ALENCAR, JEAN PHILIPPE SANTOS GHERARDI. **Avaliação do Efeito da Temperatura na Morfologia do Ferro Metálico e na Formação da Colagem em Diferentes Tipos de Pelotas de Redução Direta**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. 69p.

ALENCAR, J. P. S. G.; EMRICH, Marcus; DOMINGUES, Alei. **Estudo de Alternativas de Coating para Temperaturas Extremas de Bustle Gás**. 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, ABM Week, 2014.

ALENCAR, J.; EMRICH, M.; LEITE, A.; RESENDE, V. **Avaliação do índice de colagem de pelotas RD Vale**. Nova Lima, 2014. 28p.

ARCELORMITTAL TUBARÃO. **Matérias Primas para Alto Forno**. Vitória, 2003. 18p.

ATSUSHI, Masaaki; UEMURA, Hiroshi; SAKAGUCHI, Takashi. **Midrex Process**. Kobelco Technology Review, 2010. P 50-57

BAHGAT, M.; HANAFY, H; AL-TASSAN, H.. **Steel Dust as a Coating Agent for Iron Ore Pellets at Ironmaking**. International Scholarly and Scientific Research & Innovation, 2018. P 223-230

BAHGAT, M.; NIAZ, S.; LAKDAWALA, S.; HANAFY, H. **Comparative Reduction Behavior of Various Cement Coated Iron Ore Pellets**. Journal of Metallurgical Engineering, 2014. P 31-41.

BAILON, Ana Maria Guilherme; SIMÕES, Heidy de Oliveira; BUENO, Plínio Gomes; PEREIRA, José Geraldo; DOELLINGER, Thiago Marchezi; BIANCHI, Maciel Rodrigues Rocha. **Determinação de Metodologia para Avaliação das Causas de Colagem em Reatores de Redução Direta**. 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 2011

BASDAG, Ali; AROL, Ali Ihsan. **Coating of Iron Oxide Pellets for Direct Reduction**. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002. P 229-233

BOECHAT, Fernando de Oliveira; CARVALHO, Rodrigo Magalhães; TAVARES, Luis Marcelo Marques. **Avaliação de Interações entre Quebradores e Clusters em Forno de Redução Direta Usando o Método de Elementos Discretos**. 45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, ABM Week, 2015.

BOECHAT, Fernando de Oliveira; CARVALHO, Rodrigo Magalhães; TAVARES, Luis Marcelo Marques. **Simulation of Mechanical Degradation of Iron Ore Pellets in a Direct Reduction Furnace**. KONA Powder and Particle Journal, 2017. P 01-09

BOLLINA, R.; SHARMAD, S. K.; MISHRA, V. K.; SHUBHAKAR, N. E. P.; ROSHAN, V.; DEOGADE, B. K.; VIJAYALAKSHMI, M.; NARAYANA, P. V. S. L.. **Effect of Lime coating of iron ore pellets on Iron production**. MPT 2013, Bhubhaneshwar, Índia. 2013.

BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich. **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderurgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. 137p

CARPENTER, Anne. **CO₂ abatement in the iron and steel industry**. IEA Clean Coal Centre. 2012. P. 48-57.

CASEY, Lotta. **Organic Binders For Iron Ore Pelletization**. Greater Helsinki, Finlândia, Aalto University. 2017

CASTRO, José Adilson; D'ABREU, José Carlos; SILVA, Alexandre José. **Modelamento Bifásico e Simulação Computacional da Auto-Redução em Fornos de Cuba**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2006. P 45-50.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. **A Indústria do Aço no Brasil**. Brasília, Brasil, 2012.

COSTA, Andrea Ranzani. **La réduction du minerai de fer par l'hydrogène : étude cinétique, phénomène de collage et modélisation**. Institut National Polytechnique de Lorraine, Metz, 2015. 241p.

CUNHA, Rogério; MAFRA, Washington. **Pelotização – Cadeia de Valor**. Vitória, 2018. 112p.

D'ABREU, J. C.; FALERO, E. E. T.; KOHLER, H. M.; RAVAIOLE, L. F.; BENTES, M. A. G.. **Briquetes Autorredutores de Resíduos da Siderurgia Integrada: Reduções em Fase Sólida e Líquida**. 45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, ABM Week, 2015.

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

FLORES, Bruno Deves; FLORES, Ismael Vemdrame; BAGATINI, Mauricio Covcevich; OSÓRIO, Eduardo; VILELA, Antônio Cezar Faria. **Study on Reducing and Melting Behavior of Mill Scale/Petroleum Coke Blend**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, 2013. P 365-374.

FONSECA, M. C.; OTAVIANO, M. M.; MESCHIATTI, A.; PEREIRA, J. G.; DOELINGER, T. M.; ARAÚJO, D. R. **Development of alternative inputs to the**

process of coating. 8th Ironmaking Conference/Cleaner Production and Environmental Seminar, Rosario, Argentina. 2011.

GAURAV, Gajendra Kr.; KHANAM, Shabina. **Different processes of Sponge Iron production – A Review.** International Conference on Advances in Chemical Engineering (ACE 2013), 2013.

GLATT. **Innovative Technologies for Granules and Pellets.** Innovative Technologien, 2011. 18p.

HALT, Joseph A.. **Controlling Properties of Agglomerates for Chemical Processes.** Michigan, EUA, Michigan Technological University. 2017.

HALT, Joseph A.; KAWATRA, S. Komar. **Review of Organic Binders for Iron Ore Agglomeration.** Michigan, EUA, Michigan Technological University. 2013. P 1-32

HAMADEH, Hamzeh. **Modélisation mathématique détaillée du procédé de réduction directe du minerai de Fer.** Université de Lorraine, Metz, 2017. 139p.

HARADA, T.; TSUGE, O.; KOBAYASHI, I.; TANAKA, H.; UEMURA, H.. **The Development of New Iron Making Processes.** Kobelco Technology Review. 2005.

HASANBEIGI, Ali; ARENSB, Marlene; PRICEA, Lynn. **Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: A technical review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, P. 645-658.

HOLTZER, M.; KMITA, A.; ROCZNIAK Koczniak, A. **The Recycling of Materials Containing Iron and Zinc in the OxyCup Process.** Archives of Foundry Engineering, 2015. P 126-130.

IEA - International Energy Agency. **ETSAP – Energy Technology Systems Analysis Programme. Iron and Steel.** Technology Brief 102, Paris, 2010. 6p

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 2597-1 – Iron ores - Determination of total iron content – Part 1.** First edition. Genebra, 1994.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 3271 – Iron ores for blast furnace and direct reduction feedstocks - Determination of the tumble and abrasion indices.** Fourth edition. Genebra, 2007.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 3852 – Iron ores - Determination of bulk density.** Second edition. Genebra, 1988.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 4700 – Iron ore pellets - Determination of crushing strength.** Second edition. Genebra, 1996.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 11256 – Iron ore pellets for shaft direct-reduction feedstocks - Determination of the clustering index.** Second edition. Genebra, 2007.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 11257 – Iron ores - Determination of disintegration and metallization of feedstock for direct reduction by gas reforming processes.** First edition. Geneva, 1998.

KOWITWARANGKUL, Pruet; BABICH, Alexander; SENK, Dieter. **Reduction Behavior of Self-reducing Pellet (SRP) for Low Height Blast Furnace.** Steel Research International, 2014. P 1501-1509.

LI, Jiaxin; WEI, Rufei; LONG, Hongming; WANG, Ping; CANG, Daqiang. **Sticking behavior of iron ore-coal pellets and its inhibition.** Powder Technology, 2014. P 30-35

LOVATI, Kleiton Gonçalves; **Relatório de Dissecação do Forno Tecored após Campanha I/2013.** São Paulo, 2013. 27p.

LOVATI, Kleiton Gonçalves; Gonçalves, Guilherme. **Análise da Formação de Clusters no Forno Tecored.** São Paulo, 2016. 19p.

LU, L.; ISHIYAMA, O. **Iron Ore Sintering.** In: Iron Ore Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability, Chapter 14, 2015. P 395-433.

LUITEN, Esther Elisabeth Maria. **Beyond Energy Efficiency. Actors, networks and Government intervention in the development of industrial process technologies.** Utrecht Universiteit, Utrecht, Países Baixos, 2001

MACHIDA, Satoshi; SATO, Hideaki; TAKEDA, Kanji. **Development of the Process for Producing Pre-reduced Agglomerates.** JFE Technical Report, 2009. P 7-13.

MARTINS, Karla Melo; D'ABREU, José Carlos; NOLDIN JR.; José Henrique. **Aspectos Morfológicos e Teor de Carbono do Ferro Metálico Gerado na Redução de Briquetes Auto-redutores.** Tecnologia em Metalurgia e Materiais. São Paulo. 2005.

MEYER, Kurt. **Pelletizing of Iron Ores.** Alemanha. 1980. P 53-55.

MIDREX; **2017 World Direct Reduction Statistics.** Midrex Technologies Inc., 2018.

Mourão, Marcelo B.; Takano, Cyro. **Self-reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing.** Mineral Processing & Extractive Metall, 2003. P 183-202.

NOLDIN JR., José Henrique. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores.** Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002. 143p

NOLDIN JR., Jose Henrique. **Raw Materials and Ironmaking.** Millennium Steel, 2012. P 19-25.

NOLDIM JR., José Henrique; D'ABREU, José Carlos; MARCHEZE, Edmar Saul; COSTA, Pedro Henrique Carpinetti. **Flexibilidade de Matérias-primas no Processo Tecnoed**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2007. P 22-27.

NILL, Jan. **Technological Competition, Time, and Windows of Opportunity – the Case of Iron and Steel Production Technologies**. Institute for Ecological Economy Research, Berlim, 2003. 29p.

OREGGIONI, María Soledad; GRAZZIUTTI, Guilherme. **Nuevas Tecnologías de Reducción Directa**. Acero Latinoamericano, 2016. P 46-55.

OYAMA, N.; SATO, H.; TAKEDA, K.; ARIYAMA, T.; MASUMOTO, S.; JINNO, T.; FUJII, N. **Development of Coating Granulation Process at Commercial Sintering Plant for Improving Productivity and Reducibility**. ISIJ International, 2005. P 817-826.

PEREIRA, José Geraldo. **Avaliação da Utilização de Diferentes Materiais para Diminuição da Tendência de Colagem de Pelotas Durante o Processo de Redução Direta**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. 89p.

RYOSA, Elin; ANNERSTEN, Hans; RUTQVIST, Eling; LINBLOM, Bo; **Behaviour of Coatings on Olivine Fluxed Pellets in Blast furnace Redcution**. Scanmet III- 3rd International conference on Process Development in Iron- and Steelmaking, Luleå, Suécia. 2008. P 305-313.

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V. Saddik, Mohamed Bahgat; Ahsan Sayed Niaz; Lakdawala, Shabbir Taherbhai; Hanafy, Hesham Ahmed. **Coated Iron Ore Pellets and a Process of Making and Reducing the Same to Form Reduced Iron Pellets**. US20180195140A1, 12/07/2018.

SAHA, Mainak. **Reduction in Charge Requirements of Hismeltiron-Making Process in Indian Context**. American Journal of Engineering Research, 2017. P 1-7.

SALEH, Khashayar; GUIGON, Pierre. **Coating and Encapsulation Processes in Powder Technology**. In: Handbook of Powder Technology, Volume 11, Chapter 7, 2007. P 323-375.

SILVEIRA, Evanildo. **Pelotas para Exportação**. Mineração. 2014. P 78-81.

SIVRIKAYA, Osman; AROL, Ali Ihsan. **Use of Boron Compounds as Binders in Iron Ore Pelletization**. The Open Mineral Processing Journal. 2010. P 25-35

STAHLEISEN, Verlag. **Slag Atlas**. 2º Edição, Düsseldorf, Alemanha. 1995

STERNELAND, Jerker. **Some aspects on the reduction of olivine pellets in laboratory scale and in an experimental blast furnace**. Stockholm, Suécia, Royal Institute of Technology. 2002.

STERNELAND, Jerker; JÖNSSONS, Pär G. **The Use of Coated Pellets in Optimising the Blast Furnace Operation**. ISIJ International, 2003. P 26-35.

SUN, Stanley Shuye. **A Study of Kinetics and Mechanisms of iron ore reduction in ore/coal composites**. University of Science and Technology, Beijing, China, 1997. 198p

TAKANO, Cyro; MOURÃO, Marcelo B.. **Self-reducing Pellets for Ironmaking: Mechanical Behavior**. Mineral Processing & Extractive Metall, 2003. P 233-252.

TAKANO, Cyro; MOURÃO, Marcelo Breda; CASTRO, José Adilson. **Aspectos Fenomenológicos que Afetam o Processo de Auto-redução de Minérios de Ferro**. 47º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, ABM Week, 2017.

TANAKA, Hidetoshi. **Rotary Hearth Furnace Process**. In: Treatise on Process Metallurgy, Volume 3 – Industrial Processes, Chapter 4.5.2.4, 2014. P 1702-1714.

TECNORED DESENVOLVIMENTO TECNOLOGICO S.A. Ferreira Filho, Hermes Joaquim; LOVATI, Kleiton Gonçalves. **Metallurgical Furnace**. US9951992B2; 24/04/2018.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Ironmaking Process Alternatives Screening Study**. Volume I: Summary Report, 2000. 153p.

VALE S. A.. **Entenda como funciona o processo de pelletização em nossas usinas**. Disponível em: <
<http://www.vale.com/brasil/pt/aboutvale/news/paginas/entenda-funciona-processo-pelotizacao-usinas.aspx>>. Acesso em: 16 Janeiro de 2019.

VARNBULER, Christian Bartels-von. **Investment in Environmental Technology is not only an Advantage for the environment**.. METEC International Steel Conference, 2011.

WSA – World Steel Association. **Energy Use in the Steel Industry**. Brussels, Bélgica, 2014. Pag 22 a 55

WONG, P. L. M.; KIM, M. J.; KIM, H. S.; CHOI, C. H.. **Sticking behaviour in direct reduction of iron ore**. Ironmaking & Steelmaking, 1999. P 53-57.

YANG, Yongxiang; RAIPALA, Kalevi; HOLAPPA, Lauri. **Ironmaking**. In: Treatise on Process Metallurgy, Volume 3 – Industrial Processes, Chapter 1.1, 2014. P 2-88.

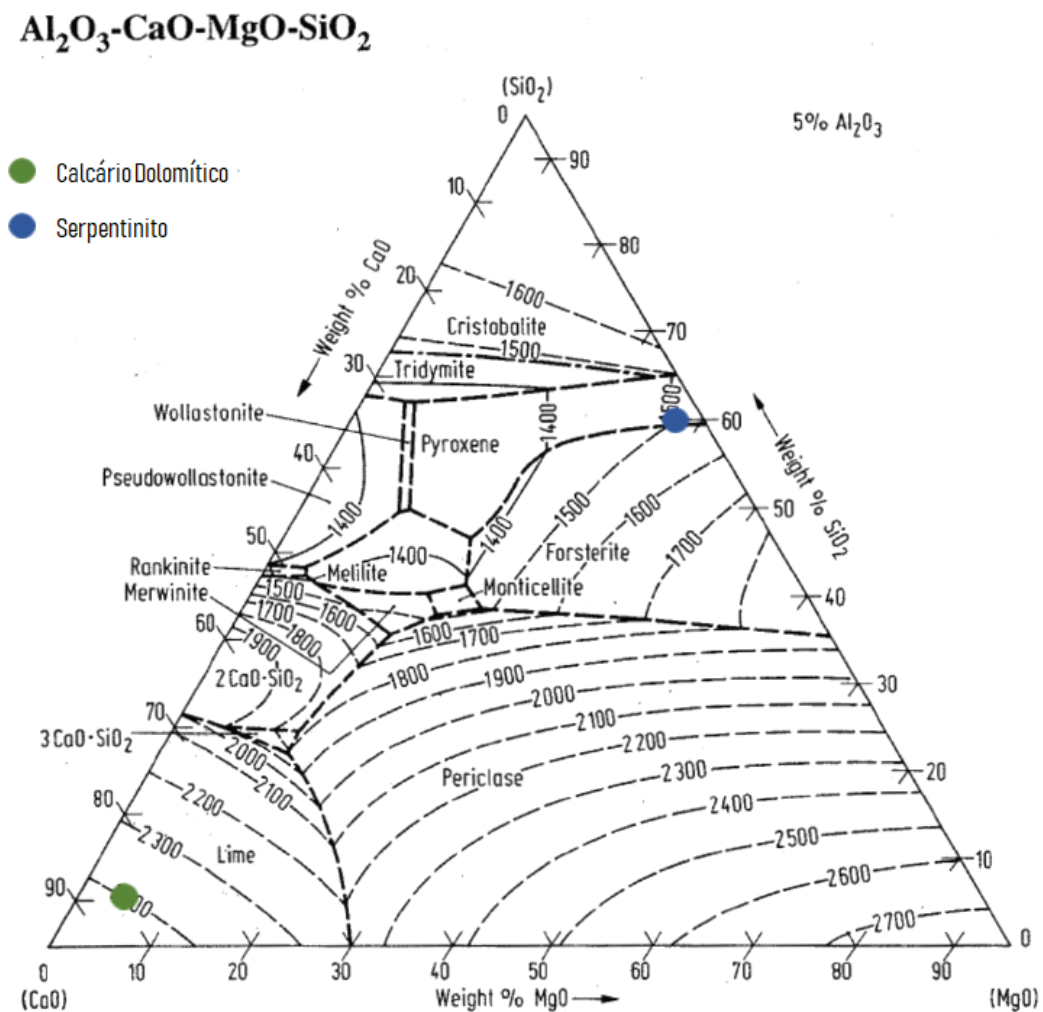
YI, Ling-yun; HUANG, Zhu-cheng; LI, Tie-hui; JIANG, Tao. **Sticking of iron ore pellets in direct reduction with hydrogen and carbon monoxide: Behavior and prevention**. J. Cent. South Univ., 2014. P 506-510.

ZAMPIROLE, J. C.; ALMEIDA, L. O. M.; SILVA, T. S.; REZENDE, V. S. D.; BERNINI, D. S. D.. **Aplicação de Metodologias de Análise: Estudo de Caso na Redução do Consumo de Insumo em um Empresa de Pelotização**. XXXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Joinville, Brasil. 2017.

ZULHAN, Zulfiadi. **New Concept of Hot Metal Production using Rotary Kiln – Smelting Reduction Technology**. 3^o Indonesian Iron and Steel Conference, Institut Teknologi Bandung, Indonesia. 2013. P 131-139

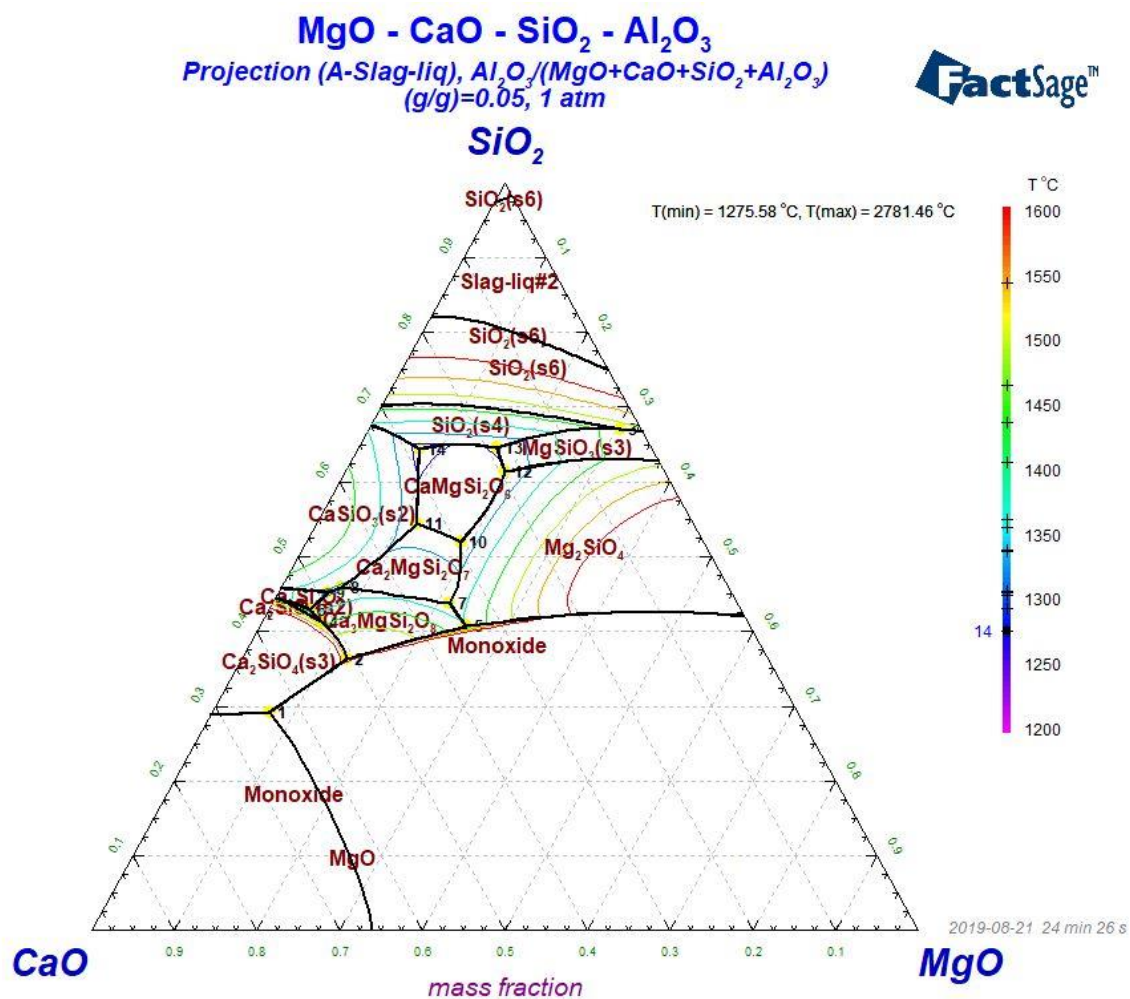
ANEXO

Diagrama quartenário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ utilizado para identificação de temperatura de fusão do agente de recobrimento mostrando a indicação realizada pelo autor desse trabalho para o calcário dolomítico e serpentinito utilizado.



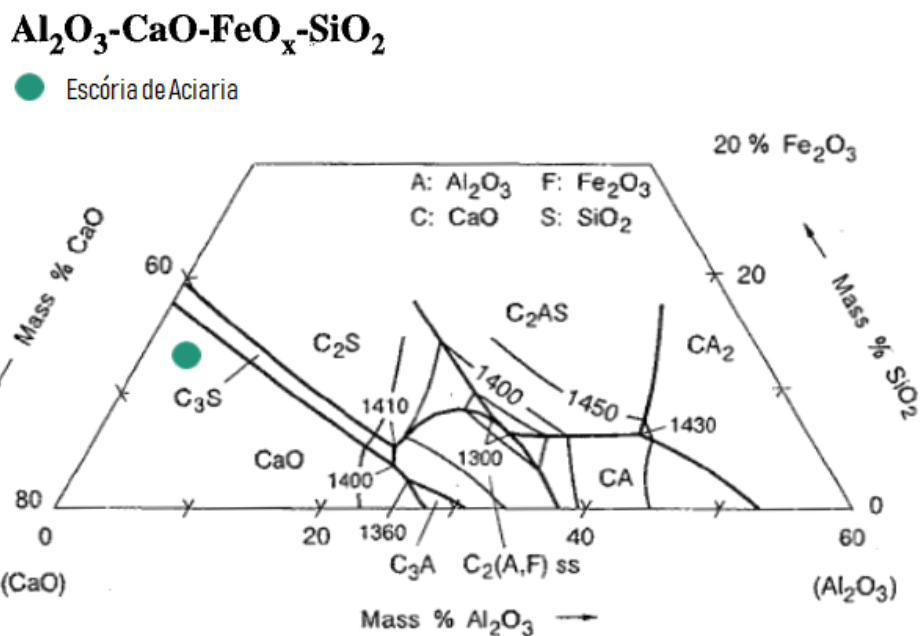
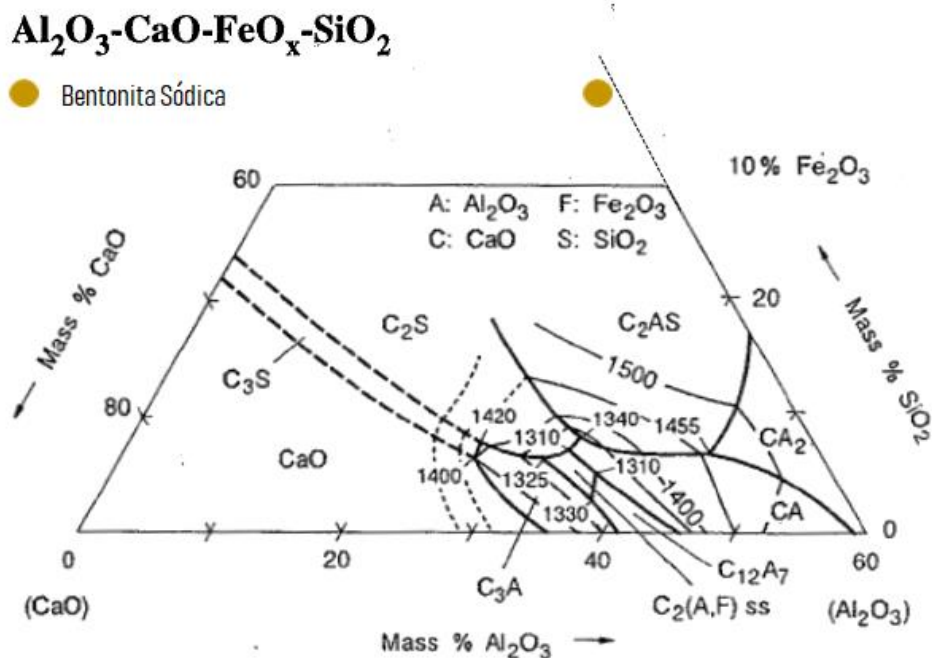
Fonte: STAHLISEN (1995).

Diagrama quartenário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, idêntico ao anterior, obtido pelo software FactSage com as curvas de temperatura limitado a faixa de 1200 a 1600°C onde é possível observar a não existência de curvas de temperatura inferiores a 1300°C.



Fonte: Software FactSage.

Diagrama quartenário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ utilizado para identificação de temperatura de fusão do agente de recobrimento mostrando a indicação realizada pelo autor desse trabalho para a bentonita sódica e a escória de aciaria utilizada.



Fonte: STAHLISEN (1995).