

CARACTERIZAÇÃO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE PÓ DE EXAUSTÃO E ESTUDO TERMODINÂMICO DAS FASES PRESENTES¹

Elisa Pinto da Rocha²
Gláucio Soares da Fonseca³
Marcos Flávio Campos⁴
José Adilson de Castro⁵

Resumo

No presente trabalho objetivou-se o reconhecimento e a quantificação de fases presentes na pelota auto-redutora de PAE pela difração de raios-x, através do software Match, obtendo como resultados as fases magnetita (11,58%), ferrita de zinco (11,38%), óxido de zinco (11,1%), wustita (14,05%), ferro puro (5,5%), coque (26,4%) e quartzo (19,93%). A título de comparação, os resultados das frações dos constituintes obtidos a partir das fases detectadas, foram confrontados com os valores encontrados através das técnicas de EDS (*spectroscopy dispersive energy*), e emissão atômica. A difração de raio-x mostrou-se eficiente para a determinação de oxigênio, carbono e ferro, mas apresentou valores discrepantes para a determinação de silício em relação às outras técnicas. Além disso, foram construídos diagramas de equilíbrio termodinâmicos entre a média dos constituintes encontrados, pelo *software* Thermocalc. A previsão da reação de redução dos óxidos presentes possibilitara a definição de condições favoráveis para a recuperação de metais de alto valor econômico como o zinco e o ferro.

Palavras-chave: Pelota; Pó de aciaria elétrica; Termodinâmica; Caracterização.

CHARACTERIZATION OF SELF-REDUCTOR PELLETS OF ELECTRIC ARCF-FURNACE DUST AND THERMODYNAMIC STUDY

Abstract

This study is focused on recognizing and quantifying the present phases in the self-reducing pellet of electric arc furnace dust based on the x-ray diffraction technique, using the software Match, obtaining as results the phases magnetite (11,58%), zinc ferrite (11,38%), zincite (11,1%), wustite (14,05%), pure iron (5,5%), carbon (26,4%) e quartz (19,93%). In order to compare the results, the constituent fractions from the detected phases were confronted with the values obtained using EDS analysis (*spectroscopy dispersive energy*) and atomic emission techniques. The results obtained from this analysis shown that the x-ray diffraction was efficient to determine oxygen, carbon and iron, but showed discrepant values to determine silicon in comparison with the other techniques. In addition, thermodynamic diagrams were constructed among the phases using the Thermocalc software. The predictions of the fundamentals for the reduction reactions of these oxides gives necessary information to design suitable conditions for recovering high economic value metals such as zinc and iron.

Key words: Pellet; Electric arc-furnace dust; Characterization.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

² Eng. Química, Mestranda PPGEM/UFF.

³ Dr. Professor PPGEM/UFF.

⁴ D.Sc. Professor PPGEM/UFF.

⁵ Ph.D. Professor PPGEM/UFF.

1 INTRODUÇÃO

A produção de aço bruto no Brasil alcançou a cifra de 33,73 milhões de toneladas nos últimos doze meses. Uma conseqüência que merece grande atenção devido à alta produção de aço é a geração de resíduos durante todas as etapas do processo produtivo. Estima-se que para produzir uma tonelada de aço, tem-se um total de até 170 kg de resíduos sólidos gerados durante todo o processo, ou seja, cerca de 5,74 milhões de toneladas destes resíduos foram gerados no Brasil nestes doze últimos meses.⁽¹⁾

Durante o processo de produção do aço em fornos de arco elétrico (FEA) e conversores a oxigênio (LD), podem-se atingir temperaturas de 1.600°C ou mais, fazendo com que muitos elementos químicos como ferro, zinco e chumbo sejam volatilizados e resfriados em forma de pó, e posteriormente capturados pelos coletores de pós.⁽²⁾ Dentre as vantagens em reaproveitar estes resíduos no processo produtivo, estão: a redução por demanda de matérias-primas convencionais, os custos com instalação e operação de equipamentos antipoluição instalados nas usinas e a redução da quantidade de resíduos descartados inadequadamente, que em geral causam degradação ambiental.

Atualmente a indústria siderúrgica tenta o reaproveitamento dos resíduos do pó de coletor de aciaria para produção de pelotas auto-redutoras, que poderiam retornar após fabricação, como matéria-prima. A redução de finos de minério de ferro presentes no pó de aciaria elétrica, por carbono sólido quando aglomerado juntamente na forma de pelotas, apresenta vantagens cinéticas (melhor contato entre as partículas, geração interna de gases redutores aumentando a difusão gasosa).⁽³⁾

Para garantir a qualidade da pelota auto-redutora de PAE, é necessário conhecer suas fases presentes, distribuição interna e campos de estabilidade das mesmas. As caracterizações microscópicas, químicas, estruturais, mineralógicas e físicas, informam sobre as fases presentes nos aglomerados, sendo possível a escolha de um processo adequado para seu tratamento, eliminando as impurezas contidas no material.⁽⁴⁾

A caracterização microestrutural das pelotas influi na compreensão dos fenômenos de aglomeração, suas propriedades e em seus comportamentos nos processos de redução nos altos-fornos ou outros processos alternativos. Conhecendo-se melhor os comportamentos termodinâmicos das fases contidas na pelota, é possível ampliar o entendimento do comportamento de constituintes importantes, como o zinco e o ferro durante o processo de redução.⁽⁴⁾

A caracterização estrutural das poeiras de aciaria, indica presença majoritária de fases como $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ (cálcio-ferrita), Fe_3O_4 (magnetita), ZnO (zincita), $\text{ZnMnFe}_2\text{O}_4$ (franklinita), ZnFe_2O_4 (ferrita de zinco) e FeOSiO_2 (fayalita). Conhecendo-se a composição, suas informações quantitativas, e possíveis fases do resíduo de aciaria, torna-se mais fácil analisar a qualidade da pelota e seu comportamento durante o processo de redução no alto-forno, facilitando a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.⁽⁴⁾

De acordo com Iglesias et al.,⁽⁵⁾ a quantificação de fases do *sinter* a partir da análise de imagens por microscopia óptica apresenta bons resultados para a identificação de hematita, magnetita e ferritos, mas mostrou certa discrepância para as medidas de silicatos.

A partir da análise de imagens em baixa resolução, com a construção de mosaicos, Wagner et al.,⁽⁶⁾ conseguiu identificar e calcular as frações de fases hematita, ferrito, escória e poros.

Mendes,⁽⁷⁾ realizou a caracterização de aglomerados de minérios com adição de pó de aciaria elétrica, através das técnicas de difratometria de raio-x e microscopia óptica, observando o aumento da porosidade sem prejudicar a resistência à compressão durante o processamento térmico.

No presente trabalho foi realizada a caracterização da pelota auto-redutora de PAE, identificando os constituintes através da técnica de EDS, absorção atômica e as fases presentes através da difração de raios-x, utilizando o *software* Match. Um estudo termodinâmico através da construção de diagramas de equilíbrio entre as fases identificadas foi feito com a ajuda do *software* Thermocalc.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho consiste em duas etapas:

- caracterização da pelota: caracterização qualitativa e quantitativa da pelota; e
- geração de diagramas de equilíbrio de fases.

2.1 Preparação das Amostras

As pelotas foram pulverizadas com granulometria abaixo de 10 μm , para realização dos experimentos no difratometro de raios-x, EDS e emissão atômica.

Na Figura 1 mostra-se uma foto das pelotas em sua forma original e as mesmas pulverizadas para a análise.



Figura 1. Foto das pelotas e respectiva pulverização.

2.2 Caracterização da Pelota

A caracterização da pelota consistiu no reconhecimento dos seus constituintes pelas técnicas de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e EDS (*energy dispersive spectroscopy*), e das fases formadas por estes elementos utilizando a dispersão de raios-x com auxílio do *software* Match.

A espectrometria de emissão atômica foi realizada na CSN (Companhia Siderúrgica Nacional) em Volta Redonda, com o equipamento Espectrômetro de Emissão Atômica por plasma acoplado Indutivamente (ICP-AES), modelo Genesis, fabricante Spectru.

No processo de emissão atômica, fontes de luz são emitidas na amostra, e parte da luz é absorvida pelos átomos que passam para o estado excitado. Conhecendo-se a energia luminosa inicialmente emitida e a energia final, é possível determinar a

quantidade de energia absorvida pelos átomos. Como cada átomo apresenta um estado particular de excitação, absorvendo uma determinada quantidade de energia, torna-se possível a identificação e quantificação dos átomos presentes na amostra.⁽⁸⁾

O plasma é definido como uma mistura gasosa de elétrons e íons positivos que se encontram em movimento. No caso da emissão atômica, é utilizado o plasma de argônio, capaz de absorver grande energia e com isso, manter a temperatura acima de 10.000 K; fator este importante para a excitação dos átomos.⁽⁸⁾

Dentre as vantagens⁽⁸⁾ encontradas na espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, estão: o reconhecimento de constituintes em baixas concentrações; a obtenção simultânea de diversos espectros de uma única vez; e a baixa interferência química devido à alta temperatura.

Para realização do experimento, uma pelota de aproximadamente 5 g foi pulverizada utilizando-se um almofariz de cerâmica.

O EDS (*spectrometry dispersive energy*) é um acessório acoplado ao MEV (microscópio eletrônico de varredura) utilizado para a caracterização microscópica de materiais. Um feixe de elétrons é emitido fazendo com que os elétrons mais externos de um átomo ou íon, passem para seu estado excitado variando o nível energético. Quando este elétron retorna ao seu estado original liberando a energia adquirida, emitida como comprimento de onda, o detector instalado no MEV, mede essa energia. Como a energia emitida pelos elétrons é característica individual de cada átomo, torna-se possível então, a determinação dos elementos químicos presentes na área escolhida. Na espectroscopia de energia dispersiva (EDS), os raios-x são distribuídos pela ordem de energia e partindo-se do mais baixo número atômico para o mais alto.⁽⁹⁾

A aquisição dos difratogramas por EDS foi realizada pelo software Smart SEM em um Microscópio Eletrônico de Varredura motorizado Zeiss EVO MA 10, e detector de raio-x acoplado EDAX. Os parâmetros de ajuste da câmera foram mantidos constantes para um dado campo representativo da amostra.

A amostra em pó foi colocada de forma a preencher totalmente a fita carbono fixada no suporte metálico utilizado no MEV. Para garantir que a concentração de carbono não fosse afetada pelo carbono presente na fita carbono, onde a amostra foi fixada, procurou-se focalizar em um grão da amostra e então realizar a EDS.

A varredura foi realizada para cinco diferentes áreas da amostra, e posteriormente calculada a média da composição dos constituintes encontrados.

A título de comparação, fez-se o experimento com difração de raios-x, obtendo as fases presentes na amostra. Com as fases encontradas, calculou-se o percentual de constituintes e comparou-se com aqueles encontrados em emissão atômica e EDS. Procurando analisar a homogeneidade da composição química da amostra em todo seu volume, a pelota foi dividida em quatro partes aproximadamente iguais, e cada parte foi pulverizada e colocada em um suporte metálico do difratômetro, uma por vez, no centro entre a fonte de raios-x e o detector (posicionamento comumente chamado de círculo de Bragg).⁽¹⁰⁾

O difratômetro de raios-x XRD-6000 Shimadzu, trabalhou com radiação Co K α , uma intensidade de corrente de 30 mA e uma tensão de 30 kV e com a configuração mais comum ($\theta/2\theta$), onde a amostra move-se numa velocidade angular θ e o detector no dobro desta, de forma que ele está sempre detectando as contagens refletidas no plano da amostra.

A varredura foi feita em uma faixa de ângulo de 30° a 100° em um passo de 0,02°. O tempo utilizado para cada intervalo de ângulo foi de 0,6 s determinando um tempo total de 35 min de análise para cada parte da amostra.

O software responsável pela aquisição dos difratogramas, finalizado o experimento, foi o Powder Cell 2.4.

A interpretação dos resultados consiste em superpor os difratogramas obtidos experimentalmente, com difratogramas de fases já conhecidas e tabelados.

Para a identificação das principais fases presentes, foi utilizado o *software* Match versão 1.10a com o banco de dados Powder Diffraction (PDF). A quantificação de fases geradas pelo *software* Match é calculada pelo método de Rietveld.

O método de Rietveld⁽¹⁾ é um método matemático baseado nos mínimos quadrados que ajusta o difratograma experimental a padrões calculados a partir dos parâmetros cristalográficos das fases presentes.

Pela Equação 1, calcula-se a quantidade minimizada no refinamento.

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

Onde, $W_i = 1/y_i$; y_i é a intensidade observada no enésimo passo e y_{ci} é a intensidade calculada no enésimo passo.

2.2.1 Comparação entre as técnicas

Os elementos catiônicos em baixa concentração detectados no EDS e emissão atômica foram agrupados, e comparados com o silício encontrado na difratometria de raios-x, já que o difratômetro de raios-x não detecta as fases em baixa concentração.

Foi feita uma comparação entre os resultados obtidos em EDS e difratometria de raios-x, e EDS e emissão atômica, visando validar a metodologia desenvolvida. Além disso, obteve-se o erro relativo percentual entre as técnicas.

2.3 Geração de Diagramas de Predominância de Fases

Com o reconhecimento dos constituintes presentes na pelota pelas técnicas de EDS e raio-x, foram construídos diagramas de predominância de fases em função da quantidade de carbono e variação de temperatura. Para a realização dos diagramas, foi utilizado o *software* Thermocalc v.5 com a base de dados TCEMP2 (realiza cálculo de fases presentes em minérios).

Alguns valores determinantes para a construção dos diagramas foram: intervalo de faixa de temperatura de 298,15 K a 1573,15 K, a pressão total do sistema de $1,013 \times 10^5$ Pa, número total de moles 1 de constituintes, fração de constituintes é a média das frações encontradas por difração de raio-x e EDS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Emissão Atômica e EDS (*Spectroscopy Dispersive Energy*)

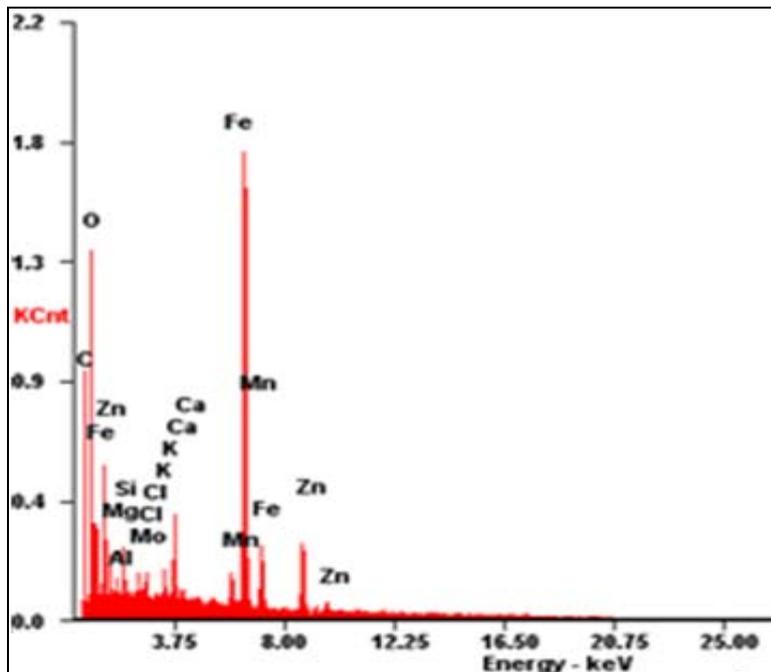
O resultado obtido na emissão atômica por plasma acoplado indutivamente é mostrado na Tabela 1, em % (p/p).

Tabela 1. Peso percentual dos elementos presentes na amostra pela espectrometria de emissão atômica por plasma

Elementos	%(p/p)
Alumínio	0,16
Cálcio	4,16
Cobalto	0,012
Cromo	0,22
Ferro	35,43
Potássio	1,04
Magnésio	2,02
Manganês	2,06
Níquel	<0,08
Silício	1,31
Zinco	9,65
Total	56,08

Os 43,92% restantes não identificados, são oxigênio e carbono como será comprovado a seguir pelos experimentos de EDS e raios-x.

A Figura 2 mostra o difratograma obtido no EDS para uma área aleatória da amostra.



Element	Wt %	At %
<i>C K</i>	30.29	52.38
<i>O K</i>	22.36	29.03
<i>MgK</i>	01.40	01.19
<i>AlK</i>	00.29	00.22
<i>SiK</i>	00.83	00.61
<i>MoL</i>	00.70	00.15
<i>ClK</i>	00.46	00.27
<i>KK</i>	00.69	00.36
<i>CaK</i>	01.96	01.02
<i>MnK</i>	02.00	00.76
<i>FeK</i>	29.70	11.04
<i>ZnK</i>	09.31	02.96

Figura 2. EDS correspondente para uma área aleatória da amostra.

Outras áreas da amostra também foram analisadas. A Tabela 2 mostra os elementos detectados em cada área analisada e a respectiva média percentual em peso para cada constituinte.

Tabela 2. Média percentual em peso dos elementos encontrados para cinco áreas aleatórias da amostra pelo EDS

Elementos	Result1	Result2	Result3	Result4	Result5	Média (%p/p)
Carbono	30,29	38,48	21,51	19,16	26,28	27,144
Oxigênio	22,36	23,67	24,22	14,36	21,83	21,288
Magnésio	1,4	1,07	1,86	0	1,68	1,202
Alumínio	0,29	0	0	0,52	0,25	0,212
Silício	0,83	0,74	1,1	0	0,65	0,664
Molibdênio	0,7	0	0,86	0	0	0,312
Cloro	0,46	0	0	0	0,35	0,162
Potássio	0,69	0	0,76	0	0,59	0,408
Cálcio	1,96	1,59	2,38	2,89	4,48	2,66
Manganês	2	0	2,2	0	0	0,84
Ferro	29,7	24,71	33,74	52,49	37,21	35,57
Zinco	9,3	8,2	10,49	10,58	6,68	9,05
Total	99,98	98,46	99,12	100	100	99,698

Alguns constituintes presentes em pequena percentagem apresentados na Figura 2, como, por exemplo, molibdênio, cloro e alumínio não apareceram em outras áreas. Isto pode ser explicado pelo fato da varredura ter sido realizada em cima de um grão da amostra. Como cada partícula pode apresentar diferença na composição, é possível obter diferentes percentuais do mesmo constituinte, ou mesmo a total ausência de determinado constituinte em um grão e outro não, como é o caso do alumínio não detectado nos resultados 2 e 3, e carbono e ferro que apresentam grande discrepância de valores para os resultados 2 e 4.

Existem elementos que apresentam valores energéticos de excitação próximos, diminuindo a confiabilidade da técnica EDS que pode confundir um elemento com outro. Portanto, alguns constituintes apresentados na Tabela 2 que não aparecem na Tabela 1 com características energéticas parecidas podem ter sido confundidos com cálcio, manganês e magnésio detectados em maior quantidade pela espectrometria de emissão atômica.

3.1.1 Comparação entre emissão atômica x EDS

A Tabela 3 mostra a média percentual em peso dos elementos identificados pela técnica de emissão atômica e EDS, e o erro relativo percentual, tomando como referência os valores obtidos na emissão atômica.

Como não foi possível, a identificação do carbono e oxigênio por emissão atômica, o erro relativo para estes elementos foi calculado pelo seu somatório. O percentual de silício na emissão atômica representa o somatório de todos os elementos catiônicos detectados na técnica.

Tabela 3. Média percentual em peso dos elementos identificados em EDS e emissão atômica, e erro relativo entre as técnicas

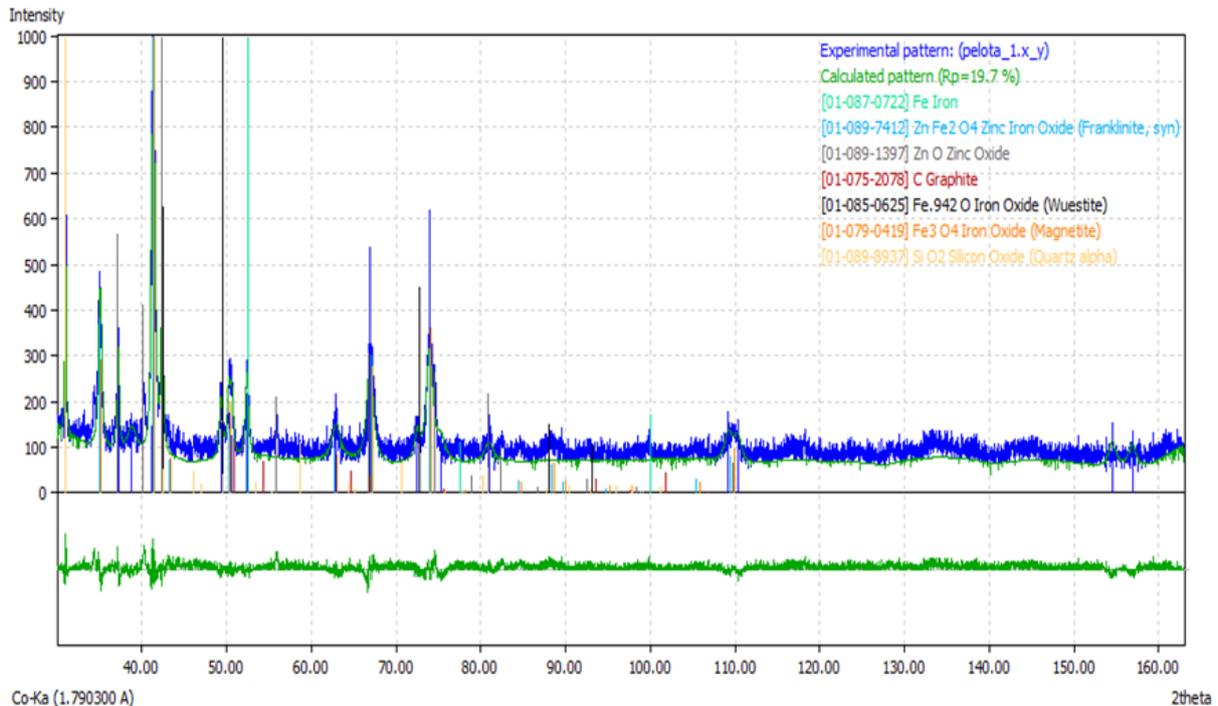
Elementos	Carbono	Oxigênio	Zinco	Silício	Ferro
Emissão Atômica	43,92		9,65	11,06	35,43
EDS	48,43		9,05	6,3	35,57
Erro Relativo (%)	10,27		6,22	43	0,39

A utilização da técnica EDS apresenta um bom resultado para identificação do carbono, oxigênio, zinco e ferro.

Os elementos identificados por emissão atômica que não apareceram no resultado do EDS, provocou um acréscimo no somatório para o silício, resultando em uma maior discrepância entre as técnicas.

3.2 Difratometria de Raios-X

Os difratogramas experimentais das quatro partes da pelota foram praticamente os mesmos obtendo resultados próximos para sua quantificação, sendo possível considerar sua composição praticamente homogênea em todo o volume. A Figura 3 exibe a tela do *software* Match com os resultados das fases encontradas para uma parte da pelota e a respectiva quantificação das fases.



Color	Qual.	Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
			--	Experimental pattern: (pelota_1.x_y)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
	C	01-087-0722	Fe	Iron	n.a.	n.a.	1.0000	5.6	n.a.
	C	01-089-7412	Zn Fe2 O4	Zinc Iron Oxide (Franklinite, syn)	n.a.	n.a.	1.0000	11.6	n.a.
	C	01-089-1397	Zn O	Zinc Oxide	n.a.	n.a.	1.0000	11.2	n.a.
	C	01-075-2078	C	Graphite	n.a.	n.a.	1.0000	26.2	n.a.
	C	01-085-0625	Fe.942 O	Iron Oxide (Wuestite)	n.a.	n.a.	1.0000	12.8	n.a.
	C	01-079-0419	Fe3 O4	Iron Oxide (Magnetite)	n.a.	n.a.	1.0000	11.8	n.a.
	C	01-089-8937	Si O2	Silicon Oxide (Quartz alpha)	n.a.	n.a.	1.0000	20.8	n.a.

Figura 3. Difrátograma de uma parte da pelota e respectiva quantificação das fases pelo software Match.

Referente à Figura 3 pode-se observar o difratograma experimental em azul, as fases calculadas, baseadas no banco de dados PDF, e as quantificações das fases na legenda abaixo do difratograma exposto. O traço inferior ao difratograma experimental, em verde, mostra a diferença entre o resultado experimental e o calculado.

Outra informação fornecida pelo *software* é o Rp.⁽¹¹⁾ O Rp é o fator de confiança, utilizado para o método de quantificação de Rietveld e fornece a medida de qualidade de ajuste entre os dados observados e os calculados. Sua variação é aceitável na faixa de 15% a 30%.

Observa-se que o ajuste está compatível com os dados experimentais, apresentando um fator de confiança (R_p) de 19.7%. Para os outros difratogramas o R_p manteve-se entre valores de 18% a 22%.

A Tabela 4 mostra as frações de fase em percentagem peso para as quatro partes da pelota, e a média destas frações em (%p/p) obtidas na difração de raio-x.

Tabela 4. Composição média percentual das fases presentes na pelota, identificadas pelo Match

Fases	Fórmulas	Result1	Result2	Result3	Result4	Média % (p/p)
Magnetita	Fe_3O_4	11,8	12,1	11,2	11,2	11,58
Ferrita de Zinco	$ZnFe_2O_4$	11,6	11,4	11,1	11,4	11,38
Óxido de Zinco	ZnO	11,2	11	11,2	11	11,1
Wustita	$Fe_{0,942}O$	12,8	12,7	15,3	15,4	14,05
Quartzo	SiO_2	20,8	19,1	20,1	19,7	19,93
Ferro	Fe	5,6	5,6	5,5	5,5	5,55
Coque	C	26,2	28,1	25,6	25,7	26,4
Total		100	100	100	99,9	99,98

Através de um balanço de massa das fases obtidas, calculou-se a quantidade de cada elemento presente (Tabela 5).

Tabela 5. Composição média percentual dos elementos presentes na pelota, obtidas pelo raio-x

Elemento	% (p/p)
Ferro	30,14
Zinco	12,00
Silício	9,31
Oxigênio	22,13
Carbono	26,40
Total	99,98

Pode-se observar que muitos elementos pelo EDS e emissão atômica detectados, não são reconhecidos pelo raio-x; isso porque no raio-x não é possível a identificação de compostos em pequena quantidade. Isto explica a grande diferença percentual de silício encontrados na difratometria de raios-x com as outras técnicas, dificultando a correta identificação das fases presentes na pelota.

3.2.1 Comparação entre EDS x raio-X

Assim como foi realizado para a construção da Tabela 3, todos os elementos que apresentaram baixa concentração no EDS, com propriedades periódicas próximas do silício, foram agrupados como silício.

A Tabela 6 mostra as frações de constituintes em %(p/p) medidas por EDS e raio-x, e o erro relativo percentual entre as técnicas, tomando-se como referência os valores medidos em EDS.

Tabela 6. Média percentual em peso dos elementos encontrados em EDS e Raio-X, e erro relativo entre as técnicas.

Elementos	Carbono	Oxigênio	Zinco	Silício	Ferro
EDS	27,14	21,29	9,05	6,298	35,57
Raio-X	27,25	21,9	11,86	9,19	29,79
% Erro Relativo	0,4	2,78	23,69	31,47	16,25

A técnica de raio-x apresenta um erro relativo baixo para a identificação de carbono, oxigênio e ferro. Já os erros percentuais para o silício e zinco, são relativamente

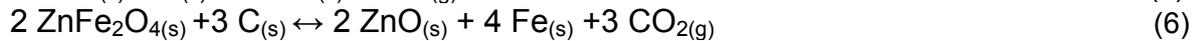
altos. De fato, observa-se que os valores para ambos os constituintes, apresenta-se maior no raio-x. Estes valores podem ter sido mascarados pela presença de componentes em menor concentração, que foram identificados como silício e zinco. Portanto, parte das discrepâncias no erro relativo pode ter sido causada pela desconsideração de alguma fase não identificada na análise, provocando variações significativas no resultado, caso alguma fase seja acrescentada, eliminada ou substituída.

A quantificação dos constituintes presentes na pelota apresenta maior precisão com a caracterização da amostra pulverizada, em vista dos resultados obtidos pela caracterização de análises em fotos bidimensionais, encontrados na literatura.^(5,6)

3.3 Diagramas de Predominância

Utilizando-se a média dos valores dos constituintes encontrados na difração de raio-x e EDS (32,86% de ferro, 21,71% de oxigênio, 10,53% de zinco e 7,8% de silício, 27,2% de carbono), foram construídos diagramas de fases, em função da temperatura e da variação da composição de carbono (Figura 4).

As Equações 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mostram as reações carbotérmicas⁽⁴⁾ das principais fases encontradas na pelota, durante a variação de temperatura:



As Equações 9 e 10 são as possíveis reações de redução que podem ocorrer entre àqueles produtos formados nas Equações 3 e 6, e também entre estas fases já presentes na pelota:



Para melhor visualização gráfica foram construídos três diagramas com diferentes sistemas (Figuras 4).

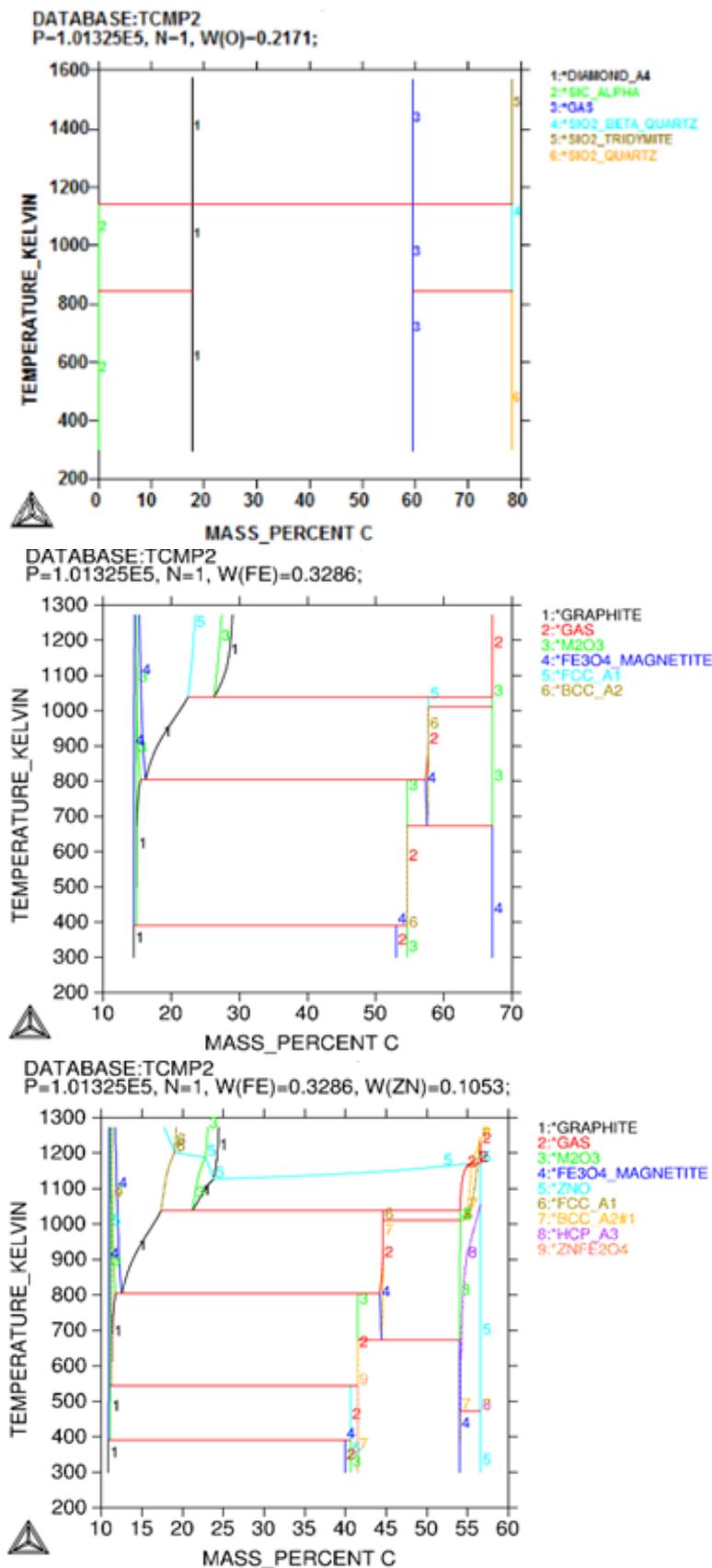


Figura 4. Diagramas de equilíbrio de fases em função da temperatura e composição de carbono. De cima para baixo: sistemas Si-C-O, Fe-C-O e Fe-Zn-C-O.

Na composição de 27,2% de carbono é possível observar para o sistema Si-C-O, que a partir da temperatura 350 K, ocorre formação de carvão de silício de acordo com a Equação 8. No sistema Fe-C-O, para a mesma composição de carbono, a partir de 1.020 K, começa a ocorrer a redução da hematita (M_2O_3) à fase wustita. No terceiro diagrama (sistema Fe-C-Zn-O), ainda para o mesmo percentual de carbono obtido, pode-se observar que pouco acima de 500 K, a ferrita de zinco começa a se decompor, formando zincita. Acima de 1.100 K a zincita entra em equilíbrio com um gás, provavelmente o $Zn(g)$, formado pela redução da zincita conforme discutido na Equação 7. De acordo com Marroquin,⁽⁴⁾ a partir de 1.173 K a ferrita de zinco se decompõe, formando ferro, já que este é mais nobre que o zinco.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se a caracterização das fases presentes na pelota auto-redutora de PAE através da técnica de difração de raios-x. A difração de raio-x apresentou resultados eficientes para a identificação das fases em alta concentração, como a magnetita, ferrita de zinco, quartzo, wustita, zincita, ferro e coque. O percentual em peso do ferro, carbono e oxigênio a partir de um balanço de massa foi coerente com os resultados obtidos pela técnica de emissão atômica e EDS, apresentando erro relativo baixo entre as técnicas utilizadas. A falta de eficiência da difração para a quantificação de silício pode ser explicada pela aproximação dos parâmetros cristalográficos, de cátions presentes em menor percentual na pelota. O trabalho em conjunto do EDS com o raio-x é eficiente para reconhecimento e quantificação de constituintes e fases presentes em aglomerados de finos de minério.

Além disso, propôs-se um estudo termodinâmico da redução das fases presentes em função da temperatura e composição de coque, para possibilitar a previsão de reação de redução de óxidos de metais com valor econômico. Percebe-se que é possível obter zinco gasoso pouco acima de 1.100 K.

Agradecimentos

Agradeço ao apoio financeiro da Reuni e aos recursos concedidos pela Universidade Federal Fluminense.

REFERÊNCIAS

- 1 Instituto Aço Brasil. Disponível em <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>> Acesso em: 18 abr. de 2010.
- 2 TAKANO, Cyro; CAPOCCHI, José D.T.; NASCIMENTO, Ramiro C.; MOURÃO, Marcelo B.; LENZ, Guilherme; SANTOS, Dener M. **A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos**. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. 2000, São Paulo. *Anais do 55º Congresso Anual da ABM*, São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 13, p. 1-13. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 12 mar.2011.

- 3 OLIVEIRA, J.R., BROSEGHINI, F.C. **Utilização de Resíduos Siderúrgicos através de Pelotização.** In:II JORNADA DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO DO IFES. 2009, Espírito Santo. Espírito Santo: Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo. p.52-53. Disponível em: < <http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 25 mar.2011.
- 4 MARROQUIN, M.C.G. **Caracterização e cinética de redução da ferrita de zinco presente em poeiras de aciaria pelo CO puro e misturas de CO-CO₂.** 2008, 224f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- 5 IGLESIAS, J.C.A, GOMES, O.F.M, SCHINAZI, G., PACIORNIK, S., VIEIRA, M.B. Caracterização Quantitativa de Sínter. **Revista Tecnol. Metal. Mater. Miner.** São Paulo, v. 7, n. 1-2, p. 12-17, jul.-dez. 2010.
- 6 WAGNER, D.T.; ROUCO, H. V.; GOMES, OTÁVIO, F.M.; PACIORNIK, S.; VIEIRA, M.B. Caracterização de pelotas de minério de ferro por microscopia digital e análise de imagens. **Revista Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.** São Paulo, vol. 5, n. 4, p. 215-218, abr.-jun. 2009.
- 7 MENDES, J.J. **Influência da adição da lama fina de aciaria a oxigênio nas características físicas e microestruturais de pelotas queimadas de minério de ferro.** 2009, 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Redemat, Ouro Preto, MG.
- 8 GINÉ, M.F. **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente.** (ICP-AES). São Paulo. p. 17-25. Disponível em: <http://web.cena.usp.br/apostilas/Fernanda/Livro%20ICP%20OES.pdf>. Acesso em: 21, mar. 2011.
- 9 MALISKA, A.M. **Microscópio Eletrônico de Varredura e Microanálise.** Santa Catarina. Ano. Disponível em: < <http://web.cena.usp.br/apostilas/Fernanda/Livro%20ICP%20OES.pdf>>. Acesso em: 25 mar.2011.
- 10 SKOOG, A. D., HOLLER, F. J., NIEMAN T. A. **Principles of Instrumental Analysis.** 5^a Edição, Philadelphia, Saunders College Publishing, 1998.
- 11 CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P., 1957. Introduction to the rietveld method. (1993). In: YOUNG, R. A. **The Rietveld Method.** Oxford : University Press. p.8. Disponível em: < <http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 26, mar.2011.