

3 Desenvolvimento experimental

O desenvolvimento experimental foi baseado na realização de testes de redução com um único tipo de aglomerado auto-redutor, de mesma composição, na forma de briquetes, em forno elétrico. Trabalhou-se na faixa de temperatura de 1000°C – 1350°C, com atmosferas de N₂, CO₂ e CO e à pressão atmosférica. Os briquetes após reduzidos apresentaram glóbulos que foram analisados quimicamente para determinar o teor de carbono e ferro metálico, assim como a parte externa também. Também foram analisados no estereoscópio, microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura com detector de Raio X.

3.1 Materiais utilizados

- 1) Ácido fosfórico P.A.
- 2) Ácido nítrico P.A.
- 3) Ácido sulfúrico (94 – 98%)P.A.
- 4) Água deionizada
- 5) Álcool etílico comercial e álcool etílico puríssimo
- 6) Canaletes de mulita usinadas
- 7) Catalisador para aglutinar resina
- 8) Cloreto de cálcio P.A.
- 9) Dicromato de potássio P.A.
- 10) Difenilamino Sulfonato de sódio
- 11) Dióxido de carbono comercial ($\geq 96,75\%$)
- 12) Ferro obtido por eletrólise ($\geq 95\%$)
- 13) Lixa para polimento : 220,360,400 e 600 mesh
- 14) Monóxido de carbono comercial ($\geq 95,67\%$)
- 15) Nitrogênio comercial ($\geq 99,71\%$)
- 16) Pano para polimento : 1 e 3 μm

- 17) Pasta de diamante : 1, 3 e 6 μ m
- 18) Resina Epoxi
- 19) Sílica gel
- 20) Sulfato de cobre P.A.
- 21) Tubo de PVC usinados
- 22) Vaselina pastosa
- 23) Zinco metálico P.A.

3.2

Aparelhagem utilizada em laboratório

1. Ampla variedade de vidrarias de laboratório
2. Bastão magnético
3. Bico de bunsen
4. Bomba à vácuo
5. Chapa de aquecimento e também agitador magnético
6. Deionizador de água
7. Dissecadores
8. Estereoscópio Wild Hebrugg
9. Estufa elétrica temperatura máxima 300°C
10. Analisador de Carbono, LECO modelo CS 444
11. Microscópio eletrônico de varredura, Zeiss, modelo 960 DMS, com detetor de Raio-X
12. Microscópio ótico, Axioplan
13. Moinho elétrico
14. Kitassato de porcelana e de ágata
15. Capela com sistema de exaustão
16. Balança analítica com precisão de 10⁻³g
17. Peneiras com abertura 3 mm – 0,5mm

3.3

Equipamentos utilizados em escala de bancada

1. Forno elétrico tubular da marca COMBUSTOL, com temperatura máxima de 1440°C;
2. Controlador de temperatura acoplado ao forno elétrico;
3. Milivoltímetro potenciométrico;
4. Cronômetro digital;
5. Termopar do tipo Pt-Pt/Rh/protetor de carbetto de silício;
6. Arco serra manual de aço e serra semi-industrial elétrica;
7. Cilindros de gases : nitrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono;
8. Tubos de mulita como meio de transporte dos briquetes à “zona de reação”;

3.4

Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas constituíram-se de briquetes auto-redutores de cura a frio. Fabricados a partir de minério de ferro hematítico, finos de carvão mineral (antracítico), fundentes e ligantes, com características geométricas para uso industrial. Um único tipo de briquete auto-redutor foi usado, sendo a composição química do briquete mostrada na tabela 3.1, a seguir:

Tabela 3.1 - Composição do briquete

Componente	% massa
Minério de ferro	70,4
Carvão	20,7
Aglutinantes	8,9

3.4.1 Preparação dos briquetes auto-redutores

Após processo de aglomeração a frio e um breve endurecimento por pré-cura ao ar livre, os briquetes foram aquecidos à temperatura de 140°C durante 30 minutos, como estágio final. Os briquetes foram produzidos em Hattingen, na Alemanha, pela usina piloto da KOPPERN e cedidos gentilmente pela empresa TecnoRed- Teconologia de Auto-Redução Ltda., para realização deste trabalho.

Nas Tabela 3.2, 3.3 e 3.4, estão indicados os percentuais dos elementos que constituem o briquete auto-redutor, o material carbonífero e agentes fluxantes respectivamente:

Tabela 3.2 – Composição do minério de ferro em base seca

Constituinte	Composição (%)
Fe ₂ O ₃	92,41
FeO	1,64
SiO ₂	1,77
Al ₂ O ₃	0,31
MgO	0,03
MnO	0,3
P	0,05
Granulometria	< 0,5mm

Tabela 3.3 – Análise imediata do carvão mineral em base seca

Constituinte	Briquete (%)
Carbono fixo	85,6
Cinzas	6,40
Material volátil	8,00
Enxofre	0,23
Granulometria	< 0,5mm

Tabela 3.4 – Composição dos agentes fluxantes em base seca

Constituinte	%
CaCO ₃	91,64
SiO ₂	4,77
Al ₂ O ₃	3,01
MgO	0,58
Granulometria	< 0,5mm

3.5 Aparato experimental

O sistema experimental consistiu de um forno elétrico, equipado com controlador proporcional de temperatura ligada a uma linha de gases. A figura 3.1 ilustra o sistema experimental utilizado, com suas respectivas válvulas de segurança, cilindro de gases e etc. O forno apresentava um comprimento de 1,2m e teve seu perfil térmico levantado através da medição de temperatura correspondente utilizando-se um termopar Pt – Pt – Rh (10%), ligado a um indicador digital de temperatura (apêndice A). A zona de alta temperatura central tinha aproximadamente 0,15 m.

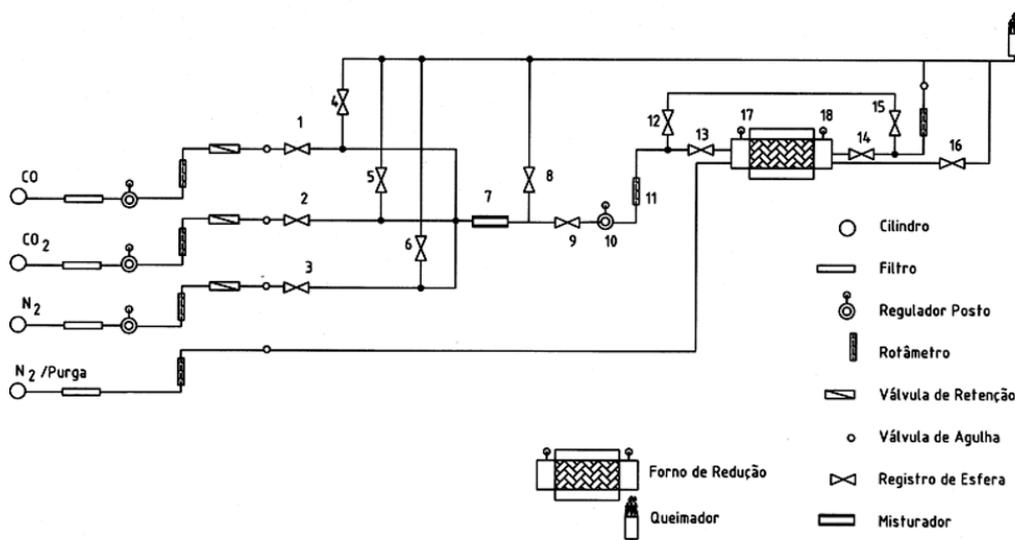


Figura 3.1- Aparato experimental utilizado



Figura 3.2 - Foto do aparato experimental usado

3.6 Ensaio de redução

Os ensaios de redução foram realizados no interior de um tubo de mulita de alta densidade com comprimento de 1,2 m, 0,065 m de diâmetro interno. Inicialmente os briquetes foram aquecidos de acordo com o seguinte ciclo: 2 minutos a 200° C, 5 minutos a 400°C e 5 minutos a 700°C. Foram realizados experimentos de redução com três tipos de atmosfera gasosa: N₂ (2,5 L min⁻¹), CO e CO₂ (1 l min⁻¹). Após este pré-aquecimento, iniciou-se o ensaio levando-se o briquete à temperatura de cada experimento. Ao final de cada teste, os briquetes eram resfriados seguindo o procedimento inverso ao aquecimento, porém com o triplo do tempo de permanência em cada temperatura, a fim de se evitar possíveis choques térmicos. Os briquetes foram retirados do forno na temperatura em torno de 50°C – 60°C aproximadamente e armazenadas em dissecadores.

A temperatura na região central do briquete foi acompanhada nas temperaturas de 1000°C, 1225°C e 1300°C. Nestes testes um termopar foi mantido na região central (no interior) do briquete. Estes testes tiveram duração de 45 minutos sem contar com os tempos de aquecimento.

3.7

Variáveis estudadas

Os experimentos foram dirigidos de maneira a investigar o efeito das seguintes variáveis:

- temperatura: 1000°C, 1200°C, 1300°C e 1350°C;
- tipo de atmosfera gasosa: 100% de N₂ = 2,5 l.min⁻¹ e 100% de CO = 1 l.min⁻¹;
- tempo de reação: 5, 10, 20, 30 e 45 min.

3.8

Análises químicas

Primeiramente a amostra de briquete foi pesada em balança com 0,01 g de precisão, antes de cada teste de redução.

Três amostras de briquete cru, escolhidas aleatoriamente, foram analisadas quantitativamente para determinação do teor de ferro total. Esta análise foi realizada apenas uma vez para três alíquotas de cada amostra, visto a consideração de que todos os briquetes apresentam a mesma composição.

Após cada experimento de redução, foi tomada metade de cada briquete para análise química quantitativa do teor de ferro metálico. A outra metade foi disponibilizada para exames microscópicos, análise de carbono e/ou possíveis necessidades de repetição de alguma análise.

Com dados da massa inicial da amostra de briquete antes da reação de redução e massa final após a reação, foi calculado o grau de metalização para a condição experimental considerada. O cálculo do grau de metalização, isto é

$$\frac{\%Fe^0}{\%Fe_{tot}} \times 100, \text{ encontra-se no apêndice B.}$$

3.9 Análise microscópica das amostras

Os exames metalográficos foram realizados com o auxílio de um estereoscópio, microscópio ótico e de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Após a seleção das amostras de interesse, algumas foram embutidas a frio, com resina Epoxi e outras tiveram seus pedaços analisados diretamente. Para as amostras embutidas, usou-se quatro partes de resina para uma de endurecedor; em seguida, os mesmos foram lixados com lixas d'água e polidos com pasta de diamante. Após todas estas etapas as amostras escolhidas para análise no MEV sofriam deposição de ouro. As amostras selecionadas para o microscópio ótico, após observação no mesmo, sofreram ataque com NITAL 2% e foram observadas novamente para comparação.

Uma lista das amostras examinadas e o tipo de exame realizado é dado na tabela 3.5 a seguir:

Tabela 3.5 - Lista de amostras analisadas em microscópio

Atmosfera	T (°C)	Análise microestrutural		
		Tempo (min)	Tipo de análise	amostra
N ₂	1000	20	MEV	*
		45	MEV	*
	1200	5	Ótico	***
			MEV	*
		45	Ótico	**
			MEV	* **
	1300	5	Ótico	***
		45	Ótico	**
			MEV	**
	1350	5	Ótico	**
			MEV	**
		10	MEV	**
		45	Ótico	**
			MEV	**

Onde: (*) fragmento de briquete , (**) glóbulos (extraídos do briquete) embutidos, (***) fragmento de briquete embutido.

3.10 Análise do teor de carbono

Algumas amostras tiveram o teor de carbono analisados através de um analisador de carbono, LECO modelo CS – 444C, este equipamento opera com um forno de indução e trabalha com o princípio de absorção de infravermelho, a Figura 3.3, ilustra o equipamento utilizado.



Figura 3.3 - Foto do analisador de Carbono, LECO-CS444.

A análise do teor de carbono foi realizada em duas partes distintas dos briquetes obtidos após a redução: capa externa do briquete e dos glóbulos formados na parte interna dos briquetes.

- capa externa do briquete : foi escolhido um pedaço da parte externa dos briquetes resultantes dos testes, as amostras que foram analisadas estão listadas na tabela 3.6.
- glóbulos formados na parte interna dos briquetes: esta etapa foi a mais trabalhosa, visto que os glóbulos eram da ordem de 3 mm - 0,6 mm de diâmetro aproximadamente e encontravam-se na maioria das vezes “misturados” ao restante do material e/ou presos junto à parte interna da capa dos briquetes. Pode-se dizer que este foi um trabalho artesanal na seleção desses glóbulos. Este trabalho de seleção foi dividido em algumas etapas:
 - partição/cominuição dos briquetes em pequenos pedaços;

- peneiramento do “material solto” na parte interna dos briquetes, para isto foram utilizados um conjunto de peneiras com abertura na faixa granulométrica dos glóbulos;
- escolha dos glóbulos com auxílio de um estereoscópio, com a finalidade de tornar mais visível o material escolhido e também de tomar os glóbulos de geometria mais definida;
- trabalho manual de fricção das esferas em quitassato de ágata, para eliminação de possíveis impurezas aderentes à superfície dos glóbulos, tal como algum carbono residual que pudesse estar junto à superfície;
- pesagem das amostras e análise no analisador de carbono, no LECO.

Na tabela 3.6 também consta a lista de amostras de glóbulos que foram analisadas no LECO :

Tabela 3.6 - Amostras com teor de carbono analisados

Atmosfera	T (°C)	tempo (min)	Tipo
N ₂	1200	20,30 e 45	Glóbulo
N ₂	1300	30	Glóbulo
N ₂	1350	20,30 e 45	Glóbulo
CO	1300	20,30 e 45	Glóbulo
CO	1350	45	Glóbulo
N ₂	1200	45	Casca
N ₂	1300	45	Casca
N ₂	1350	45	Casca
CO	1300	20,30,45	Casca