

5

Apresentação e Discussão dos Resultados.

5.1.

Modelo utilizado.

Devido à relativa complexidade da fenomenologia dos processos de redução direta, o modelo empregado para ajustar os dados experimentais foi semiempírico, ou seja, levou em consideração principalmente os resultados de conversão gerados pela redução e formação de carbono.

O modelo, ajustado pelo método não-linear Simplex, foi baseado no princípio da superposição e redução exponencial. De superposição, pois os fenômenos de redução e formação de carbono foram simultâneos (Bogdandy & Engel, 1971) e de redução exponencial, pois o processo de redução normalmente se acomoda a uma equação natural de procura de objetivo:

$$(\text{nível conseguido}) + (\text{velocidade de mudança de nível}) = (\text{nível alvo})$$

i.e., toda vez que há um nível alvo o comportamento é função da distancia que o sujeito se encontra dêle: se o sujeito está longe do objetivo sua velocidade de mudança é grande.

Em termos formais, supondo que o nível alvo seja um certo b , o nível conseguido seja f , t seja a variável tempo e a uma constante, vem que:

$$f + \frac{f'}{a} = b \Leftrightarrow f(t) + \frac{1}{a} \frac{df}{dt}(t) = b \quad \text{eq. (5.1)}$$

Logo:

$$\frac{f'}{b-f} = a \therefore \int_0^f \frac{d\phi}{b-\phi} = \int_0^t a dt \quad \text{eq. (5.2)}$$

$$-\ln(b-f) + \ln b = at \quad \text{eq. (5.3)}$$

$$\ln\left(\frac{b-f}{b}\right) = -at \Rightarrow f = b(1 - e^{-at}) \quad \text{eq. (5.4)}$$

Mudando a nomenclatura da equação 5.4 obteremos a equação para o modelamento do grau de redução:

$$R_{\text{calc}} = B\left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad \text{eq. (5.5)}$$

Onde B é o coeficiente de saturação da redução, isto é, o nível máximo de redução quando a curva se torna assintótica, e τ é o parâmetro da escala temporal, relacionado à taxa de reação no início da redução, e t o tempo de reação.

De uma maneira geral, o coeficiente B leva em consideração os efeitos das variáveis pressão, vazão, temperatura e composição gasosa, presentes no processo.

Como consequência, neste trabalho, a formação de carbono pode ser representada por uma equação em função do coeficiente de transferência de massa (gás-sólido), k_g , e do tempo de incubação:

$$C = k_g(t - t_{\text{incubação}}) \quad \text{eq. (5.6)}$$

Onde C é a variação relativa de massa devido à formação de carbono, k_g é o coeficiente de transferência de massa e $t_{\text{incubação}}$ o tempo de incubação. Segundo pesquisas realizadas (Motlagh, 1994), o ferro metálico é, no processo de redução, o catalisador principal da formação de carbono. Portanto, experimentalmente o tempo de incubação foi definido como o tempo decorrido para que se dê o início da formação de carbono.

Logo, de uma maneira geral o grau de reação global pode ser definido por:

$$G.R._{\text{global}} = R_{\text{calc}} - C \quad \text{eq. (5.7)}$$

Experimentalmente dois casos se apresentaram: no primeiro, as curvas descreveram um comportamento exponencial, sugerindo ter ocorrido predominantemente a redução do minério de ferro, uma vez que a formação de carbono observada nessas experiências foi praticamente nula. Assim, para este caso a reação global se resumiu a:

$$G.R._{global} = R_{calc} \quad \text{eq. (5.8)}$$

O que exigiu apenas a determinação do coeficiente B e do parâmetro τ .

No segundo caso, as curvas apresentaram um comportamento irregular, isto é, crescentes inicialmente e decrescentes nos tempos finais dos testes, o que sugeriu a ocorrência simultânea e competitiva dos fenômenos de redução e de formação de carbono. O modelo, neste caso, resultou de um ajuste, função da curva de redução e de formação de carbono (eq. 5.7). Por tanto, além do coeficiente B , determinou-se também $t_{G.R.máx}$ e $GR_{crít}$. Cabe ressaltar o significado de $t_{G.R.máx}$, definido como o tempo correspondente ao grau de reação global máximo no momento em que o ganho de massa, devido à formação de carbono, se torna maior do que a perda de massa devido à redução. Adicionalmente, $GR_{crít}$ representa o grau de redução relacionado ao início da formação de carbono catalisada pelo ferro metálico. Os parâmetros k_g , τ e $t_{incubação}$, para este caso, foram calculados através das seguintes equações:

$$\tau = \frac{-t_{total}}{\ln\left(1 - \frac{R_{t_{total}}}{B}\right)} \quad \text{eq. (5.9)}$$

Onde t_{total} é o tempo total do ensaio (3,6 horas) e R é o grau de redução obtido via análise química para este tempo t_{total} (eq. 4.3).

$$\frac{d}{dt}R = 0 \Rightarrow k_g = B \times \frac{1}{\tau} \times e^{\frac{-t_{G.R.máx}}{\tau}} \quad \text{eq. (5.10)}$$

$$t_{incubação} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{GR_{crít}}{B}\right)}{\frac{1}{\tau}} \quad \text{eq. (5.11)}$$

5.2. Geração das curvas do grau de reação.

A coleta dos dados experimentais foi realizada através do registro da variação de massa da amostra. Observaram-se perdas e ganhos de massa, dependendo das ocorrências dos fenômenos de redução e de formação de carbono, isoladas ou combinadamente.

Nas tabelas que se seguem (**Tabelas 7, 8, 9, 11, 12 e 13**) estão mostrados os resultados experimentais mais representativos dentre os 54 ensaios realizados. Estão indicados em cada tabela os seguintes parâmetros:

- ✓ G.R. indica o grau de reação obtido através do registro da variação de massa. É importante ressaltar que este termo indica a perda de massa da amostra resultante do fenômeno da redução e o possível ganho de massa registrado pela formação de carbono, como indica a equação 4.2
- ✓ R indica o grau de redução obtido através da análise química (eq. 4.3).
- ✓ R_{cal} indica o grau de redução calculado pelo modelo (eq. 5.5)
- ✓ C indica a variação relativa de massa devido à formação de carbono, calculado pelo modelo (eq. 5.6)
- ✓ $G.R._{global}$ indica o grau de reação global calculado pelo modelo (eq. 5.7).

Após as tabelas, apresentaram-se os gráficos das curvas geradas a partir dos dados experimentais e pelo modelo. Indicou-se, em cada gráfico, os valores de B , $1/\tau$, $t_{G.R.máx}$, $GR_{crít}$, k_g , e $t_{incubação}$ dependendo das condições do ensaio.

5.2.1. Redução isotérmica para as pelotas tipo A.

Os resultados dos ensaios realizados com a pelota tipo A estão apresentados divididos em 3 grupos.

No grupo 1A, os resultados dos graus de reação calculados pelo registro da variação de massa (eq. 4.2) e os graus de redução determinados a partir da análise química após redução (eq. 4.3) foram superiores a 90%. Isto indica que o fenômeno que ocorreu durante os experimentos foi essencialmente a redução dos óxidos de ferro. Este fato se confirmou, uma vez que as amostras não se

apresentaram contaminadas com finos de carbono, sugerindo que somente perda de massa tenha ocorrido durante o ensaio.

Dentro do grupo 1A estão os ensaios 14, 11, 15 e 16 que foram realizados a 900°C e com o potencial redutor de 0,85 e os ensaios 2 e 4 reduzidos a 900°C e com o potencial redutor de 0,58, de acordo com a **Tabela 10**.

Para exemplificar o Grupo 1A se apresenta na **Tabela 7** todos os dados (experimentais e calculados) obtidos para o ensaio 14, onde o grau de reação final foi de 94% e o grau de redução obtido através da análise química foi de 93.84%. Observa-se nesta tabela, que a formação de carbono calculado (C) foi nula para todos os tempos, e que os graus de reação globais calculados foram iguais aos graus de redução calculados (eq. 5.8), evidenciando que a formação de carbono não foi considerada dentro da modelagem da curva correspondente a este ensaio.

Na **Figura 16** se apresenta graficamente o grau de reação global em função do tempo para o ensaio 14, que exemplifica o comportamento das curvas geradas pelo grupo 1A. Os dados experimentais estão representados por pontos e os ajustados em linha contínua. Ambas as curvas apresentaram uma correlação de 99.6%. O coeficiente B e o parâmetro $1/\tau$ foram também obtidos pelo método não-linear Simplex. Este grupo de curvas se enquadrou, portanto, num comportamento exponencial (Caso 1).

Tabela 7 - Resultados experimentais e calculados para o ensaio 14.

Ensaio 14					
Temperatura		900°C			
Pressão total		1,2 atm			
Vazão		60NL/min			
Potencial Red.		0,85			
Tempo (min)	Perda de massa (g)	G.R. (%)	Rcalc (%)	C (%)	G.R._{global} (%)
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	124	21.20	13.09	0.00	13.09
10	169	28.89	24.36	0.00	24.36
15	203	34.71	34.06	0.00	34.06
20	239	40.86	42.41	0.00	42.41
25	273	46.68	49.60	0.00	49.60
30	317	54.20	55.78	0.00	55.78
35	344	58.81	61.11	0.00	61.11
40	367	62.75	65.69	0.00	65.69
45	394	67.36	69.63	0.00	69.63
50	422	72.15	73.03	0.00	73.03
55	445	76.08	75.95	0.00	75.95
60	464	79.33	78.46	0.00	78.46
65	488	83.44	80.63	0.00	80.63
70	498	85.14	82.49	0.00	82.49
75	511	87.37	84.09	0.00	84.09
80	515	88.05	85.47	0.00	85.47
85	518	88.56	86.66	0.00	86.66
90	522	89.25	87.68	0.00	87.68
95	526	89.93	88.56	0.00	88.56
100	529	90.44	89.32	0.00	89.32
105	525	89.76	89.97	0.00	89.97
110	518	88.56	90.53	0.00	90.53
115	519	88.74	91.02	0.00	91.02
120	532	90.96	91.43	0.00	91.43
130	537	91.81	92.10	0.00	92.10
140	539	92.15	92.59	0.00	92.59
150	542	92.67	92.96	0.00	92.96
160	543	92.84	93.23	0.00	93.23
170	545	93.18	93.43	0.00	93.43
180	547	93.52	93.58	0.00	93.58
190	548	93.69	93.69	0.00	93.69
200	549	93.86	93.77	0.00	93.77
210	550	94.04	93.83	0.00	93.83
216	550	94.04	93.86	0.00	93.86
220			93.87	0.00	93.87
230			93.91	0.00	93.91
240			93.93	0.00	93.93
250			93.95	0.00	93.95
	R	93.84			

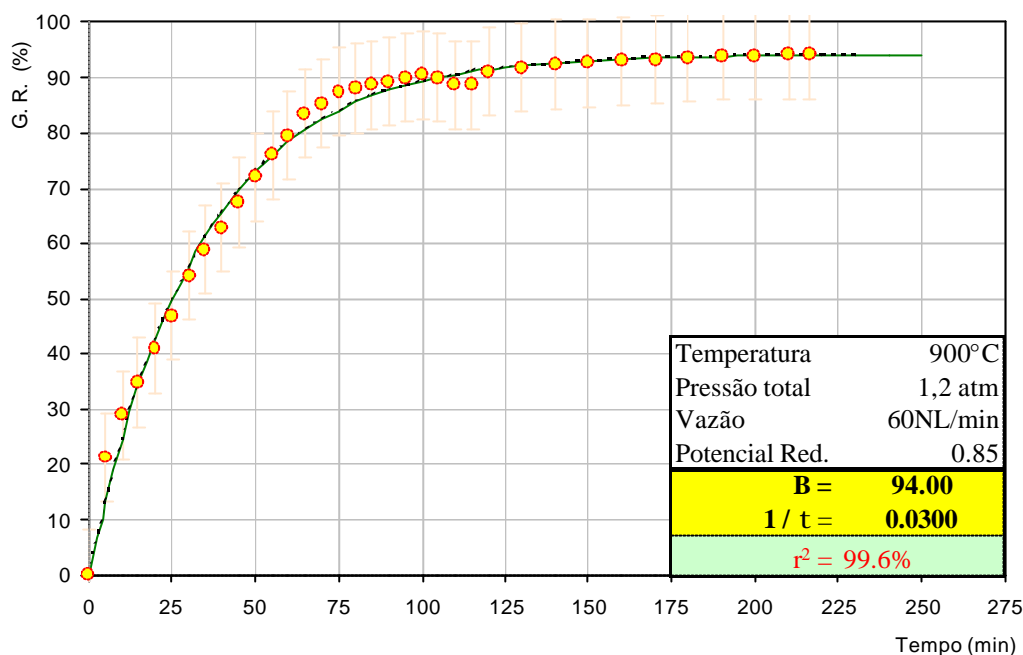


Figura 16 - Ensaio 14, grau de reação em função do tempo para a pelota tipo A.

No segundo grupo de ensaios, 2A, os graus de reação experimental foram inferiores a 40%. Os ensaios 1, 3, 5, 6, 10, 13, 17, 18, 21 e 22 pertencem a este grupo e todos foram realizados com a mistura do gás de topo (potencial redutor 0,58), a 500, 700 e 900°C, de acordo com a **Tabela 10**. O ensaio 13 exemplifica o grupo 2A (**Tabela 8**), onde se observaram flutuações de massa durante o ensaio de no máximo 5 g, após a saturação da redução. Por ser um nível ainda pequeno de flutuação, próximo do limite de sensibilidade da balança, a formação de carbono (C) não foi considerada. (eq. 5.8).

Na **Figura 17** é apresentado o grau de reação em função do tempo para o ensaio 13, exemplificando o comportamento das curvas geradas do grupo 2A. Os dados experimentais estão representados por pontos amarelos e os ajustados em linha contínua. Ambas as curvas apresentam uma correlação de 97.4%. Como anteriormente, o coeficiente B e o parâmetro $1/\tau$ foram obtidos por meio do método não-linear Simplex. Este conjunto de curvas também descreveu um comportamento exponencial (Caso 1).

Tabela 8 - Resultados experimentais e calculados para o ensaio 13.

Ensaio 13					
Temperatura		500°C			
Pressão total		2,5 atm			
Vazão		60NL/min			
Potencial Red.		0,58			
Tempo (min)	Perda/ganho de massa (g)	G.R. (%)	Rcalc (%)	C (%)	G.R._{global} (%)
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	15	2.56	3.66	0.00	3.66
10	28	4.79	5.99	0.00	5.99
15	39	6.67	7.48	0.00	7.48
20	50	8.55	8.43	0.00	8.43
25	56	9.57	9.04	0.00	9.04
30	60	10.26	9.42	0.00	9.42
35	60	10.26	9.67	0.00	9.67
40	59	10.09	9.82	0.00	9.82
45	60	10.26	9.92	0.00	9.92
50	60	10.26	9.99	0.00	9.99
55	60	10.26	10.03	0.00	10.03
60	59	10.09	10.05	0.00	10.05
65	59	10.09	10.07	0.00	10.07
70	59	10.09	10.08	0.00	10.08
75	60	10.26	10.09	0.00	10.09
80	55	9.40	10.09	0.00	10.09
85	56	9.57	10.10	0.00	10.10
90	56	9.57	10.10	0.00	10.10
95	58	9.92	10.10	0.00	10.10
100	55	9.40	10.10	0.00	10.10
105	56	9.57	10.10	0.00	10.10
110	54	9.23	10.10	0.00	10.10
115	59	10.09	10.10	0.00	10.10
120	54	9.23	10.10	0.00	10.10
130	56	9.57	10.10	0.00	10.10
140	56	9.57	10.10	0.00	10.10
150	56	9.57	10.10	0.00	10.10
160	56	9.57	10.10	0.00	10.10
170	55	9.40	10.10	0.00	10.10
180	55	9.40	10.10	0.00	10.10
190	59	10.09	10.10	0.00	10.10
200	60	10.26	10.10	0.00	10.10
210	61	10.43	10.10	0.00	10.10
216	61	10.43	10.10	0.00	10.10
220			10.10	0.00	10.10
230			10.10	0.00	10.10
240			10.10	0.00	10.10
250			10.10	0.00	10.10

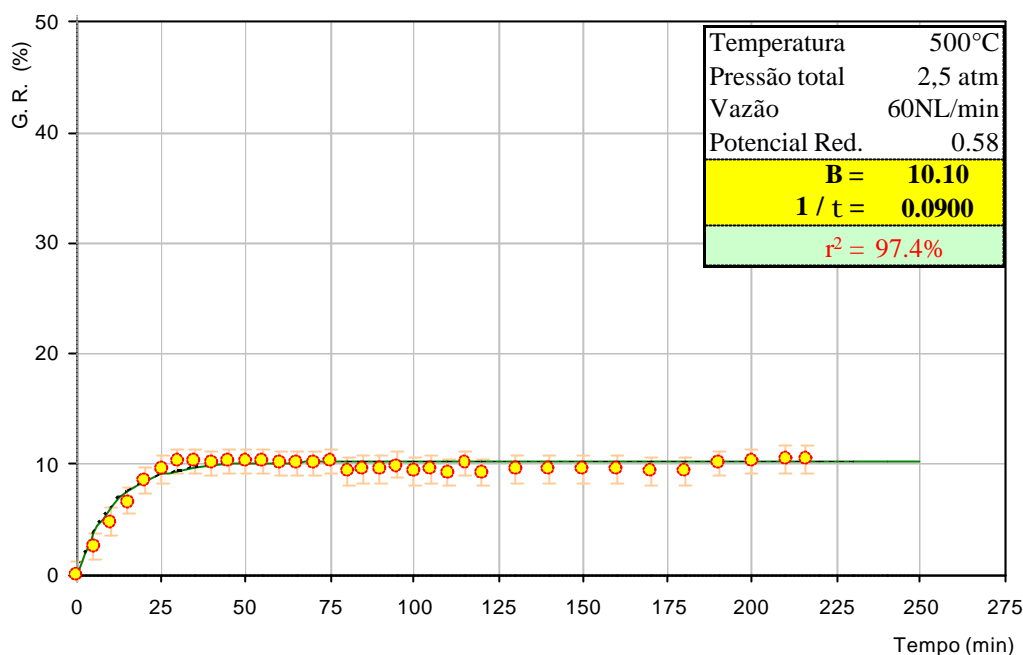


Figura 17 - Ensaio 13, grau de reação em função do tempo para a pelota tipo A.

Os ensaios 7, 8, 9, 12, 19, 20, 23 e 24 estão enquadrados dentro do terceiro grupo de ensaios (3A), para o qual é proposta a ocorrência simultânea dos fenômenos de redução e formação de carbono. Todos os experimentos do grupo 3A foram realizados com a mistura gasosa de processo (potencial redutor 0,85) a 500 e 700°C, de acordo com a **Tabela 10**. Foi observado perda e ganho de massa durante períodos da reação, e se verificou que os graus de redução obtidos pela análise química eram sensivelmente diferentes dos graus de reação global experimentais, isto denotando que a redução (perda de massa) e a formação de carbono (ganho de massa), ocorriam simultaneamente, embora em intensidades diferentes ao longo do tempo. O GR_{global} foi calculado a partir da subtração de ambos os fenômenos (eq. 5.7).

Na **Tabela 9** estão apresentados os dados experimentais e os calculados para o ensaio 20. É possível observar que o grau de reação global final foi de 49,8% e o grau de redução calculado pela análise química, 93,5%. Neste caso o GR_{global} foi função de R_{eal} e C, isto significando que tanto a redução quanto a formação de carbono foram consideradas pelo modelamento.

Tabela 9 - Resultados experimentais e calculados para o ensaio 20.

Ensaio 20					
Temperatura		700°C			
Pressão total		2.5 atm			
Vazão		60NL/min			
Potencial Red.		0,85			
Tempo (min)	Perda/ganho de massa(g)	G.R. (%)	Rcalc (%)	C (%)	G.R._{global} (%)
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	89	15.22	10.83	0.00	10.83
10	140	23.94	20.41	0.00	20.41
15	174	29.75	28.89	0.00	28.89
20	194	33.17	36.39	0.50	35.89
25	215	36.76	43.02	1.68	41.35
30	238	40.69	48.90	2.86	46.04
35	267	45.65	54.09	4.04	50.05
40	279	47.70	58.69	5.22	53.47
45	298	50.95	62.76	6.40	56.35
50	317	54.20	66.36	7.58	58.77
55	331	56.59	69.54	8.76	60.78
60	343	58.64	72.36	9.95	62.41
65	353	60.35	74.85	11.13	63.73
70	365	62.41	77.06	12.31	64.75
75	374	63.94	79.01	13.49	65.52
80	378	64.63	80.74	14.67	66.07
85	382	65.31	82.26	15.85	66.41
90	385	65.82	83.62	17.03	66.58
95	388	66.34	84.81	18.21	66.60
100	388	66.34	85.87	19.39	66.48
105	386	66.00	86.81	20.57	66.23
110	385	65.82	87.64	21.75	65.88
115	383	65.48	88.37	22.94	65.43
120	380	64.97	89.02	24.12	64.90
130	371	63.43	90.10	26.48	63.62
140	362	61.89	90.95	28.84	62.11
150	351	60.01	91.61	31.20	60.41
160	342	58.47	92.13	33.56	58.56
170	333	56.93	92.53	35.93	56.61
180	325	55.57	92.85	38.29	54.57
190	315	53.86	93.10	40.65	52.45
200	303	51.80	93.30	43.01	50.29
210	295	50.44	93.45	45.37	48.08
216	291	49.75	93.52	46.79	46.73
220			93.57	47.73	45.83
230			93.66	50.10	43.57
240			93.74	52.46	41.28
250			93.79	54.82	38.97
	R	93.52			

Na **Figura 18** estão apresentados os dados experimentais e ajustados do ensaio 20, que exemplifica o comportamento das curvas do grupo 3A. As curvas deste grupo apresentaram um comportamento irregular (crescente-decrescente) sugerindo a ocorrência simultânea e competitiva dos fenômenos de redução e formação de carbono. O modelo realizou um ajuste em função da curva de redução (comportamento exponencial) e da curva de formação de carbono (comportamento linear). O ponto indicado no final da curva exponencial, representa o grau de redução obtido pela análise química; enquanto o ponto indicado no início da reta representa o tempo decorrido para que dê o início da formação de carbono, ($t_{\text{incubação}}$). Assim, para o ensaio 20, se iniciaria a formação de carbono somente após decorridos 18 minutos, via uma reação favorecida pela catalise do ferro metálico. O coeficiente B , $t_{G.R.máx}$ e $GR_{\text{crít}}$ foram obtidos por meio do método não-linear Simplex. Adicionalmente k_g , τ e $t_{\text{incubação}}$, foram calculados a partir das equações 5.9, 5.10 e 5.11. Finalmente, os dados experimentais e ajustados para este ensaio 20 apresentaram uma correlação de 98.8%.

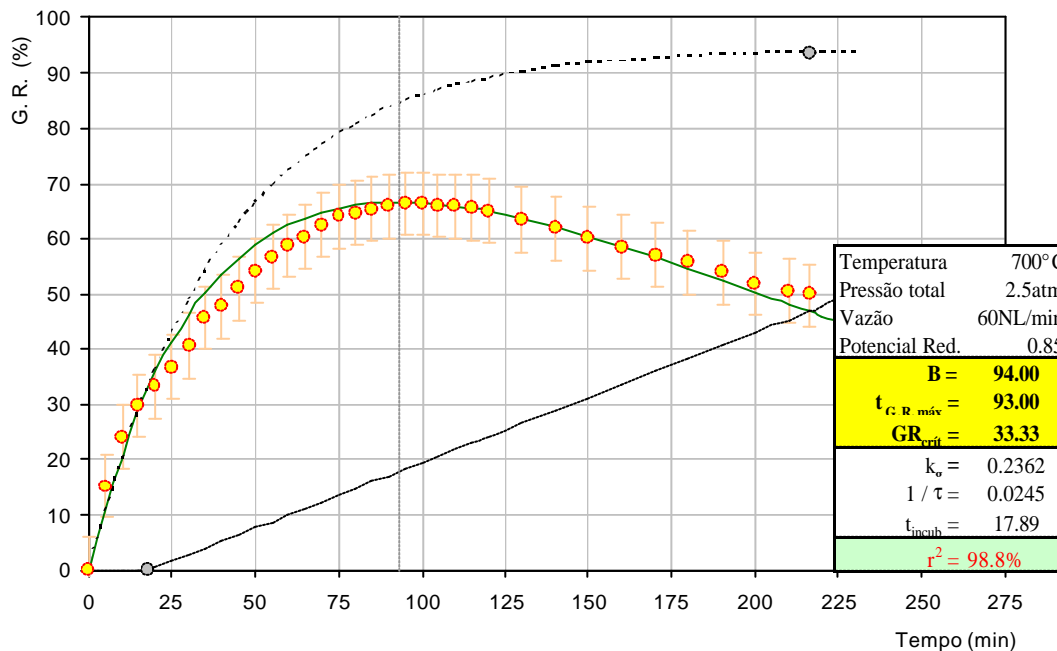


Figura 18 - Ensaio 20, grau de reação em função do tempo para a pelota tipo A.

Foram em total 29 experiências para a pelota tipo A, os números que aparecem na primeira coluna indicam a seqüência em que foram realizados os

ensaios, dos quais o 1, 3, 7, 8 e 12 realizaram-se em duplicata. Os valores de B , $1/\tau$, $t_{G.R.máx}$, k_g e $t_{incubação}$ estão apresentados na **Tabela 10** na ordem do planejamento estatístico fatorial (segunda coluna).

Analisando o coeficiente B , verifica-se que os valores mais altos foram encontrados principalmente para as temperaturas de 900°C e 700°C e potencial redutor de 0,85 (gás de processo). Observa-se também que os ensaios 2 e 4, realizados a 900°C, com o potencial redutor de 0,58, apresentaram também valores altos para B . Adicionalmente, pode-se notar que $1/\tau$ teve um comportamento inversamente proporcional ao coeficiente B , o que em último análise permite a conclusão que B e τ são diretamente proporcionais ao potencial redutor.

Para os experimentos onde existe a formação de carbono (grupo 3A), observou-se que o tempo correspondente ao grau de reação global máximo ($t_{G.R.máx}$) diminui com incremento da pressão total, independente das outras variáveis envolvidas.

Tabela 10 - Resultados da pelota tipo A.

Experimento	Trat	T °C	R %/%	P atm	Q NL / min	B %	$1/\tau$ min ⁻¹	$t_{G.R.máx}$ min	k_g % / min	$t_{incub.}$ min	
12		500	(0,85)	1.2	60	56.00	0.0108	120.0	0.1654	22.6	
12(55)					56.00	0.0100	120.0	0.1686	24.3		
8	Q				90	56.00	0.0125	188.0	0.0666	72.2	
8(52)				60.00	0.0075	85.0	0.2374	67.7			
9	P			2.5	60	50.00	0.0099	67.0	0.2550	29.9	
7	PQ				90	48.50	0.0147	79.0	0.2231	15.3	
7(54)			40.00		0.0206	59.0	0.2445	16.5			
5	R		(0,58)	1.2	60	13.50	0.0500	–	–	–	
10	RQ				90	11.50	0.0700	–	–	–	
13	RP				60	10.10	0.0900	–	–	–	
6	RPQ			2.5	60	10.10	0.0900	–	–	–	
23	t				90	17.00	0.0900	–	–	–	
19	tQ	60			13.50	0.0500	–	–	–		
20	tP	700	(0,85)	1.2	60	91.00	0.0242	130.0	0.0944	18.8	
19	tQ				90	92.97	0.0315	120.0	0.0666	14.1	
24	tPQ			2.5	60	94.00	0.0245	93.0	0.2362	17.9	
24	tPQ		90		92.20	0.0285	73.0	0.3285	15.8		
18	tR		(0,58)	1.2	60	26.00	0.0700	–	–	–	
22	tRQ				90	29.00	0.0700	–	–	–	
17	tRP	2.5			60	34.30	0.0700	–	–	–	
21	tRPQ			90	26.00	0.0700	–	–	–		
14	T			900	(0,85)	1.2	60	94.00	0.0300	–	–
11	TQ	90					92.00	0.0400	–	–	–
15	TP	2.5	60				100.00	0.0350	–	–	–
16	TPQ		90			89.00	0.0450	–	–	–	
3	TR		(0,58)			1.2	60	27.00	0.1400	–	–
3 (D)		35.00					0.0900	–	–	–	
1	TRQ	90			38.00		0.0900	–	–	–	
1 (D)		29.00			0.1600	–	–	–			
4	TRP	2.5			60	93.00	0.0150	–	–	–	
2	TRPQ				90	93.00	0.0110	–	–	–	

A **Figura 19** mostra a correlação entre os graus de reação experimentais e ajustados para todos os ensaios realizados com a pelota tipo A, para ela r^2 exibe um nível de 99% de ajuste.

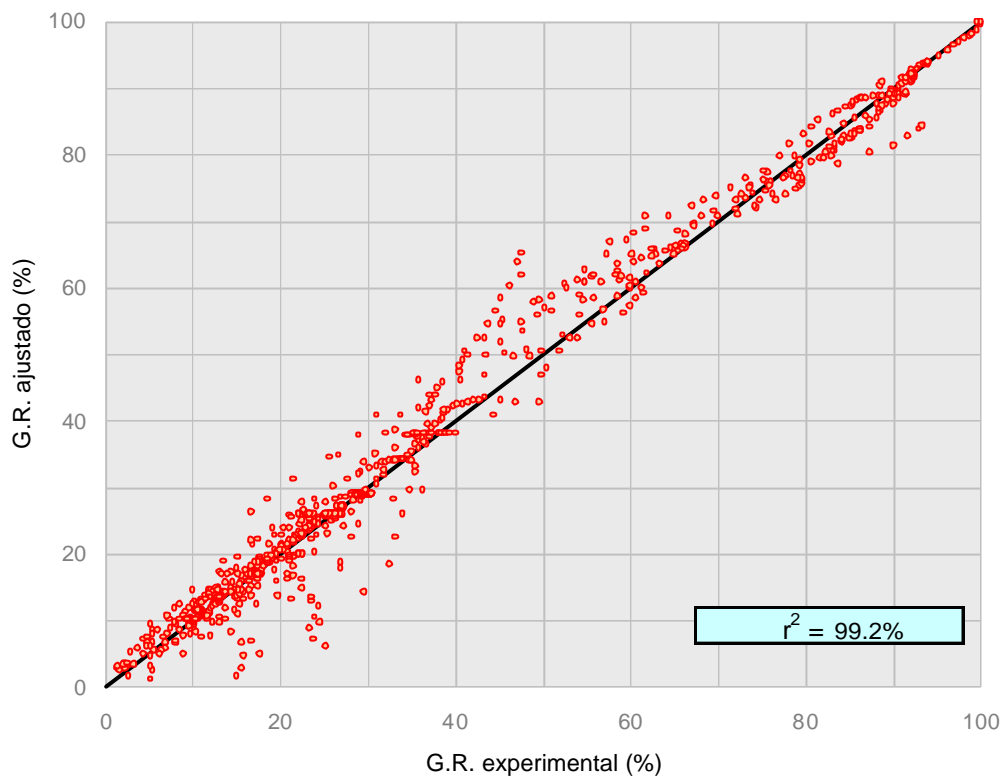


Figura 19 - Correlação entre os dados experimentais e dados ajustados para a pelota tipo A

5.2.2. Redução isotérmica para as pelotas tipo B

A redução isotérmica para as pelotas tipo B pode também ser dividida em três grupos, 1B, 2B e 3B, que apresentaram comportamentos semelhantes às pelotas do tipo A.

No grupo 1B os resultados dos graus de reação experimentais foram superiores a 80% assim como os dados da análise química após redução, sugerindo, como no grupo 1A, a ocorrência da redução dos óxidos de ferro como o fenômeno principal. Este fato é atestado pela progressiva perda de massa durante os ensaios.

Dentro do grupo 1B estão os ensaios 53, 29, 43 e 38 de acordo com a **Tabela 14** que foram realizados a 900°C e com potencial redutor de 0,85 (gás de processo).

Para exemplificar o Grupo 1B se apresenta na **Tabela 11** todos os dados (experimentais e ajustados) obtidos para o ensaio 38, onde G.R. final foi de 99,4% e R 96,8%. Observa-se que a formação de carbono calculada (C) foi nula para todos os tempos. Atendendo a esse fato os graus de reação global calculados foram iguais aos graus de redução calculados (eq. 5.8).

A **Figura 20** apresenta graficamente os dados experimentais e ajustados para o ensaio 38 que representa o grupo 1B.

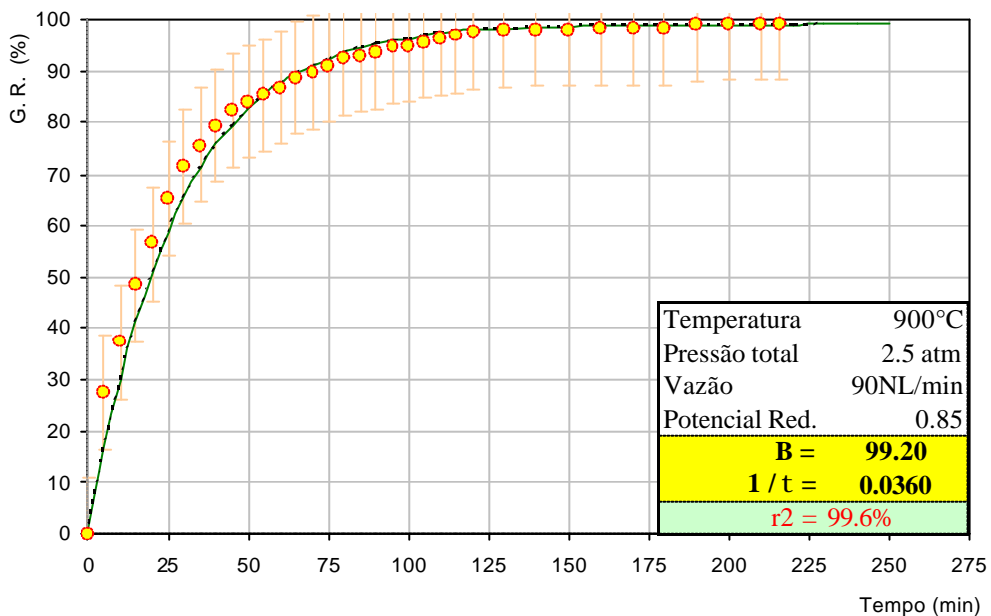


Figura 20 - Ensaio 38, grau de reação em função do tempo para a pelota tipo B.

Tabela 11 - Resultados experimentais e calculados para o ensaio 38.

Ensaio 38					
Temperatura		900°C			
Pressão total		2,5 atm			
Vazão		90NL/min			
Potencial Red.		0,85			
Tempo (min)	Perda de massa (g)	G.R. (%)	Rcalc (%)	C (%)	G.R._{global} (%)
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	160	27.38	16.34	0.00	16.34
10	218	37.31	29.99	0.00	29.99
15	283	48.43	41.39	0.00	41.39
20	330	56.47	50.91	0.00	50.91
25	381	65.20	58.87	0.00	58.87
30	417	71.36	65.51	0.00	65.51
35	442	75.64	71.06	0.00	71.06
40	464	79.40	75.70	0.00	75.70
45	481	82.31	79.57	0.00	79.57
50	492	84.19	82.80	0.00	82.80
55	499	85.39	85.50	0.00	85.50
60	507	86.76	87.76	0.00	87.76
65	519	88.81	89.64	0.00	89.64
70	525	89.84	91.22	0.00	91.22
75	533	91.21	92.53	0.00	92.53
80	541	92.58	93.63	0.00	93.63
85	544	93.09	94.55	0.00	94.55
90	547	93.61	95.31	0.00	95.31
95	553	94.63	95.95	0.00	95.95
100	556	95.15	96.49	0.00	96.49
105	559	95.66	96.94	0.00	96.94
110	563	96.34	97.31	0.00	97.31
115	566	96.86	97.62	0.00	97.62
120	570	97.54	97.88	0.00	97.88
130	572	97.88	98.28	0.00	98.28
140	573	98.05	98.56	0.00	98.56
150	573	98.05	98.75	0.00	98.75
160	574	98.23	98.89	0.00	98.89
170	574	98.23	98.98	0.00	98.98
180	574	98.23	99.05	0.00	99.05
190	579	99.08	99.09	0.00	99.09
200	580	99.25	99.13	0.00	99.13
210	580	99.25	99.15	0.00	99.15
216	581	99.42	99.16	0.00	99.16
220			99.16	0.00	99.16
230			99.17	0.00	99.17
240			99.18	0.00	99.18
250			99.19	0.00	99.19
	R	96.82			

O segundo grupo, 2B (47, 42, 34, 52, 36, 48, 31, 40, 46, 39, 30, 35), agrupa à maioria dos ensaios onde os graus de reação experimental foram inferiores a 50%. Todos eles foram realizados com a mistura do gás de topo (potencial redutor 0,58) a 500, 700 e 900°C de acordo com a **Tabela 14**. O ensaio 42 exemplifica o grupo 2B (**Tabela 12**), onde se observa, da mesma forma do que no grupo 1B, que a formação de carbono (C) não foi considerada dentro do ajuste da curva (eq. 5.8).

A **Figura 21** apresenta graficamente os dados experimentais e ajustados para o ensaio 42 que representa o grupo 2B.

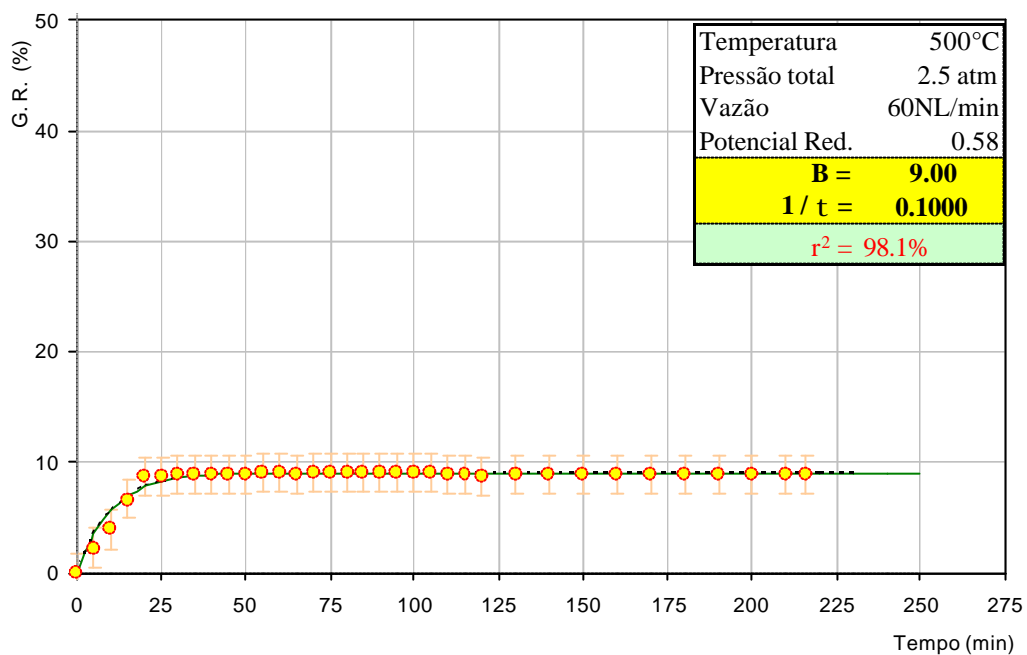


Figura 21 - Ensaio 42, grau de reação em função do tempo para a pelota tipo B.

Tabela 12 - Resultados experimentais e calculados para o ensaio 42.

Ensaio 42					
Temperatura		500°C			
Pressão total		2,5 atm			
Vazão		60NL/min			
Potencial Red.		0,58			
Tempo (min)	Perda de massa (g)	G.R. (%)	Rcalc (%)	C (%)	G.R. _{global} (%)
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	13	2.22	3.54	0.00	3.54
10	23	3.94	5.69	0.00	5.69
15	39	6.67	6.99	0.00	6.99
20	51	8.73	7.78	0.00	7.78
25	51	8.73	8.26	0.00	8.26
30	52	8.90	8.55	0.00	8.55
35	52	8.90	8.73	0.00	8.73
40	52	8.90	8.84	0.00	8.84
45	52	8.90	8.90	0.00	8.90
50	52	8.90	8.94	0.00	8.94
55	53	9.07	8.96	0.00	8.96
60	53	9.07	8.98	0.00	8.98
65	52	8.90	8.99	0.00	8.99
70	53	9.07	8.99	0.00	8.99
75	53	9.07	9.00	0.00	9.00
80	53	9.07	9.00	0.00	9.00
85	53	9.07	9.00	0.00	9.00
90	53	9.07	9.00	0.00	9.00
95	53	9.07	9.00	0.00	9.00
100	53	9.07	9.00	0.00	9.00
105	53	9.07	9.00	0.00	9.00
110	52	8.90	9.00	0.00	9.00
115	52	8.90	9.00	0.00	9.00
120	51	8.73	9.00	0.00	9.00
130	52	8.90	9.00	0.00	9.00
140	52	8.90	9.00	0.00	9.00
150	52	8.90	9.00	0.00	9.00
160	52	8.90	9.00	0.00	9.00
170	52	8.90	9.00	0.00	9.00
180	52	8.90	9.00	0.00	9.00
190	52	8.90	9.00	0.00	9.00
200	52	8.90	9.00	0.00	9.00
210	52	8.90	9.00	0.00	9.00
216	52	8.90	9.00	0.00	9.00
220			9.00	0.00	9.00
230			9.00	0.00	9.00
240			9.00	0.00	9.00
250			9.00	0.00	9.00

Os ensaios 32, 27, 33, 41, 44, 37, 49, 45 fazem parte do terceiro grupo de ensaios (3B) reduzidos com potencial redutor de 0,85 e temperatura de 500 e 700°C, de acordo com a **Tabela 14**. Este grupo apresenta as mesmas características que o grupo 3A onde se sugeriu a ocorrência simultânea do fenômeno de redução e formação de carbono denotada pelas perdas e ganhos de massa durante os ensaios.

O grupo 3B está representado pelo ensaio 45 (**Tabela 13**). O grau de reação experimental no final do experimento foi de 11,6% e o grau de redução obtido via análise química de 88,3%, esta diferença justifica que GR_{global} calculado seja função de R_{cal} e C.

A **Figura 22** apresenta graficamente a curva experimental e ajustada para o ensaio 45.

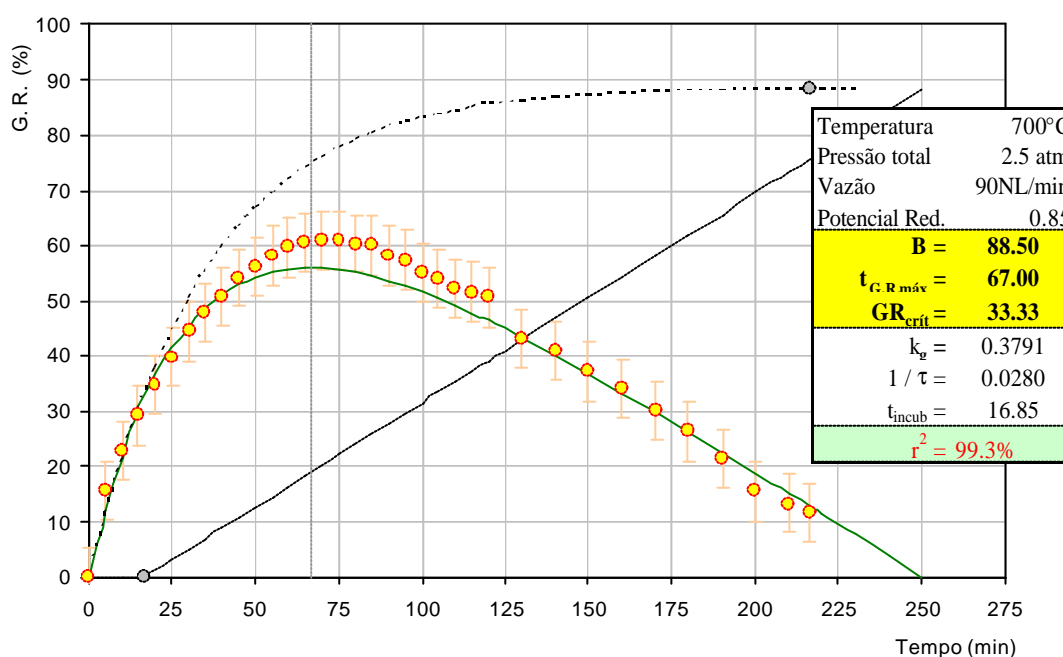


Figura 22 - Ensaio 45, grau de reação em função do tempo para a pelota tipo B.

Tabela 13 - Resultados experimentais e calculados para o ensaio 45.

Ensaio 45					
Temperatura		700°C			
Pressão total		2,5 atm			
Vazão		90NL/min			
Potencial Red.		0,85			
Tempo (min)	Perda/ganho de massa (g)	G.R. (%)	Rcalc (%)	C (%)	G.R._{global} (%)
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	92	15.74	11.58	0.00	11.58
10	133	22.76	21.65	0.00	21.65
15	170	29.09	30.39	0.00	30.39
20	203	34.74	38.00	1.19	36.80
25	232	39.70	44.61	3.09	41.52
30	260	44.49	50.35	4.98	45.37
35	280	47.91	55.34	6.88	48.46
40	297	50.82	59.68	8.77	50.91
45	316	54.08	63.45	10.67	52.78
50	327	55.96	66.73	12.57	54.16
55	339	58.01	69.58	14.46	55.12
60	348	59.55	72.05	16.36	55.70
65	354	60.58	74.21	18.25	55.95
70	356	60.92	76.08	20.15	55.93
75	356	60.92	77.70	22.04	55.66
80	352	60.24	79.12	23.94	55.18
85	350	59.89	80.34	25.83	54.51
90	339	58.01	81.41	27.73	53.68
95	335	57.33	82.34	29.62	52.72
100	322	55.10	83.14	31.52	51.63
105	315	53.90	83.85	33.41	50.43
110	306	52.36	84.45	35.31	49.15
115	301	51.51	84.98	37.20	47.78
120	296	50.65	85.44	39.10	46.34
130	252	43.12	86.19	42.89	43.30
140	239	40.90	86.76	46.68	40.08
150	217	37.13	87.18	50.47	36.71
160	200	34.22	87.50	54.26	33.24
170	176	30.12	87.75	58.05	29.70
180	154	26.35	87.93	61.84	26.09
190	126	21.56	88.07	65.63	22.44
200	91	15.57	88.18	69.42	18.75
210	78	13.35	88.26	73.21	15.04
216	68	11.64	88.29	75.49	12.80
220			88.32	77.00	11.31
230			88.36	80.80	7.57
240			88.39	84.59	3.81
250			88.42	88.38	0.04
	R	88.29			

A **Tabela 14** mostra os valores de B , $1/\tau$, $t_{G.R.máx}$, k_g , e $t_{incubação}$ para os 24 ensaios realizados com a pelota B, indicando a primeira coluna a seqüência em que foram efetuadas as experiências, e a segunda, a ordem do planejamento estatístico fatorial. Em todos os ensaios, a exceção do 37, $1/\tau$ mostrou-se inversamente proporcional ao coeficiente B , daí pode-se concluir que B e τ aumentam com a elevação do potencial redutor. Por outro lado, nos experimentos onde a modelagem leva em consideração o fenômeno da redução e formação de carbono (grupo 3B), $t_{G.R.máx}$ foi inversamente proporcional à pressão total, independente das outras variáveis analisadas.

Tabela 14 - Resultados da pelota tipo B.

Experimento	Trat	T °C	R %/%	P atm	Q NL / min	B %	$1/\tau$ min^{-1}	$t_{G.R.máx}$ min	k_g % / min	$t_{incub.}$ min		
32		500	(0,85)	1.2	60	61.00	0.0090	70.0	0.2923	13.6		
33	Q				90	49.00	0.0165	70.0	0.2548	40.4		
27	P			2.5	60	39.50	0.0191	40.0	0.3513	14.5		
41	PQ				90	50.00	0.0189	10.0	0.7829	7.5		
47	R		(0,58)	1.2	60	12.50	0.0800	–	–	–		
34	RQ				90	10.50	0.0800	–	–	–		
42	RP			2.5	60	9.00	0.1000	–	–	–		
52	RPQ				90	13.00	0.0900	–	–	–		
44	tR			700	(0,85)	1.2	60	94.00	0.0262	190.0	0.0170	16.7
49	tRQ						90	92.37	0.0361	100.0	0.0904	12.4
37	tRP	2.5	60			42.50	0.0212	55.0	0.2807	72.3		
45	tRPQ		90			88.50	0.0280	67.0	0.3791	16.9		
36	t	(0,58)	1.2		60	26.50	0.0900	–	–	–		
31	tQ				90	27.00	0.0700	–	–	–		
48	tP		2.5		60	46.50	0.0500	–	–	–		
40	tPQ				90	27.00	0.1200	–	–	–		
53	T		900		(0,85)	1.2	60	100.00	0.0380	–	–	–
43	TQ						90	96.00	0.0400	–	–	–
29	TP	2.5		60		83.00	0.0350	–	–	–		
38	TPQ			90		99.20	0.0360	–	–	–		
46	TR	(0,58)		1.2	60	25.00	0.1400	–	–	–		
30	TRQ				90	27.00	0.1700	–	–	–		
39	TRP			2.5	60	26.50	0.1500	–	–	–		
35	TRPQ				90	34.00	0.1900	–	–	–		

A **Figura 23** mostra a correlação entre os graus de reação experimentais e os graus de reação ajustados para todos os ensaios realizados com a pelota tipo B, sendo para este caso r^2 igual a 98,5%.

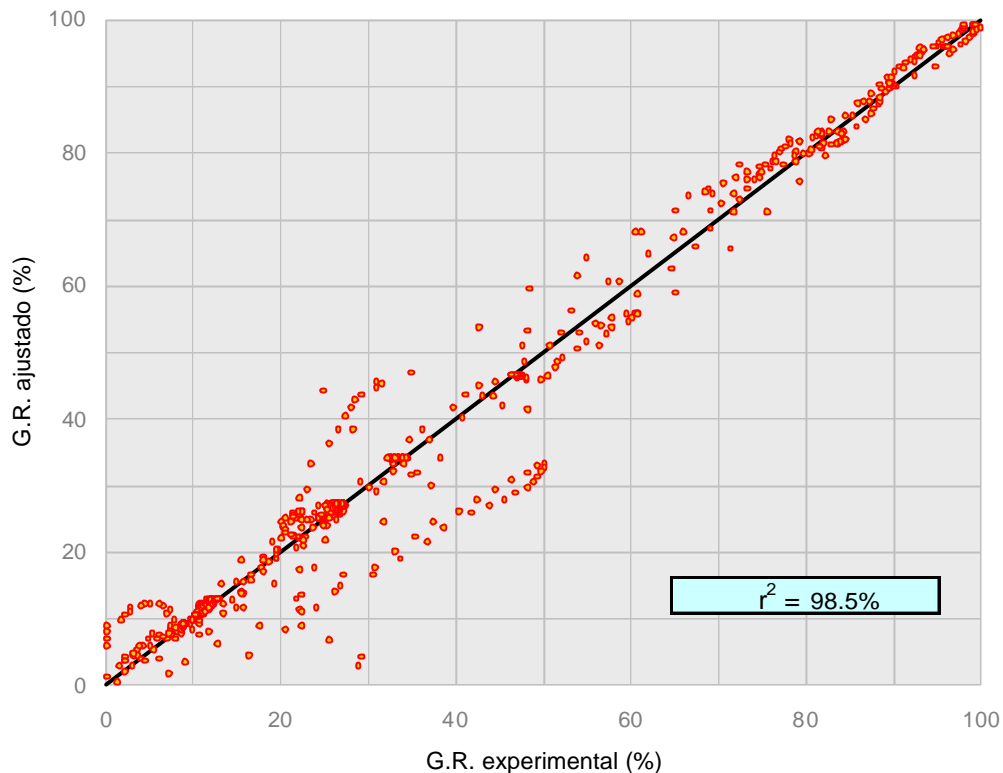


Figura 23 Correlação entre os dados experimentais e dados ajustados para a pelota tipo B

Há que se observar que a formação de carbono é catalisada pela presença de ferro metálico. Como os experimentos foram realizados em tubos deste metal, para complementar a investigação foram realizados ensaios em branco, com a presença de um leito de pelotas não reativas (pelotas de alumina), para confirmar existência deste efeito. Na **Figura 24** observa-se que a formação de carbono catalisada pelo ferro metálico da retorta, nos ensaios realizados a 500 e 700°C, com o potencial redutor de 0,85, geraram 652g e 237g de fuligem, respectivamente. Isto significa que os ensaios nos quais os fenômenos de redução e formação de carbono ocorreram, o coeficiente de transferência de massa gás-sólido, k_g mede na verdade dois componentes: a formação de carbono no leito e na retorta. Portanto, no ensaio 20 (**Tabela 9**) o cálculo de 46,8% (936 g de carbono), realizado pelo modelo, leva em conta que 237g foram gerados pela catalise do ferro metálico da retorta e o balanço, 699g, foi a parcela de carbono que se formou nas pelotas.

De maneira geral, tomando-se em consideração que a correlação entre tempo e o carbono fuliginoso precipitado pela retorta é linear, pode-se escrever que:

$$k_g(\text{pelotas}) = f_R k_g(\text{medido}) \quad | \quad k_g(\text{medido}) = k_g(\text{pelotas}) + k_g(\text{retorta}) \quad \text{eq. (5.12)}$$

onde f_R é o fator de correção do coeficiente de transferência de massa.

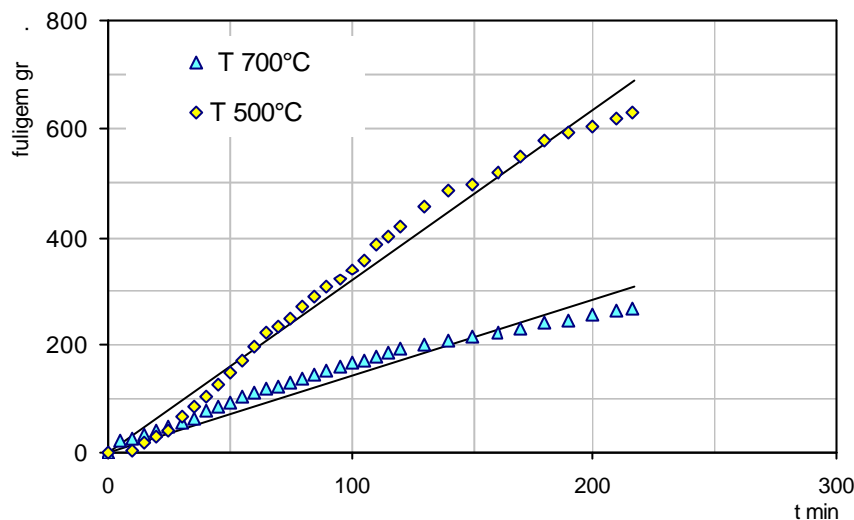


Figura 24 - Ensaio em branco realizados com potencial redutor de 0,85, a 90 NL/min e 2,5 atm.

Na **Figura 24** também se pode observar o comportamento linear do fenômeno da formação de carbono nas paredes da retorta no teste em branco o que justifica a equação proporcional (5.12) semelhante aquela do modelo.

5.3. Análise estatística fatorial.

A análise estatística fatorial foi realizada para a pelota A, posto que demandou um maior esforço experimental envolvendo a realização de alguns ensaios em duplicada para determinação das variâncias estatísticas e estimativas de erros inerentes às rotinas experimentais adotadas. Esta análise realizou-se através do programa COLMEIA que permitiu avaliar os efeitos dos fatores usando o algoritmo de Yates. Esses fatores são as variáveis vazão, pressão, potencial

reductor, temperatura e suas interações. Como resultados (variáveis dependentes) considerados nesta análise fatorial teve-se o coeficiente de saturação da redução (B), o tempo correspondente ao grau de reação global máximo ($t_{G.R.máx.}$). Após realizar a análise da variância, encontrou-se a significância dos efeitos dos resultados, a variância quadrática (MQ) e o parâmetro F.

A **Tabela 15** apresenta a análise estatística fatorial para o coeficiente de saturação da redução, B , da pelota tipo A, concluindo-se que a temperatura e a composição gasosa são os fatores significativos para o coeficiente de saturação da redução.

Na coluna “Efeito” observa-se quantitativamente a mudança do coeficiente (B) quando alguma variável flutua do seu nível mínimo ao seu nível máximo. Deve-se lembrar que o nível mínimo para a composição gasosa é o valor adotado para a mistura do gás de topo (potencial reductor 0,58) e o nível superior é aquele adotado para a mistura do gás de processo (potencial reductor 0,85). Para temperatura estes limites são 500 e 900 °C, para a vazão 60 e 90 NL/min e para a pressão total 1,2 e 2,5 atm. Os valores positivos dos efeitos de uma variável quantificam o aumento do coeficiente B quando esta variável passa de seu nível inferior para o superior. Para a determinação da significância da influencia de uma variável sobre B deve-se observar a coluna da probabilidade F. Com 99,9% de confiança ficou estabelecida a significância, neste caso, dos fatores da composição gasosa (R) e da temperatura (T) — em excesso de 96.3%.

Tabela 15 - Análise estatística fatorial do coeficiente de saturação da redução (B) para a pelota tipo A.

Trat	T	R	P	Q	B	Efeito	MQ	F	
()	500	P (0,85)	1,2	60	56,00				
Q				90	73,00	2,96	0,23	0,347	
P			2,5	60	50,00	13,73	4,94	0,923	
PQ				90	62,25			0,112	
R		T (0,58)	1,2	2,5	60	13,50	39,21	40,25	0,999
RQ					90	11,50			0,135
RP			2,5	60	10,10			0,961	
RPQ				90	17,00				
T	900	P (0,85)	1,2	60	94,00	41,52	45,14	0,999	
TQ				90	92,00			0,592	
TP			2,5	60	100,00			0,963	
TPQ				90	89,00				
TR		T (0,58)	1,2	2,5	60	31,00			0,752
TRQ					90	33,50			
TRP			2,5	60	93,00				
TRPQ				90	93,00				

A **Figura 25** ilustra a significância dos efeitos das variáveis normalizadas da temperatura (T), do potencial redutor (R), da pressão total (P) e da vazão (Q) sobre o coeficiente de saturação da redução B mediante o gráfico de Pareto, onde a linha vertical divide o diagrama, separando os efeitos significantes dos não significantes no intervalo de confiança de 97% .

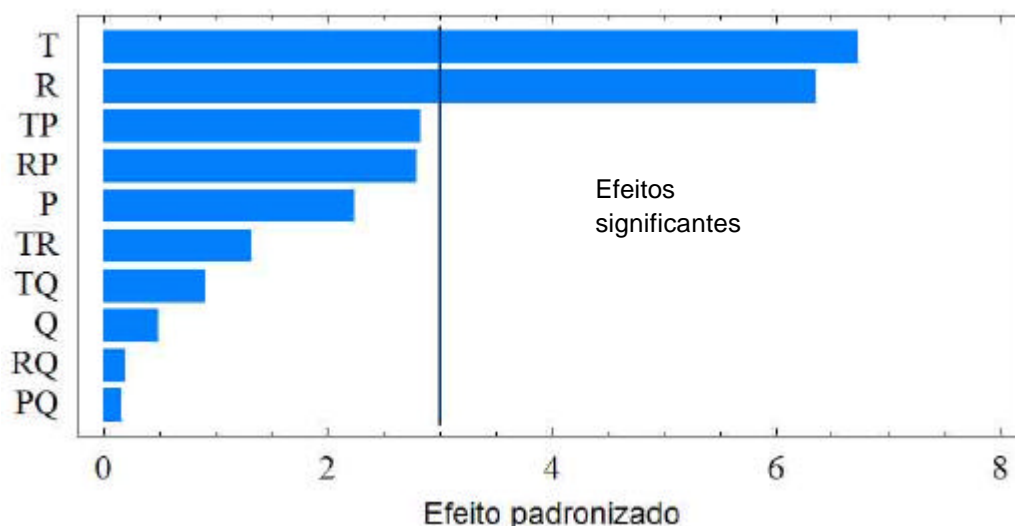


Figura 25 - Gráfico de Pareto padronizado mostrando a significância das variáveis sobre o coeficiente de saturação da redução B , (97% de confiança).

Na **Tabela 16** apresenta-se a análise estatística fatorial para o tempo correspondente ao grau de reação global máximo ($t_{G.R.máx.}$) da pelota tipo A. Nesta

tabela se observa que o máximo valor na coluna F corresponde à pressão total e portanto ela é um fator significativo para $t_{G,R,máx}$ numa significância de 87,6%. Sendo as outras probabilidades marginais infere-se que os outros fatores (T, R e Q) são não significantes. O valor negativo do efeito da pressão total indica que os aumentos desta diminuem este tempo. Ou seja, quando a pressão total aumenta de 1,2 até 2,5 atm, o tempo correspondente ao grau de reação global máximo é menor.

Tabela 16 - Análise estatística fatorial do tempo correspondente ao grau de reação global máximo ($t_{G,R,máx}$) para a pelota tipo A.

Trat	T	R	P	Q	$t_{G,R,máx}$	Efeito	MQ	F	
()	500	P (0,85)	1,2	60	120,0				
Q				90	136,5	12,88	0,50	0,482	
P			2,5	60	67,0	-35,38	3,78	0,876	
PQ				90	69,0				
t	700		1,2	1,2	60	67,0	-9,88	0,29	0,384
tQ					90	120,0			
tP			2,5	1,2	60	93,0			
tPQ					90	73,0			

A **Figura 26** ilustra a significância dos efeitos das variáveis temperatura (T), pressão (P) e vazão (Q) sobre o tempo correspondente ao grau de reação global máximo $t_{GR,máx}$ mediante o gráfico de Pareto, onde a linha vertical separa os efeitos significantes dos não significantes no intervalo de confiança de 72% .

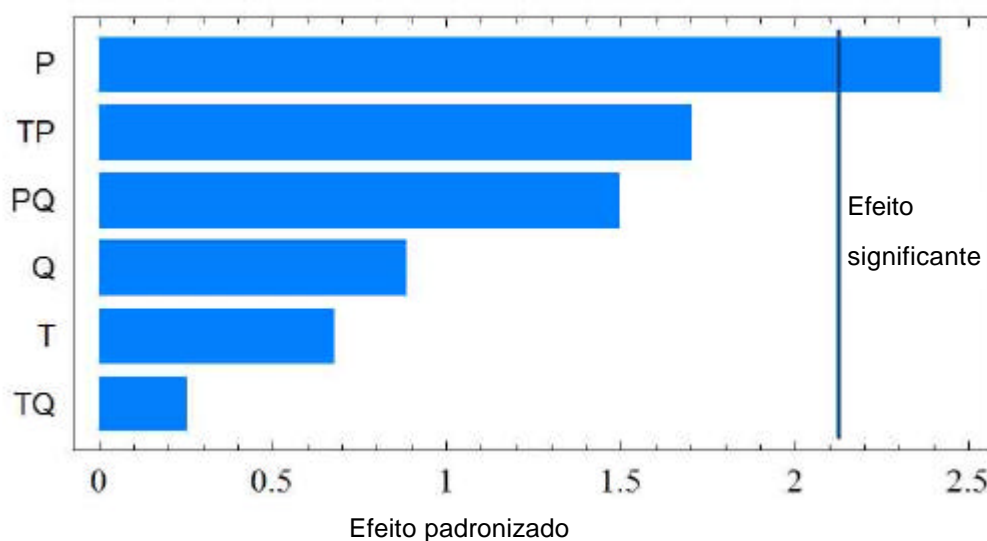


Figura 26 - Gráfico de Pareto padronizado mostrando a significância das variáveis sobre o tempo correspondente ao grau de reação global máximo $t_{GR,máx}$, (72% de confiança).

Para julgar o efeito da matéria prima sobre o grau de redução avaliou-se o coeficiente B , referente à saturação da redução, mediante o valor da moda (o valor mais freqüente em uma população). Após análise dos valores do coeficiente de saturação da redução nos dois tipos de pelotas, observou-se que a pelota A possuía os valores máximos mais freqüentes (em 70% —17÷24), concluindo-se que os ensaios determinaram que a pelota A é modalmente mais redutível do que a pelota B.

5.4.

Modelamento matemático de B , τ e $t_{G.R.máx}$.

O modelamento matemático do comportamento do coeficiente de saturação da redução, B , do parâmetro da escala temporal, τ , e do tempo correspondente ao grau de reação global máximo $t_{G.R.máx}$, em relação à temperatura foi realizado mediante o algoritmo Simplex tridimensional.

5.4.1.

Modelamento matemático do coeficiente de saturação da redução, B .

A análise estatística fatorial mostrou que B foi dependente da temperatura e também da composição gasosa. Estes fatos estão ilustrados nas **Figuras 27 e 28** onde as curvas geradas para as misturas do gás de processo estão acima das curvas das misturas do gás de topo.

O modelo apresenta um comportamento exponencial, onde B modelado está definido por:

$$B = b(R) \times \left(1 - e^{-\frac{T-T_0}{\vartheta}} \right) \quad \text{eq. (5.13)}$$

O parâmetro $b(R)$ definido pela equação 5.14 está em função do potencial redutor (R), o qual assume um valor de 100 para o potencial redutor de 0,85 e 32 para o potencial redutor de 0,58.

$$b(R) = 251.9R - 114.1 \quad \text{eq. (5.14)}$$

ϑ e T_0 são valores de ajuste do modelo, obedecendo ao critério de erro mínimo, e foram determinados como 167 e 380°C, respectivamente.

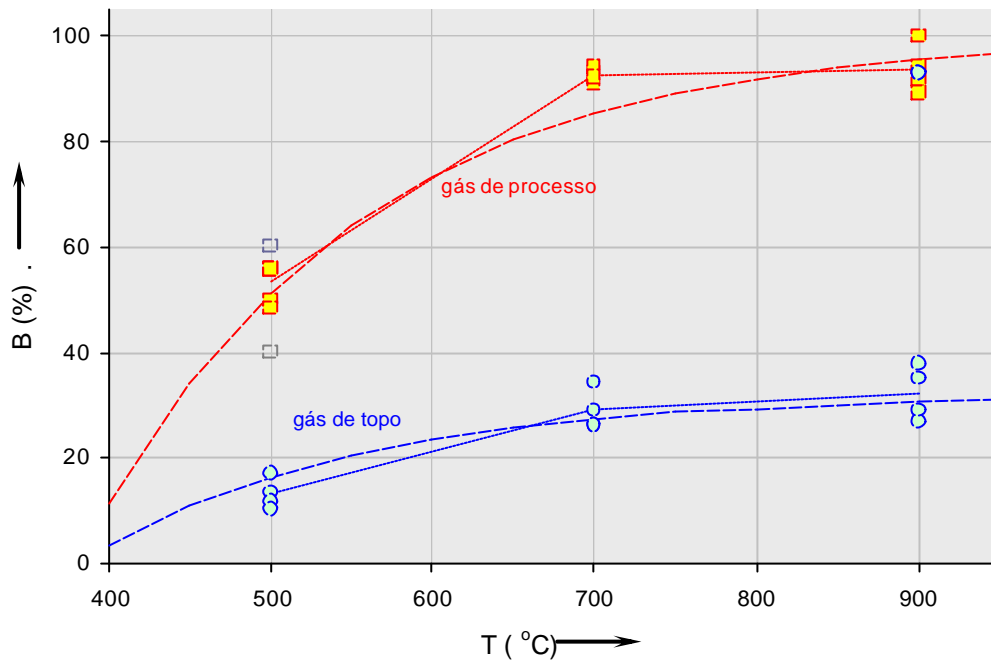


Figura 27 - Modelamento do coeficiente de saturação da redução (B) para pelota tipo A.

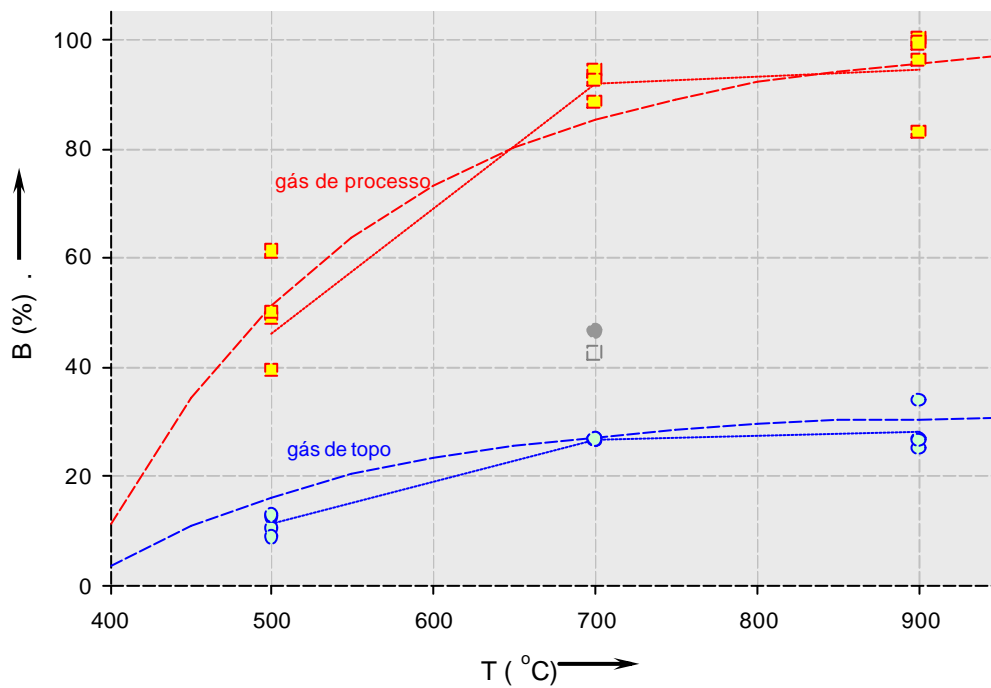


Figura 28 - Modelamento do coeficiente de saturação da redução (B) para pelota tipo B.

As pelotas do tipo A e do B admitiram a mesma modelagem, conseqüentemente, as curvas das **Figuras 27 e 28** são similares, sendo a diferença entre as duas os valores pontuais de B calculados pelo modelo.

5.4.2.

Modelamento matemático do parâmetro da escala temporal, t .

O parâmetro da escala temporal (τ) foi modelado com respeito à temperatura e se mostrou também dependente da composição gasosa segundo as **Figuras 29 e 30**, onde se observa que os dados apresentam valores mais altos de τ para a mistura do gás de processo e valores mais baixos para a mistura do gás de topo.

τ admite a definição:

$$\tau = 10^6 \times \frac{m(R)}{T^2} \quad \text{eq. (5.15)}$$

$m(R)$ é o termo dependente do potencial redutor definido por:

$$m(R) = 55,6R - 27,2 \quad \text{eq. (5.16)}$$

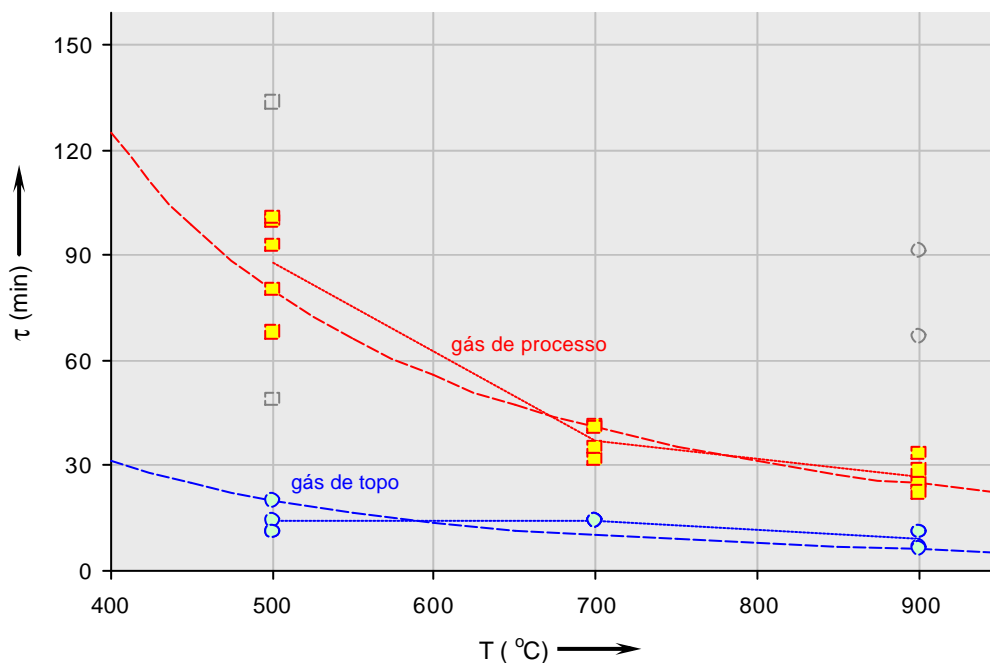


Figura 29 - Modelamento matemático do parâmetro da escala temporal, τ , para a pelota tipo A.

As pelotas do tipo B admitiram, além da mesma modelagem, os mesmos parâmetros de ajuste, o que tem como consequência serem as curvas da **Figura 29** iguais as da **Figura 30** (a diferença entre as duas resume-se aos valores pontuais de τ calculados pelo modelamento).

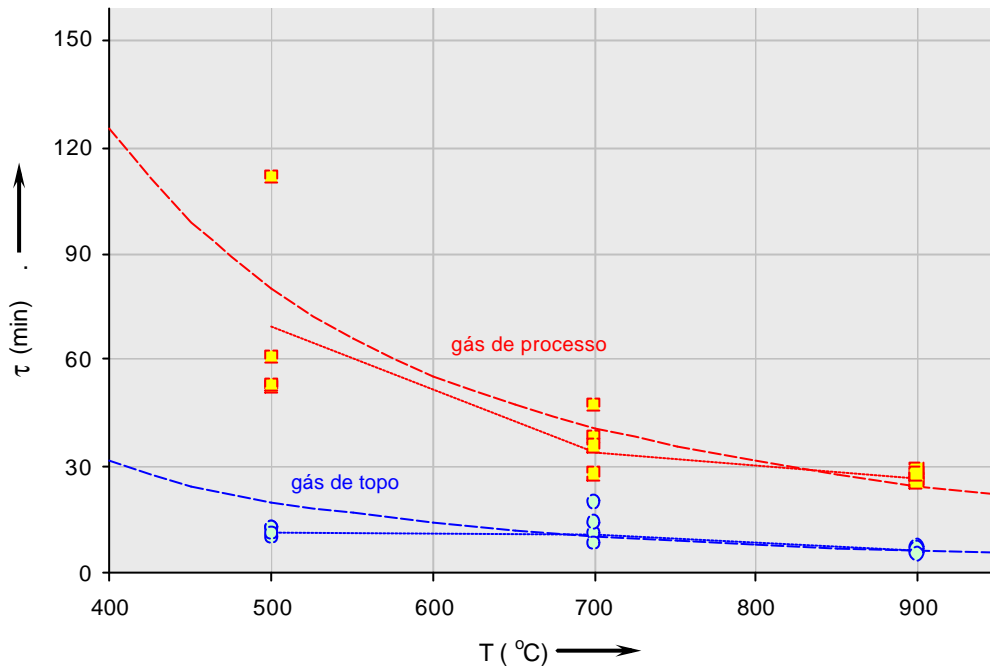


Figura 30 - Modelamento matemático do parâmetro da escala temporal, τ , para a pelota tipo B.

5.4.3. Modelamento matemático do tempo correspondente ao grau de reação global máximo, $t_{G.R.máx}$.

A análise estatística das variâncias estabeleceu que o tempo correspondente ao grau de reação global máximo mostrou-se dependente da pressão total. Obedecendo a este resultado calculou-se a média aritmética dos dados a 500 e 700°C nas duas pressões totais (1,2 e 2,5 atm) para o modelamento de $t_{G.R.máx}$.

Nas **Figuras 31 e 32** observa-se graficamente que $t_{G.R.máx}$ permanece significativamente constante na faixa de 500 a 700°C, mostrando-se dependente unicamente da pressão total.

Para a pelota tipo A, $t_{G.R.máx}$ está definido mediante a seguinte equação:

$$t_{G.R.máx} = 173,66 - 39,2p \quad \text{eq. (5.17)}$$

Para 1,2 atm, $t_{G.R.máx}$ é de 127 minutos e para 2,5 atm, 76 minutos

Já para a pelota tipo B, $t_{G.R.máx}$ obedeceu a seguinte equação:

$$t_{G.R.máx} = 116,85 - 26,54p \quad \text{eq. (5.18)}$$

Para 1,2 atm, $t_{G.R.máx}$, é de 85 minutos e para 2,5 atm, 51 minutos.

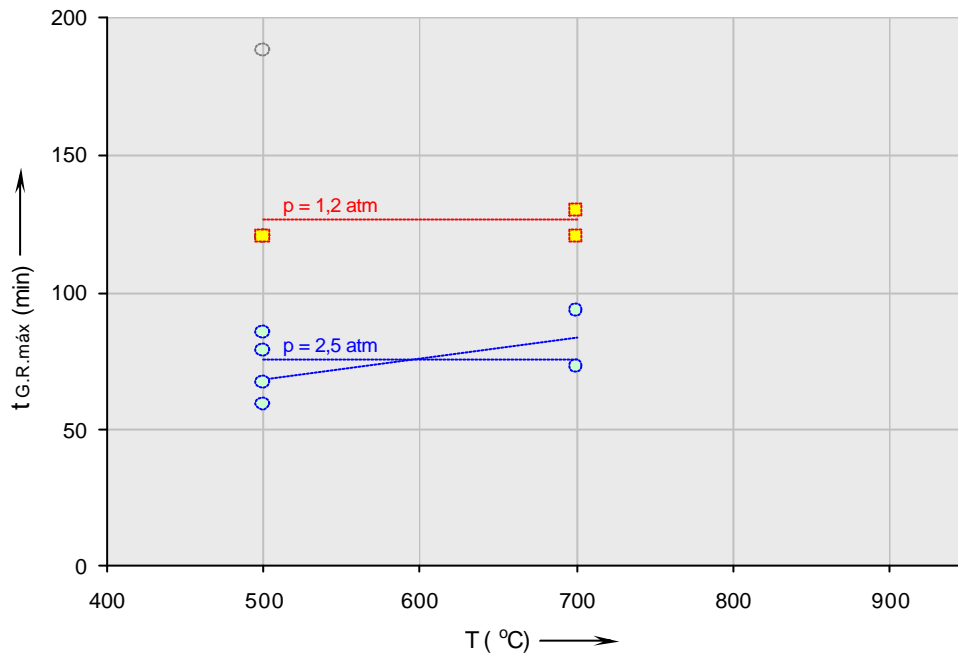


Figura 31 - Modelamento matemático do tempo correspondente ao grau de reação global máximo, $t_{G.R.máx}$ para a pelota tipo A.

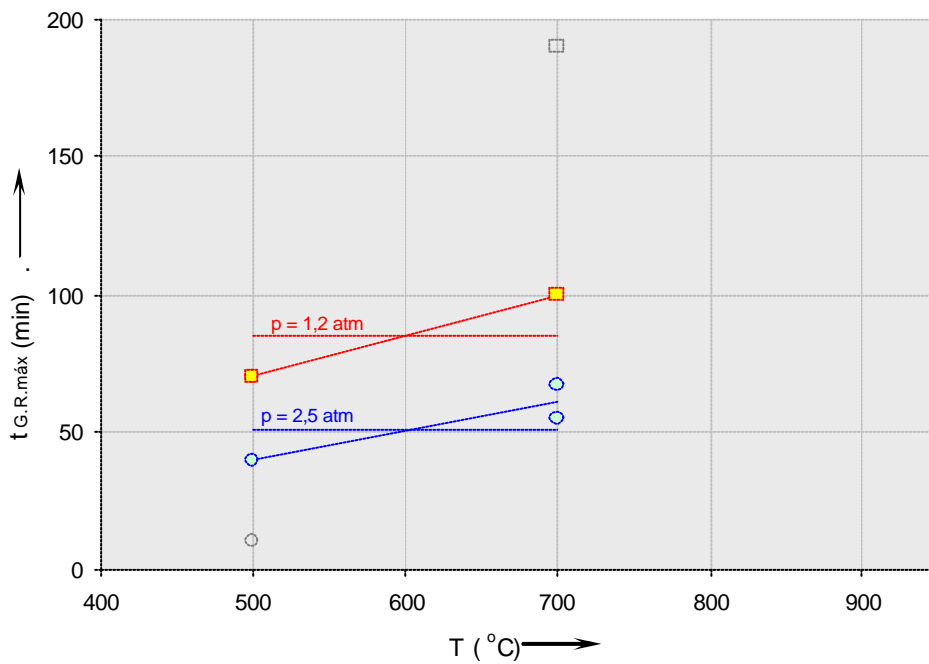


Figura 32 - Modelamento matemático do tempo correspondente ao grau de reação global máximo, $t_{G.R.máx}$ para a pelota tipo B.

O erro global médio da modelagem do coeficiente de saturação da redução (B), do parâmetro da escala temporal (τ) e do tempo correspondente ao grau de reação global máximo ($t_{G,R,max}$) foi de 9,20% para a pelota “A” e 9,77% para a pelota “B” .