ROBERTO SILVA DE ANDRADE

Efeito da basicidade e do teor de MgO no inchamento de pelotas de
minério de ferro

São Paulo
2018

ROBERTO SILVA DE ANDRADE

Efeito da basicidade e do teor de MgO no inchamento de pelotas de
minério de ferro

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Andrade, Roberto Silva de

Efeito da basicidade e do teor de MgO no inchamento de pelotas de minério de ferro / R. S. Andrade -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
95 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Inchamento 2. Minério de ferro 3. Pelotização 4. Redução I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

Título: Efeito da basicidade e do teor de MgO no inchamento de pelotas de minério de ferro

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu Deus, que me manteve e me permitiu passar por mais esse período. Pela Graça e pela salvação.

Ao Dr. Marcelo Breda Mourão pela orientação e paciência neste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas pelo apoio na realização deste trabalho permitindo a utilização das instalações e equipamentos de pesquisa.

Aos pesquisadores do IPT que sempre se dispuseram a auxiliar em todos os momentos de necessidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão de bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro.

Agradeço aos meus familiares, em especial meus pais e minha irmã, que sempre estiveram ao meu lado.

Ao pesquisador Tiago Ramos Ribeiro do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela ajuda em todos os pontos do trabalho e as valiosas discussões durante esse período.

Aos técnicos do IPT sem os quais não seria possível a realização deste trabalho. Em especial ao Omar e ao Gilmar pela ajuda nos ensaios de redução, ao Felipe pela ajuda na pelotização, e à Alzira e ao Emerson pelo auxílio na filmagem das pelotas.

À pesquisadora Catia Fredericci pela ajuda em diversos pontos.

Resumo

O inchamento de pelotas de minério de ferro, que pode chegar até 400%, é um assunto que desperta interesse da indústria metalúrgica por gerar diversos problemas durante processos de redução. Ele ocorre por dois motivos, a saber, a mudança da estrutura cristalina na transformação da hematita (Fe_2O_3) para a magnetita (Fe_3O_4) e o aparecimento de ferro no formato filamentar durante a última etapa de redução. Diversos fatores influenciam o comportamento das pelotas, como a basicidade binária (CaO/SiO_2) e o teor de MgO . Foram realizados experimentos para avaliar o efeito destas duas variáveis em suas propriedades físicas, como resistência à compressão e porosidade, e no comportamento das pelotas durante a redução. Os teores de MgO foram de 0%, 1% e 5%, enquanto a basicidade foi de 0,61 a 1,5. Ao adicionar MgO , a porosidade e a redutibilidade aumentam, enquanto o inchamento e a resistência diminuem. Ao adicionar CaO , a porosidade cai por conta da formação de mais fase líquida durante a queima, há diminuição de inchamento. A redutibilidade aumenta até basicidade 1 e depois apresenta uma leve diminuição em basicidade 1,5.

Palavras-chave: Inchamento. Minério de ferro. Pelotização. Redução.

Abstract

Iron ore pellets swelling, which can reach up to 400%, is a subject that rises concern in metallurgical industry because of the problems it may cause during reduction processes. Several factors can change pellets behavior concerning swelling, such as binary basicity (CaO/SiO_2) and the MgO content. Experiments were performed to evaluate the effect of these two variables in the physical properties of the pellets, such as compression strength and porosity, and in their behavior during reduction as well. MgO was added up to 5% and basicity varied in a range from 0.61 to 1.5. Addition of MgO increased porosity and reducibility, while swelling and strength decreased. Addition of CaO caused porosity to decrease because of the formation of more liquid slag during heat treatment. Is also decreased swelling. Reducibility rises when basicity reaches 1.0, but decreases with further increases in CaO content.

Keywords: Swelling. Iron ore. Pelletizing. Reduction.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de equilíbrio Fe-O. (Feito utilizando o software FactSage).....	16
Figura 2: Equilíbrio de gases para a redução de óxidos de ferro, além do equilíbrio para o teor de carbono em no Fe e o equilíbrio metaestável do Fe_3C . Adaptado. (7)	18
Figura 3: Modelo esquemático de um alto-forno. (11) Adaptado.....	19
Figura 4: Esquema de um processo de redução direta com reformador externo. As linhas cheias indicam o caminho dos gases e as linhas pontilhadas indicam o caminho dos materiais sólidos. Adaptado (4).....	24
Figura 5: Esquema do processo de redução direta da HyL. Adaptado (18).....	25
Figura 6: Imagens de um tambor e de um disco de pelotização. (19).....	26
Figura 7: Etapas de pelotização. (21) - Modificado	27
Figura 8: Influência da água na formação de pelotas verdes. (22).....	28
Figura 9: a) Mecanismo clássico de funcionamento da bentonita, onde as plaquetas são completamente separadas e agem como ligação entre as partículas de minério. b) Mecanismo proposto para situações onde não há expansão completa e ocorre a formação de fibras de bentonita. (23) - Modificado	30
Figura 10: Comparação entre a temperatura de queima e a resistência à compressão de pelotas de magnetita e hematita. (20) Adaptado	32
Figura 11: Ferro filamentar crescendo a partir de uma partícula de óxido (29).....	34
Figura 12: Mecanismo de aparecimento de ferro filamentar a partir de uma partícula de acordo com os diversos tipos de controle de reação: a) controle por reação química, b) controle por difusão e c) controle misto. Os gráficos mostram a atividade do ferro ao longo do raio da pelota. Adaptado (29)	36
Figura 13: Efeito de aditivos no inchamento de Fe_2O_3 puro. Adaptado. (30)	38
Figura 14: Efeito da pressão parcial e da taxa de redução no inchamento de pelotas. Adaptado (33).....	41
Figura 15: Misturador intensivo utilizado para preparação do minério a ser pelotizado.....	44
Figura 16: Disco de pelotização.	45
Figura 17: Plataforma de secagem com luzes de alta intensidade.	46
Figura 18: Forno utilizado na queima das pelotas de minério de ferro.....	47
Figura 19: Ciclo térmico de queima das pelotas.....	47

Figura 20: Placa refratária sobre a qual as pelotas foram posicionadas para a etapa de queima.....	48
Figura 21: Máquina Universal de ensaios utilizada nos ensaios de resistência à compressão.....	49
Figura 22: Plataforma para ensaio de quedas.....	49
Figura 23 Sistema de redução. a) Aparato montado para o ensaio. b) Esquematização do aparato.....	51
Figura 24: a) Montagem utilizada nos ensaios de redução completa e b) esquematização da montagem.	52
Figura 25: Resistência à compressão das pelotas verdes. Os valores representam a média de 10 medidas e as barras de erro representam o desvio-padrão.	54
Figura 26: Número de quedas. Os valores representam a média de 10 medidas e as barras de erro representam o desvio-padrão.	55
Figura 27: Resistência à compressão das pelotas secas. Os valores representam a média de 10 medidas (exceto no caso da composição B15M5, para as quais foram feitas apenas 5 medidas) e as barras de erro representam o desvio-padrão.	57
Figura 28: Resistência à compressão das pelotas queimadas. Os valores representam a média de 10 medidas (exceto no caso da composição B15M5, para as quais foram feitas apenas 5 medidas) e as barras de erro representam o desvio-padrão.	58
Figura 29: Porosidade das pelotas queimadas. As medidas representam a média de 6 pelotas.....	58
Figura 30: Relação entre a resistência à compressão e a porosidade das pelotas queimadas. As barras de erro representam o desvio-padrão de cada medida, isto é, horizontais para o erro na porosidade e verticais para o erro na resistência à compressão.....	59
Figura 31: Diagrama de equilíbrio entre o Fe_2O_3 e o CaO . Calculado no software FactSage em condições oxidantes para garantir a presença de hematita.	60
Figura 32: Imagens de MEV para as pelotas a) B0M0, b) B15M0, c) B0M5 e d) B15M5 queimadas.	62
Figura 33: DRX da pelota B0M5 queimada.....	64
Figura 34: a) B0M0 queimada e b) B0M5 queimada. Nota-se que a pelota com mais MgO apresenta partículas mais espaçadas e mais áreas de poros.	67
Figura 35: Resultados do ensaio de inchamento baseado na norma.....	68

Figura 36: Pelota B15M5 após redução, mostrando a presença de trincas.	69
Figura 37: Grau de redução das pelotas após 60 minutos no ensaio baseado na norma.	70
Figura 38: Grau de redução ao longo do tempo para as pelotas estudadas e reduzidas por 3 horas em 900°C.	73
Figura 39: DRX da pelota B0M0 reduzida após 3 horas de ensaio.	75
Figura 40: MEV/EDS da pelota B0M0 após 60 minutos de redução.	76
Figura 41: Marcações na base cerâmica utilizadas como escala para medição da variação de volume das pelotas durante a redução.	79
Figura 42: B0M0 em a) 0 minutos de redução, b) 65 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).	80
Figura 43: B0M5 em a) 0 minutos de redução, b) 40 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).	81
Figura 44: B15M0 em a) 0 minutos de redução, b) 50 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).	82
Figura 45: B15M5 em a) 0 minutos de redução, b) 50 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).	83
Figura 46: Média do inchamento das pelotas ao longo do tempo.	84
Figura 47: Grau de redução e de inchamento ao longo do tempo para as pelotas B0M0.	85
Figura 48: Grau de redução e de inchamento ao longo do tempo para as pelotas B0M5.	85
Figura 49: Grau de redução e inchamento ao longo do tempo para as pelotas B15M0.	86
Figura 50: Grau de redução e inchamento ao longo do tempo para as pelotas B15M5	86
Figura 51: Imagens de MEV das pelotas a)B0M5, b)B15M0 e c)B15M5 após a redução por 60 minutos.	88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Diâmetro de alguns cátions que podem difundir na wüstita e alterar a difusividade dos íons de ferro. (29)	37
Tabela 2: Composição do minério de ferro utilizado.	42
Tabela 3: Composição de bentonita.	43
Tabela 4: Composição do calcário.	43
Tabela 5: Composições das pelotas preparadas.	43
Tabela 6: Umidade das pelotas verdes logo após a pelotização.....	56
Tabela 7: Análise da composição das fases presentes na pelota B0M0.....	62
Tabela 8: Análise da composição das fases presentes na pelota B15M0.....	62
Tabela 9: Análise da composição das fases presentes na pelota B0M5.....	63
Tabela 10: Análise da composição das fases presentes na pelota B15M5.....	63
Tabela 11: Condições da simulação de formação de ferrita de magnésio em situações similares à queima.	64
Tabela 12: Resultados do ensaio de inchamento.....	68
Tabela 13: Grau de redução das pelotas após 60 minutos de redução.	70
Tabela 14: Comparação do grau de redução das pelotas após 60 minutos no ensaio de redução normatizado e no ensaio de redução por 3 horas.	74
Tabela 15: Grau de redução total após o fim da redução no ensaio normatizado (60 minutos) e no de redução total (3 horas).....	74
Tabela 16: Análise de EDS das fases presentes na pelota B0M0 reduzida por 60 minutos.....	76
Tabela 17: Grau de inchamento final após a redução no ensaio normatizado (60 minutos) e no ensaio de redução completa.....	78
Tabela 18: Comparação do inchamento em 60 minutos para o ensaio normatizado e o de redução completa.	87

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Revisão Bibliográfica	15
2.1. Redução de minérios de ferro	15
2.1.1. Processo de redução	15
2.1.2. Alto-forno	18
2.1.3. Redução direta.....	22
2.2. Pelotas de minério de ferro	25
2.2.1. Pelotização	26
2.2.2. Tratamento térmico	31
2.3. Inchamento	33
3. Materiais e métodos.....	42
3.1. Materiais.....	42
3.2. Pelotização.....	43
3.3. Secagem	45
3.4. Queima.....	46
3.5. Caracterização das pelotas.....	48
3.5.1. Compressão.....	48
3.5.2. Quedas	49
3.5.3. Porosidade e medição de volume.....	50
3.6. Redução Normatizada.....	50
3.7. Redução total	51
3.8. Caracterizações adicionais	53
4. Resultados e discussão	54
4.1. Propriedades físicas das pelotas verdes e secas	54
4.2. Propriedades físicas das pelotas queimadas	57
4.3. Redução normatizada	67
4.4. Redução total	72
5. Conclusão.....	92
Bibliografia.....	93

1. Introdução

O ferro e o aço são materiais de extrema importância na economia mundial. Estão presentes em diversos produtos, desde os que possuem menor valor agregado, até produtos com alta tecnologia embutida. Em 2016 a produção de ferro, considerando alto-forno e redução direta, ficou em torno de 1160 milhões de toneladas métricas. (1)

Além disso, o papel do ferro também é grande na economia brasileira. O país contém aproximadamente 8% das reservas mundiais de minério de ferro e é responsável por 12% da produção. Em termos do metal produzido, o Brasil é responsável por 2,2% dessa produção, o que o torna o maior produtor da América Latina e o 6º maior do mundo em 2017. (1; 2)

A produção de ferro parte da redução do minério, que pode estar em forma de granulado ou aglomerados, a saber, sinter e pelota. Atualmente, grande parte do material é proveniente dos aglomerados, os quais podem ter suas composições ajustadas para melhor satisfazer os requisitos da produção, como resistência dos aglomerados, composição e fluidez da escória, entre outros fatores.

Apesar das vantagens que possuem, pelotas apresentam problemas de inchamento durante a redução, causando quebra e geração de finos, o que pode gerar distúrbios no fluxo dos gases no reator de redução e diminuir a eficiência do processo. (3; 4)

O inchamento pode ocorrer por dois motivos: mudança na estrutura cristalina na etapa de redução da hematita (Fe_2O_3) para a magnetita (Fe_3O_4), ou durante a última etapa de redução, da wüstita (FeO) para o ferro metálico. Este último caso deve-se ao aparecimento de ferro filamentar (whiskers), que agem afastando as partículas umas das outras. (5)

Vários fatores podem influenciar neste comportamento, como composição das pelotas, temperatura de queima, temperatura de redução, gás redutor, entre outros. Por ser de fácil controle, muito esforço tem sido feito para mitigar o inchamento modificando-se apenas a composição das pelotas, sendo que duas possibilidades surgem: a variação da basicidade binária (CaO/SiO_2) e o teor de MgO da pelota.

O sinter usado nos altos-fornos está cada vez mais com basicidade maior, o que gera uma demanda por pelotas de basicidade menor. Porém, determinadas faixas de basicidade binária causam aumento no inchamento durante a redução das

pelotas, além de exercer influência nas propriedades físicas das pelotas antes do processo de redução.

O MgO, além do efeito de minimizar o inchamento, causa diversas mudanças em outras propriedades das pelotas como, por exemplo, redutibilidade, porosidade e resistência à compressão, o que pode afetar a qualidade final da pelota.

Com base nisso, este trabalho tem como objetivo buscar um melhor entendimento do efeito de duas variáveis: o MgO e a basicidade (CaO/SiO_2). De forma mais específica, busca-se entender quais fases são formadas, qual a contribuição delas para as propriedades das pelotas e qual o comportamento delas durante a redução.

2. Revisão Bibliográfica

2.1.Redução de minérios de ferro

O ferro é o metal mais consumido pela indústria anualmente. De acordo com dados do World Steel Association, em 2016 a produção anual de ferro primário foi de 1160 milhões de toneladas métricas.

Na natureza o ferro é encontrado majoritariamente na forma de hematita (Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4). Os minérios de ferro possuem também outros óxidos misturados, como Al_2O_3 , SiO_2 , entre outros. (6)

O processo de redução pode ser feito por meio de diversos processos: alto-forno, reatores de redução direta, e fundindo a carga de minério com o agente redutor em fornos elétricos. Os dois mais comuns são o alto-forno e a redução direta. A principal diferença entre esses dois tipos de processo é o estado final do ferro produzido. No alto-forno o ferro sai em forma líquida (ferro gusa), enquanto nos reatores de redução direta o ferro resultante sai no estado sólido.

2.1.1. Processo de redução

O óxido mais comum nos minérios é o Fe_2O_3 (hematita), que corresponde ao estado mais oxidado do ferro (Fe^{3+}), mas há também minérios com Fe_3O_4 (magnetita), que possui íons no estado de oxidação Fe^{3+} , mas também no estado Fe^{2+} . Existe também a wüstita (FeO), a qual não é um óxido estequiométrico, pois há menos íons de ferro do que íons de oxigênio, sendo comum representá-la também na forma Fe_xO , onde $x < 1$. Existe, na wüstita, de 5 a 11% de vacâncias nas posições de Fe^{2+} , sendo que a neutralidade é obtida por meio da existência de íons Fe^{3+} . A estabilidade dos óxidos depende da temperatura e da pressão de oxigênio do meio. Um diagrama de equilíbrio é mostrado na Figura 1. (7)

Figura 1: Diagrama de equilíbrio Fe-O. (Feito utilizando o software FactSage)

Nota-se que a wüstita não é estável em temperaturas inferiores a 570°C, sendo que nessas temperaturas, a magnetita é o óxido mais estável para aquelas determinadas pressões de oxigênio, o que explica a razão de não existirem minérios que consistem primariamente de wüstita.

Em termos de estruturas cristalinas, o Fe_2O_3 pode existir de duas formas: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que é romboédrica, e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que é um espinélio (cúbica). A fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ só se forma a partir da desidratação de $\gamma\text{-FeOOH}$ ou da oxidação de Fe_3O_4 em baixas temperaturas (abaixo de 400°C). A magnetita é um espinélio invertido, com uma célula unitária contendo 32 íons de O^{2-} , com 8 dos interstícios octaédricos ocupados por íons Fe^{3+} , e 8 íons Fe^{3+} em conjunto com 8 íons Fe^{2+} em interstícios tetraédricos. A wüstita também possui simétrica cúbica, com uma célula unitária do tipo NaCl.

Para obter o ferro metálico é necessário que algum agente redutor reaja com os óxidos. Os agentes redutores mais importantes na prática industrial são o carbono, o monóxido de carbono e o hidrogênio. (8)

As principais reações durante a redução são:

- Redução da hematita para a magnetita:

- Redução da magnetita para a wüstita:

- Redução da wüstita para o ferro:

Termodinamicamente, para que uma reação ocorra, é necessário que sua energia livre de Gibbs seja menos que zero. A energia livre de Gibbs de uma reação genérica do tipo $bB(s) + cC(g) = dD(s) + eE(g)$ é calculada como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{(p_E)^e (a_D)^d}{(p_C)^c (a_B)^b} \right] \quad (10)$$

Onde ΔG^0 é a energia no equilíbrio para aquelas condições, p é a pressão parcial dos gases e a é a atividade dos sólidos. Considerando que os sólidos estão puros, a atividade deles vale 1 e que no equilíbrio, $\Delta G = 0 \text{ kJ/mol}$ e, obtém-se:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{(p_E)^e}{(p_C)^c} \right] \quad (11)$$

Como ΔG^0 é tabelado, é possível encontrar a razão de pressões parciais que mantém o equilíbrio e, conseqüentemente, quais pressões parciais dos gases podem deslocar a reação para um lado ou para o outro. Considerando reações de redução com CO e H₂ como gases redutores, as razões de interesse são $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ e $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$.

Dados de composição do gás para as reações de redução dos óxidos de ferro e para a reação de Boudouard, considerando $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$, são mostrados na Figura 2.

Figura 2: Equilíbrio de gases para a redução de óxidos de ferro, além do equilíbrio para o teor de carbono em no Fe e o equilíbrio metaestável do Fe_3C . Adaptado. (7)

Nas regiões à esquerda do gráfico há tendência de deposição de carbono por conta da reação de Boudouard. Cineticamente, é mais provável a formação de cementita (Fe_3C), que é termodinamicamente instável, do que grafite. A partir do gráfico também é possível perceber que é relativamente fácil reduzir a hematita, mas para garantir que a wüstita seja completamente reduzida é necessário garantir valores de p_{CO} elevados em relação aos valores de p_{CO_2} .

2.1.2. Alto-forno

O alto-forno é o reator de produção de ferro mais comum na atualidade, e mesmo com o aparecimento de outras tecnologias concorrentes, estima-se que ele continuará sendo o processo mais utilizado para produção de ferro durante as próximas décadas. (9)

O alto-forno é o resultado de milênios de evolução na produção de ferro. Na Antiguidade, o ferro era considerado um metal raro e, antes dos processos de redução serem desenvolvidos, sua única fonte era por meio de meteoritos que haviam atingido a superfície da Terra. (10)

Com o tempo, o ser humano começou a perceber que ao misturar carvão (fonte de carbono) com o minério de ferro era possível obter o metal. Nos primeiros

processos, por limitações tecnológicas esse processo ocorria em baixas temperaturas, de modo que o ferro obtido não era de alta qualidade por ainda conter componentes óxidos misturados no metal. Era feita uma pequena fornalha no solo onde eram misturados o carvão e o minério, de onde era retirado o ferro reduzido após o término. Não eram raros os casos onde o minério era apenas parcialmente reduzido. (10)

Por volta do século XV, foram desenvolvidos na Europa os primeiros altos-fornos conhecidos. Eles já eram similares aos atuais, e com o tempo passaram a ser contínuos, introduzindo o minério, fundentes e o coque pelo topo do forno e retirando o metal e a escória líquida por um orifício na parte inferior. (10)

A Figura 3 mostra um diagrama esquemático de um alto-forno. Os altos-fornos atuais possuem mais de 20 m de altura, são feitos externamente de aço e revestidos internamente de refratários. Estruturalmente, o alto-forno pode ser dividido em: goela, cuba, ventre, rampa e cadinho

Figura 3: Modelo esquemático de um alto-forno. (11) Adaptado

A goela é a região de entrada de material no alto-forno. A cuba, que vem logo abaixo da goela, é uma região em formato de um tronco de cone cujo diâmetro aumenta do topo para baixo. A seguir há o ventre, que é uma região cilíndrica entre o tronco e a rampa, que é uma região cônica com o maior diâmetro na parte superior. Entre o ventre e o cadinho estão as ventaneiras, que são os locais por onde é injetado o ar quente que causa a combustão do coque e gera gás redutor. Por fim, a região mais baixa do alto-forno é o cadinho, onde fica armazenado o ferro líquido e a escória resultantes do processo de redução. (11)

A fonte de ferro utilizada nos altos-fornos pode ser proveniente dos minérios de ferro naturais (granulados) ou de finos. Outro material essencial para o funcionamento de um alto-forno é o coque, que é o resultado de um tratamento do carvão para retirar seus componentes voláteis, restando apenas carbono e cinzas. O coque é fonte de energia térmica e de gás redutor ao ser queimado. Adicionalmente, ele garante suporte mecânico para a carga acima dele e também serve como fonte de carbono para o ferro formado. Por fim, na carga de um alto-forno há também fluxantes para a escória formada, de modo a garantir que ela seja fluida o suficiente e tenha capacidade de absorver o enxofre presente no ferro. (11)

A química do alto-forno é bastante complexa, sendo que diversas reações ocorrem simultaneamente. As reações mais básicas são as seguintes:

- Redução dos óxidos de ferro por CO ou H₂:

- Produção de gás redutor a partir da queima do coque:

- Redução direta do ferro:

- Redução de outros óxidos presentes:

- Decomposição do calcário (fundente):

Estas são apenas algumas das reações existentes. A redução direta (equação 9) é a soma da reação de Boudouard (equação 13, a qual nessas temperaturas segue na direção de formação de CO) e a reação de redução da wüstita para o ferro. Esta é uma reação que consome muito calor e, portanto, quanto mais dela ocorrer, maior deverá ser o gasto de combustível para fornecer energia. A reação de Boudouard nas regiões mais frias do alto-forno segue na direção de deposição de carbono. Entretanto, esta reação é muito lenta, o que faz com que pouco CO seja decomposto em C e CO₂. (11)

Outros óxidos presentes, como o MnO, são reduzidos diretamente pelo carbono nas regiões mais quentes do alto-forno, quando o ferro já está líquido, onde são incorporados no ferro-gusa. Nas regiões inferiores, onde o ferro líquido formado está em contato com o coque que sustenta toda a carga superior, há a incorporação do carbono no gusa. Outros óxidos de Mn são reduzidos pelo CO nas regiões superiores do alto-forno. O SiO (gás), formado quando a sílica presente nas cinzas do coque é parcialmente reduzida nas ventaneiras, reage com o ferro líquido já formado. (11)

Para suprir a energia necessária para as reações endotérmicas e manter a temperatura alta o suficiente para que o ferro e a escória saiam líquidos do forno é necessária mais energia do que apenas a combustão do coque garante. Para isso, uma alternativa é injetar ar em alta temperatura. Outra alternativa é aumentar o teor de oxigênio no ar injetado pelas ventaneiras. Além disso, há a possibilidade de

injetar combustíveis hidrocarbonetos, que além de fornecerem energia, fornecem H_2 como gás redutor também. (11)

2.1.3. Redução direta

Reatores de redução direta tem surgido como uma alternativa interessante para a produção de ferro atualmente pois utilizam, principalmente, metano como fonte de gás redutor, que é o combustível fóssil mais amigável com o meio-ambiente, pois possui baixa emissão de CO_2 , além de ser vantajoso para países que possuem pouco coque ou que possuem grandes reservas de CH_4 . Além disso, o crescimento da utilização de fornos elétricos a arco é um outro ponto que favorece o uso de processos de redução direta, pois assim reduz-se a quantidade de sucata utilizada, melhorando a qualidade do aço produzido. (12; 9)

Em 2015, os reatores de redução direta foram responsáveis por aproximadamente 4,9% da produção mundial de ferro, contabilizando 59,371 milhões de toneladas. (1)

Os principais processos de produção de ferro reduzido diretamente (DRI – *direct reduced iron*) são os baseados em gás, como o Midrex e o Hyl. Por usarem majoritariamente gás natural reformado como fonte de gás, os processos de redução direta utilizam não apenas o CO , mas também o H_2 como gás redutor. Os processos podem ser fornos do tipo cuba, retortas ou camas fluidizadas, sendo que os de cuba são os mais comuns. (13; 4)

A reforma do gás natural ocorre com a injeção de metano, vapor d'água e dióxido de carbono em um reformador. As principais reações são:

A primeira é chamada de reforma por vapor (steam reforming of methane – SRM), a segunda é chamada de reforma seca (dry reforming of methane – DRM) e a terceira é chamada de reação de deslocamento do gás de água (water gas shift reaction – WGSR ou WGS). A DRM possui a cinética de reação mais lenta, se comparada às outras.. (14; 15; 16)

Dentro do reator podem ocorrer reações de deposição de carbono no catalisador. Caso isso ocorra, o carbono provém das seguintes reações (quebra do metano, reação de Boudouard e reação de Beggs, respectivamente): (14)

Para evitar que ocorra deposição de carbono no catalisador, utiliza-se razão vapor/carbono (V/C) entre 2,5:1 e 3:1, em reformadores convencionais. A razão V/C, algumas vezes chamada de O/C (oxigênio/carbono) é a razão entre a quantidade de mols de vapor de água para cada mol de metano que entra na unidade de reforma.

O processo Midrex é o mais difundido dentre os processos de redução direta. Ele é um reator contínuo em contra-corrente, onde o gás entra na região inferior e o minério, por cima (Figura 4). Usa majoritariamente gás natural como fonte de gás redutor, mas também pode usar como fonte gás de coqueria e gaseificar carvão. As faixas de proporção H_2/CO variam entre 0,3 e 5,0. Processos da Midrex são responsáveis por aproximadamente 59,7% de toda a produção mundial de DRI. (17; 13)

Figura 4: Esquema de um processo de redução direta com reformador externo. As linhas cheias indicam o caminho dos gases e as linhas pontilhadas indicam o caminho dos materiais sólidos. Adaptado (4)

A Hyl possui diversos processos. Os primeiros (Hyl I e II) eram reatores em batelada. A partir do Hyl III, os reatores passaram a ser contínuos em contra-corrente. O ENERGIRON (esquematizado na Figura 5), a mais nova tecnologia da Hyl, não necessita de um reformador externo de gás natural, sendo que a reforma ocorre dentro do próprio reator, utilizando o ferro esponja formado como catalisador.

Figura 5: Esquema do processo de redução direta da HyL. Adaptado (18)

Estes processos podem ser facilmente integrados com plantas de produção de aço, principalmente aquelas que utilizam forno de arco elétrico e sucata de aço, pois o DRI pode ser introduzido nos fornos para melhorar a qualidade do aço no final e diluir mais as impurezas presentes nas sucatas.

Além disso, o DRI pode, de diversas formas, melhorar o aporte térmico dos fornos. Há maneiras de levá-lo ainda quente até os fornos elétricos. Por sair com uma carburação relativamente alta, há também a queima do carbono presente como forma de manter a temperatura alta nos fornos, o que diminui o gasto de energia elétrica.

2.2. Pelotas de minério de ferro

Os minérios de ferro, após serem lavrados e passarem por processos de beneficiamento (quando necessários), são classificados de acordo com sua granulometria em três faixas: (19)

- Granulado (lump ore): granulometria entre 6 mm e 25 mm, pode ser adicionado diretamente nos processos de redução;
- Sinter feed: granulometria entre 0,15 mm e 6 mm, passa pelo processo de sinterização;
- Pellet feed: partículas menores que 0,15 mm, servem para produção de pelotas.

A pelletização é um processo onde o minério é aglomerado em pequenas esferas, chamadas de pelotas, e depois é endurecido a frio ou a quente. As pelotas após a aglomeração e antes da etapa de endurecimento são chamadas de pelotas verdes. A pelletização ocorre quando a mistura de minério, água e/ou aditivos, como aglomerantes, por exemplo, sofrem um processo de rolamento, o qual pode ocorrer em um disco inclinado ou em um tambor. (20)

Figura 6: Imagens de um tambor e de um disco de pelletização. (19)

As pelotas verdes resultantes são então levadas à etapa de endurecimento. Para isso, elas devem ter uma resistência mínima para poderem ser manuseadas sem que colapsem. O endurecimento pode ser feito a frio ou a quente. O endurecimento (ou cura) a frio, menos comum, ocorre quando ocorrem mudanças físico-químicas no aglomerante em temperatura ambiente. Já o endurecimento a quente, também chamado de queima, ocorre quando as pelotas são levadas a altas temperaturas e ocorre recristalização ou intercrescimento das partículas e fusão parcial da ganga, gerando uma fase líquida que funciona como ponte cerâmica entre as partículas de minério. (20)

2.2.1. Pelotização

O processo de pelletização é pode ser dividido basicamente em duas etapas distintas (21):

- Formação do núcleo;
- Crescimento do núcleo até o tamanho final da pelota.

De acordo com este mecanismo, o aparecimento do núcleo ocorre quando as partículas de minério possuem um filme de água ao redor delas e, conforme elas se encontram, os filmes coalescem e ligam as partículas umas às outras.

Em uma revisão mais recente, Iveson et al (22), dividiram o processo em três etapas:

- Umidificação e nucleação;
- Crescimento;
- Atrito e quebra.

A etapa de molhamento e nucleação corresponde ao momento em que o pó é molhado pelo ligante (água, no caso das pelotas) e começa a gerar os primeiros núcleos (Figura 7). Ao entrar em contato com as partículas secas, a água molha primeiramente as superficiais e, em seguida, avança e molha as partículas internas por forças capilares.

a) umidificação e nucleação

b) crescimento e coalescência

c) atrito e quebra

Figura 7: Etapas de pelotização. (22) - Modificado

A etapa de consolidação e crescimento acontece logo que os primeiros núcleos surgem e pode prosseguir paralelamente à nucleação e molhamento. Ela ocorre pela coalescência de grãos grandes ou quando material fino adere à superfície de um grânulo já existente.

O crescimento ocorre de acordo com o esquema mostrado na Figura 8.

Figura 8: Influência da água na formação de pelotas verdes. (20)

Primeiramente, as partículas já umedecidas se unem e formam um primeiro capilar (A). Estas partículas, conforme são roladas, vão encontrando outras partículas e novos capilares vão sendo formados conforme água e material são adicionados (B), passando pelos estados pendular (C) e funicular (D). Por fim, é atingido o estado capilar (E), que é considerado o estado ótimo. Neste caso, todos os poros estão preenchidos com água, mas a pelota não está recoberta, o que garante a melhor ação das pontes capilares. Por fim, se ocorre o recobrimento de água (F), a pelota torna-se plástica e perde resistência mecânica. (20)

Por fim, a última etapa pode ser dividida em duas seções: quebra de grânulos úmidos durante o processo ou atrito e quebra dos grânulos secos durante manuseamento. A quebra das pelotas úmidas pode auxiliar na distribuição do ligante e controle do tamanho, evitando que pelotas muito grandes sejam formadas. (22)

O aglomerante serve principalmente para evitar que, após seca, a pelota se quebre e forme finos novamente. Os aglomerantes mais comuns são a bentonita e a dolomita, seguidos de outras argilas, óxido ou hidróxido de cálcio e outros sais inorgânicos, além dos aglomerantes orgânicos. (20)

A bentonita é uma argila e é o aglomerante mais comum, geralmente adicionada em teores de 0,5% a 1% em relação ao peso de minério. Ela é uma argila formada por camadas de aluminossilicatos separadas por cátions trocáveis. Ela consegue absorver grandes quantidade de água e é facilmente esfoliada em plaquetas. Isso garante que seja facilmente misturada com o minério durante a etapa de preparação da mistura. (23; 20; 21)

Um dos mecanismos de ação propostos é que estas plaquetas são completamente separadas umas das outras na água e, por possuírem cargas eletrostáticas diferentes nas extremidades em relação às faces, elas se ligam entre si e ao minério, gerando ligações fortes entre as partículas de minério quando ele se seca (Figura 9-a). Em situações onde não há umidade suficiente, há uma outra teoria que diz que as plaquetas apenas se expandem e deslizam umas sobre as outras conforme ocorre cisalhamento, formando fibras que agem como ligação entre as partículas de minério. (Figura 9-b) (23)

Figura 9: a) Mecanismo clássico de funcionamento da bentonita, onde as plaquetas são completamente separadas e agem como ligação entre as partículas de minério. b) Mecanismo proposto para situações onde não há expansão completa e ocorre a formação de fibras de bentonita. (23) - Modificado

2.2.2. Tratamento térmico

A queima das pelotas ocorre para que a resistência mecânica delas seja aumentada de 1 kgf, enquanto verde, para valores maiores que 180 kgf, suficiente para o uso em alto-forno.

As pelotas podem ser queimadas em fornos verticais, forno de grelha móvel e fornos rotativos. Elas são aquecidas cuidadosamente para que ocorra a secagem na primeira etapa de queima e depois são levadas até temperaturas entre 1250°C e 1350°C, onde ocorre recristalização da hematita ou, em outros casos, oxidação da magnetita e crescimento de grão, além da criação de ligações entre as partículas formadas pela fusão da ganga do minério e de aditivos. (20; 19)

Durante a queima diversas fases de óxidos podem ser formadas ligando as partículas de óxido de ferro. Em minérios de magnetita (21) há o crescimento de grão paralelamente à oxidação da magnetita para a hematita. Esta reação ajuda a aumentar a temperatura interna e causa a formação de uma escória líquida, a qual auxilia no aumento da resistência da pelota. A oxidação também ajuda no fornecimento de energia para a decomposição de carbonatos e hidratos presentes, o que melhora a eficiência do processo.

Concentrados de hematita requerem recristalização acompanhada de difusão no estado sólido entre a superfície de duas partículas. A ausência de reação de oxidação da magnetita faz com que temperaturas maiores devam ser fornecidas durante a reação para garantir que ocorra a recristalização. Entretanto, temperaturas muito altas causam a decomposição da hematita para a formação de magnetita em 1390°C, o que deve ser evitado. (24) (Figura 10)

Figura 10: Comparação entre a temperatura de queima e a resistência à compressão de pelotas de magnetita e hematita. (21) Adaptado

Em pelotas ácidas, a maior parte de ligações de escória formadas é por conta da presença da faialita e outros silicatos, como olivinas ($(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$) e fases vítreas. Ao aumentar a basicidade, olivinas com a presença de íons de cálcio começam a ser formadas. Há também a formação de silicatos de cálcio (Ca_2SiO_4), além da presença de ferritas de cálcio. (24)

Frazer et al (25) estudaram o efeito da variação da basicidade no inchamento de pelotas de minério de ferro. Em seu trabalho, os autores estudaram pelotas de diversos minérios diferentes, variadas quantidades de ganga e diversas basicidades binárias. Eles separam as pelotas em três níveis de basicidade: pelotas ácidas ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0,1$), pelotas de baixa basicidade (CaO/SiO_2 entre 0,1 e 0,8) e pelotas de alta basicidade ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 0,8$). Nos casos de pelotas com baixa basicidade e pelotas ácidas, há pouca recristalização das partículas de hematita e a estrutura de poros permanece aberta e há pouco contato entre as partículas. Segundo os autores, não ocorre reação entre a sílica presente e as partículas de hematita.

Em pelotas com basicidade até 1,0 há formação de uma fase vítrea entre as partículas de hematita, formada por sílica e outros constituintes da ganga. Em pelotas de alta basicidade, a estrutura de poros é fechada e há recristalização da

hematita. Os autores citam que são formadas wollastonita (β -CaSiO₃) e pseudowollastonita (α -CaSiO₃), além de ferritas de cálcio (CaO.Fe₂O₃, CaO.FeO.7Fe₂O₃ e CaO.3FeO.Fe₃O₃).

O aparecimento dessas fases também é responsável por diminuir a porosidade das pelotas, pois estas são fases que possuem baixo ponto de fusão e durante a queima podem impregnar os poros. Segundo Dwaraputi et al (26), o uso de outros aditivos que liberam MgO na pelota pode gerar aumento de porosidade, dependendo do teor de sílica presente. No estudo citado, os autores utilizam três aditivos (calcário, magnesita e piroxenita, sendo que as duas últimas são fontes de MgO) e estudam a influência deles nas propriedades de inchamento de pelotas. A presença do MgO gera o aparecimento da fase ferrita de magnésio, a qual surge como ligação entre as partículas de hematita. Há também o aparecimento de fases de silicatos de magnésio nas pelotas.

2.3. Inchamento

O fenômeno de inchamento em pelotas de minério de ferro vem sendo observado desde a década de 1960. Ele começou a ser notado nos altos-fornos japoneses quando foram feitas tentativas de introduzir pelotas como carga. O inchamento tem duas causas principais: a mudança na estrutura cristalina na etapa de redução da hematita para a magnetita e o aparecimento de ferro no formato filamentar (*whiskers*), o que causa diminuição da resistência mecânica das pelotas e pode gerar aparecimento de finos e distúrbios no fluxo de gases dentro do alto-forno. (27; 28)

Desde então, o inchamento vem sendo intensamente estudado. Diversos fatores influenciam no comportamento das pelotas, sendo que alguns estão relacionados à produção e outros, às condições de redução. Os fatores relacionados à produção da pelota envolvem a distribuição granulométrica, composição do minério e aditivos utilizados na pelotização e condições de queima. As variáveis que influenciam o inchamento e que estão relacionadas à redução são a temperatura de redução, composição e fluxo do gás redutor e o grau de redução.

O inchamento pode ser dividido em dois tipos: natural e catastrófico. O inchamento natural causa pequenos aumentos de volume, tipicamente entre 15% e

20%, e é proveniente da variação volumétrica gerada pela mudança de estruturas cristalinas durante a redução do Fe_2O_3 para o Fe_3O_4 .

A transformação da hematita em magnetita ocorre de acordo com a seguinte relação cristalográfica: o plano (111) da magnetita coincide com o plano (0001) da hematita, e a direção $[0\bar{1}1]$ da magnetita é coincidente com a direção $[10\bar{1}0]$ da hematita. O crescimento da magnetita na matriz de hematita gera trincas, as quais fragilizam a estrutura da pelota. (5; 7)

Apesar de não acontecer em todas as pelotas, o principal problema de inchamento é quando ele ocorre de forma catastrófica. Nestes casos, a variação volumétrica pode chegar até 400%. (27) Diferentemente do inchamento natural, o catastrófico ocorre na etapa final de redução da wustita para o ferro metálico. Portanto, é imprescindível o entendimento do mecanismo de aparecimento e quais as modificações necessárias nas pelotas e nos processos para mitigar este fenômeno. Desde os primeiros estudos sobre o inchamento, o aparecimento de ferro na forma de filamentos (whiskers) é apontado como o causador do inchamento catastrófico.

Figura 11: Ferro filamentar crescendo a partir de uma partícula de óxido (29).

Um dos modelos mais conhecidos para o aparecimento de ferro filamentar foi proposto por Nicolle e Rist (29). O mecanismo prevê que a etapa controladora da redução determina o aparecimento ou a ausência de ferro filamentar. Os íons de oxigênio presentes na wüstita são transferidos para o gás redutor, o que gera uma alta razão Fe/O na superfície da partícula. Isso aumenta a atividade dos cátions de ferro na superfície e gera um gradiente em relação ao interior da partícula, onde a razão Fe/O é menor. Isso acontece até que em determinado ponto, a atividade do ferro na superfície seja equivalente à atividade do ferro metálico, o que permite a nucleação de ferro metálico. Paralelamente, este gradiente de íons causado pela diferença de razões Fe/O da superfície e do interior da partícula gera uma força motriz para difusão dos íons de Fe em direção ao centro. Há, portanto, dois processos cinéticos ocorrendo em sequência: reação química na superfície e difusão de íons para o interior.

Se a reação química for mais rápida do que a difusão de íons para o interior da partícula (reação controlada por difusão), forma-se uma região supersaturada de íons de ferro próxima à superfície, o que permite a nucleação de ferro metálico. Este primeiro núcleo só pode continuar o crescimento com a continuação da remoção de oxigênio de regiões próximas. A atividade do ferro metálico é menor que a atividade crítica para nucleação. Assim sendo, há tendência de difusão dos íons de ferro da região para o núcleo recém-formado. Entretanto, como a difusão é lenta, outros pontos da superfície “ignoram” o aparecimento deste primeiro núcleo e continuam a se enriquecer de ferro, o que causa nucleação em vários pontos, os quais podem crescer até que formem uma camada de Fe metálico ao redor das partículas, não ocorrendo o aparecimento de ferro filamentar.

Se a etapa controladora for a reação química, há tempo suficiente para os íons de ferro se difundirem para o interior da partícula, o que reduz a velocidade de concentração de íons na superfície. Isso causa uma supersaturação de íons ao longo de toda a partícula, o que faz com que a nucleação possa ocorrer em qualquer ponto. Logo que o primeiro núcleo aparece, por conta da diferença de atividades, há difusão dos íons de ferro em sua direção. Como a reação química é mais lenta, o fluxo em direção ao núcleo é maior que o processo de supersaturação em outros pontos, o que impede que ocorram outras nucleações e permite o crescimento de ferro metálico na forma de um cilindro, gerando assim um *whisker*.

Figura 12: Mecanismo de aparecimento de ferro filamentar a partir de uma partícula de acordo com os diversos tipos de controle de reação: a) controle por reação química, b) controle por difusão e c) controle misto. Os gráficos mostram a atividade do ferro ao longo do raio da pelota. Adaptado (29)

Há uma terceira situação possível, onde o controle é misto, ou seja, as ordens de grandeza da velocidade da reação e da difusão são similares. Isso causa o

aparecimento de diversos núcleos, que podem crescer na forma de filamentos de formato cônico. Essas possibilidades são ilustradas nas Figura 12.

A composição das pelotas possui um papel importante no inchamento. Alguns óxidos podem causar aumento no inchamento, enquanto outros podem minimizá-lo.

Dentro do mecanismo para surgimento de *whiskers* proposto por Nicolle e Rist (29), o papel dos óxidos tem relação com o tamanho do cátion que se difunde na matriz de hematita. Ao difundirem, os cátions geram distorções no reticulado cristalino. Os cátions maiores que os íons de Fe^{3+} presentes na hematita aumentam a distância entre os átomos e facilitam a difusão, o que muda o controle para a etapa de reação química e, portanto, pode causar geração de *whiskers*. Óxidos como CaO e Na_2O são exemplos. Por outro lado, quando se trata de óxidos com íons menores que o Fe^{3+} , o efeito é oposto: há diminuição no coeficiente de difusão na hematita e consequente mitigação de *whiskers*. Neste segundo caso, tem-se o MgO como exemplo. Os diâmetros de alguns dos cátions citados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Diâmetro de alguns cátions que podem difundir na wüstita e alterar a difusividade dos íons de ferro. (29)

Íon	Diâmetro (Å)
Fe^{2+}	0,75
Ca^{2+}	0,99
Mg^{2+}	0,66
Na^{2+}	0,97
K^{2+}	1,33

Entretanto, caso o CaO não permaneça livre, mas se combine com os óxidos presentes na ganga ou forme ferritas, seu efeito muda e ele passa a agir diminuindo o inchamento das pelotas. (30; 25)

Sharma et al (30) estudaram o efeito de diversos óxidos no inchamento, a saber, MgO , SiO_2 , CaO e Al_2O_3 . As amostras eram provenientes de dois tipos de minérios diferentes e Fe_2O_3 puro. Foram produzidas pelotas sem adição dos óxidos e com adições de 2% até 8%. Foram feitas queimas em diversas temperaturas, entre 1000°C e 1350°C , com tempo de queima variando entre 10 e 80 minutos. De modo geral, todos os aditivos diminuíram o inchamento das pelotas, sendo que o MgO

mostrou melhor resultado, seguido por SiO_2 , CaO e Al_2O_3 , como mostrado na Figura N

Figura 13: Efeito de aditivos no inchamento de Fe_2O_3 puro. Adaptado. (30)

O MgO , apesar de ser refratário, forma uma fase chamada ferrita de magnésio ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) com a hematita nas temperaturas comuns de queima de pelotas (entre 1000°C até 1300°C). Esta fase possui estrutura cristalina de espinélio, assim como a magnetita, o que pode auxiliar na diminuição do inchamento natural durante a redução. Além disso, os autores argumentam que essa fase, juntamente com monticelita e ferro-monticelita, podem envelopar as partículas de hematita e, conseqüentemente, os demais óxidos de ferro durante a redução, gerando um impedimento à formação de whiskers. (30)

O SiO_2 é um dos óxidos mais comuns em minérios de ferro. A presença de SiO_2 pode ser prejudicial à cinética de reação, pois pode formar faialita (Fe_2SiO_4), que é um componente de difícil redução. Sharma et al (30) propõe que a faialita ou outros silicatos vítreos de baixa temperatura de fusão podem impedir o aparecimento de whiskers em pelotas, novamente envelopando as partículas de óxidos de ferro durante a redução.

Quanto ao CaO , os resultados de Sharma et al (30) dependem da temperatura de queima. Em temperaturas mais altas, o CaO age diminuindo o

inchamento, enquanto quando a queima foi feita em 1000°C, a presença do óxido causou inchamento catastrófico. Quando o CaO forma ferritas ou se combina com a sílica da ganga para formar silicatos, estas fases podem agir como “traps” para CaO livre, a qual não contamina a wustita e, conseqüentemente, não agrava o inchamento. A formação de ferritas de cálcio é muito lenta abaixo de 1000°C, o que explica os resultados obtidos por eles com os mesmos teores de CaO. A combinação para formar silicatos é ampliada em temperaturas de queima acima de 1200°C. Os resultados de Sharma et al (30) estão de acordo com o previsto no mecanismo de Nicolle e Rist (29).

Em termos de basicidade, somente um dos ensaios feitos por Sharma et al (30) com adição de CaO possuía basicidade menor que 2,0, e em todos os ensaios os teores de ganga eram maiores do que 3,5%.

Frazer (25) diverge de Sharma et al (30) no papel desempenhado por silicatos de baixo ponto de fusão, propondo que, quanto mais alto o ponto de fusão, maior resistência elas fornecem contra o inchamento causado pelos whiskers. No entanto, os autores concordam em dizer que quanto maior o teor de ganga da pelota, menor é o inchamento.

Sugiyama et al (31) estudaram o efeito de magnesita e da basicidade em pelotas. Os autores variaram o teor de MgO adicionando magnesita nas pelotas. O minério que eles usaram possuía baixo teor de SiO₂ e, para garantir teores de 4% e 8% nas pelotas, foi adicionada sílica também. Além disso, para a razão MgO/SiO₂ de 0,73, foi variada a basicidade binária ao adicionar cal. O teor de CaO no minério era baixo e, assim sendo, na primeira etapa do estudo, onde somente a magnesita era variada, a basicidade binária ficava próxima de zero. Neste estudo, eles citam que a adição de MgO age formando o espinélio ferrita de magnésio (MgO.Fe₂O₃) e que isso é a causa para a diminuição do inchamento. Os autores também citam que a formação de ferrita de magnésio diminui a redutibilidade do minério, mas que esse efeito pode ser compensado pelo aumento de porosidade.

El-Geassy (32) estudou a redução da ferrita de magnésio. O autor dopou hematita pura com até 5% de MgO, com temperatura de sinterização de 1200°C por um período de 20h e, a seguir, realizou a redução em diversas temperaturas entre 900°C e 1200°C com CO puro. O autor observou que a presença de ferrita de magnésio pode melhorar a cinética de redução nos estágios iniciais, mas quando a wustita de magnésio (magnesiowustite) é formada, há um retardamento na

velocidade de reação. O autor argumenta que ocorre uma mudança na etapa controladora ao longo da redução, sendo que, para menos de 60% de redução, é um controle misto entre a difusão gasosa e a reação química na interface entre as fases, enquanto para porcentagens de redução maiores que 60% outros mecanismos podem estar envolvidos. Além disso, há possibilidade de deposição de carbono, o que poderia agir como retardante nos estágios finais de redução. Entretanto, não é claro o papel do MgO na diminuição da velocidade de redução durante estes estágios finais.

O tipo de gás redutor também interfere no comportamento das pelotas. Reduções realizadas com H_2 apresentam inchamento menos pronunciado do que reduções feitas com CO. Segundo Nicolle e Rist (29), a reação de redução com CO como gás redutor possui velocidade menor, o que faz com que o controle da redução seja a etapa de reação química, favorecendo o aparecimento de whiskers. Já o hidrogênio possui cinética de reação rápida, o que passa o controle para a etapa de difusão, o que impede o aparecimento de whiskers.

Fuwa e Ban-Ya (27) realizaram experimentos com H_2 , CO como gases redutores, este com diferentes vazões e pressões parciais. Os experimentos com H_2 como gás redutor não apresentaram inchamento catastrófico. Os gases redutores com CO presente na composição causaram inchamento catastrófico quando a redução ocorria da wustita para o ferro metálico. Os autores não encontraram diferença no comportamento das pelotas em função da vazão de gás. Já a pressão parcial causou variações, sendo que o inchamento aumentou conforme a pressão parcial de CO aumentou até 15%, em uma mistura com Ar. Após 15%, não houve diferença apreciável.

Sharma et al (33) encontrou resultados similares, onde conforme a pressão parcial de CO aumentava, o inchamento tinha o mesmo comportamento. Usando H_2 os autores também observaram inchamento, mas com comportamento oposto ao do CO: ao aumentar a pressão parcial de H_2 no gás redutor, o inchamento diminuía (Figura 14 - a). Com base nisso, foi calculada uma taxa de redução onde ocorre o máximo de inchamento, 1,75%/min, independente dos gases presentes (Figura 14 - b).

Figura 14: Efeito da pressão parcial e da taxa de redução no inchamento de pelotas. Adaptado (33).

3. Materiais e métodos

Os experimentos realizados foram divididos em duas etapas:

- Pelotização e caracterização das pelotas;
- Estudo do inchamento das pelotas obtidas.

As composições das pelotas foram definidas de modo que o efeito individual da alteração da basicidade binária (CaO/SiO_2) e da adição de MgO , assim como seus efeitos conjuntos, pudessem ser analisados.

Os experimentos da primeira etapa buscaram entender de que forma essas duas variáveis influenciam nas propriedades físicas de pelotas de minério de ferro, como a resistência à compressão, quedas e porosidade. Para obter entendimento completo dos fenômenos relacionados aos resultados obtidos, as pelotas foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX).

Na segunda etapa, avaliou-se o efeito destas variáveis no inchamento das pelotas durante a redução, além das análises de fases presentes e grau de redução das pelotas.

3.1. Materiais

Para a preparação das amostras foi utilizado minério de ferro fornecido pela Vale/SA. O *pellet feed* utilizado já possuía calcário e carvão misturado, o que lhe garantia a composição química mostrada na Tabela 2. Por já possuir calcário em sua composição, o minério possuía basicidade binária mínima de 0,76. Entretanto, ao adicionar 0,5% de bentonita, foi possível abaixar a basicidade mínima para 0,61.

O MgO utilizado na confecção das amostras era de grau analítico, da marca Sigma-Aldrich. A bentonita e o calcário utilizado para ajuste das basicidades é proveniente da Samarco/SA. A Tabela 3 mostra a composição da bentonita e a Tabela 4 a composição do calcário.

Tabela 2: Composição do minério de ferro utilizado.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	P	Mn	PF*	C fixo
1,18%	0,45%	96,00%	0,04%	0,90%	0,06%	0,04%	0,09%	0,12%	1,11%

*PF: perda ao fogo

Tabela 3: Composição de bentonita.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	PF
57,77%	16,19%	4,40%	2,58%	0,66%	0,94%	0,94%	10,71%

Tabela 4: Composição do calcário.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	PF
4,78%	0,52%	3,52%	49,25%	40,80%

Foram definidos três níveis de basicidade: 0,61; 1,0; 1,5. Para cada basicidade, foram preparadas pelotas com três níveis de MgO: 0%, 1% e 5%. Dessa maneira, foram feitas 9 composições. A Tabela 5 mostra as composições finais de cada pelota. A nomenclatura das amostras foi baseada no teor de MgO e na basicidade, onde o número após a letra “B” indica a basicidade da amostra e o número após a letra “M” indica o teor de MgO presente na pelota. Para a basicidade, o valor “0” correspondente à basicidade binária 0,61, onde não houve mais adição de calcário.

Tabela 5: Composições das pelotas preparadas.

	Fe _{total}	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	Mn	PF	C fixo	CaO/ SiO ₂
B0M0	66,89%	0,06%	0,90%	1,47%	0,54%	0,07%	0,04%	0,09%	0,18%	1,11%	0,61
B0M1	66,26%	0,99%	0,89%	1,46%	0,53%	0,06%	0,04%	0,09%	0,18%	1,10%	0,61
B0M5	63,73%	4,76%	0,86%	1,40%	0,51%	0,06%	0,04%	0,08%	0,17%	1,06%	0,61
B1M0	66,04%	0,10%	1,52%	1,52%	0,54%	0,06%	0,04%	0,08%	0,70%	1,09%	1,00
B1M1	65,45%	0,99%	1,50%	1,50%	0,53%	0,06%	0,04%	0,08%	0,69%	1,08%	1,00
B1M5	62,96%	4,77%	1,45%	1,45%	0,51%	0,06%	0,04%	0,08%	0,66%	1,04%	1,00
B15M0	64,89%	0,16%	2,36%	1,57%	0,54%	0,06%	0,04%	0,08%	1,41%	1,07%	1,50
B15M1	64,35%	0,99%	2,34%	1,56%	0,53%	0,06%	0,04%	0,08%	1,40%	1,07%	1,50
B15M5	61,89%	4,77%	2,25%	1,50%	0,51%	0,06%	0,04%	0,08%	1,34%	1,02%	1,50

3.2. Pelotização

Os insumos utilizados na produção das pelotas, antes de serem misturados, tiveram suas umidades medidas e a seguir foram pesados para preparar lotes de 2,5 kg, com as massas ajustadas de acordo com a umidade de modo que fosse atingida a composição desejada. A medição de umidade à temperatura de 105°C. Quando a massa da amostra ficava estável por 60 segundos, o equipamento determinava sua umidade com base na diferença das massas.

Quando os insumos já estavam pesados, uma mistura prévia era preparada em um recipiente e, quando necessário, água era adicionada nesta mistura prévia, para elevar a umidade até 8,5% (base úmida). As misturas finais foram feitas em um misturador intensivo de laboratório da marca Eirich Indústria Ltda., modelo R02E (Figura 15) durante 20 segundos.

Figura 15: Misturador intensivo utilizado para preparação do minério a ser pelletizado.

A pelletização foi feita em um disco (Figura 16) da marca Lurgi, com 1,2m de diâmetro, com rotação de 17 rpm e com inclinação de 45°. Para criar os primeiros núcleos era adicionada uma pequena alíquota, a qual era umidificada até que os núcleos comesçassem a surgir. Somente então o restante do minério era adicionado, juntamente com água borrifada, para que os núcleos crescessem e formassem as pelotas.

Figura 16: Disco de pelotização.

Logo após a pelotização, as pelotas resultantes foram classificadas de acordo com o tamanho por meio de peneiramento manual. Pelotas com mais de 16 mm e menos de 11,2 mm foram descartadas. As pelotas na faixa de 11,2 mm a 16 mm foram levadas para caracterização e queima.

3.3. Secagem

A secagem das pelotas foi feita ao ar em uma plataforma com luzes de alta intensidade por 24h (Figura 17). Ao serem retiradas, a umidade presente ficava em torno de 0,3%.

Figura 17: Plataforma de secagem com luzes de alta intensidade.

3.4. Queima

O processo de endurecimento das pelotas por exposição à alta temperatura chama-se “queima”. Nesta etapa, as pelotas verdes (ou secas) eram levadas a um forno do tipo câmara (Figura 18). O ciclo térmico utilizado, o qual busca simular a queima industrial realizada em “pot grate”, é mostrado na Figura 19.

Figura 18: Forno utilizado na queima das pelotas de minério de ferro.

Figura 19: Ciclo térmico de queima das pelotas.

As pelotas passam por uma etapa de secagem em 300°C antes de atingir a temperatura final de queima em 1300°C por 15 minutos. Para garantir homogeneidade no processo, o que permite que as variações de propriedades devido à etapa de endurecimento sejam minimizadas, as queimas foram realizadas em uma placa refratária (Figura 20), a qual acomodava cerca de 30 pelotas de cada vez.

Figura 20: Placa refratária sobre a qual as pelotas foram posicionadas para a etapa de queima.

3.5. Caracterização das pelotas

As pelotas podem ser divididas em três fases desde a pelletização até antes da redução: verdes, secas e queimadas. As pelotas verdes são aquelas que saem do disco e estão com umidade em torno de 10%. As secas são as pelotas verdes após a etapa de secagem e as pelotas queimadas são as que já passaram pelo processo de endurecimento.

Para as pelotas verdes, são realizados ensaios de quedas e resistência à compressão. Para as pelotas secas, apenas ensaio de compressão. Para as pelotas queimadas, são realizados ensaios de compressão e de porosidade, além dos ensaios de redução.

3.5.1. Compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio marca EMIC, mostrada na Figura 21. Para realização deste ensaio, 10 pelotas eram utilizadas em cada ensaio. Nos ensaios das pelotas secas e úmidas, utilizou-se uma célula de carga de 100 N, enquanto nos ensaios das pelotas queimadas utilizou-se a célula de 10 kN.

Figura 21: Máquina Universal de ensaios utilizada nos ensaios de resistência à compressão

3.5.2. Quedas

O ensaio de quedas é realizado somente para as pelotas verdes. Ele serve para aferir o número de quedas que as pelotas podem suportar antes da primeira falha. Para este ensaio, 10 pelotas eram escolhidas aleatoriamente após a pelotização e eram soltas de uma altura de 45 cm sobre uma plataforma de aço (Figura 22) até que a primeira fissura aparente surgisse.

Figura 22: Plataforma para ensaio de quedas.

3.5.3. Porosidade e medição de volume

A medição de volume e da porosidade das pelotas foi realizada em um porosímetro de imagem da marca Automática. O equipamento é composto de um estereomicroscópio que fotografa as pelotas em dez posições diferentes. Por meio das imagens obtidas, o software calcula o diâmetro médio e, conseqüentemente, o volume. Esse procedimento é repetido por seis vezes em cada pelota. Por fim, a massa da pelota é medida em uma balança analítica. Com base nesse dado, é calculada a densidade aparente da pelota. O software pede, como dado de entrada, o teor de ferro total da pelota, com o qual é feito o cálculo da quantidade de hematita presente. Por fim, comparando a densidade da hematita com a densidade aparente, é possível obter a porosidade das pelotas.

Além disso, os valores do diâmetro da pelota a cada medida também são fornecidos, os quais foram utilizados para o cálculo do volume nos ensaios de inchamento.

3.6.Redução Normalizada

A redução das pelotas para o ensaio de inchamento foi feita em um arranjo experimental baseado na norma ABNT NBR ISO 4698. Seis pelotas eram acomodadas acima de um leito de alumina granulada. O gás redutor, com composição de 70% N₂ e 30 % CO e fluxo de 15 NL/min (10,5 NL/min de N₂ e 4,5 NL/min de CO), era injetado por baixo do leito, passava por um filtro distribuidor, permeava pelo leito de alumina, onde era aquecido até atingir as pelotas. A saída do gás ocorria por cima. O aquecimento era feito com rampa de aquecimento de 1°C/min. Pouco antes de atingir 900°C, o gás nitrogênio era ligado. Um termopar ficava acima das pelotas para controlar a temperatura do ensaio, a qual era mantida em 900 °C. Ao atingir a temperatura de ensaio, o CO era ligado e mantido por uma hora. Após esse período, o CO era desligado e a vazão de nitrogênio era mantida durante o resfriamento, que ocorria a 4°C/min. A Figura 23 mostra o aparato experimental.

Figura 23 Sistema de redução. a) Aparato montado para o ensaio. b) Esquematização do aparato.

Antes e depois do ensaio de inchamento, as pelotas tinham seus diâmetros medidos, de modo que fosse possível calcular o grau de inchamento por meio da equação (26) a seguir:

$$\%inchamento = \frac{V_{final} - V_{inicial}}{V_{inicial}} \times 100\% \quad (26)$$

As massas também eram medidas, para controlar o grau de redução das pelotas após o tempo estipulado de 1 hora.

3.7. Redução total

Além dos ensaios de redução baseados na norma, algumas composições foram reduzidas em um outro aparato experimental, para controlar o grau de redução das pelotas até a redução total. Além disso, o inchamento também foi medido ao longo de todo o ensaio.

O aparato, mostrado na Figura 24 (a) esquematizado na Figura 24 (b), consistia de um tubo cerâmico na posição horizontal dentro de um forno. O tudo era

fechado nas duas extremidades por flanges metálicas. Em um dos lados era injetado o gás e do outro o gás era retirado, de onde seguia para um cromatógrafo gasoso.

Em uma das extremidades havia um visor de vidro, por onde foi possível gravar o ensaio e, com base no diâmetro inicial das pelotas, medir o inchamento ao longo da redução. O aquecimento foi feito em $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o gás redutor foi ligado assim que a temperatura atingiu 900°C . A temperatura de ensaio e o gás redutor foram mantidos por 3 horas. Após esse período, o resfriamento foi feito em $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ com argônio passante para evitar que as pelotas reoxidassem. O gás redutor consistia de 1,5 NL/min de Ar e 0,63NL/min de CO para garantir que a velocidade do gás fosse a mesma que nos ensaios baseados na norma.

Figura 24: a) Montagem utilizada nos ensaios de redução completa e b) esquematização da montagem.

O inchamento foi calculado ao analisar as imagens. Era feita a contagem do número de pixels correspondente ao diâmetro das pelotas. A partir do diâmetro, calculava-se o volume de cada uma delas e, com base no volume inicial, era possível medir o inchamento.

O gás de saída foi analisado em um cromatógrafo gasoso. A partir da análise do gás de saída e da composição do gás de entrada, é possível fazer um balanço de massa e saber a quantidade de oxigênio retirada.

3.8. Caracterizações adicionais

Para algumas pelotas queimadas e reduzidas foi feita microscopia eletrônica de varredura (MEV). As pelotas foram cortadas e a seguir lixadas e polidas. O recobrimento utilizado era de grafite, para garantir a condutividade das amostras durante as análises de MEV/EDS. Para cada pelota observada foram feitas imagens em 2 locais diferentes: um na periferia da pelota e outro na região central.

As difrações de raios-x também foram feitas para apenas algumas composições. As amostras eram moídas e colocadas no porta-amostra. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação de Cu K(α). O passo de varredura foi de $0,02^\circ$ e a velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$. O intervalo de 2θ foi de 15° a 120° .

4. Resultados e discussão

4.1. Propriedades físicas das pelotas verdes e secas

Esta primeira fase teve como objetivo observar qual o efeito que mudanças na composição durante a etapa de pelotização produziram nas propriedades físicas das pelotas, avaliando-se os seguintes parâmetros:

- a) Resistência à compressão (verdes, secas e queimadas)
- b) Resistência à queda (verdes)
- c) Porosidade (queimadas)

Na Figura 25 são mostrados os resultados de resistência à compressão das pelotas verdes e os resultados de resistência à queda na Figura 26.

Figura 25: Resistência à compressão das pelotas verdes. Os valores representam a média de 10 medidas e as barras de erro representam o desvio-padrão.

Figura 26: Número de quedas. Os valores representam a média de 10 medidas e as barras de erro representam o desvio-padrão.

Os resultados de quedas nas pelotas não mostram nenhuma tendência em relação às modificações feitas. De modo similar, as adições de CaO, para modificar a basicidade binária, e a de MgO não têm efeito claro no resultado de resistência à compressão das pelotas verdes.

A quantidade de umidade presente nas pelotas verdes possui grande influência em suas propriedades. Dessa forma, tanto o número de quedas, quanto a resistência à compressão, são parâmetros que podem variar muito. Logo após a pelletização, uma das pelotas de cada composição era utilizada para medir a umidade. Considerou-se que as pelotas eram homogêneas e, portanto, o valor é representativo do todo. Os valores são mostrados na Tabela 6. Não foi possível medir a umidade das pelotas da composição B15M5.

Tabela 6: Umidade das pelotas verdes logo após a pelletização.

Composição	Umidade
B0M0	8,38%
B0M1	12,36%
B0M5	11,07%
B1M0	10,64%
B1M1	12,53%
B1M5	12,36%
B15M0	9,90%
B15M1	9,82%
B15M5	-

A umidade das pelotas provém tanto da umidade dos constituintes, que é um fator ambiental, quanto da quantidade de água adicionada durante a preparação das pelotas. Em um processo industrial, os valores são mais controlados, pois a adição de água é automatizada. Neste trabalho, a água foi adicionada de maneira manual ao longo da pelletização. Conforme o minério era adicionado ao disco, mais água era borrifada por cima de acordo com o crescimento das pelotas. Assim sendo, somente era possível saber a quantidade de água adicionada ao final da pelletização, mas durante o processo, esse controle não era feito, o que gera variações experimentais não plenamente controladas.

Comparando-se os valores de umidade com a quantidade de quedas, é possível conjecturar que a umidade ideal, ou seja, aquela que apresentou melhores resultados, é em torno de 12,3%, já que tanto as composições B0M1 e B1M5 apresentaram resultados satisfatórios de quedas e ambas possuíam a mesma umidade após a pelletização. As pelotas com umidade em torno de 9% foram as que mostraram os piores resultados.

Além disso, há que se considerar a interação da água com os componentes presentes. Conforme citado anteriormente, no Item 2.2.1, a umidade das pelotas exerce influência por conta dos estágios de pelletização. Caso a umidade seja baixa, a água não penetra completamente os poros e, portanto, não molha todas as partículas. Caso haja vazios dentro da pelota, sua resistência à quedas e resistência à compressão são impactadas. O caso oposto também, onde a umidade é excessiva, também é prejudicial, já que o caso ideal é quando não há um filme de água ao redor da pelota, já que neste caso, as forças capilares são minimizadas.

Entretanto, a umidade parece não ser o único fator influenciando o resultado de quedas e de resistência à compressão das pelotas verdes. Outros fatores, como a molhabilidade dos constituintes, podem influenciar a qualidade das pelotas verdes, mas não foram considerados durante os ensaios. (22)

4.2. Propriedades físicas das pelotas queimadas

Os resultados de resistência à compressão das pelotas secas são mostrados na Figura 27.

Figura 27: Resistência à compressão das pelotas secas. Os valores representam a média de 10 medidas (exceto no caso da composição B15M5, para as quais foram feitas apenas 5 medidas) e as barras de erro representam o desvio-padrão.

Nota-se que há uma tendência de queda da resistência nas pelotas com MgO 1%. Entretanto, com as adições de 5%, há novamente aumento da resistência para níveis relativamente maiores.

Ao olhar apenas para a basicidade, comparando os níveis de MgO iguais, nota-se que as pelotas de basicidade 1,0 possuem maiores resistências do que as outras duas basicidades.

Na Figura 28 são apresentados os valores de resistência à compressão à frio das pelotas queimadas.

Figura 28: Resistência à compressão das pelotas queimadas. Os valores representam a média de 10 medidas (exceto no caso da composição B15M5, para as quais foram feitas apenas 5 medidas) e as barras de erro representam o desvio-padrão.

Nota-se que a resistência à compressão cai ao aumentar o teor de MgO nas pelotas. As pelotas de basicidade 1,0 possuem os maiores valores de resistência, enquanto as de basicidade 0,61 possuem os menores.

A resistência das pelotas tem relação com as fases presentes e a porosidade, sendo que pelotas mais porosas possuem menor resistência. A porosidade foi medida após a queima e os resultados são mostrados na Figura 29.

Figura 29: Porosidade das pelotas queimadas. As medidas representam a média de 6 pelotas.

É possível notar duas tendências diferentes nos valores apresentados. Ao aumentar o teor de MgO nas pelotas há queda de porosidade em adições de 1% e

aumento nas adições de 5%. Ao analisar a basicidade, nota-se tendência de queda da porosidade conforme há aumento da basicidade. É interessante notar que a porosidade das pelotas da composição B1M5 e da composição B15M5 possuem porosidades similares, mas a resistência daquela é quase o dobro desta. Isso pode ser devido ao aparecimento de fases de menor resistência mecânica nas pelotas B15M5 em comparação com as fases presentes nas pelotas B1M5.

A Figura 30, a seguir, mostra a relação entre a porosidade e a resistência à compressão das pelotas queimadas. Há uma clara relação entre o aumento da porosidade e a diminuição da resistência das pelotas.

Figura 30: Relação entre a resistência à compressão e a porosidade das pelotas queimadas. As barras de erro representam o desvio-padrão de cada medida, isto é, horizontais para o erro na porosidade e verticais para o erro na resistência à compressão.

O endurecimento das pelotas ocorre por formação de pontes de hematita entre as partículas do minério, além da presença de fases líquidas da ganga que podem também agir como ligação entre as partículas. A ligação formada entre as partículas de hematita por recristalização é a de maior resistência. Adicionar elementos na ganga pode formar fases líquidas que envelopem as partículas de

hematita, diminuindo a formação destas ligações, o que pode ser prejudicial. A presença de fases líquidas pode auxiliar o endurecimento até certo ponto, mas em excesso podem ser prejudiciais.

A solubilidade de íons Ca^{2+} no Fe_2O_3 é baixa. Em 1300°C , com base no diagrama de fases $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 31), nota-se que em baixos teores de CaO existe uma fase líquida e hematita pura. Esta fase, conforme vai resfriando, se transforma em ferritas de cálcio. Na presença de SiO_2 há formação de silicatos de cálcio também (34; 24). Estas fases possuem baixo ponto de fusão, o que melhora a densificação das pelotas e, conseqüentemente, diminui sua porosidade.

Figura 31: Diagrama de equilíbrio entre o Fe_2O_3 e o CaO . Calculado no software FactSage em condições oxidantes para garantir a presença de hematita.

Assim sendo, é de se esperar que, ao aumentar a quantidade de íons Ca^{2+} por conta do aumento de basicidade, mais dessas fases líquidas possam ser formadas e, conseqüentemente, pode-se atingir uma melhor densificação das pelotas. Isto está de acordo com Frazer et al (25), que aponta presença de fases

com baixo ponto de fusão por conta da combinação do Ca^{2+} com a hematita, formando olivinas.

Até basicidade 1,0 há formação de vidros com FeO , Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 e SiO_2 , além da formação de faialita (Fe_2SiO_4). Em pelotas mais básicas, por conta da presença de CaO , há formação de ferritas de cálcio e silicatos de cálcio. A presença de fases vítreas nas pelotas causa efeitos negativos na resistência. Isso explica o porquê de as pelotas de basicidade 0,67 possuírem resistência mais baixa que as pelotas de basicidade 1,0. (34)

Segundo Sharma et al (30), há a formação das seguintes fases durante a queima: $\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$ além de silicatos de cálcio, os quais podem agir envelopando as partículas de hematita. Caso a temperatura de queima seja baixa, há a presença de CaO livre, que pode fomentar o aparecimento de ferro filamentar.

Pelotas com mesma basicidade, mas com teores de ganga diferentes possuirão quantidade de fase líquida diferentes. Dessa forma, pode-se explicar a menor porosidade das pelotas mais básicas pela quantidade maior de ganga.

Quanto ao óxido de magnésio, quando este está em contato com a hematita, pode-se formar a fase ferrita de magnésio. Apesar do alto ponto de fusão da ferrita de magnésio (1415°C), sua formação pode ocorrer em temperaturas mais baixas por meio de difusão no estado sólido. (30)

Nas figuras a seguir são mostradas as microscopias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura juntamente com as análises de EDS nas tabelas a seguir.

Figura 32: Imagens de MEV para as pelotas a) B0M0, b) B15M0, c) B0M5 e d) B15M5 queimadas.

Tabela 7: Análise da composição das fases presentes na pelota B0M0

Basicidade 0,61; MgO 0%								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Spot 1	0,32%	0,87%	2,99%	42,38%	3,14%	0,27%	34,18%	15,84%
Spot 2	0,07%	0,59%	2,84%	39,85%	2,30%	0,29%	32,81%	21,26%
Area 1	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%
Area 2	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%

Tabela 8: Análise da composição das fases presentes na pelota B15M0

Basicidade 1,5; MgO 0%								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Spot 1	0,00%	0,00%	0,46%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	99,54%
Spot 2	0,00%	0,00%	0,00%	14,97%	0,58%	0,00%	79,69%	4,76%

Tabela 9: Análise da composição das fases presentes na pelota B0M5

Basicidade 0,61; MgO 5%								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Spot 1	0,00%	14,72%	1,21%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	84,07%
Spot 2	0,00%	15,03%	0,98%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	83,99%
Spot 3	0,00%	11,93%	0,78%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	87,30%
Spot 4	0,00%	0,00%	0,57%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	99,43%
Spot 5	0,19%	4,32%	3,31%	30,47%	1,92%	0,00%	23,75%	36,04%
Spot 6	0,00%	0,00%	0,40%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	99,60%

Tabela 10: Análise da composição das fases presentes na pelota B15M5

Basicidade 1,5; MgO 5%								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Spot 1	0,00%	4,56%	0,00%	16,50%	0,48%	0,00%	37,39%	41,06%
Spot 2	0,00%	0,00%	0,00%	0,32%	0,00%	0,00%	2,04%	97,63%
Spot 3	0,00%	18,59%	1,51%	0,00%	0,00%	0,00%	1,08%	78,82%
Spot 4	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%

Nas imagens de MEV das pelotas B0M5 e B15M5, mostradas nas Figura 32 c) e d), observa-se que há formação de uma fase composta por íons de ferro e de magnésio (cinza claro) na forma de placas alongadas. Este formato é muito similar à magnetita que surge a partir da hematita em determinadas condições, as quais serão discutidas posteriormente. A presença da ferrita de magnésio é confirmada por meio do ensaio de difração de raios X (DRX) de uma pelota B0M5 queimada, que mostra a presença de um espinélio (Figura 33). Os picos da magnetita e da ferrita de magnésio são coincidentes, o que dificulta a determinação de qual das duas fases está presente. Entretanto, baseado nas imagens de MEV e nas análises de EDS que mostram a presença de uma fase composta por íons de ferro, magnésio e oxigênio, pode-se afirmar que a fase ferrita de magnésio foi formada.

Figura 33: DRX da pelota B0M5 queimada.

Nas pelotas de basicidade 1,5, Figura 32 b) e d), nota-se a presença mais acentuada CaO na ganga. Já na pelota B0M0, Figura 32 a), há fases com alto teor de SiO₂ em conjunto com CaO e Fe₂O₃, que pode indicar a presença de olivinas e de faialita.

A ferrita de magnésio é um espinélio. Ela é formada por meio de contra-difusão de íons Mg²⁺ e Fe³⁺. Para manter a neutralidade, para cada 3 íons de magnésio difundidos em direção ao Fe₂O₃, dois íons de ferro devem difundir em direção ao MgO. Entretanto, a difusão do íon férrico é mais rápida, o que pode gerar uma diferença entre cargas. Assim, para neutralizar o óxido, um oxigênio pode deixar o reticulado e o íon Fe³⁺ se torna Fe²⁺. Dessa forma, a ferrita formada pode ter íons ferrosos no reticulado mesmo antes da redução. (35)

Duas simulações foram feitas no software FactSAGE com as condições mostradas na Tabela 11 para avaliar o efeito da presença de óxido de magnésio nas pelotas durante a queima, sem levar em conta fatores cinéticos.

Tabela 11: Condições da simulação de formação de ferrita de magnésio em situações similares à queima.

Temperatura	1300°C
Reagentes 1	100g de Fe ₂ O ₃ + 5g de MgO + 100g de O ₂ + 1,1g de C
Reagentes 2	100g de Fe ₂ O ₃ + 5g de MgO + 100g de O ₂

A presença de 100g de oxigênio foi feita para garantir que a atmosfera fosse oxidante e que todo o carbono presente junto com o minério fosse consumido. Com base nessa entrada, a simulação retornou perda de 1,67g de massa do sólido por meio do gás. Considerando que 1,1g provêm do carbono, que foi oxidado, 0,57g de oxigênio são retirados do óxido de ferro. Isso significa que, mesmo em condições extremamente oxidantes, ocorre uma pequena redução por conta da formação da ferrita de magnésio.

A segunda simulação foi realizada com os mesmos reagentes, mas sem carbono. A simulação calculou, neste caso, que a quantidade de oxigênio retirada da mistura inicial foi 0,56g. Assim sendo, mesmo sem um redutor presente, há formação de íons Fe^{2+} e perda de oxigênio.

A presença da fase ferrita de magnésio nas pelotas queimadas não é a única responsável pela queda na resistência. Sharma et al (30) ao adicionar MgO não observou queda na resistência à compressão das pelotas. Entretanto, diferentemente do trabalho de Sharma et al, neste projeto utilizou-se carvão e calcário juntamente com o minério para auxiliar a queima das pelotas. O carvão e o calcário, durante a queima, geram gases, os quais aumentam a porosidade das pelotas, diminuindo sua resistência. Assim, aliando-se isso à formação da fase ferrita de magnésio, pode-se explicar a queda de resistência observada neste trabalho e por outros autores (26; 36).

Há também a possibilidade da formação de fases mais frágeis ao interagir os óxidos presentes na ganga com o óxido de magnésio. A maior parte do MgO presente reage com a hematita, mas uma parte pode reagir com as fases líquidas formadas, fragilizando-as. Esta hipótese não pôde ser testada ao longo do trabalho. Parte da resistência das pelotas provém da recristalização da hematita. Há referências (35) que citam brevemente que, por conta do aparecimento da ferrita de magnésio, essa recristalização ficaria dificultada, o que de fato explica a queda da resistência observada ao adicionar MgO nas pelotas.

Em sinter há situações onde a resistência tende a cair na região de basicidade 1,5. Isso ocorreria pois silicatos de cálcio seriam formados durante o aquecimento e, durante o resfriamento, mudariam de fase, o que impacta na resistência. (34)

De fato, com exceção da composição sem MgO, as outras duas composições de basicidade 1,5 apresentam menor resistência que as de equivalentes de

basicidade 1,0. O pico de resistência em basicidade 1,0 deve unir a redução de porosidade causada pelo aumento de ganga com a presença de fases resistentes, gerando a melhor resistência nas pelotas.

Além da formação de ferrita de magnésio, o MgO, fica parcialmente na ganga. (24) A presença de íons de magnésio na ganga pode formar olivinas de transição entre a faialita (Fe_2SiO_4) e a forsterita (Mg_2SiO_4). Dessa forma, pode-se supor que a queda de porosidade com 1% de MgO está relacionada com a presença destas olivinas. Na basicidade 1,5 a queda é menor, pois há CaO reagindo e formando ferritas de cálcio também. Quando o teor de MgO sobe para 5%, há excesso de óxidos básicos, portanto, há uma possibilidade maior de o MgO reagir com a hematita e formar a ferrita de magnésio.

Durante a queima das pelotas com MgO, há a recristalização da hematita juntamente com a formação da ferrita de magnésio. A ferrita possui estrutura de espinélio e, portanto, maior volume que a hematita. O formato da ferrita nas imagens de MEV é similar ao formato esperado para a magnetita quando reduzida em altas temperaturas (5). Portanto, o método de formação deve ser similar. Além disso, há dois processos concorrentes nesta etapa: a densificação por conta da recristalização da hematita e formação das pontes cerâmicas em conjunto com a presença de fases líquidas, e a formação do espinélio, que possui volume maior e, por consequência, tende a espaçar mais as partículas enquanto cresce. Esses dois fatores em conjunto podem alterar a porosidade.

Além disso, há que se considerar que a medida de porosidade é baseada na densidade da hematita, como já explicado anteriormente. Dessa forma, a presença de um espinélio de volume maior com o mesmo teor de ferro afeta a densidade do óxido, mas o cálculo continua sendo feito com os valores originais. Assim sendo, há a possibilidade de que, nas pelotas com mais MgO, onde o espinélio foi formado, a medida de porosidade seja maior do que a porosidade real. Entretanto, apesar disso, há sim um aumento na porosidade das pelotas, como observado visualmente pelas imagens de MEV tiradas com menos aumento (Figura 34)

Figura 34: a) B0M0 queimada e b) B0M5 queimada. Nota-se que a pelota com mais MgO apresenta partículas mais espaçadas e mais áreas de poros.

Das pelotas queimadas, apenas as pelotas B0M0, B15M0 e B0M5 foram estudadas por DRX. Não há indicação de fases vítreas, mesmo na de baixa basicidade. Elas são compostas majoritariamente por hematita e com a presença de algum espinélio, provavelmente magnetita. Na pelota B0M5, como já foi citado anteriormente, há a presença de um espinélio composto por íons de ferro e magnésio, a ferrita de magnésio.

4.3. Redução normatizada

As pelotas foram reduzidas em um método similar ao proposto pela norma ABNT NBR ISO 4698. O gás era altamente redutor, com 70% de N₂ e 30% de CO. As pelotas foram mantidas no gás por 60 minutos a 900°C e, após esse período, gás inerte foi passado pela retorta cerâmica até que as pelotas resfriassem completamente. O ensaio difere da norma nas dimensões do tubo (o tubo cerâmico usado possuía maior diâmetro interno) e, conseqüentemente, na velocidade dos gases. Além disso, por ser cerâmico, o resfriamento e o aquecimento eram lentos, mantendo as pelotas reduzidas em alta temperatura por mais tempo do que seria necessário caso uma retorta metálica fosse usada.

Os resultados dos ensaios de inchamento normatizados são mostrados na Tabela 12 e na Figura 35 para facilitar a visualização.

Tabela 12: Resultados do ensaio de inchamento.

Composição	Inchamento
B0M0	22,43%
B0M1	15,51%
B0M5	7,86%
B1M0	11,93%
B1M1	11,42%
B1M5	6,41%
B15M0	17,09%
B15M1	9,61%
B15M5	15,65%

Figura 35: Resultados do ensaio de inchamento baseado na norma.

Observando os resultados, nota-se que a tendência usualmente citada na literatura de que o MgO causa diminuição do inchamento das pelotas é válida, exceto para as pelotas da composição B15M5. Em relação à basicidade, novamente, os resultados estão de acordo com os esperados, sendo que o aumento da basicidade para valores acima de 0,6 causa diminuição do inchamento, novamente, com exceção da composição B15M5. Os resultados aparentemente contraditórios da pelota B15M0, que possui inchamento maior que a B1M0, podem ser explicados pela existência de uma pelota que rachou durante o ensaio de redução, tornando a medida do volume imprecisa e aumentando a média. Caso esta pelota não fosse contabilizada, a média de inchamento ficaria em 10,89 % e, consequentemente, manteria a tendência observada.

As pelotas da composição B15M5 apresentaram diversas rachaduras após a redução por 60 minutos. O aparecimento de rachaduras pode ter ocorrido por conta da baixa resistência destas pelotas.

Há a possibilidade de algum efeito deletério causado pela presença de altos teores de MgO juntamente com altos teores de CaO. Nota-se que a série de composições com basicidade 1,5 foi a que apresentou mais problemas durante a redução, formando diversas trincas (Figura 36) e, em alguns casos, quebrando durante o ensaio, sendo que a B15M5 foi a que mostrou os piores resultados como um todo.

Figura 36: Pelota B15M5 após redução, mostrando a presença de trincas.

Além dos resultados de inchamento, a massa de cada pelota era medida antes e depois do ensaio para obter o grau de redução. Para tal, considerou-se que somente a hematita e a ferrita de magnésio (onde aplicável) foram reduzidas durante os ensaios, o que significa que toda perda de massa é proveniente da retirada de oxigênio destes óxidos. Com base na composição, obtém-se o teor total de oxigênio presente em cada pelota. Dessa forma, o grau de redução é calculado de acordo com a equação (27).

$$\% \text{ redução} = \frac{m_{\text{oxigênio retirado}}}{m_{\text{oxigênio total}}} \times 100\% \quad (27)$$

O grau de redução para as pelotas após o ensaio normatizado é mostrado na Tabela 13 e na Figura 37.

Tabela 13: Grau de redução das pelotas após 60 minutos de redução.

Pelota	Média	Desvio-Padrão
B0M0	31,63%	2,08%
B0M1	45,21%	3,49%
B0M5	62,09%	1,65%
B1M0	53,67%	0,86%
B1M1	59,29%	2,53%
B1M5	70,56%	1,98%
B15M0	42,52%	4,35%
B15M1	56,04%	2,13%
B15M5	61,04%	1,20%

Figura 37: Grau de redução das pelotas após 60 minutos no ensaio baseado na norma.

O grau de redução apresenta tendência similar à observada para a porosidade, sendo que pelotas que possuem 5% de MgO, sendo as mais porosas, também apresentam o maior grau de redução para o tempo determinado pela norma. Nas pelotas com 1% de MgO há aparente queda de porosidade, mas isso não impactou na redução.

É interessante notar que a redução das pelotas da composição B15M5 apresentou o menor grau de redução dentre as pelotas com 5% de MgO, apesar de manter a tendência em relação à basicidade.

Em termos de basicidade, observa-se que a composição com melhor redutibilidade é a de basicidade 1,0. Isso pode estar relacionado com a diminuição da presença de faialita nesta faixa de composição, já que ferritas de cálcio e olivinas

de Ca-Fe podem ser formadas, as quais apesar de serem silicatos possuem melhor redutibilidade que a faialita. Ao aumentar ainda mais a basicidade, há maior presença de ganga e menor porosidade, o que pode afetar a permeabilidade.

Isso não explica, entretanto, a baixa redução da composição B15M5 comparada com as outras pelotas com 5% de MgO. As pelotas dessa composição apresentaram alta quantidade de trincas ao longo da redução, o que deveria melhorar a permeabilidade do gás e, conseqüentemente, a redutibilidade. Uma possibilidade para estes resultados está na combinação de diversos fatores: relativa baixa porosidade quando comparada às pelotas com 5% de MgO e basicidade 0,61, alta quantidade de ganga ao redor das partículas, como observado pelas imagens de MEV, e alta quantidade de ferrita de magnésio, a qual forma a wustita de magnésio durante a redução e é uma fase de difícil redutibilidade. (37; 32; 35)

O fato do grau de redução aumentar com o aumento do MgO é atribuído ao aumento da porosidade presente nas pelotas, já que a ferrita de magnésio formada é uma fase com menor redutibilidade do que a hematita. (31; 37; 7; 38)

Ao correlacionar os valores de redução e de inchamento, observa-se que, em termos de teor de MgO, as pelotas que apresentam os maiores valores de redução são também as que apresentam os menores inchamentos. Entretanto, um dado importante a ser considerado é que o grau de redução de cada composição foi diferente da outra. Isso é um fator importante, pois as pelotas incham até um limite máximo e a seguir começam a encolher. (39).

Portanto, baseando-se apenas nos ensaios realizados de acordo com a norma, poder-se-ia argumentar que as pelotas que apresentaram graus de redução menores possivelmente ainda não teriam atingido o inchamento máximo ou, de maneira similar, que as pelotas que apresentam graus de redução maiores já estariam na etapa de encolhimento.

Um ensaio da pelota B15M1 foi realizado reduzindo-a por apenas 20 minutos em vez de 60 minutos, como pedido pela norma. As pelotas neste ensaio apresentaram inchamento de 14,46% e grau de redução de 41,57%, isto é, possuíam grau de redução menor e inchamento maior que quando reduzidas por 60 minutos. Isso significa que, mesmo em graus de redução relativamente baixos, as pelotas já começavam a sinterizar.

As pelotas B0M0 foram as que apresentaram o menor grau de redução no ensaio normatizado dentre todas as composições preparadas. Mesmo em baixos

graus de redução, a pelota forma ferro metálico nas partículas constituintes (Figura 40), o que significa que já havia sinterização do ferro. Assim sendo, em pelotas com maiores graus de redução haveria mais ferro metálico presente contribuindo para o encolhimento das pelotas, o que pode mascarar os efeitos do inchamento. Para resolver essa situação foram realizados ensaios de redução completa, acompanhando o inchamento durante o período de redução, para obter o valor de inchamento máximo.

4.4. Redução total

Como citado anteriormente, as pelotas reduzidas por uma hora apresentaram graus de redução diferentes, o que pode impactar no valor do grau de inchamento. Dessa forma, foram realizados ensaios em um aparato diferente, o qual permitia avaliar o inchamento por meio de imagens obtidas durante o processo de redução, além de também permitir a análise dos gases resultantes. Dessa maneira, foi possível acompanhar e vincular o grau de redução com o inchamento das pelotas.

O tubo cerâmico utilizado neste ensaio possuía diâmetro diferente do utilizado nos ensaios baseados na norma. Isso impacta na velocidade dos gases dentro do forno. Para garantir que a velocidade fosse próxima dos ensaios anteriores, a vazão dos gases foi ajustada. Somente foram realizados ensaios para quatro das composições: B0M0, B0M5, B15M0 e B15M5. Os resultados do grau de redução em função do tempo são mostrados na Figura 38.

Figura 38: Grau de redução ao longo do tempo para as pelotas reduzidas por 3 horas em 900°C.

O grau de redução das pelotas é calculado com base na diferença entre a composição do gás de entrada e a composição do gás de saída. Na entrada, havia apenas CO como redutor. No gás de saída, há CO não reagido e CO₂ formado na redução. O cromatógrafo gasoso somente fazia uma medida a cada 7 minutos. A concentração obtida em cada medida é dada em %/min. A partir disso, sabendo-se a vazão inicial molar do gás redutor, assume-se que o ferro não foi carburado e, consequentemente, a quantidade de átomos de carbono que entra no sistema é a mesma que sai. Apesar de poder haver um pouco de deposição de carbono por conta da decomposição do CO ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$), ela foi desprezada neste cálculo, pois as análises de DRX não acusaram presença de Fe₃C ou qualquer outra forma de carbono nas pelotas reduzidas.

Com base neste valor, faz-se um balanço molar de oxigênio e, integrando-se este resultado no tempo, é possível obter a quantidade acumulada de oxigênio retirada em função do tempo. Por fim, a partir da composição das pelotas, é possível calcular o grau de redução utilizando a equação (27).

A Tabela 14 mostra o grau de redução das pelotas no ensaio de redução total após 60 minutos e no ensaio normatizado.

Tabela 14: Comparação do grau de redução das pelotas após 60 minutos no ensaio de redução normalizado e no ensaio de redução por 3 horas.

	Normalizado	Redução total
B0M0	31,63%	39,83%
B0M5	62,09%	54,79%
B15M0	42,52%	42,61%
B15M5	61,04%	50,30%

Com exceção das pelotas B15M0, todos os outros valores medidos por meio do cromatógrafo não estão próximos dos valores medidos no ensaio normalizado. Entretanto, as tendências se mantêm. Pelotas com maiores teores de MgO reduzem com mais facilidade do que as pelotas sem MgO. Outra tendência que se mantém é a de que as pelotas B15M5 possuem cinética de redução mais lenta que as pelotas B0M5.

O grau de redução final das pelotas foi medido da mesma maneira que nos ensaios normalizados, a partir da massa inicial e final das pelotas. Este resultado é mostrado na Tabela 15.

Tabela 15: Grau de redução total após o fim da redução no ensaio normalizado (60 minutos) e no de redução total (3 horas).

Pelota	Normalizado	3h
B0M0	31,63%	64,11%
B0M5	62,09%	92,30%
B15M0	42,52%	79,85%
B15M5	61,04%	92,73%

O grau de redução das pelotas parece seguir a tendência da porosidade, em que as pelotas B15M5 e B0M5, as quais são as mais porosas, apresentam maior grau de redução. A pelota B0M0 apresentou baixo grau de redução mesmo após 3h de ensaio.

Até 40 minutos, ela segue a tendência inicial baseada na porosidade. Entretanto, acima de 40 minutos, a velocidade de reação diminui, fazendo com que esta composição obtivesse o menor grau de redução final.

Foi feita difração de raios X para uma das pelotas B0M0 após a redução por 3 horas, para identificar o motivo pelo qual ela não reduz tanto quanto as outras. O resultado é mostrado na Figura 39, a seguir.

Figura 39: DRX da pelota B0M0 reduzida após 3 horas de ensaio.

Nota-se que há a presença de ferro metálico, wüstita e pequenas quantidades de magnetita. Não foi possível quantificar as fases. A faialita é uma fase com baixa redutibilidade. Como não há muitos óxidos básicos na composição B0M0, há a possibilidade de que o SiO₂ presente na pelota reaja e forme Fe₂SiO₄ na periferia das partículas, formando uma camada de faialita que agiria diminuindo a velocidade da redução. Nas análises de EDS/MEV da pelota B0M0 reduzida (Figura 40) não foi possível notar a presença de nenhuma fase com SiO₂ diretamente na borda de uma partícula de ferro ou wüstita, mas foi encontrado entre partículas, em uma região mais interna, o que pode indicar a presença de silicatos ao redor das partículas.

Figura 40: MEV/EDS da pelota B0M0 após 60 minutos de redução.

Tabela 16: Análise de EDS das fases presentes na pelota B0M0 reduzida por 60 minutos.

Óxidos	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃
Ponto 1	0,50%	0,20%	3,00%	43,69%	2,54%	34,49%	15,58%
Ponto 2	Óxido de ferro*						
Ponto 3	Ferro metálico						
Ponto 4	Óxido de ferro*						
Área 1	Ferro metálico						
Área 2	Óxido de ferro*						

*O ponto 2 é um óxido de ferro com mais íons leves (o que dá a coloração mais escura em relação ao outro óxido de ferro presente). Com base nas análises de DRX, pode-se supor que seja magnetita e que o óxido mais claro no Ponto 4 e na Área 2 seja wüstita.

O ferro metálico formado nesta pelota está presente em regiões centrais dos grãos e não ao redor das partículas, o que indica que há nucleação apenas em um

sítio preferencial e crescimento do ferro internamente. Há dois óxidos presentes nas imagens. No MEV, a coloração é dada pela massa dos átomos presentes. Assim sendo, as regiões mais claras são mais pesadas e as escuras, mais leves. Como o DRX não acusou a presença de hematita, supõe-se que o óxido mais claro seja a wüstita e o mais escuro, magnetita. A partir da imagem de MEV, nota-se que a magnetita está ao redor do ferro metálico formado, e não a wüstita como era de se esperar.

As demais pelotas apresentaram curvas de redução muito similares. Todas apresentaram trincas durante a redução, o que auxilia na difusão dos gases para as regiões internas e, conseqüentemente, melhora a cinética de reação.

A velocidade do gás redutor utilizada nos ensaios realizados neste trabalho foi de aproximadamente 1,4 m/s. Não foi possível utilizar vazão maior nos ensaios baseados na norma e, para manter a consistência, os ensaios posteriores de redução completa foram realizados com a mesma velocidade, ajustando-se apenas a vazão.

De acordo com Nicolle e Rist (29) a dificuldade de o gás redutor atingir a superfície das partículas pode causar inchamento, pois há possibilidade de aparecimento de whiskers, caso haja um sítio de nucleação preferencial. Isso ocorre pois a velocidade de reação seria menor e isso favoreceria o aparecimento de whiskers.

Sharma et al (33) também relaciona a taxa de redução com o inchamento e propõem que existe uma taxa de redução onde há um máximo de inchamento. Ao começar de uma taxa pequena e aumentar, o número de whiskers formado seria maior e, por consequência, o inchamento também. Entretanto, aumentando demais a velocidade de redução, o número de whiskers formados seria muito grande, o que impediria que eles crescessem muito e o inchamento seria menor.

Tomando-se o trabalho de Nicolle e Rist (29) como base, era de se esperar que haveria o aparecimento de whiskers. Entretanto não foi possível encontrar whiskers nas pelotas reduzidas. Portanto, a discussão feita por Sharma et al (33) sobre a velocidade de reação e sua influência no crescimento dos whiskers não é válida para as pelotas estudadas.

O grau de inchamento final foi calculado da mesma maneira que nos ensaios baseados na norma, utilizando-se um analisador de imagens. Os resultados, em

conjunto com os resultados do ensaio baseado na norma, são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Grau de inchamento final após a redução no ensaio normatizado (60 minutos) e no ensaio de redução completa.

	Ensaio Normatizado	Redução 3h
B0M0	22,43%	20,70%
B0M5	7,86%	15,33%
B15M0	17,09%	8,00%
B15M5	15,65%	7,93%

Observando os resultados, comprova-se que, de fato, há sinterização do ferro durante os ensaios de redução, já que na redução por 3 horas, com exceção da composição B0M5, todos apresentaram menor inchamento após o ensaio. Entretanto, as pelotas com maior teor de MgO apresentam menor inchamento em comparação com as pelotas de mesma basicidade sem MgO, comportamento similar ao observado no ensaio normatizado.

Por fim, a análise do filme obtido foi feita a partir da contagem de pixels das imagens tomadas a cada 5 minutos de filme. Na base cerâmica onde as pelotas ficaram apoiadas, foram feitas marcações equivalentes a 10 mm, como mostrado na Figura 41. Essas marcações servem de escala para determinação do diâmetro das pelotas.

Figura 41: Marcações na base cerâmica utilizadas como escala para medição da variação de volume das pelotas durante a redução.

A Figura 42, Figura 43, Figura 44 e Figura 45 mostram a evolução das pelotas B0M0, B0M5, B15M0 e B15M5, respectivamente, ao longo do ensaio de redução.

Figura 42: B0M0 em a) 0 minutos de redução, b) 65 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).

Figura 43: B0M5 em a) 0 minutos de redução, b) 40 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).

Figura 44: B15M0 em a) 0 minutos de redução, b) 50 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).

Figura 45: B15M5 em a) 0 minutos de redução, b) 50 minutos de redução (inchamento máximo) e c) 180 minutos de redução (fim do ensaio).

A Figura 46 mostra a evolução do inchamento médio das pelotas ao longo do tempo.

Figura 46: Média do inchamento das pelotas ao longo do tempo.

Nota-se que o inchamento das pelotas ocorre em sua maior parte nos momentos iniciais. Em 60 minutos de redução, algumas já começam a encolher, o que pode ser observado nas imagens retiradas da filmagem. Vale notar que o valor mostrado nos gráficos é a média do inchamento das três pelotas. O inchamento, neste caso, foi medido a partir do diâmetro aparente, a partir do qual era calculado o volume. Considerou-se que a imagem em 0 minutos de redução corresponde ao volume inicial. As Figura 47, Figura 48, Figura 49 e Figura 50 relacionam o inchamento de cada composição juntamente com o grau de redução.

Figura 47: Grau de redução e de inchamento ao longo do tempo para as pelotas B0M0.

Figura 48: Grau de redução e de inchamento ao longo do tempo para as pelotas B0M5.

Figura 49: Grau de redução e inchamento ao longo do tempo para as pelotas B15M0.

Figura 50: Grau de redução e inchamento ao longo do tempo para as pelotas B15M5

A partir dos resultados, é clara a tendência de diminuição do volume das pelotas com o tempo. A maior parte delas, com exceção da B0M0, já apresentam

uma leve diminuição no volume em 60 minutos de redução. A composição B0M0 apresenta o pico de inchamento em um baixo grau de redução. As imagens de MEV desta composição reduzida pela norma mostram que há a formação de ferro mesmo em baixos teores de redução. Isso significa que, mesmo durante o avanço da redução, o ferro já está sendo sinterizado.

Na Tabela 18 são mostrados os inchamentos das pelotas em 60 minutos nos ensaios de redução completa e, para fins de comparação, nos ensaios normalizados.

Tabela 18: Comparação do inchamento em 60 minutos para o ensaio normalizado e o de redução completa.

Pelotas	Normalizado	Redução total
B0M0	22,43%	21,59%
B0M5	7,86%	23,66%
B15M0	10,89%*	10,70%
B15M5	15,65%	14,21%

*Desconsiderando a pelota cujo inchamento foi fora da média

Os resultados para o ensaio de redução total são bastante similares, novamente, com exceção das pelotas B0M5. Nos resultados apresentados na Tabela 18 não foi contabilizada a pelota anormal do ensaio de redução normalizado da composição B15M0, o que faz a média ser bastante similar ao resultado obtido nas pelotas de redução total.

Nota-se o aparecimento de trincas durante a redução, fenômeno causado pelo inchamento e fragilização das pelotas. Durante a redução, a primeira fase a ser formada é a magnetita, a qual possui maior volume específico em relação à hematita. Esta fase cresce na hematita de duas formas: seguindo um modelo de núcleo não reagido e formando uma camada porosa ao redor do núcleo de hematita, ou como lamelas. (40; 41; 5) Em temperaturas mais altas, como a usada nos ensaios realizados, é de se esperar que a magnetita apareça como lamelas.

De fato, as imagens de MEV das pelotas reduzidas por 60 minutos (Figura 40 e Figura 51) mostram a presença de lamelas nas partículas. Nas pelotas B0M5, B15M0 e B15M5, mostradas na Figura 51, percebe-se que a última etapa da redução procede de maneira topoquímica, com o ferro se formando ao redor das partículas.

Figura 51: Imagens de MEV das pelotas a)B0M5, b)B15M0 e c)B15M5 após a redução por 60 minutos.

De acordo com Bradshaw (41), em baixas temperaturas há maior formação de núcleos durante a redução e estes podem crescer isotropicamente até formar uma camada externa de magnetita em um grão e, desta maneira, proceder com a redução de forma topoquímica. Em altas temperaturas, o aparecimento de núcleos é menor pois há uma orientação preferencial de crescimento. Nestas temperaturas, a magnetita formada é densa (41; 28) e a redução provavelmente ocorre por meio de difusão no estado sólido.

Ao surgir, a magnetita cresce preferencialmente na direção (0001) da hematita. A diferença de volume entre os dois óxidos causa tensões na matriz de hematita, a qual é mais frágil. Essas tensões crescem ao ponto de gerar trincas na matriz. Estas trincas podem propagar entre os grãos e fragilizar a estrutura das pelotas.

A presença de óxidos de ferro na forma de espinélio evita que sejam formadas trincas na hematita por conta do crescimento de magnetita durante a redução e isso é o motivo pelo qual o inchamento deveria diminuir com a adição de MgO. Isso pode impactar também na redutibilidade das pelotas de duas formas. A fase ferrita de magnésio é intrinsecamente mais difícil de reduzir do que a hematita. Além disso, minérios compostos por hematita possuem melhor cinética de redução. Ao formar a magnetita, ela pode aparecer de duas formas, como já citado anteriormente. Nos casos de redução topoquímica, ela forma uma camada porosa. Nos casos onde a magnetita forma lamelas, ela pode gerar trincas na matriz de hematita.

Apesar do efeito ser negativo do ponto de vista de resistência das pelotas, as trincas ou a porosidade da magnetita auxiliam na permeação do gás redutor até a interface de reação. No caso da magnetita porosa, a wüstita e, conseqüentemente, o ferro metálico, são porosos também. No caso das trincas, apesar da magnetita ser densa, ela abre novos caminhos para o gás entrar em contato com os óxidos a serem reduzidos. (38)

Na presença de espinélio já desde o início, pode-se pensar que, apesar de ser positivo em relação ao inchamento, ele não auxilia a redução em nenhum dos mecanismos citados acima. Portanto, o aumento da redutibilidade das pelotas com alto teor de MgO deve-se unicamente ao aumento da porosidade.

O aparecimento de trincas facilita a permeação de gás redutor no interior das pelotas, que agora estão expostos, o que pode acelerar a redução das regiões internas.

As pelotas B15M5 são altamente porosas e frágeis. A porosidade inicial destas pelotas permite que o gás redutor possa permear facilmente para o interior das pelotas, fazendo com que a redução proceda rapidamente em regiões superficiais. Por ter baixa resistência, estas regiões ficam mais fragilizadas. Conforme a redução avança para o interior, ocorre o inchamento natural no centro das pelotas. Como as regiões externas já estão frágeis, há o aparecimento de rachaduras. Isso explica o alto grau de redução e o alto inchamento presenciado nessas pelotas em comparação com a pelota de basicidade 1,5 e sem MgO (B15M0).

As pelotas B0M5 apresentaram resultados muito diferentes do esperado no ensaio de redução completa. No ensaio normatizado, essa composição inchou muito pouco, apesar da alta redução atingida nos 60 minutos de ensaio. Contudo, no ensaio por 3 horas o inchamento foi muito mais alto. Mesmo após todo o período de redução e sinterização do ferro, o inchamento permaneceu mais alto do que o do ensaio normatizado. Houve aparecimento de trincas grandes, as quais não estavam presentes no ensaio normatizado. As condições de preparação do ensaio foram cuidadosas em ambos os casos, o que tira o fator de problemas experimentais. Não foi encontrada explicação para o resultado e sugere-se que outro ensaio com novas pelotas seja feito para melhor entendimento.

As pelotas B15M0, B15M5 e B0M0 apresentaram resultados de inchamento similares aos resultados normatizados. Em todas elas, o inchamento máximo foi relativamente baixo, o que indica que a maior parte do inchamento ocorreu por conta da transformação da hematita para a magnetita. Nas pelotas B15M0 o inchamento é menor que nas pelotas B15M5. Visualmente, nota-se menor aparecimento de trincas. Isso pode ser a causa para o menor inchamento. O fato do aparecimento de trincas ser menor tem relação com a capacidade da pelota de absorver as tensões geradas pelo inchamento. Pode-se atribuir isso à maior resistência das pelotas.

No ensaio de redução filmado não se observou o resultado esperado de menor inchamento em relação à adição de MgO em termos de inchamento máximo, sendo que as pelotas com 5% de MgO incharam mais que as pelotas sem MgO. O inchamento final delas nos ensaios de redução normatizados pode ter ocorrido por

conta de maior sinterização do ferro formado. Um indício é que a pelota B15M5, que apresentou baixo inchamento final após 3h de redução, mas inchamento máximo mais alto que a pelota B15M0. Por formar mais ferro metálico, elas podem sinterizar mais ao permanecerem por tanto tempo em altas temperaturas.

Pode-se argumentar que a presença da ferrita de magnésio não é tão eficiente na diminuição do inchamento causado pela transição de fases cristalinas na primeira etapa da redução, já que a presença do MgO parece fragilizar demais as pelotas. Contudo, não foi possível atestar seu efeito no aparecimento de whiskers, pois eles não foram encontrados em nenhuma das composições, nem mesmo nas pelotas sem MgO.

O não aparecimento de whiskers pode ter ocorrido por diversos fatores. A temperatura de queima é muito alta, o que faz com que a superfície das partículas se torne mais suave e, portanto, existam menos sítios de nucleação preferencial do ferro. Além disso, a alta temperatura auxilia na recristalização da hematita e na formação ligações fortes entre as partículas, o que diminui o inchamento.

Vale notar que, apesar da comparação entre o inchamento das pelotas ser válido, em nenhum momento o inchamento chegou a níveis catastróficos, sendo que qualquer das composições é de boa qualidade neste quesito, havendo apenas a limitação por conta da baixa resistência à compressão de algumas composições.

5. Conclusão

A partir do trabalho realizado pode-se tirar as seguintes conclusões:

- a) A presença de MgO nas pelotas causou o aumento da porosidade e, por consequência, aumento na velocidade de reação. Além disso, esse óxido se provou útil na diminuição do inchamento das pelotas por meio dos ensaios normatizados, apesar das diferenças observadas nos ensaios de redução por 3h.
- b) O MgO pode ser utilizado como aditivo para redução de inchamento em pequenas quantidades sem que a qualidade das pelotas queimadas seja grandemente impactada. Em altos níveis de adição, a qualidade das pelotas diminui muito.
- c) A adição de CaO para modificação da basicidade binária age de forma positiva em relação ao inchamento e melhora a qualidade das pelotas queimadas de modo geral.
- d) Faz-se uma crítica ao ensaio de inchamento normatizado já que ele não leva em consideração o inchamento máximo. Propõe-se a utilização de um ensaio adaptado onde a redução possa ser acompanhada visualmente, de modo similar ao realizado durante este trabalho.
- e) Baseado nos ensaios realizados, pode-se dizer que as pelotas de basicidade 1,0 e MgO 1% foram as que apresentaram o melhor conjunto de propriedades, tanto em relação ao inchamento, quanto em relação às propriedades físicas.

Bibliografia

1. **World Steel Association.** *World Steel*. [Online] [Cited: 07 26, 2017.] <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/monthly-crude-steel-and-iron-production.html>.
2. ABM. [Online] [Cited: 06 18, 2015.] <http://www.abmbrasil.com.br/quem-somos/historico/>.
3. *Abnormal swelling during the reduction of binder bonded iron ore pellets with CO-CO₂ gas mixtures.* **Hayashi, Shoji and Iguchi, Yoshiaki.** 2003, *ISIJ International*, Vol. 43, pp. 1370-1375.
4. *Properties and features of direct reduced iron.* **Anameric, Basak and Kawatra, S. Komar.** 2007, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, Vol. 28, pp. 59-116.
5. **Nascimento, R. C., Mourão, M. B. and Capocchi, J. D. T.** Microstructures of Self-reducing Pellets Bearing Iron Ore and Carbon. *ISIJ International*. 1997, Vol. 37, pp. 1050-1056.
6. **Peacey, J. G. and Davenport, W. G.** *The Iron Blast Furnace - Theory and Practice*. s.l. : Pergamon Press, 1979.
7. **Edström, J. O.** The Mechanism of Reduction of Iron Oxides. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1953, pp. 289 - 304.
8. **Rosenqvist, Terkel.** *Principles of Extractive Metallurgy*. s.l. : McGraw-Hill, 1974.
9. **Manning, C. P. and Fruehan, R. J.** Emerging Technologies for Iron and Steelmaking. *JOM*. Outubro 2001, Vol. 53, pp. 36-43.
10. **Gomes, F.M.** *História da Siderurgia no Brasil*. s.l. : Editora Itatiaia Limitada, 1983.
11. **Wallace, J. P., et al., et al.** The Blast Furnace Facility and Equipment. [book auth.] David H. Wakelin. *The Making, Shaping and Treating of Steel - Ironmaking*. 1999.
12. **Ashrafian, R., et al., et al.** *Direct Reduction of Iron Ore Using Natural Gas*. Trongheim : s.n., 2011.
13. **Kurunov, I. F.** The direct production of iron and alternatives to the blast furnace in iron metallurgy for the 21st century. *Metallurgist*. 2010, Vol. 54, pp. 355-342.
14. *Catalyst deactivation in industrial combined steam and dry reforming of natural gas.* **Banisharifdehkordi, F. and Baghalha, M.** 2014, *Fuel Processing Technology*, Vol. 120, pp. 96-105.
15. *Coke formation possibility during production of reducing gas in large scale direct reduction plant.* **Sadri, M., Vakhshouri, K. and Hashemi, M. M. Y. M.** 2007, *Ironmaking & Steelmaking*, Vol. 34, pp. 115-123.
16. *Modeling and simulations of a reformer used in direct reduction of iron.* **Ajbar, Abdelhamid, Alhumaizi, Khalid and Soliman, Mustafa.** 12, 2011, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 28, pp. 2242-2249.
17. **MIDREX.** Process Technologies - Gas Reducing Sources. *Midrex*. [Online] [Cited: 05 23, 2016.] <http://www.midrex.com/process-technologies/the-midrex-process/sources-of-reducing-gas>.
18. **Steffen, R. and Lungen, H.** State of the art technology of direct and smelting reduction of iron ores. *La Revue de Métallurgie*. Março 2004, pp. 171-182.
19. **Poveromo, J.J.** Iron Ores. [book auth.] David H. Wakelin. *The Making, Shaping and Treating of Steel - Ironmaking*. 1999.

20. **Moraes, Sandra Lúcia.** Contribuição ao entendimento do efeito de agente coloidisante no processo de pelletização de concentrado de minério de ferro. *Tese de Doutorado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*. São Paulo : s.n., 2014. p. 131.
21. **Devaney, F. D. and Childs, M. H.** Pelletizing. [book auth.] Julius H. Strassburger. *Blast Furnace - Theory and Practice*. 1969, Vol. 1, VII, pp. 279-324.
22. **Iveson, Simon M., et al., et al.** Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology*. 2001, Vol. 117, pp. 3-39.
23. **Eisele, T. C. and Kawatra, S. K.** A review of binders in iron ore pelletization. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.* 2003, Vol. 24, pp. 1-90.
24. **Srb, Jaroslav and Ruzickova, Zdenka.** *Pelletization of Fines*. s.l. : Elsevier, 1988. Vol. 7.
25. **Frazer, F. W., et al., et al.** The relationship between basicity and swelling on reduction of iron-ore pellets. *International Journal of Mineral Processing*. 1975, Vol. 2, pp. 353-365.
26. **Dwarapudi, S., et al., et al.** Effect of fluxing agents on the swelling behavior of hematite pellets. *International Journal of Mineral Processing*. 2014, Vol. 126, pp. 76-89.
27. **Fuwa, T. and Ban-Ya, S.** Swelling of Iron Ore Pellets During Reduction. *Transactions ISIJ*. 1969, Vol. 9, pp. 137-147.
28. **Taniguchi, S., Ohmi, M. and Fukuhara, H.** Influences of structural changes and swelling during reduction upon crushing strength of a metallized pellet. *Transactions ISIJ*. 1978, Vol. 18, pp. 633-640.
29. **Nicolle, R. and Rist, A.** The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite. *Metallurgical Transactions B*. 1979, Vol. 10, pp. 429-438.
30. **Sharma, T., Gupta, R. C. and Prakash, B.** Effect of Firing Conditions and Ingredients on the Swelling Behaviour of Iron Ore Pellets. *ISIJ International*. 1993, Vol. 33, pp. 446-453.
31. **Sugiyama, T., Shirouchi, S. and Tsuchiya, O.** Effect of Magnesite on the Properties of Pellets at Room and Low (900°C) Temperature. *Transactions ISIJ*. 1983, Vol. 23, pp. 146-152.
32. **El-Geassy, A. A.** Gaseous Reduction of MgO-doped Fe₂O₃ Compacts with Carbon Monoxide at 1173-1473K. *ISIJ International*. 1996, Vol. 11, pp. 1328-1337.
33. **Sharma, T., Gupta, R. C. and Prakash, B.** Effect of Reduction Rate on the Swelling Behaviour of Iron Ore Pellets. *ISIJ International*. 1993, Vol. 7, pp. 812-818.
34. **Bogdandy, Ludwig von and Engell, Hans-Jürgen.** *The reduction of iron ores*. s.l. : Verlag Stahleisen, 1970.
35. **Guo, Yu-Feng and Guo, Xing-Min.** Formation of [Mg_{1-x}Fe_x]O.Fe₂O₃ in solid-state reactions between MgO and Fe₂O₃ in the Fe₂O₃-rich system. *ISIJ International*. 2017, Vol. 57, pp. 228-235.
36. **Dwarapudi, Srinivas, et al., et al.** Effect of pellet basicity and MgO content on the quality and microstructure of hematite pellets. *International Journal of Mineral Processing*. 2011, Vol. 99, pp. 43-53.
37. **Sugiyama, T., et al., et al.** Effect of MgO on the Reduction of Pellets at 900°C. *ISIJ*. 1980.
38. **Bitsianes, G. and Joseph, T. L.** Topochemical Aspects of Iron Ore Reduction. *Journal of Metals*. 1955, pp. 639-645.

39. **Taniguchi, S. and Ohmi, M.** Factors influencing the crushing strength of a metallised pellet after hydrogen reduction. *Transactions of JIM*. 1978, Vol. 19, pp. 581-587.
40. **Taniguchi, S., Ohmi, M. and Hukuhara, H.** Structural changes in hematite grains composing a self-fluxing pellet during hydrogen reduction. *Transactions ISIJ*. 1980, Vol. 20, pp. 753-758.
41. **Bradshaw, A. V. and Matyas, A. G.** Structural changes and kinetics in the gaseous reduction of hematite. *Metallurgical Transactions B*. 1976, Vol. 7B, pp. 81-87.
42. **Iljana, Mikko, et al., et al.** Dynamic and Isothermal Reduction Swelling Behaviour of Olivine and Acid Iron Ore Pellets under Simulated Blast Furnace Shaft Conditions. 2012, Vol. 52, pp. 1257-1265.
43. **Bahgat, M., Hanafy, H. A. and Lakdawala, S.** Influence of Iron Ore Mineralogy on Cluster Formation Inside the Shaft Furnace. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2016, Vol. 10, pp. 555-560.
44. **Jallouli, M. and Ajersch, F.** Analytical model for the swelling of sintered iron oxide pellets during the haematite-magnetite transformation. *Journal of Materials Science*. 1986, Vol. 21, pp. 3528-3538.