

5 Procedimento Experimental

5.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho consistiram de briquetes auto-redutores, com características geométricas para uso industrial, identificados como SCM-AL e MCM-BR, ambas gentilmente cedidas pela TECNORED – Tecnologia de Auto-Redução Ltda.

5.1.1 Briquete SCM-AL

Estes briquetes foram produzidos na Alemanha, na empresa Koeppern, com as seguintes características principais:

Minério de Ferro

- Composição (base seca)

Constituinte	%
Fe ₂ O ₃	93,17
Fe ₃ O ₄	-
“FeO”	1,53
SiO ₂	1,78
Al ₂ O ₃	0,34
MgO	0,02
MnO ₂	0,88
P ₂ O ₅	0,12
CaO	0,04

- Granulometria

100% < 0,25mm

97% < 0,10mm

85% < 0,062mm

80% < 0,044 mm

Carvão Mineral

- Análise imediata (base seca)

Constituinte	%
Carbono Fixo	85,60
Cinzas	6,40
Matéria Volátil	8,00
Enxofre	0,23

- Granulometria

100% < 0,50mm.

Agente Fluxante

- Composição (base seca)

Constituinte	%
CaCO ₃	91,64
SiO ₂	4,77
Al ₂ O ₃	3,01
MgO	0,58

- Granulometria

100% < 0,50mm.

Agente Ligante

As características do agente ligante, utilizado na fabricação dos briquetes, não podem ser discutidas por razões de proteção à propriedade intelectual da empresa fornecedora das amostras.

Composição do briquete

Componente	% massa
Minério de Ferro	70,40
Carvão Mineral	20,70
Aglutinantes	8,90

5.1.2

Briquete MCM-BR

Estes briquetes foram produzidos no Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro – CETEM, apresentando as seguintes características principais:

Minério de Ferro

- Composição (base seca)

Constituinte	%
Fe ₂ O ₃	-
Fe ₃ O ₄	87,14
“FeO”	-
SiO ₂	3,80
Al ₂ O ₃	0,08
MgO	1,10
Mn	0,07
S	0,013
CaO	3,50
Outros	4,30

- Granulometria

100% < 1mm

86% < 0,074mm

82% < 0,044mm

Carvão Mineral

- Análise imediata (base seca)

Constituinte	%
Carbono Fixo	70,54
Cinzas	14,54
Matéria Volátil	14,92
Enxofre	< 0,7

- Granulometria

100% < 0,15mm

Agente Fluxante

- Composição (base seca)

Constituinte	%
CaCO ₃	91,64
SiO ₂	4,77
Al ₂ O ₃	3,01
MgO	0,58

- Granulometria

100% < 0,50mm.

Agente Ligante

As características do agente ligante, utilizado na fabricação dos briquetes, não podem ser discutidas por razões de proteção à propriedade intelectual da empresa fornecedora das amostras.

Composição do briquete

Componente	% em massa
Minério de Ferro	71,62
Carvão Mineral	21,72
Aglutinantes	6,66

5.1.3 Relação Carbono/Oxigênio

Neste trabalho adotou-se o conceito da relação C/O (Carbono/Oxigênio a ser removido), no cálculo da composição dos briquetes, ao invés da comumente utilizada relação Carbono/Óxido (C/F). Isto se deve ao fato de que as fontes minerais ferrosas utilizadas, apresentam estados de oxidação distintos: no briquete SCM-AL foi utilizado finos de minério de ferro hematítico, e no briquete MCM-BR foi utilizado um concentrado de minério de ferro magnetítico. Se fosse utilizada a relação C/F, o briquete MCM-BR apresentaria um excesso de Carbono na sua composição em relação ao briquete SCM-AL, o que certamente seria um fator a se considerar na análise dos resultados.

O cálculo das relações C/O dos briquetes utilizados é mostrado no Apêndice I.

5.1.4 Secagem das amostras

Após fabricados, os briquetes foram secos e curados em fornos tipo mufla, durante 30 minutos à 140°C, para aumentar a sua resistência, permitindo o manuseio.

5.2 Testes de redução e análise química

5.2.1 Relação dos materiais e equipamentos utilizados

- Ácido fosfórico P.A.
- Ácido nítrico P.A.
- Ácido sulfúrico (94 – 98%) P.A.
- Água deionizada
- Álcool etílico comercial

- Álcool etílico puríssimo
- Catalisador para aglutinar resina
- Cloreto de cálcio P.A.
- Dicromato de potássio P.A.
- Difenilamino Sulfonato de sódio
- Dióxido de carbono comercial ($\geq 96,75\%$)
- Ferro obtido por eletrólise ($\geq 95\%$)
- Monóxido de carbono comercial ($\geq 95,67\%$)
- Nitrogênio comercial ($\geq 99,71\%$)
- Pasta de diamante : 1, 3 e $6\mu\text{m}$
- Resina Epoxi
- Sílica gel
- Sulfato de cobre P.A.
- Vaselina pastosa
- Zinco metálico P.A.

Equipamentos utilizados:

- Balança analítica com precisão de 10-3g
- Balões volumétricos : 100, 500, 1000 e 2000mL
- Bastão de vidro
- Bastão magnético
- Bico de bunsen
- Bomba à vácuo
- Chapa de aquecimento
- Agitador magnético
- Deionizador de água
- Estufa elétrica temperatura máxima 300°C
- Kitassato de porcelana e de ágata
- Capela com sistema de exaustão
- Lixa para polimento : 220,360,400 e 600 (qual a unidade)
- Pano para polimento : 1 e $3\mu\text{m}$
- Forno elétrico tubular da marca COMBUSTOL;
- Controlador de temperatura acoplado ao forno elétrico com timer digital;

- Milivoltímetro potenciométrico;
- Cronômetro digital;
- Termopar do tipo Pt-Pt/Rh/protetor de carvão de silício;
- Arco serra manual de aço e serra semi-industrial elétrica;
- Cilindros de gases: nitrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono;
- Tubos de mulita como meio de transporte dos briquetes à “zona de reação”;

5.2.2 Experimentos de redução

Os experimentos de redução foram realizados em um forno tubular de resistência elétrica, marca Combustol, com perfil térmico longitudinal conhecido, operado com um controlador proporcional de temperatura. Este forno, com temperatura máxima de 1450°C, apresenta uma conexão com uma linha de gases estanque e com vazão controlada. A região tubular do forno, onde os briquetes eram colocados para a realização dos experimentos, consiste de um tubo de alumina de alta densidade (mulita), com 1m de comprimento e 0,065m de diâmetro interno, apresentando uma zona isotérmica de aproximadamente 0,20m.

Durante a realização do estudo, o forno sofreu freqüentes calibrações, garantindo um pleno controle sobre o seu perfil térmico longitudinal.

5.2.3 Parâmetros experimentais

As variáveis estudadas neste trabalho foram os efeitos do material ferroso (hematita e magnetita) e carbonáceo utilizados na fabricação dos briquetes, temperatura de teste, vazão de gás inerte (N₂) e tipo de atmosfera, sobre a cinética de redução.

5.2.3.1 Fontes de ferro

Duas fontes de ferro foram utilizadas na fabricação dos briquetes, mantendo-se a relação C/O constante nas duas amostras. No briquete SCM-AL foi

utilizado finos de minério de ferro hematítico e no briquete MCM-BR finos de minério de ferro magnetítico.

5.2.3.2

Material carbonáceo

Foi utilizado carvão mineral antracítico nos dois tipos de briquetes, conforme composições apresentadas na seção 5.1.

5.2.3.3

Temperatura

As temperaturas selecionadas para a realização dos testes foram:

- Briquete SCM-AL: 1000°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C
- Briquete MCM-BR: 1150°C e 1300°C

Estas temperaturas foram definidas, à luz da faixa de utilização industrial dos processos de auto-redução, e de acordo com os principais trabalhos da literatura, permitindo uma comparação dos resultados.

5.2.3.4

Vazão de gás inerte

O gás inerte utilizado nos experimentos foi o Nitrogênio (N_2), com vazão igual à 2,5 l/min nos testes em geral, e também 0,8 l/min para a avaliação específica da influência da vazão de gás inerte sobre a cinética de redução. Estes níveis de vazão foram determinados visando impedir um mecanismo de controle da reação global pela difusão dos gases através da camada limite.

5.2.3.5

Tipo de atmosfera

A influência do tipo de atmosfera, na auto-redução de briquetes, também foi estudada, realizando-se experimentos em atmosfera de Nitrogênio (N_2), Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono (CO_2).

5.2.4 Ciclo experimental

Estabeleceu-se um ciclo térmico, incluindo etapas de aquecimento prévio e resfriamento final controlado, visando aproximar as condições dos testes daquelas encontradas nos processos industriais. Este procedimento contraria vários pesquisadores, que submetiam as amostras diretamente na temperatura de teste.

A adoção de uma etapa de aquecimento prévio dos briquetes visou, além de simular as condições industriais dos processos emergentes, amenizar a incidência de intensos gradientes térmicos entre a periferia e o núcleo dos briquetes.

O seguinte ciclo térmico foi utilizado nos testes: 2 minutos à 200°C, 5 minutos à 400°C, 5 minutos à 700°C. Após este ciclo inicial, os briquetes eram deslocados longitudinalmente até a zona de temperatura do experimento, permanecendo durante o tempo especificado para cada teste. Após reduzidos, os briquetes seguiam um ciclo de resfriamento final, contrário ao de aquecimento: 5 minutos à 700°C, 5 minutos à 400°C, 2 minutos à 200°C, e por fim colocados à temperatura ambiente.

5.2.5 Análise química

Para a determinação do grau de *conversão metálica* (Fe metálico / Fe total) utilizada na análise cinética deste trabalho, após os testes, as amostras eram pesadas individualmente e analisadas quimicamente para a determinação do teor de ferro metálico contido. Normalmente, em experimentos análogos, o grau de conversão utilizado nos cálculos é igual ao grau de redução total da amostra (oxigênio removido / oxigênio inicial), definindo a chamada *conversão oxidica*. Obviamente existe uma diferença clara de valores entre estes dois conceitos, que é maior no início da reação de redução, quando já existe um certo grau de redução mas não se observa a presença de Ferro metálico conforme os resultados de Netto, D'Abreu e Carvalho ^(29, 52), que acharam conversões metálicas iguais à 13% para pelotas com grau de redução igual à 30%, após reduzidas à 1000°C durante 5 minutos.

5.2.5.1 Método de análise

A determinação da quantidade de Ferro total nas amostras foi feita, sendo este dado necessário para o cálculo das conversões metálicas. Três amostras de briquete não reduzidos, escolhidas aleatoriamente, foram analisadas para a determinação do teor de ferro total. Para o briquete SCM-AL a quantidade de ferro total encontrada foi 47,13% e no briquete MCM-BR 45,19%.

Antes de iniciar a execução dos experimentos, a pesagem individual dos briquetes era feita utilizando-se uma balança com precisão de 0,01g. Após cada experimento de redução, os briquetes eram pesados novamente e seccionados em duas partes, onde uma das metades era usada para efetuar-se a análise química quantitativa do teor de ferro metálico, e a outra metade era reservada para exames microscópicos, análise de carbono ou possíveis necessidades de repetição de alguma análise.

O método de análise química utilizado neste trabalho, para a determinação do ferro total e do ferro metálico dos briquetes, é apresentado no Apêndice II.

Após feitas as análises químicas das amostras reduzidas, procede-se o cálculo da conversão metálica da seguinte forma:

$$\chi = \frac{\text{Peso} \cdot Fe_{\text{metálico}}}{\text{Peso} \cdot Fe_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{eq. (17)}$$

$$\chi = \frac{\%Fe_{\text{metálico}} \times \text{Peso}_{\text{depois}}}{\%Fe_{\text{total}} \times \text{Peso}_{\text{antes}}} \times 100 \quad \text{eq. (18)}$$