Universidade Federal
de São João del-Rei

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Aluno: Marcelo de Castro Knop

Estudo da Influência de Adição de Biomassa: Casca de Laranja, Açúcar e Capim Elefante nas Propriedades Metalúrgicas das Pelotas de Minério de Ferro

Prof. Orientador: Dr. Alexandre Bôscaro França

Profª. Coorientadora: Dra. Renata Carolina Zanetti Lofrano

Ouro Branco

2019

Marcelo de Castro Knop

Estudo da Influência de Adição de Biomassa: Casca de Laranja, Açúcar e Capim Elefante nas Propriedades Metalúrgicas das Pelotas de Minério de Ferro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Sistemas e Processos Industriais

Orientador: Dr. Alexandre Bôscaro França

Ouro Branco

2019

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

K72e

Knop, Marcelo de Castro.
Estudo da Influência de Adição de Biomassa: Casca de Laranja, Açúcar e Capim Elefante nas Propriedades Metalúrgicas das Pelotas de Minério de Ferro / Marcelo de Castro Knop ; orientador Alexandre Bôscaro Fraça; coorientadora Renata Carolina Zanetti Lofrano. -- Ouro Branco, 2019.
46 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.

1. Pelotas de Minério de Ferro. 2. Biomassa. 3. Capim Elefante. 4. Resíduos de Laranja. 5. Açúcar. I. Fraça, Alexandre Bôscaro , orient. II. Lofrano, Renata Carolina Zanetti, co-orient. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **MARCELO DE CASTRO KNOP**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 15 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alexandre Bôcaro França

PPGEQ/UFSJ

Profa. Dra. Renata Carolina Zanetti Lofrano

PPGEQ/UFSJ

Profa. Dra. Jéssika Marina dos Santos

DEQUI/UFSJ

Prof. Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva

IFMG/OURO BRANCO

Agradecimentos

Aos meus tios Danilo e Tânia que fizeram de sua casa o meu lar, orientando-me e apoiando durante todo este período. Faltam-me palavras para agradecer tamanho gesto. Muito Obrigado!

Aos meus pais por toda atenção e paciência.

Ao meu irmão Gabriel, que sem a sua inteligência e tamanha capacidade não teria realizado este projeto.

Agradeço as orientações e apoio do Prof. Dr. Alexandre Bôscaro França, que me conduziu durante todo esse desafio.

A Prof. Dra. Renata Carolina Zanetti Lofrano, pela coorientação e suporte.

A David Braga, pelo suporte técnico e material.

Aos técnicos do LEQ (UFSJ), Tiago Bicalho (Pitágoras) e o Prof. Luiz Fernando Cappa (UFJF) que me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa

A FAPEMIG pelo apoio financeiro

Índice de Figuras

Figura 1: Granulometrias do minério de ferro 4
Figura 2: Disco (a esquerda) e tambor (a direita) de pelotização 6
Figura 3: Pontes capilares durante a formação da pelota..... 7
Figura 4: Processo de Aglomeração 7
Figura 5: Estado oxidativo do ferro e suas temperaturas ao longo do alto forno..... 10
Figura 6: Morfologia da Laranja 13
Figura 7: Molécula de Sacarose..... 14
Figura 8: Interação da sacarose com solventes polar e apolar 15
Figura 9: Fluxograma do Processo de Produção e Analise de Pelotas..... 19
Figura 10: Pelotizador..... 21
Figura 11: Temperaturas de queima das pelotas 21
Figura 12: Biomassas Confeccionadas 24
Figura 13: Pelotas Confeccionadas..... 25
Figura 14: Evolução da resistência com a temperatura para pelotas sem aditivos orgânicos. 29
Figura 15: Valores de resistência a compressão para açúcar 30
Figura 16: Resistência a compressão para o bagaço (SC) e casca de laranja (CC) 32
Figura 17: Analise termogravimétrica das amostras A5 e CC2 36
Figura 18: Distribuições granulométricas da pelota convencional (Branco) 37
Figura 19: Raio-X para pelotas de bentonita com aplicação do método de Ritchfield para determinar semiquantitativamente as principais espécies presentes..... 38
Figura 20: Distribuição de óxidos de ferro na pelota durante o processo redutivo 39

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição da Casca de Laranja (Pericarpo) 13
Tabela 2: Composição Química Elementar da Casca de Laranja..... 13
Tabela 3: Comparativo entre Carvões..... 16
Tabela 4: Composição da Mistura Base de Minério 17
Tabela 5: Composição Elementar do Carvão de Capim Elefante..... 19
Tabela 6: Testes Realizados 20
Tabela 7: Teste de Quedas 26
Tabela 8: Testes Simultâneos de Games-Howel Para as Diferenças de Médias 27
Tabela 9: Resistência a Compressão para Açúcar 30
Tabela 10: Testes Simultâneos de Games-Howel Para as Diferenças de Médias do Açúcar . 31
Tabela 11: Resistência a Compressão para Biomassa de Laranja 32
Tabela 12: Testes Simultâneos de Games-Howel Para as Diferenças de Médias da Biomassa de Laranja 33
Tabela 13: Valores de resistência a compressão para o branco e amostras de carvão de capim 35
Tabela 14: Estado oxidativo do ferro para os diversos aditivos orgânicos para amostras curadas a 1000ºC 39

Lista de Siglas

A1	Pelota com biomassa de 1g de açúcar por quilograma de mistura base
A5	Pelota com biomassa de 5g de açúcar por quilograma de mistura base
A10	Pelota com biomassa de 10g de açúcar por quilograma de mistura base
Branco	Pelota convencional com 0,7% de bentonita na composição
C1	Pelota com biomassa de 0,25 g de carvão por quilograma de mistura base
C2	Pelota com biomassa de 0,5 g de carvão por quilograma de mistura base
C3	Pelota com biomassa de 0,75 g de carvão por quilograma de mistura base
C4	Pelota com biomassa de 1,0 g de carvão por quilograma de mistura base
CC1	Pelota com biomassa de 0,375g de casca por quilograma de mistura base
CC2	Pelota com biomassa de 0,75g de casca por quilograma de mistura base
CC3	Pelota com biomassa de 1,0g de casca por quilograma de mistura base
CMC	Carboximetilcelulose
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CSN	Campania Siderúrgica Nacional
DRX	Difração de Raio X
H	Hematita
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
M	Magnetita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SC1	Pelota com biomassa de 0,375g de bagaço por quilograma de mistura base
SC2	Pelota com biomassa de 0,75g de bagaço por quilograma de mistura base
SC3	Pelota com biomassa de 1,0g de bagaço por quilograma de mistura base
W	Wustita

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVO GERAL 3

2.1 Objetivos Específicos 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

3.1 Processo de pelotização 5

3.1.1 Mecanismo de aglomeração e etapas da pelotização 6

3.2 Matérias primas usadas na pelotização 8

3.2.1 Propriedades Químicas do Finos de Minério e o Processo Redutivo 8

3.2.2 Aglomerantes 10

3.2.3 Fundentes 11

3.2.4 Carvão 11

3.3 Aditivos Orgânicos Alternativos 12

3.3.1 Resíduo de Laranja 12

3.3.2 Açúcar – Sacarose 14

3.3.3 Carvão de Capim Elefante 15

4. MATERIAIS E MÉTODOS 17

4.1 Materiais 17

4.1.1 Mistura Base de Minério 17

4.1.2 Bentonita 18

4.1.3 Açúcar de cana-de-açúcar 18

4.1.4 Resíduo de laranja 18

4.1.5 Preparação do combustível carvão de capim elefante 18

4.2 Produção das pelotas: 19

4.3 Ensaios de Caracterização: 22

4.3.1 Teste de queda: 22

4.3.2 Ensaio de compressão a frio: 22

4.3.3 Difração de Raios X: 22

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura 22

4.3.5 Análise termogravimétrica: 23

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 24

5.1 Produção de Pelotas 24

5.2 Análise Estatística 25

5.3 Teste de Quedas 26

5.4 Resistência a compressão 28

5.5 Analises Termogravimétricas 36

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 37

5.7 Difração de Raio – X (DRX) 37

6. CONCLUSÃO 41

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS 42

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 43

Resumo

O aço é um material versátil e amplamente utilizado. A sua principal matéria prima é o minério de ferro que por sua vez é extraído de jazidas. Durante o processo extrativo, há a formação de finos, denominados *pellet feed* com granulometria inferior a 0,15mm. Para que estes sejam utilizados, é necessário aglomerá-los pelo processo de pelotização permitindo sua inserção no processo de redução. O principal aglomerante utilizado é a bentonita, um material inorgânico com grande poder de cimentação, contudo, o seu uso promove a acidificação nas pelotas e reduz a fração de ferro ao final do processo, além disso, ataca refratários, reduzindo assim a vida útil de equipamentos como por exemplo altos-fornos. Como alternativa a bentonita, busca-se aditivos de origem orgânica, que sejam capazes de aglomerar de modo eficiente as pelotas formadas, gerando resistência ao longo do processo de confecção, bem como no manuseio. Além do ponto de vista ambiental, os materiais de origem orgânica ainda podem funcionar com um papel secundário, o de agente redutor, levando o minério de ferro a estados oxidativos menores. Neste trabalho, propôs-se a utilização do açúcar, resíduos de laranja e carvão de capim elefante como biomassas no processo de pelotização, buscando analisar suas influências em parâmetros como resistência mecânica e estado oxidativo dos óxidos de ferro. Como resultado, verificou-se ganhos de resistência mecânica, nas pelotas que contem açúcar e casca de laranja, comparado a pelota convencional na ordem de 53% e 46%, respectivamente. Quanto ao teor de óxidos de ferro em formas mais reduzidas, pela análise DRX, a adição de biomassa elevou a presença dessas espécies, com destaque para as composições C2, CC1 e SC2 que apresentaram ganhos respectivamente de 66, 61 e 64% a mais que a pelota convencional. O açúcar e a casca de laranja (pericarpo), podem ser alternativas para o processo de aglomeração já que geram aumento na resistência a compressão, bem como no teor de substâncias reduzidas. Entretanto, biomassa constituída apenas pelo bagaço, apresentou resultados inferiores de resistência mecânica comparados a referência, o branco. A adição de carvão aumentou os teores de substancias reduzidas.

Palavras-Chave: Pelotas de Minério de Ferro, Biomassa, Capim Elefante, Resíduos de Laranja, Açúcar

Abstract

Steel is a versatile and widely used material. Its main raw material is iron ore, which is extracted from deposits. During the extractive process, there is the formation of fines, called pellet feed with particle size less than 0.15mm. For these to be used, it is necessary to agglomerate them by the pelletizing process allowing their insertion in the reduction process. The main binder used is bentonite, an inorganic material with great cementing power. However, its use promotes acidification in the pellets and reduces the iron fraction at the end of the process, equipment such as blast furnaces. As an alternative to bentonite, we seek additives of organic origin that are able to efficiently agglomerate the formed pellets, generating resistance throughout the confection process as well as in handling. In addition to the environmental point of view, materials of organic origin can still work with a secondary role, the reducing agent, leading iron ore to minor oxidative states. In this work, we proposed the use of sugar, orange residues and elephant grass charcoal as biomass in the pelletizing process, seeking to analyze their influence on parameters such as mechanical resistance and oxidative state of iron oxides. As a result, mechanical strength gains were observed in pellets containing sugar and orange peel compared to conventional pellets in the order of 53% and 46%, respectively. Regarding the iron oxide content in smaller forms, by the XRD analysis, the addition of biomass increased the presence of these species, highlighting the compositions C2, CC1 and SC2, which showed gains of 66, 61 and 64% more than the conventional pellet. Sugar and orange peel (pericarp) may be alternatives to the agglomeration process as they generate increased compressive strength as well as reduced substance content. However, biomass consisting only of bagasse, presented lower results of mechanical resistance compared to the reference, white. The addition of coal increased the content of reduced substances

Keywords: Iron Ore Pellets, Biomass, Elephant Grass, Orange Waste, Sugar

1. INTRODUÇÃO

O aço é um dos materiais mais utilizados na sociedade moderna devido a suas propriedades e versatilidade de aplicação (SUOPAJÄRVI; PONGRÁCZ; FABRITIUS, 2013). No ano de 2015, foram produzidos 1,6 bilhões de toneladas (SICETEL, 2016) e espera-se que até 2040 o consumo cresça 40% superando 2,1 bilhões de toneladas produzidas (QUINTÃO; ROSTÁS, 2015).

O processo mais amplamente utilizado para produção do aço requer a redução do minério de ferro em alto forno, porém, apenas uma parte do minério extraído está na granulometria adequada para ser reduzido diretamente, as outras frações são composta por partículas finas que precisam passar por processos de aglomeração para serem utilizadas. Portanto, os processos de sinterização e pelotização são essenciais para o aproveitamento destes recursos (CARVALHO; CARDOSO; VAKKILAINEN, 2015).

O processo de pelotização tem por finalidade aglomerar a faixa residual do mineiro, o *pellet feed* de granulometria inferior a 0,150 mm. O produto gerado, as pelotas, podem ser divididas em duas classes: convencionais (união dos finos de minério com aglomerantes e fundentes) e autorredutoras que recebem em sua composição além do compostos usados para a produção das convencionais uma maior fonte carbonácea, auxiliando o processo de redução dos óxidos de ferro na pelota (ROCHA, 2016).

Geralmente, utiliza-se o carvão mineral, como material redutor e combustível nas pelotas, contudo, visando a redução de custos devido ao alto valor das coquerias e a instabilidade do valor dessa comódite no mercado internacional, além do fato desse ser um recurso não renovável e, mirando a redução de gases do efeito estufa, o carvão de origem vegetal tem sido amplamente estudado como substituinte (GUO et al., 2017; JHA; SOREN, 2017).

O capim elefante ou gramafante (*Pennisetum purpureum Schum*) tem sido amplamente estudado como fonte carbonácea de origem renovável, devido ao seu rápido crescimento e a grande abundância, além de apresentar grande potencial energético e boa capacidade calorifica (STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008).

Na pelotização, busca-se utilizar aglomerantes que visam ser mais interessantes para o processo, do ponto de vista ambiental e econômico. Atualmente, a bentonita é amplamente utilizada como o principal aglomerante em pelotas de redução (EISELE; KAWATRA, 2003).

A busca por um aglomerante de origem orgânica e renovável, que promova à pelota resistência suficiente para que a mesma suporte todo o processo siderúrgico seria uma boa alternativa aos aglomerantes convencionais (HU et al., 2015; QIU et al., 2003).

O fato do aditivo ser uma biomassa, podendo ser proveniente de descarte ou de um reaproveitamento de determinado material orgânicos, torna-se mais atrativo do ponto de vista econômico. Com esse embasamento, o resíduo de laranja, casca e bagaço, apresenta um certo destaque, já que o Brasil é o maior produtor de laranja mundial e, cerca de 50 a 60% do peso da laranja é resíduo (CALABRÒ et al., 2015; WIKANDARI et al., 2015).

Quando em contato com água, o açúcar se dissolve formando uma solução pegajosa. Uma vez submetido a um aumento de temperatura, o mesmo passa a caramelizar, formando uma sustância grudenta e resistente. Na busca por um aglomerante alternativo a bentonita, espera-se que o açúcar possa ser uma alternativa interessante, já que se trata de uma biomassa de fácil acesso, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais.

O presente trabalho foi feito de forma exploratória e tem por objetivo produzir pelotas de minério de ferro utilizando novos aditivos de origem orgânica (biomassas), tais como o carvão de capim elefante, açúcar e resíduos de laranjas, investigando a influência destes nas propriedades metalúrgicas da pelota como: resistência a mecânica e composição química.

2. OBJETIVO GERAL

Produzir pelotas de minério de ferro adicionando biomassa de carvão de capim elefante, açúcar e cascas de laranja com o intuito de verificar se a presença destes altera as propriedades: resistência mecânica e características químicas.

2.1 Objetivos Específicos

- Determinar a resistência mecânica das pelotas produzidas nas diversas temperaturas de queima: 105, 350, 700 e 1000ºC, com objetivo de verificar a influência da biomassa neste parâmetro;
- Determinar a resistências das pelotas verdes através do teste de quedas, com intuito de verificar a sua viabilidade produtiva;
- Determinar de modo semiquantitativo a proporção dos óxidos de ferro nas pelotas queimadas através da Difração de Raio-X, avaliando se a adição de biomassa influencia no estado oxidativo do ferro presente;
- Compreender se a adição de biomassa nas pelotas de minério de ferro promovem alguma alteração significativa no comportamento térmico das mesmas através da Análise Termogravimétrica.
- Observar a morfologia da pelota, por técnica de microscopia, visando identificar um padrão de repetição das estruturas formadas bem como a homogeneidade dos grãos na pelota.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O minério de ferro é a principal matéria prima para a produção de aço. Durante a sua extração, obtém-se três faixas granulométricas conforme apresentado na Figura 1:

Figura 1: Granulometrias do minério de ferro

Fonte : (CSN,2018)

O material granulado, devido a sua dimensão, pode ser adicionado diretamente junto ao coque ou carvão em altos fornos para o processo convencional de redução. Já o *sínter feed* e *pellet feed* precisam passar por processos de aglomeração visto que se os mesmos forem adicionados de forma direta em altos fornos podem causar entupimento ou mal funcionamento dos mesmos.

Devido ao alto teor de ferro, e ao seu grande volume produzido, a utilização do *pellet feed* passa a ser fundamental para o processo de redução, para tal, o mesmo é submetido ao processo de pelotização, que consiste aglomerar as partículas, dando origem a pelota de redução, que pode ser utilizada como matéria prima tanto para alto forno quanto reatores de redução direta (MEYER, 1980).

O processo de redução do minério de ferro consiste na redução dos óxidos na presença de um material que contenha carbono, geralmente na forma de monóxido. Este por sua vez é gerado pela combustão do carvão sob atmosfera oxidante. Outra forma, é a redução na presença de gás natural, metano, processo este muito comum em reatores de redução direta (MOURÃO; TAKANO, 2003).

Sob determinadas condições de temperatura a reação de redução ocorre tal como descrito nas reações 1, 2 e 3 (DE CARVALHO; QUARIGUASI NETTO; D'ABREU, 1994).

$$Fe_xO_{y(S)} + xCO_{(s)} \rightarrow xFe_{(s)}\ (y-x)CO_{2(g)} + (2x-y)CO_{(g)} \quad (1)$$

Sabe-se que na redução da pelota a reação sólido-sólido, também conhecida como Reação de Boudouard é relativamente pequena abaixo de 1000ºC, podendo muitas vezes ser desprezível quando comparada aos intermediários gasoso monóxido e dióxido de carbono (DE CARVALHO; QUARIGUASI NETTO; D'ABREU, 1994; MOURÃO; TAKANO, 2003).

Os intermediários, CO e CO_2 conduzem a reação de redução de modo mais efetivo, sendo os principais agentes redutores no processo (C. E. SEATON, 1983; SRINIVASAN; LAHIRI, 1977; SUOPAJÄRVI; PONGRÁCZ; FABRITIUS, 2013).

$$Fe_xO_y + CO \rightarrow Fe_xO_{y-1} + CO_2 \quad (2)$$

$$CO_2 + C \rightarrow CO \quad (3)$$

Portanto, a utilização de materiais que permitam um maior desprendimento de gases redutores no processo de pelotização se torna interessante, uma vez que, há uma maior taxa de redução, que pode implicar maiores rendimentos finais bem como redução do consumo energético e menor carga de material contendo carbono (coque) nos fornos.

3.1 Processo de pelotização

A matéria prima alimentada no alto forno deve ter uma camada de material permeável de tal maneira que permita a percolação de gases redutores no meio. A adição de partículas finas dificultaria este processo, pois as mesmas podem gerar uma espécie de torta, atrapalhando o processo de fluidização do forno ou ainda, podem ser carreadas pelos gases como poeira, provocando problemas ambientais e desperdício (EISELE; KAWATRA, 2003). Neste sentido, o *pellet feed*, precisa passar pelo processo de aglomeração, denominado pelotização, adquirindo volume e resistência necessários para melhorar a permeabilidade do forno, consequentemente, beneficiar o processo de redução (FORSMO et al., 2006).

A pelotização de minério de ferro é um processo termo físico que possibilita o aproveitamento das frações finas geradas nas minas (granulometria menor que 0,15 mm) obtendo como produto as esferas (pelotas) com diâmetro entre 8 e 16mm (GUERRA, 2015).

A pelota é formada pela adição dos finos de minério junto a aglomerantes e fundentes na presença de água (geralmente associada ao mineiro). A mistura destes ocorre nos chamados discos ou tambores de pelotização (Figura 2) tendo como produto intermediário a chamada pelota verde que posteriormente passará pelo processo de secagem e endurecimento (queima) tornando-se pelota queimada, com características adequadas aos processos de redução siderúrgicos (SIVRIKAYA; AROL, 2010).

Figura 2: Disco (a esquerda) e tambor (a direita) de pelotização

Fonte: (BORIM,2000)

3.1.1 Mecanismo de aglomeração e etapas da pelotização

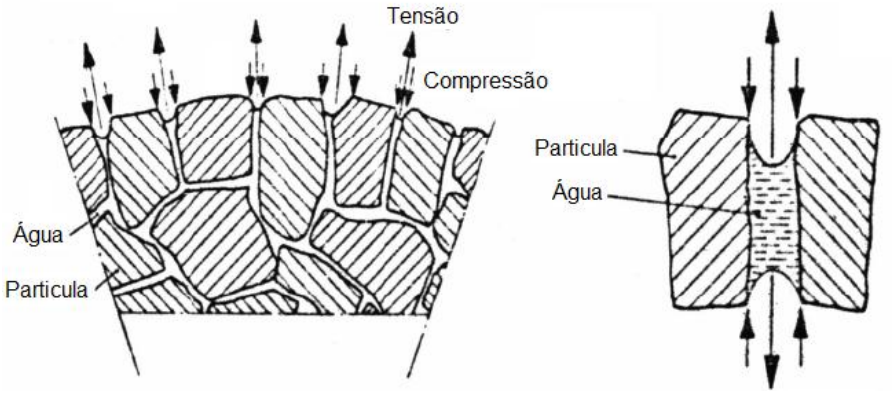
Após a obtenção dos finos provenientes da mina, os mesmos passam por um processo de moagem como o objetivo de reduzir a granulometria e padronizar o tamanho do minério. Neste processo, costuma-se adicionar os demais componentes (carvão, aglomerantes e fundentes) afim de promover uma melhor interação entre os mesmos favorecendo a cinética reacional (ROCHA, 2016).

Posteriormente a diminuição dos finos, eles são encaminhados para os discos de pelotização onde recebem a adição de água (quando necessário) e passam a rotacionar, ganhando forma até gerar a pelota com diâmetro entre 8 e 16 mm (MEYER, 1980).

A nível microestrutural, a pelota se forma pela adesão entre os finos devido as interações com água gerando forças coesivas como a tensão superficial nas partículas revestidas de água.

O efeito da capilaridade exerce grande influência no adensamento das partículas já que água preenche os vazios intersticiais formando um sistema capilar com múltiplas ramificações conforme apresentado na Figura 3 (FONSECA, 2004).

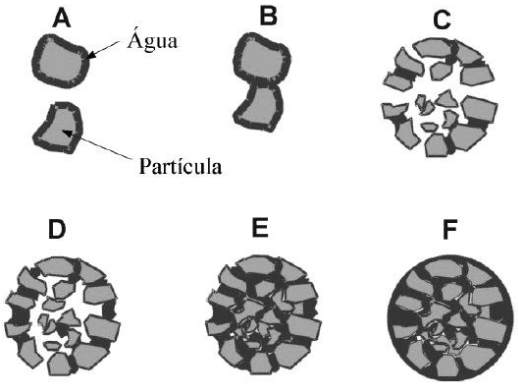
Figura 3: Pontes capilares durante a formação da pelota



Fonte: (MEYER, 1980)

Na figura 4 é apresentada a formação completa da pelota verde.

Figura 4: Processo de Aglomeração



Fonte: (MEYER,1980)

No primeiro momento (A) os finos estão espaçados, e começam a entram em contato com o filme d'agua. Em seguida (B), as partículas rodeadas por água passam a executar ligações entre si. Nos processos adjacentes, há uma intensificação dessa aglomeração formando uma rede de capilares. No estágio final (F), as partículas estão fortemente adensadas na forma de uma pelota crua (MEYER, 1980; ROCHA, 2016).

Na saída do tambor rotativo, as pelotas cruas, também denominadas pelotas verdes, precisam passar por uma série de etapas de queima com a finalidade de ganhar resistência mecânica para o processo siderúrgico (FONSECA, 2004).

A primeira etapa, denominada secagem, que ocorre na faixa de 105 ºC, retira a umidade presente na pelota. Em um segundo momento, a pré-queima, ocorre entre 350 e 1200 ºC, tem por finalidade promover uma serie de reações tais como a decomposição térmica de sulfetos, carbonatos e hidróxidos além de materiais argilosos. Nesta etapa, ocorre a conversão da goetita em hematita. Por fim a queima, que deve ocorrer em uma faixa de temperatura inferior a temperatura de fusão do ferro, geralmente em torno do 1300ºC (variando de acordo com o tipo de minério usado). A finalidade é promover a resistência mecânica da pelota, adquirindo as características necessárias para o processo metalúrgico. Por fim, há o resfriado, que deve ser conduzido de maneira gradual a fim de evitar rachaduras (BORIM, 2000; MORIOKA;; KIGUCHI, 2001; ROCHA, 2016).

3.2 Matérias primas usadas na pelotização

Para que a pelota seja formada é necessário a união de quatro produtos:

- Finos de Minério (*Pellet Feed)*
- Aglomerantes
- Fundentes
- Carvão (combustível)

3.2.1 Propriedades Químicas do Finos de Minério e o Processo Redutivo

O *pellet feed* é composto por óxidos e hidróxidos, em menor grau, carbonatos de ferro, como por exemplo: magnetita [Fe_3O_4], hematita, [Fe_2O_3], goetita [FeO(OH)] e siderita [$FeCO_3$] (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014).

Geerdes, Toxopeus e Vliet (2009), descreveram a diferença entre tipos de pelotas de acordo com sua composição química e suas propriedades metalúrgicas: As pelotas ácidas, são consideradas fortes, apresentando boa resistência a compressão, mas baixa redutibilidade, tendo assim moderadas propriedades metalúrgicas. A pelota básica, apresenta boas propriedade

metalúrgicas para operação em alto forno, porém quando adicionado calcário a mistura, é necessária uma maior quantidade de energia para a queima/endurecimento da pelota, o que pode reduzir a capacidade produtiva entre 10 a 15% quando comparado ao *pellet* ácido.

A relação de basicidade da pelota é feita tomando o quociente dos óxidos de cálcio e magnésio pelos óxidos de silício e alumínio conforme apresentado na Equação 4 (GEERDES, TOXOPEUS e VLIET , 2009):

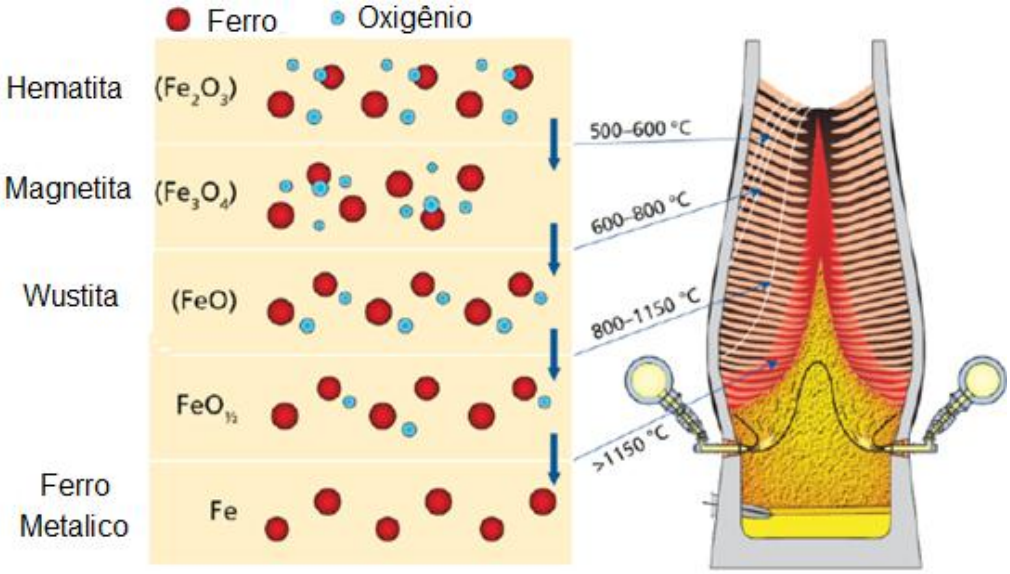
$$\text{Basicidade} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Si0}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \tag{4}$$

O processo de redução consiste em promover a conversão dos óxidos de ferro através de um agente redutor; o carbono. Ainda, há a participação do hidrogênio e o monóxido de carbono gerados em reações paralelas no alto forno. O minério de ferro tem em sua composição predominantemente a sua forma mais estável a temperatura ambiente, a hematita (Fe_2O_3).

A medida que se aumenta a temperatura do óxido de ferro e uma vez que o mesmo esteja submetido a uma fonte redutora, o ferro passa a estados oxidação menores, magnetita (Fe_3O_4) posteriormente a wustita (FeO) e por fim ferro metálico (Fe) a uma temperatura superior a 1350ºC.

O comportamento de redução pode ser melhor esclarecido quando apresentado os processos reacionais em alto forno convencional (Figura 5). É possível verificar que com o aumento de temperatura na presença do agente redutor, o ferro varia seu estado oxidativo até ferro metálico, mais conhecido como ferro gusa.

Figura 5: Estado oxidativo do ferro e suas temperaturas ao longo do alto forno



Fonte: (GEERDES; TOXOPEUS; VLIET, 2009)

3.2.2 Aglomerantes

Os aglomerantes têm por finalidade adensar a mistura de finos de minério de maneira a garantir a rigidez da estrutura da pelota, assegurando a sua integridade no transporte e manuseio. Os mais amplamente utilizados são os de origem inorgânica tal como a argila, bentonita e cal. Estes apresentam como vantagem a alta força de adesão e baixo custo (ZHANG; SUN; XU, 2018).

O principal aglomerante inorgânico utilizado é a bentonita. Segundo Kawatra e Ripke (2002), em uma visão simplificada, a bentonita funciona como uma lama que aglomera o minério de ferro. A quantidade geralmente utilizada no processo está na faixa de 5 a 10 Kg por tonelada de minério (LUO; YI; ZHOU, 2011).

Dentre os principais produtos utilizados, a bentonita, se demonstra mais eficaz devido à sua alta capacidade de adsorção de água e resistência ao filme seco (SIVRIKAYA; AROL, 2010). Durante a pelotização, a bentonita é misturada junto ao minério de ferro, se dispersando. Devido aos cátions presentes, a bentonita passa a se hidratar, formando uma argila, que dá origem a uma matriz que se liga as partículas de minério. Quando secas, estas matrizes favorecem a remoção da umidade residual, gerando maior resistência a pelota verde (RIPKE; KAWATRA, 2000).

Contudo, a desvantagem do seu uso está no fato de gerar sílica e alumina que conferem caráter ácido à pelota além de diminuir o de teor de ferro na mesma (QIU et al., 2003).

Os aglomerantes de origem orgânica podem também ser utilizados no processo de pelotização. Contudo, a sua utilização é mais restrita do que os aglomerantes inorgânicos, pois geralmente são mais frágeis ao longo do processo de queima sendo decompostos em temperaturas inferiores a exigida. Embora seja utilizado em pequenas quantidades, geralmente entre 0,05 e 0,1% do total da mistura, são mais caros que os convencionais inorgânicos, tornando-se muitas vezes inviáveis do ponto de vista industrial (ZHANG; SUN; XU, 2018).

Os principais aglomerantes orgânicos são a carboximetilcelulose (CMC), amido de milho, glucose, hemicelulose, dentre outros. De modo geral, todos apresentam bons resultados de resistência a compressão na pelota queimada, contudo, devido ao seu preço se tornam alternativas menos atrativas que a bentonita usualmente utilizada (FAN et al., 2014).

Aglomerantes orgânicos podem se tornar mais atrativos que os inorgânicos se vierem de origem renovável o que tornaria o processo mais interessante do ponto de vista ambiental. Outro viés a ser analisado, é que tais compostos, por serem ricos em carbono, podem atuar como agentes redutores aos óxidos de ferro além de um fonte combustível para o processo, favorecendo as reações de redução, aumentando o teor final de ferro no processo, além de reduzir a carga de carvão nos fornos (GUO et al., 2017).

3.2.3 Fundentes

Fundentes têm por finalidade facilitar o processo de redução do óxido de ferro, fornecendo componentes que ajudem no controle da basicidade/acidez da pelota bem como um controle no inchamento da mesma durante o seu processo de queima, o que resulta em bons valores de resistência a compressão (XU et al., 2013). Os principais fundentes utilizados nos processos siderúrgicos são: calcário, magnésia e dolomita (FAN et al., 2010)

3.2.4 Carvão

O principal agente redutor utilizado no processo siderúrgico é o carvão. Diversos estudos utilizam o carvão na composição da pelota com intuito de facilitar o processo de queima bem como melhorar rendimentos no processo de redução do ferro. As pelotas que são formadas

com uma maior composição de carvão (geralmente acima de 2% em massa) são denominadas autorredutoras (STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008).

Em alguns processos siderúrgico, tenta-se substituir o carvão de origem mineral por carvão vegetal, buscando a mitigação da geração de gases de efeito estufa bem como a substituição do combustível fóssil (JHA; SOREN, 2017; OLIVEIRA et al., 2015).

O carvão de origem vegetal apresenta poder calorifico entre 4000 a 8000 $kcal.kg^{-1}$, dependendo da origem e do processo de carvoejamento (KAMBO; DUTTA, 2015; VIEIRA, 2017).

Comparando com o coque derivado de combustível fóssil, a biomassa bruta tem um alto conteúdo volátil, que é liberado a temperaturas relativamente baixas, em comparação com a temperatura necessária para a redução do minério de ferro. Esse conteúdo volatilizado pode mudar o perfil de temperatura e distribuição de gases no processo de transferência de calor dentro do alto-forno (GUO et al., 2017).

Ainda relacionando o maior teor de carbono volátil, durante as reações de redução, há uma geração de poros no interior da pelota, favorecendo a percolação interna dos gases redutores, promovendo uma maior taxa de redução além da possibilidade de levar a um abaixamento na temperatura de operação (LU et al., 2013).

Deste modo, o uso de biomassa, tende a apresentar excelente desempenho econômico, energético e ambiental, tornando-se atrativo comparando-o ao coque de petróleo, cuja finalidade seja a sua utilização em alto forno ou processos de redução direta (HU et al., 2018).

3.3 Aditivos Orgânicos Alternativos

Neste estudo utilizou-se alguns aditivos orgânicos visando a obtenção de pelotas com maior resistência mecânica e maior redutibilidade, entre os quais:

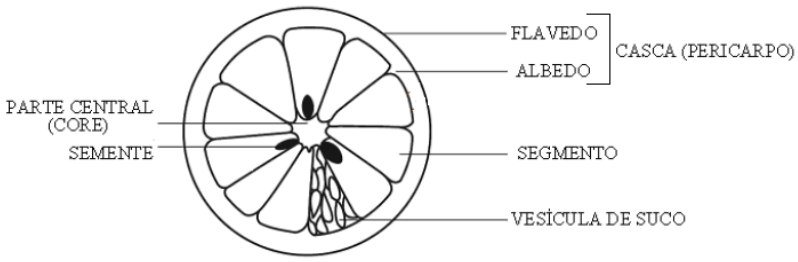
3.3.1 Resíduo de Laranja

O Brasil é um dos maiores produtores de laranja do mundo, com a produção avaliada em 18 milhões de toneladas por ano (IBGE, 2017). O principal destino da laranja é a produção de sucos e, cerca de 50% do seu peso é casca, de onde é possível se extrair diversos produtos

tais como: farelo de cítricos, utilizados como ração animal e extratos de óleos vegetais com finalidades diversas (AGUIAR et al., 2008).

Sendo assim, o resíduo de laranja é composto principalmente por duas partes; o flavedo e o albedo como apresentado na Figura 6. No flavedo encontra se a pigmentação característica além dos óleos essenciais, já no albedo, mais conhecido como bagaço, caracterizado pela cor branca, é constituído por celulose, hemicelulose, pectina e lignina (BENEVIDES, 2015; PINHEIROS, 2015). A união do albedo mais flavedo é conhecida como pericarpo, ou popularmente como casca.

Figura 6: Morfologia da Laranja



Fonte: (PINHEIROS, 2015)

A composição química característica da laranja, em base seca é apresentada nas Tabelas 1 e 2

Tabela 1: Composição da Casca de Laranja (Pericarpo)

Substância	Quantidade em Peso (%)
Pectina	35,3
Hemicelulose	16,6
Celulose	17,1%
Cinzas	2,3%
Lignina, proteínas, outros açucares e gorduras	28,7%

Fonte: (ALVAREZ et al., 2018)

Tabela 2: Composição química elementar da casca de laranja

Elementos	Quantidade em Peso (%)
Carbono	42.7
Oxigênio	47.6
Hidrogênio	6.4
Nitrogênio	1.0

Fonte:(ALVAREZ et al., 2018)

Devido ao grande volume produzido e a sua composição química rica em carbono, a laranja apresenta um potencial para produção de energia via processo pirolítico.

Nos estudos de ALVAREZ et al., (2018) e BENEVIDES (2015), a pirólise da casca de laranja foi realizada. Caracterizou-se o os gases produzidos, ricos em H_2, CH_4 e CO, ótimos gases para o processo redutivo, verificou-se também, que a casca de laranja possui uma grande quantidade de voláteis e baixo teor de cinzas, características que tornam tal matéria prima atrativa para sua utilização no processo siderúrgico.

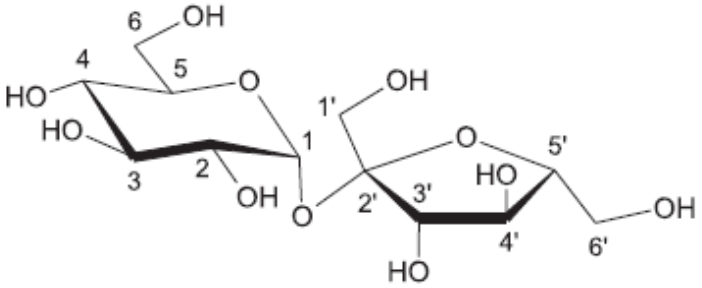
MORAES et al., (2011), apresenta a caracterização do bio-óleo gerado pela pirólise da casca de laranja através de cromatografia gasoso. O óleo gerado apresenta uma composição complexa, cerca de 26 componentes, polares e apolares, tendo uma ampla aplicabilidade na indústria química e para fins energéticos.

Sendo assim, pretende-se utilizar a laranja como aditivo orgânico no processo de pelotização, verificando a sua capacidade aglomerativa bem como a sua contribuição no processo de queima e redução dos óxidos de ferro.

3.3.2 Açúcar – Sacarose

Tendo como as principais fontes beterraba e cana de açúcar, a sacarose, popularmente conhecida como açúcar é uma substância natural, de caráter orgânico e renovável. A sacarose (1-O-(β-D-Frutofuranosil)-α-D-glicopiranose) é um dissacarídeo constituído por dois monômeros: frutose e glicose unidas por uma ligação glicosídica (BOSCOLO, 2003).

Figura 7: Molécula de Sacarose



Fonte: (NELSON; COX, 2014)

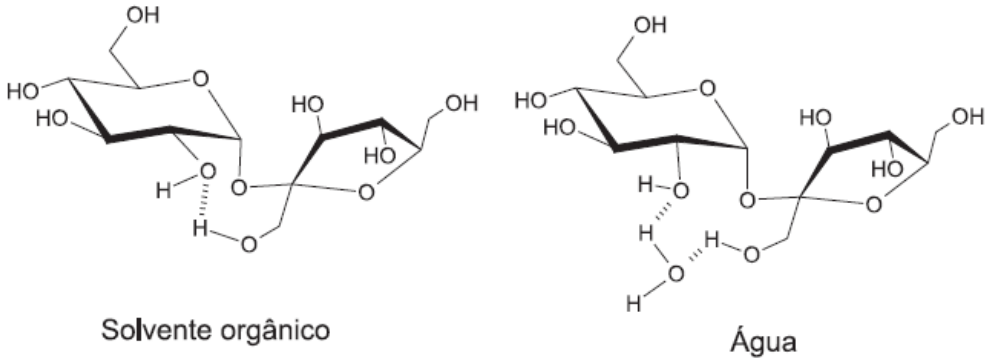
Quando submetida a alta temperatura, acima de 110ºC, entra em um processo de fundição, denominado caramelização, liberando moléculas de água e polimerizando, assim,

formando cadeias maiores e rígidas. Contudo, quando resfriado não retorna a sua estrutura original, tornando-se um material rígido, com maior capacidade de adensamento, rico em carbono e hidroxilas.

Diversos estudos tem utilizado a sacarose no desenvolvimento de polímeros, emulsificantes e sucrogeis devido a sua ampla cadeia, grande disponibilidade de radicais ligantes e capacidade reacional. (BOOTH, 1968; BOSCOLO, 2003).

Na Figura 8 é possível observar a versatilidade da molécula de sacarose em se ligar a solventes polares e apolares

Figura 8: Interação da sacarose com solventes polar e apolar



Fonte: (BOSCOLO, 2003)

Em decorrência destas características citadas, o presente estudo utilizou o açúcar cristal 99,7 % de sacarose, como um aditivo no processo de pelotização, visando compreender se a sua adição resulta em modificações nas propriedades metalúrgicas da pelota

3.3.3 Carvão de Capim Elefante

O capim elefante (*Pennisetum purpureum Schumach*.) é uma gramínea perene, de fácil adaptação em diversos solos, com capacidade de gerar quantidade de biomassa, cerca de 30- 50 toneladas por hectare/ano, que pode ser convertida 1200 toneladas de carvão no mesmo período.

. Em seu estudo, FERREIRA et al., (2017) avaliar a reatividade de finos o carvão de capim elefante pirolisados em uma corrente gasosa nas temperaturas de 800 a 950ºC. Chega-se à conclusão que quanto maior a temperatura nos processos de pirólise e gaseificação maior é a produção de quantidades de H_2 e CO, também conhecido como *syngas*, ou gás de redução, muito utilizado no processo siderúrgico.

OLIVEIRA et al., (2015) propõe a utilização de carvão de capim elefante em substituição ao gás natural utilizado para aquecimento de fornos elétricos siderúrgicos, embora apresente um potencial calorifico inferior ao gás natural o carvão de capim se demonstra interessante ao processo siderúrgico devido a sua neutralização do carbono e baixo valor econômico.

CARVALHO; CARDOSO; VAKKILAINEN (2015) propõe a utilização de carvão de capim elefante em uma corrente gasosa com objetivo de aquecer um forno de pelotização. Embora a gaseificação do ar forneceu um produto com o menor conteúdo energético, do ponto de vista financeiro ele demonstrou mais atraente que os métodos convencionais.

Conforme apresentado por Vieira (2017), quando comparado ao carvão de origem mineral, o carvão de capim elefante apresenta boas características aos processos siderúrgico e pelotização (Tabela 3).

Tabela 3: Comparativo entre carvões

Composição	**Carvão**	
	Capim Elefante	**Mineral**
Teor de Cinzas (%)	19,4	41,19
Carbono Volátil (%)	37,5	19,17
Carbono Fixo (%)	43,1	39,64
Potencial Calorífico (Kcal/Kg)	5924	8000

Fonte: (Vieira, 2017)

Devido ao seu menor teor de cinza, o carvão pode gerar uma menor quantidade de escória no processo de redução. Já o maior teor de voláteis pode favorecer o maior desprendimento de gases redutores ao longo do processo de queima, gerando maiores teores de ferro no final do processo (GUO et al., 2017). Contudo, tanto o carvão mineral quanto o proveniente do capim elefante possuem teores de carbono fixo similares, sendo interessantes para o processo de queima. Por fim, o carvão de capim elefante apresenta menor potencial calorífico que o carvão mineral.

Deste modo, visando utilizar as potencialidades do carvão de capim elefante no processo siderúrgico, o presente trabalho visou utilizar finos de carvão de capim elefante adicionados a pelota de mineiro de ferro com objetivo de verificar se a sua adição influenciaria nas propriedades metalúrgicas da pelota.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Além do aglomerante comercial, a bentonita, presente em todos os ensaios, utilizou-se biomassas com a finalidade de verificar se as suas influências afetariam as propriedades metalúrgicas das pelotas.

4.1.1 Mistura Base de Minério

O minério de ferro utilizado para a pelotização foi obtido em parceria com uma empresa local na região do Alto Paraopeba -MG. Trata-se de uma mistura pronta de minério de ferro e aditivos tais como calcário, carvão mineral dentre outros, característicos a formação de pelotas. A composição química da mistura base pode ser verificada na Tabela 4, cujos dados foram fornecidos pela empresa parceira.

Tabela 4: Composição da mistura base de minério

Substância	Fração Mássica (%)
Água	9,90
Fe Total	61,27
SiO_2	4,13
Al_2O	0,82
CaO	2,28
MgO	0,50
Mn	0,11
TiO_2	0,07
Na_2O	0,01
K_2O	0,01
P	0,03
S	0,02
Cr_2O_3	0,03
Perda por Calcinação	3,60
Carbono Fixo	0,07
Voláteis	0,08
Outros	17,09
Total	100

4.1.2 Bentonita

A bentonita utilizada também foi fornecida pela empresa parceira. Trata-se da bentonita sódica, seca e moída em pó cuja, utilizada em todos os ensaios na proporção de 0,7%.

4.1.3 Açúcar de cana-de-açúcar

O açúcar adicionado a mistura é do tipo comercial cristal. Este foi finamente moído em moinho de bolas (Marca: Marconi, Modelo: MA 500) na presença de 120 bolas de cerâmica por um período de 30 minutos. O material obtido na moagem foi peneirado (Conjunto de peneiras Mash Tyller: 60) onde a fração passante na peneira de 60 *mesh* foi utilizada.

4.1.4 Resíduo de laranja

Os resíduos de laranja (*Citrus Sinensis* L. Osbeck) utilizados foram provenientes do processamento da fruta para produção de suco, onde se utilizou de duas formas: sendo a primeira composta por cascas (flavedo) e poupa (albedo) e a segunda somente a poupa. Neste trabalho chamou-se a primeira fração de casca e segunda de bagaço para facilitar o entendimento. Em ambas amostras, as sementes e as vesículas de suco foram descartadas.

Para o preparo deste resíduo, procedeu-se da seguinte maneira: Cortou-se as amostras com auxílio de uma tesoura em pequenos pedaços de aproximadamente $2cm^2$, posteriormente secou-as em estufa a 105ºC por um período de 24hs. Após a secagem o produto obtido foi triturado manualmente em um cadinho e finamente moído em um moinho de bolas (Marca: Marconi, Modelo: MA 500) na presença de 120 bolas de cerâmica por um período de 30 minutos.

O material obtido na moagem foi peneirado (Conjunto de peneiras Mash Tyller: 60) onde a fração passante na peneira de 60 *mesh* foi utilizada.

4.1.5 Preparação do combustível carvão de capim elefante

O carvão utilizado foi obtido por Vieira (2017) em forma de pequenos talos de 2 cm de comprimento. O mesmo foi triturado, em seguida classificado em uma peneira de 60 *mesh* (Conjunto de peneiras Mash Tyller: 60) onde recolheu-se o resíduo passante. A composição do carvão é apresentada na Tabela 5:

Tabela 5: Composição Elementar do Carvão de Capim Elefante

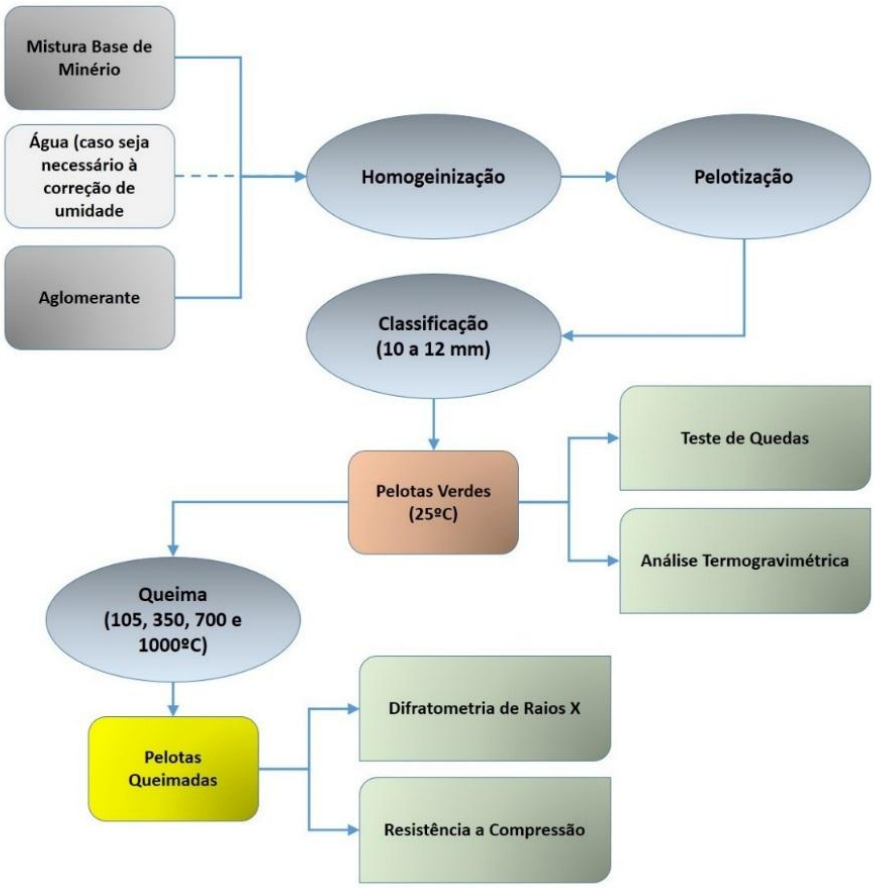
Elemento	Fração Mássica (%)
Carbono	78,51
Oxigênio	15,06
Potássio	4,47
Fósforo	0,64
Cloro	0,58
Alumínio	0,53
Magnésio	0,21

Fonte: (Vieira 2017)

4.2 Produção das pelotas:

Todo o processo de produção das pelotas, bem como os testes realizados podem ser sintetizados no fluxograma apresentado na Figura 9.

Figura 9: Fluxograma do Processo de Produção e Analise de Pelotas



A umidade adequada para a produção das pelotas é de aproximadamente 10% em massa. Durante a confecção, antes do processo de aglomeração, verificou-se a umidade da mistura base

utilizando o medidor de umidade (modelo ID-200, marca Marte). Caso a umidade aferida não estivesse dentro do padrão de 10%, era aspergido sobre a amostra a quantidade de água suficiente para atingir o padrão.

Seguiu o padrão de aglomerante adotado pela empresa de 7g de bentonita por 1000g de mistura base de minério, ou seja, 0,7% de aglomerante convencional.

Após a equalização da umidade foram adicionadas os aglomerantes e as respectivas biomassas em um recipiente hermético, agitado até a homogeneização seguindo as proporções previstas pela Tabela 6.

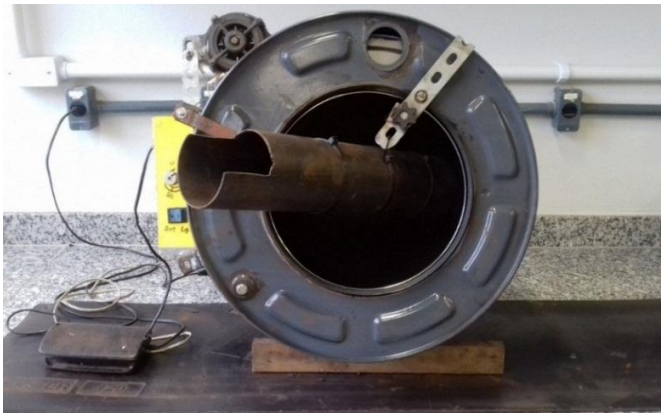
Tabela 6: Testes Realizados

	Aditivos (em gramas*)				
Ensaio	**Bentonita**	**Açúcar**	**Casca de Laranja**	**Bagaço de Laranja**	**Carvão de Capim**
Branco	7,0	-	-	-	-
A1	7,0	1,0	-	-	-
A5	7,0	5,0	-	-	-
A10	7,0	10,0	-	-	-
C1	7,0	-	-	-	0,25
C2	7,0	-	-	-	0,50
C3	7,0	-	-	-	0,75
C4	7,0	-	-	-	1,0
CC1	7,0	-	0,375	-	-
CC2	7,0	-	0,75	-	-
CC3	7,0	-	1,0	-	-
SC1	7,0	-	-	0,375	-
SC2	7,0	-	-	0,75	-
SC3	7,0	-	-	1,0	-
Proporção de aditivo para 1000g de mistura base de minério de ferro					

Conforme a Tabela 6, a proporção de cada biomassa adicionada foi progressiva, com objetivo de verificar se a sua presença afetaria os parâmetros metalúrgicos estudados. É importante salientar que se trata de um estudo exploratório, que visa identificar se as biomassas estudadas apresentam potencialidade aglomerante e redutora, por isso, as quantidades trabalhadas não são idênticas para cada biomassa.

A mistura obtida foi utilizada para alimentar o tambor de pelotização (pelotizador) (Figura 10). O ângulo do pelotizador (14 graus) bem como a velocidade de rotação (60 rpm aproximadamente) foram mantidos constantes para todos os lotes.

Figura 10: Pelotizador

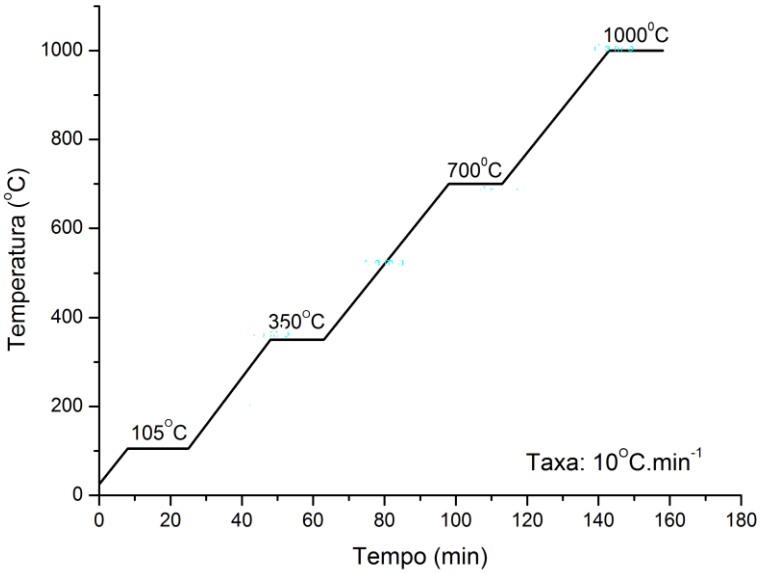


Fonte: (Autor)

As pelotas verdes geradas foram classificadas manualmente quanto ao diâmetro (10 mm < D < 12 mm) utilizando um paquímetro (Marca: Kingtools, Modelo: 150 mm em aço carbono) e forma (esferas) de maneira visual.

Após a classificação, parte das pelotas passaram por um processo de queima com rampa de aquecimento definida (Figura 11), onde foram coletadas amostras nas temperaturas de 105, 350, 700 e 1000ºC para verificar a resistência mecânica e demais propriedades estudadas. Esta rampa simula a primeira fase de endurecimento da pelota, sendo assim, não se obtém a queima completa da pelota a 1350ºC.

Figura 11: Temperaturas de queima das pelotas



4.3 Ensaios de Caracterização:

4.3.1 Teste de queda:

O teste de quedas consiste em liberar a pelota verde, uma por vez, de uma altura de 45cm fazendo com que a mesma colida com uma chapa de aço. A pelota deve resistir integralmente um determinado número de quedas, sem sofrer rachaduras ou esfarelamentos. Este número costuma ser característico de cada processo, podendo variar entre 4 e 5 quedas. Através deste teste, é possível verificar o quão a pelota suporta impacto rápido e curto, similar o que acontece nos fornos de queima e no transporte via correias entre os pelotizadores até o forno de queima (FORSMO; SAMSKOG; BJÖRKMAN, 2008).

4.3.2 Ensaio de compressão a frio:

As pelotas obtidas foram submetidas a teste de resistência a compressão, com a finalidade de verificar a resistência à fratura dada a temperatura de queima. Os ensaios de compressão foram realizados para cada tipo de aglomerante, subdividido em quatro sublotes diferenciados de acordo com a temperatura de queima. Foram feitas cinco replicatas para cada sublote. Para a realização dos testes uma pelota por vez foi submetida a compressão. Foi utilizada uma prensa EMIC, modelo DL 10000 (100kN), a uma taxa de $5mm.min^{-1}$.

4.3.3 Difração de Raios X:

Os ensaios de raios-x visaram caracterizar as diversas estruturas presentes nas pelotas e a partir de quais temperaturas elas são obtidas. Avaliou-se de modo semiquantitativo a fase em que o óxido de ferro se encontrava: hematita, magnetita ou wustita.

Para cada ensaio, triturou-se três pelotas de cada lote, submetendo uma pequena fração ao raio-x. Os testes foram realizados em um difratometro Rigaku miniflex 600 em varredura de ângulo de $5º < 2\theta < 80º$, passo de 0,02º com velocidade de 0,5º/min com radiação Kα do cobre (λ= 1,5405 nm), tensão de 40 kV e corrente de 15 mA.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas no aparelho (Marca Hitachi, modelo TM3000) com o intuito de verificar a morfologia das amostras.

4.3.5 Análise termogravimétrica:

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de avaliar a variação de massa das amostras frente o aumento da temperatura em atmosfera inerte (N_2). Desde modo seria possível avaliar se adição das biomassas afetaria de modo significativo o comportamento térmico das pelotas. As condições operacionais de teste foram: temperatura inicial: 25 °C (ambiente); temperatura final: 900°C; taxa de aquecimento: 20 °C.min^{-1}; atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio) a 50 ml.min^{-1} em um equipamento Shimatzu DTG 60H/Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo Thermal Analyser TA-600WS. Para cada teste, triturou-se três pelotas de cada lote observado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Produção de Pelotas

Com a finalidade de verificar a influência da adição dos compostos orgânicos nas propriedades metalúrgicas da pelota de minério de ferro realizou-se todas as comparações com a pelota convencional, denominada aqui como branco, sendo composta pela adição de 0,7% em massa de bentonita como aglomerante por quilograma de mistura base de minério.

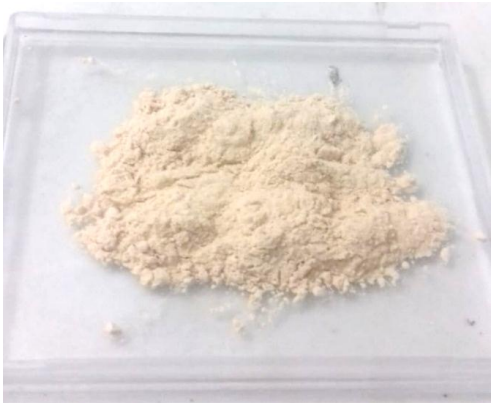
Afim de identificar o quanto a adição de determinado composto orgânico influenciaria nas propriedades metalúrgicas da pelota, utilizou-se quantidades crescentes de cada um. Na Figura 12, é possível verificar o aspecto de cada aditivo orgânico produzido.

Figura 12: Biomassas Confeccionadas

Açúcar

Casca de Laranja (Pericarpo)

Bagaço de Laranja



Carvão de Capim Elefante

Por se tratar de aditivos utilizou-se quantidades inferiores a 1% em massa. Quantidades superiores podem afetar negativamente o custo do processo, onerando ainda mais a pelotização,

bem como alterações significativas das propriedades metalúrgicas, como seria o caso do carvão, reduzindo a resistência da pelota devido ao aumento da porosidade (LUO; YI; ZHOU, 2011; MORAES et al., 2015).

Na Figura 13, é apresentada as pelotas confeccionadas.

Figura 13: Pelotas Confeccionadas

Fonte: (Autor)

5.2 Análise Estatística

A ANOVA, ou análise de variância, é um recurso estatístico que tem por finalidade verificar se os fatores estudos influenciam estatisticamente a resposta avaliada através da variância que há entre as médias. No presente estudo, foi verificado se a adição das diferentes biomassas influenciaram na resistência mecânica a compressão e resistência a queda das pelotas comparadas com pelotas convencionais.

A análise de variância realiza uma comparação sobre a média da variável resposta em relação aos fatores estudados, para tal, são elaboradas duas hipóteses: hipótese nula (H_0), que afirma que as médias são iguais e a hipótese alternativa (H_1), que afirma que há diferença entre as respostas, portanto, determinado fator influencia. Complementando a análise de variância, há os testes de Games-Howell, que realiza múltiplas comparações entre as médias de cada fator avaliado considerando diferentes suas variâncias (como nos casos estudados nesse trabalho).

Por se tratar de dois testes que envolvem pelotas que embora sejam visualmente semelhantes, apresentam pequenas variações em suas dimensões e formato, por isso foram realizadas repetições (5 vezes) nos testes de queda e resistência a compressão.

Visto que as demais técnicas de caracterização não dependem do formato da amostra e somente de sua composição, além do fato da matéria-prima para produção de todas as pelotas ser homogeneizada e de um mesmo lote; para os demais testes, utilizou-se uma mistura de pelotas trituradas, não havendo necessidade da realização de múltiplos ensaios para obtenção de uma média. Contudo não foi necessário a utilização de um parâmetro estatístico para avaliar diferença entre as amostras analisadas.

5.3 Teste de Quedas

O teste de quedas foi realizado nas pelotas verdes; secas a temperatura ambiente, em torno de 25ºC. As médias obtidas foram comparadas estatisticamente através da análise de variância (ANOVA) com um nível de confiança de 95%. Os resultados do teste podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7: Teste de Quedas

Amostra	Número de Quedas (Média ± Desvio Padrão)	Variância	Intervalo de Confiança (95%)
BRANCO	2,6 ± 0,548	0,300	(1,920; 3,280)
CC1	1,6 ± 0,548	0,300	(0,920; 2,280)
CC2**	2,0 ± 0,000	-	-
CC3	2,6 ± 1,140	1,300	(1,184; 4,016)
SC1	1,6 ± 0,548	0,300	(0,920; 2,280)
SC2	1,2 ± 0,447	0,200	(0,645; 1,755)
SC3	1,6 ± 0,548	0,300	(0,920; 2,280)
A1	2,0 ± 0,707	0,500	(1,122; 2,878)
A5	2,0 ± 0,707	0,500	(1,122; 2,878)
A10	2,4 ± 0,548	0,300	(1,720; 3,080)
C1	2,0 ± 1,000	1,000	(0,758; 3,242)
C2	1,4 ± 0,894	0,800	(0,289; 2,511)
C3**	1,0 ± 0,000	-	-
C4	1,2 ± 0,447	0,200	(0,645; 1,755)

**Tanto na amostra CC2 quanto na C3 os testes de queda apresentaram o mesmo resultado não havendo desvio padrão e intervalo de confiança.

Como observado, as pelotas com biomassa não resistiram a um grande número de quedas, apresentando valores inferiores ao branco. Segundo Forsmo; Samskog; Björman (2008) e Meyer (1980), é esperado para o teste de quedas que a pelota resista ao menos quatro quedas. Como descrito por Silva et al., 2018, no caso das pelotas confeccionadas em laboratório, estes valores são inferiores ao proposto, podendo estar relacionado a dimensão do pelotizador de

bancada, neste estudo, 20 vezes menor que um pelotizador industrial, gerando assim valores de resistência inferiores ao esperado.

Os resultados do teste de queda mostram que o BRANCO apresentou juntamente com a CC3 maior resistência a queda, entretanto com uma variância 48% menor.

Considerando que a variância não é a mesma para todas as amostras (vide Tabela 7), foram aplicados os testes simultâneos de Games-Howell para as diferenças das médias obtidas no teste, entretanto, a principal comparação que será evidenciada neste trabalho é a comparação entre as médias das amostras com o padrão (BRANCO).

A Tabela 8 apresenta os testes simultâneos de Games-Howel para as diferenças de médias.

Tabela 8: Testes Simultâneos de Games-Howel Para as Diferenças de Médias

Diferença de Níveis	Diferença de Médias	EP da Diferença	IC de 95%	Valor-T	Valor-P Ajustado
BRANCO - CC1	1,000	0,346	(-0,514; 2,514)	2,89	0,292
BRANCO-CC2**	0,600	-	-	-	-
BRANCO - CC3	0,000	0,566	(-2,760; 2,760)	0,00	1,000
BRANCO - SC1	1,000	0,346	(-0,514; 2,514)	2,89	0,292
BRANCO - SC2	1,400	0,316	(0,002; 2,798)	4,43	0,049
BRANCO - SC3	1,000	0,346	(-0,514; 2,514)	2,89	0,292
BRANCO - A1	0,600	0,400	(-1,179; 2,379)	1,50	0,903
BRANCO - A5	0,600	0,400	(-1,179; 2,379)	1,50	0,903
BRANCO - A10	0,200	0,346	(-1,314; 1,714)	0,58	1,000
BRANCO - C1	0,600	0,510	(-1,819; 3,019)	1,18	0,973
BRANCO - C2	1,200	0,469	(-0,972; 3,372)	2,56	0,431
BRANCO – C3**	1,600	-	-	-	-
BRANCO - C4	1,400	0,316	(0,002; 2,798)	4,43	0,049

**Tanto na amostra CC2 quanto na C3 os testes de queda apresentaram o mesmo resultado não havendo desvio padrão e intervalo de confiança

Segundo a Tabela 8, somente as médias de SC2 e C4 forma estatisticamente diferentes do BRANCO. Neste tipo de teste, se o intervalo de confiança não contém o valor zero, significa que as médias são estatisticamente diferentes. Embora estatisticamente semelhantes, a diferença das médias positivas (Tabela 8) demostram que houve maior fragilidade para as pelotas com

aditivos orgânicos (exceto para CC3). Como já discutido anteriormente, a adição de biomassa nas pelotas reduz sua resistência e por consequência o aumento de fragilidade.

Um dos motivos que poderia estar reduzindo a resistência da pelota é que uma pequena quantidade de biomassa (por ter sua densidade até 3 ou 4 vezes inferior as matérias primas inorgânicas que compõem a pelota) aumenta a distância entre os finos de minério e o agente aglomerante, no caso a bentonita, reduzindo a adesão das partículas visto que nesta etapa do processo a água é um dos principais meios de adesão entre as partículas.

Para as amostras que continham carvão em sua composição, pode-se verificar que a adição do mesmo na mistura gerou uma maior fragilidade a pelota verde. Isso pode ser observado pelos valores obtidos da diferença das médias dos testes de queda (Tabela 7) que apresentaram maior diferença entre os demais aditivos, principalmente acima de $0{,}25g_{carvão}/1000g_{mistura\ base}$. Portanto, nas concentrações estudadas e nos valores observados, com a adição de carvão haveria a necessidade de realizar outro tratamento (ou alteração no tipo de aglomerante ou maior adição do mesmo) para que a resistência das pelotas no teste de queda seja elevada.

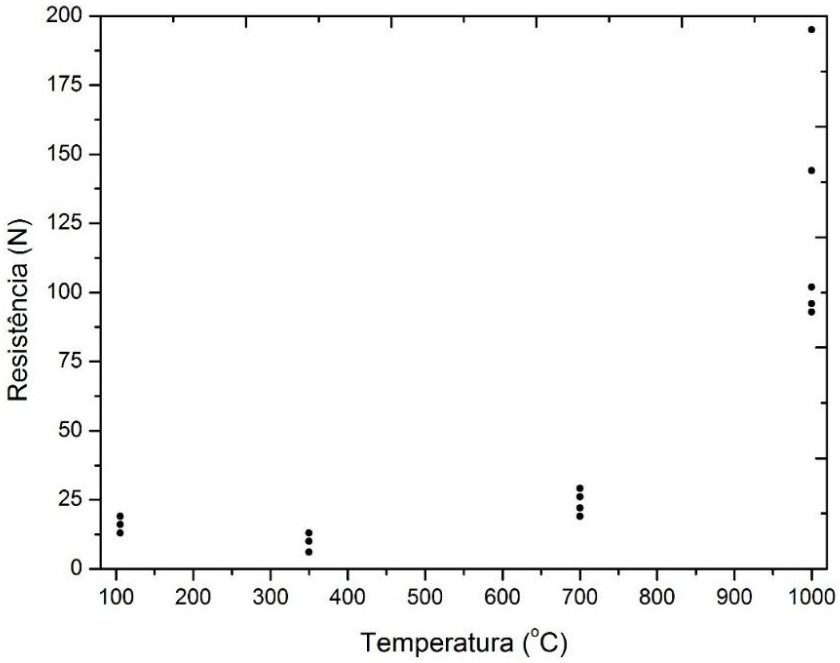
É importante pontuar que, embora seja um bom indicativo da viabilidade produtiva, assim como a resistência de pelota final, o teste de quedas é uma análise primária, servindo apenas como uma estimativa do comportamento de resistência da pelota durante o seu manuseio e translado, sendo pouco conclusiva, uma vez que, a etapa de endurecimento é primordial para as características metalúrgicas da pelota.

5.4 Resistência a compressão

Inicialmente, realizou-se os testes de resistência a compressão nas pelotas do ensaio sem adição dos aditivos orgânicos para conhecimento da magnitude das forças na amostra referência (BRANCO).

Por se tratar de um material heterogêneo, de tamanho diversificado, houve grandes desvios associados aos ensaios de resistência a compressão. Na Figura 14 é possível verificar a grande variação da resistência em relação ao número de ensaios realizados, onde a maior variabilidade foi observada na temperatura de 1000ºC.

Figura 14: Evolução da resistência com a temperatura para pelotas sem aditivos orgânicos.

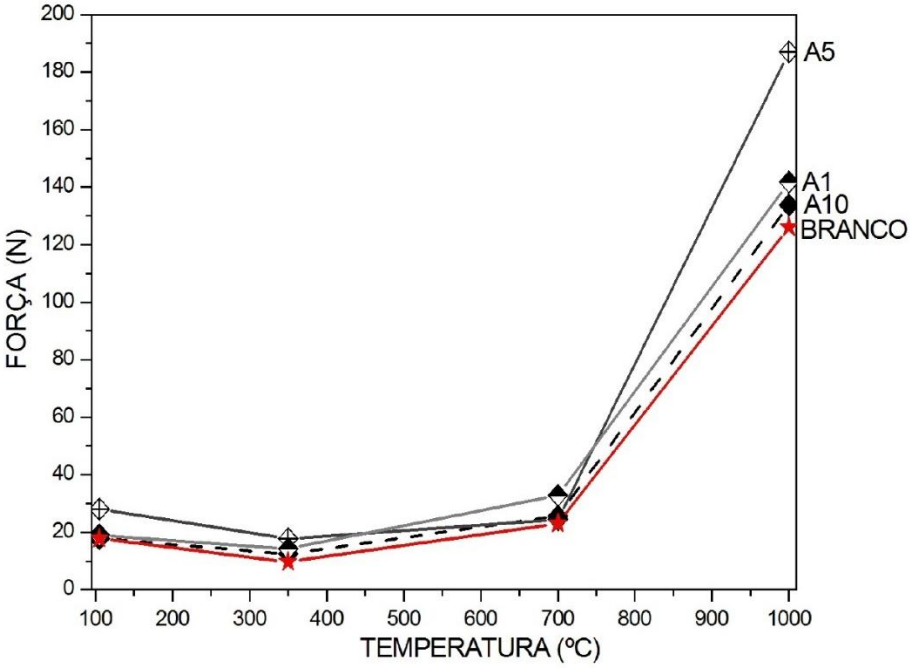


Conforme o gráfico apresentado na Figura 14, como era de se esperar, a pelota adquire maior resistência a compressão a medida que se aumenta a temperatura de queima. Com a evolução da temperatura, alguns componentes da pelota vão se aderindo mais fortemente enquanto outros são decompostos e calcinados, formando uma estrutura mais coesa tais como silicatos e calciferritas responsáveis pelo aumento da rigidez final na pelota (BAILON et al., 2015).

Assim como no teste de quedas, todos os experimentos de resistência a compressão foram realizados em quintuplicata. Os valores obtidos no teste de resistência a compressão foram tratados estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA) para verificar se as médias dos resultados do ensaio de compressão das amostras são ou não estatisticamente equivalentes.

Os gráficos das Figuras 15 e 16, foram confeccionados tomando-se a média dos 5 valores medidos para resistência de cada amostra respeitando as faixas de temperaturas prevista pela rampa de queima. Os desvios padrões associados, foram suprimidos a fim de melhorar a visualização gráfica. Buscou-se estabelecer um comparativo entre a evolução da resistência a compressão com o aumento de temperatura, comparando o desempenho de cada biomassa com o BRANCO.

Figura 15: Valores de resistência a compressão para açúcar



Os resultados da ANOVA da média do teste de compressão para as pelotas produzidas com açúcar comparadas ao branco podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Resistência a Compressão para Açúcar

Temperatura	Amostra	Média	Desvio Padrão	Variância	IC (95%)
105ºC	**A1**	17,80	1,64	2,7	(15,760; 19,840)
	A5	28,00	8,03	64,5	(18,03; 37,97)
	A10	19,00	2,12	4,5	(16,366; 21,634)
	BRANCO	17,80	2,68	7,2	(14,47; 21,13)
350ºC	**A1**	12,40	2,51	6,3	(9,28; 15,52)
	A5	17,80	4,02	16,2	(12,80; 22,80)
	A10	14,20	5,02	25,2	(7,97; 20,43)
	BRANCO	9,60	3,51	12,3	(5,25; 13,95)
700ºC	**A1**	25,60	5,22	27,3	(19,11; 32,09)
	A5	24,40	5,50	30,3	(17,57; 31,23)
	A10	32,80	10,13	102,7	(20,22; 45,38)
	BRANCO	23,00	4,42	19,5	(17,52; 28,48)
1000ºC	**A1**	133,80	13,81	190,7	(116,65; 150,95)
	A5	187,00	27,0	727,5	(153,5; 220,5)
	A10	141,80	13,55	183,7	(124,97; 158,63)
	BRANCO	126,00	43,7	1912,5	(71,7; 180,3)

Considerando que a variância não é a mesma para todas as amostras (Tabela 9), foram aplicados os testes simultâneos de Games-Howell para as diferenças das médias obtidas no

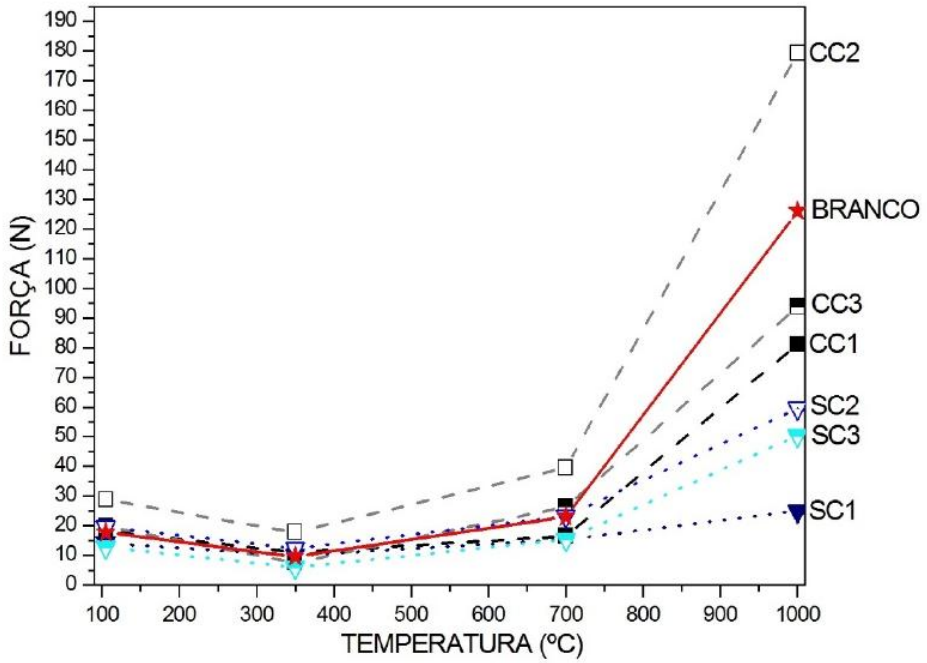
ensaio de compressão. O objetivo desta análise é a comparação das pelotas com aditivo com a pelota padrão (BRANCO), logo a comparação nos testes de Games-Howell para o cruzamento entre amostras com aditivo serão descartadas sendo somente avaliadas o cruzamento entre amostra com aditivo e o BRANCO. A Tabela 10 apresenta os testes simultâneos de Games-Howel para as diferenças de médias.

Tabela 10: Testes Simultâneos de Games-Howel Para as Diferenças de Médias do Açúcar

Temperatura	Diferença de Níveis	Diferença de Médias	EP da Diferença	IC de 95%	Valor-T	Valor-P Ajustado
105ºC	BRANCO - A1	0,00	1,41	(-6,24; 6,24)	0,00	1,000
	BRANCO - A5	-10,20	3,79	(-29,13; 8,73)	-2,69	0,360
	BRANCO - A10	-1,20	1,53	(-7,70; 5,30)	-0,78	0,997
350ºC	BRANCO - A1	-2,80	1,93	(-10,66; 5,06)	-1,45	0,811
	BRANCO - A5	-8,20	2,39	(-17,69; 1,29)	-3,43	0,099
	BRANCO - A10	-4,60	2,74	(-15,79; 6,59)	-1,68	0,700
700ºC	BRANCO - A1	-2,60	3,06	(-15,49; 10,29)	-0,85	0,994
	BRANCO - A5	-1,40	3,16	(-14,79; 11,99)	-0,44	1,000
	BRANCO - A10	-9,80	4,94	(-33,33; 13,73)	-1,98	0,637
1000ºC	BRANCO - A1	-7,8	20,5	(-111,2; 95,6)	-0,38	1,000
	BRANCO - A5	-61,0	23,0	(-162,7; 40,7)	-2,65	0,340
	BRANCO - A10	-15,8	20,5	(-119,3; 87,7)	-0,77	0,996

Através dos resultados da Tabela 10 é possível concluir que os valores das médias das pelotas produzidas com açúcar são estatisticamente iguais nas dadas temperaturas. Embora estatisticamente iguais, a diferença das médias apresentarem valores negativos (Tabela 10) demostra que houve um pequeno aumento na resistência das pelotas queimadas (exceto para A1 a 105ºC). Este pequeno aumento na resistência da pelota queimada com a adição de açúcar pode estar relacionado com a capacidade da mesma caramelizar, aglomerando de forma diferenciada dos mecanismos já conhecidos, principalmente a partir de 700ºC, que no caso o carvão oriundo do açúcar a temperaturas inferiores pode estar auxiliando na queima o coque presente produzindo assim espécies mais reduzidas de minério (o que confere maior resistência a pelota) bem como na formação de calciferritas.

Figura 16: Resistência a compressão para o bagaço (SC) e casca de laranja (CC)



Os resultados da ANOVA da média do teste de compressão para as pelotas produzidas com a biomassa de laranja podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11: Resistência a Compressão para Biomassa de Laranja

Temperatura	Amostra	Média	Desvio Padrão	Variância	IC (95%)
	CC1	18,40	3,29	10,8	(14,32; 22,48)
	CC2	28,80	4,09	16,7	(23,73; 33,87)
	CC3	19,80	5,76	33,2	(12,65; 26,95)
105ºC	**SC1**	14,20	1,64	2,7	(12,16; 16,24)
	SC2	19,60	2,51	6,3	(16,48; 22,72)
	SC3	12,80	4,09	16,7	(7,73; 17,87)
	BRANCO	17,80	2,68	7,2	(14,47; 21,13)
	CC1	11,00	3,08	9,5	(7,17; 14,83)
	CC2	17,80	4,02	16,2	(12,80; 22,80)
	CC3	7,60	2,19	4,8	(4,88; 10,32)
350ºC	**SC1**	10,00	-	-	-
	SC2	12,40	3,91	15,3	(7,54; 17,26)
	SC3	6,00	-	-	-
	BRANCO	9,60	3,51	12,3	(5,25; 13,95)
	CC1	16,60	3,91	15,3	(11,74; 21,46)
	CC2	39,60	3,91	15,3	(34,74; 44,46)
	CC3	26,40	4,83	23,3	(20,41; 32,39)
700ºC	**SC1**	15,40	1,34	1,8	(13,73; 17,06)
	SC2	23,20	4,38	19,2	(17,76; 28,64)
	SC3	15,40	2,51	6,3	(12,28; 18,52)
	BRANCO	23,00	4,42	19,5	(17,52; 28,48)

	CC1	81,20	29,10	844,7	(45,10; 117,30)
	CC2	179,20	44,20	1951,7	(124,30; 234,10)
	CC3	93,80	8,90	79,2	(82,75; 104,85)
1000ºC	**SC1**	25,00	3,00	9,0	(21,28; 28,72)
	SC2	59,60	20,30	413,3	(34,36; 84,84)
	SC3	50,40	19,60	384,3	(26,06; 74,74)
	BRANCO	126,00	43,70	1912,5	(71,70; 180,30)

**Tanto na amostra SC1 quanto na SC3 os testes de resistência a compressão apresentaram o mesmo resultado não havendo desvio padrão, variância e intervalo de confiança.

Considerando que a variância não é a mesma para todas as amostras (Tabela 11), foram aplicados os testes simultâneos de Games-Howell para as diferenças das médias obtidas no ensaio de compressão para verificar se as médias são estatisticamente iguais ou não. De forma análoga as amostras de pelotas produzidas com açúcar, as comparações das médias serão realizadas somente entre a amostra derivada da biomassa de laranja e o BRANCO.

A Tabela 12 apresenta os testes simultâneos de Games-Howel para as diferenças de médias.

Tabela 12: Testes Simultâneos de Games-Howel Para as Diferenças de Médias da Biomassa de Laranja

Temperatura	Diferença de Níveis	Diferença de Médias	EP da Diferença	IC de 95%	Valor-T	Valor-P Ajustado
105ºC	BRANCO - CC1	-0,60	1,90	(-8,62; 7,42)	-0,32	1,000
	BRANCO - CC2	-11,00	2,19	(-20,55; -1,45)	-5,03	0,025
	BRANCO - CC3	-2,00	2,84	(-15,35; 11,35)	-0,70	0,998
	BRANCO - SC1	3,60	1,41	(-2,64; 9,84)	2,56	0,375
	BRANCO - SC2	-1,80	1,64	(-8,69; 5,09)	-1,10	0,972
	BRANCO - SC3	5,00	2,19	(-4,55; 14,55)	2,29	0,485
350ºC	BRANCO - CC1	-1,40	2,09	(-9,70; 6,90)	-0,67	0,996
	BRANCO - CC2	-8,20	2,39	(-17,69; 1,29)	-3,43	0,099
	BRANCO - CC3	2,00	1,85	(-5,70; 9,70)	1,08	0,942
	BRANCO - SC1	-0,40	-	-	-	-
	BRANCO - SC2	-2,80	2,35	(-12,12; 6,52)	-1,19	0,914
	BRANCO - SC3	3,60	-	-	-	-

700ºC	BRANCO - CC1	6,40	2,64	(-4,68; 17,48)	2,43	0,415
	BRANCO - CC2	-16,60	2,64	(-27,68; -5,52)	-6,29	0,005
	BRANCO - CC3	-3,40	2,93	(-15,67; 8,87)	-1,16	0,960
	BRANCO - SC1	7,60	2,06	(-2,86; 18,06)	3,68	0,154
	BRANCO - SC2	-0,20	2,78	(-11,85; 11,45)	-0,07	1,000
	BRANCO - SC3	7,60	2,27	(-2,63; 17,83)	3,35	0,167
1000ºC	BRANCO - CC1	44,8	23,5	(-57,7; 147,3)	1,91	0,669
	BRANCO - CC2	-53,2	27,8	(-169,6; 63,2)	-1,91	0,665
	BRANCO - CC3	32,2	20,0	(-73,6; 138,0)	1,61	0,801
	BRANCO - SC1	101,0	19,6	(-7,0; 209,0)	5,15	0,063
	BRANCO - SC2	66,4	21,6	(-34,9; 167,7)	3,08	0,236
	BRANCO - SC3	75,6	21,4	(-25,8; 177,0)	3,53	0,154

**Tanto na amostra SC1 quanto na SC3 os testes de resistência a compressão apresentaram o mesmo resultado não havendo desvio padrão, variância e intervalo de confiança.

Através dos resultados da Tabela 12 é possível concluir que os valores das médias das pelotas produzidas com resíduos tratados da laranja são, em suma, estatisticamente iguais. Exceto para o CC2 nas temperaturas de 105 e 350ºC, sendo a resistência das pelotas em questão superior ao BRANCO.

Os resultados, comparando o resíduo sem e com casca é esperado visto que seus estudos, OROZCO et al. (2014) e MARIN et al. (2007), estabelecem uma comparação entre a composição do bagaço de laranja e a casca e verificaram que ambas apresentam similaridades na quantidade dos componentes que as constituem, com pequenas variações de hemicelulose e pectina.

O intuito da adição dos agentes orgânicos supracitados, era de aumentar a resistência das pelotas, o que não foi comprovado pelos experimentos. Já no caso do carvão, há um consenso na literatura (GUO et al., 2017; LU et al., 2013) que a adição de combustível dessa natureza na composição das pelotas provoca um enfraquecimento da mesma, nesse contexto é de grande interesse que as médias obtidas nos resultados de resistência a compressão sejam semelhantes ao BRANCO.

Os testes com adição de carvão de capim elefante foram avaliados somente no início do processo de cura (105ºC) e no final (1000ºC). O resultado do teste de Welch realizado sobre as

variâncias dos testes das amostras em 105ºC, demostram que as variâncias são consideradas iguais, logo para a comparação da médias das amostras será utilizado o teste de Tukey. Já o resultado do teste de Welch realizado sobre as variâncias dos testes das amostras em 1000ºC, demostram que as variâncias são consideradas diferentes, logo neste caso será aplicado o teste de Games-Howell.

Tabela 13: Valores de resistência a compressão para o branco e amostras de carvão de capim

Tempertura	Diferença de Níveis	Diferença de Médias	EP da Diferença	IC de 95%	Valor-T	Valor-P Ajustado
105ºC	BRANCO - C1	3,00	2,45	(-4,56; 10,56)	1,23	0,737
	BRANCO - C2	0,75	2,45	(-6,81; 8,31)	0,31	0,998
	BRANCO - C3	1,50	2,45	(-6,06; 9,06)	0,61	0,971
	BRANCO - C4	-4,00	2,45	(-11,56; 3,56)	-1,63	0,500
1000ºC	BRANCO - C1	73,8	21,9	(-9,4; 156,9)	3,37	0,080
	BRANCO - C2	66,0	21,5	(-17,1; 149,1)	3,07	0,116
	BRANCO - C3	-4,8	28,1	(-106,5; 97,0)	-0,17	1,000
	BRANCO - C4	-6,3	24,9	(-95,4; 82,9)	-0,25	0,999

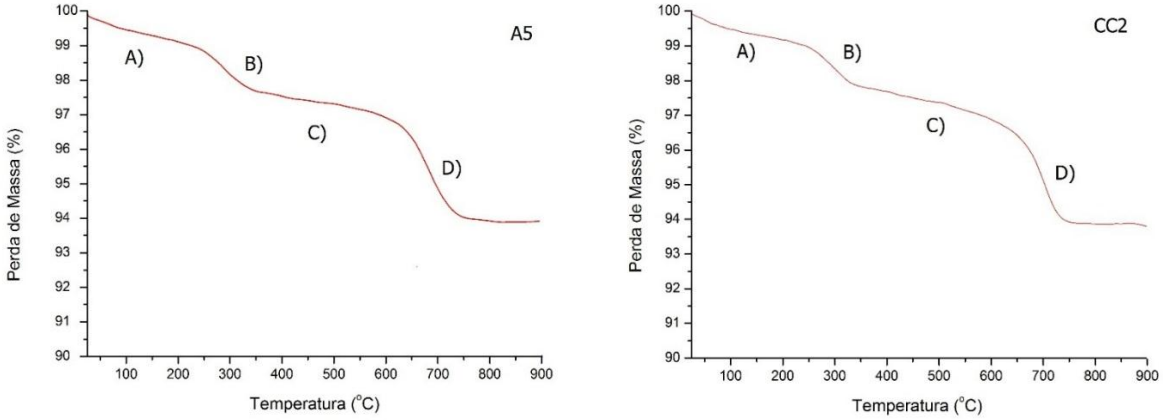
De acordo com a Tabela 13, utilizando análise ANOVA juntamente com o teste de Tukey apara as amostras curadas a 105ºC e a ANOVA juntamente com o teste de Games-Howell para as amostras curadas a 1000ºC, pode-se inferir que as médias obtidas são estatisticamente iguais, logo, a adição do combustível, e consequentemente agente redutor, nas proporções estabelecidas não é um fator que altera a resistência das pelotas.

Embora estatisticamente a adição de todos os compostos orgânicos adicionados nas pelotas não tenham apresentado aumento ou redução em sua resistência mecânica ao logo da rampa de aquecimento que simula o processo de cura da pelota, nos ensaios de difratometria de raios-X esses compostos promovem uma redução das espécies mais oxidadas de Fe, como será discutido adiante.

5.5 Analises Termogravimétricas

Afim de verificar o comportamento térmico das pelotas que obtiveram maiores valores de resistência a compressão, submeteu-se as amostras A5 e CC2 a uma análise termogravimétrica em atmosfera inerte.

Figura 17: Analise termogravimétrica das amostras A5 e CC2



Ambas apresentam comportamentos muito similares, tendo perdas de massas bem parecidas. No primeiro momento (A), há uma volatilização da água residual da pelota, bem como os COV (compostos orgânicos voláteis) das amostras orgânicas. Em seguida, (B), a partir de 200ºC ocorrem dois eventos, o primeiro é caracterizado pela decomposição da hemicelulose e pectina (entre 200 e 260ºC) e da celulose (em torno de 360ºC) e segundo evento, na faixa de 350ºC, (C) está associado a perda de água devido a conversão de goetita para hematita. Por fim, entre 500 e 700°C,(D) está associada ao monóxido e dióxido de carbono liberados durante o processo de calcinação dos aditivos (vide Equação 5 e 6) presentes na amostra de minério, tal como $CaCO_3$ e $MgCO_2$ e a decomposição da lignina (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013; FONSECA, 2004).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (5)$$

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \quad (6)$$

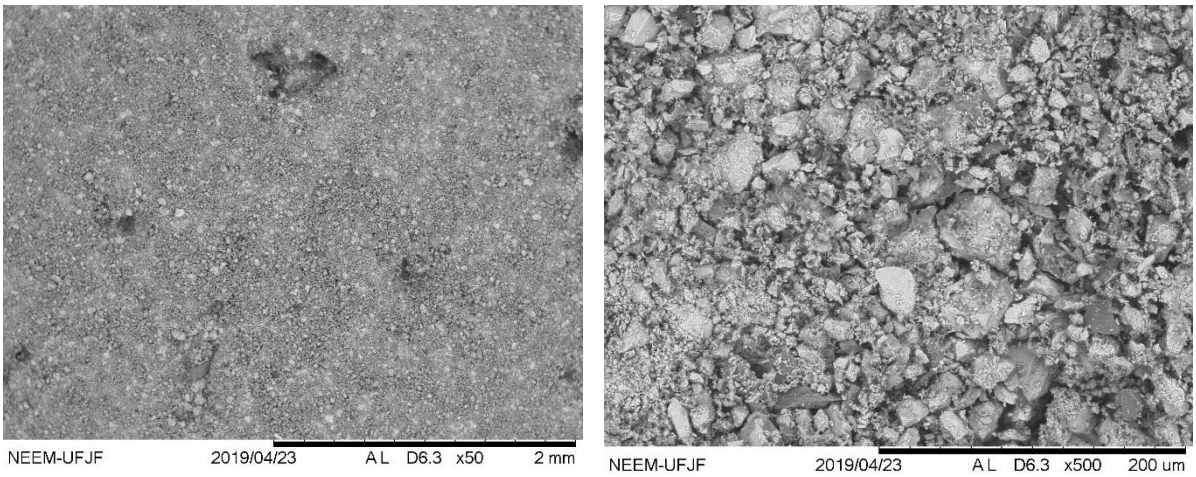
É importante salientar que as variações de massas relacionadas as biomassas são muito menores quando comparadas os eventos de inorgânicos: calcinação, conversão da goetita e volatilização de água. Isso se deve ao fato das quantidades das biomassas adicionadas serem muito pequenas proporcionalmente a mistura base: 0,5% do total para amostra A5 e 0,075%

para amostra CC2. Portanto, pela análise termogravimétrica, não se pode assegurar nenhum comportamento intrínseco das amostras estudas.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Conforme a Figura 18, é possível observar que a amostra analisada segue um padrão homogêneo de mistura, boa distribuição e grau de compactação dos grãos. Sendo assim, é possível verificar a efetividade do processo de confecção das pelotas no pelotizador.

Figura 18: Distribuições granulométricas da pelota convencional (Branco)

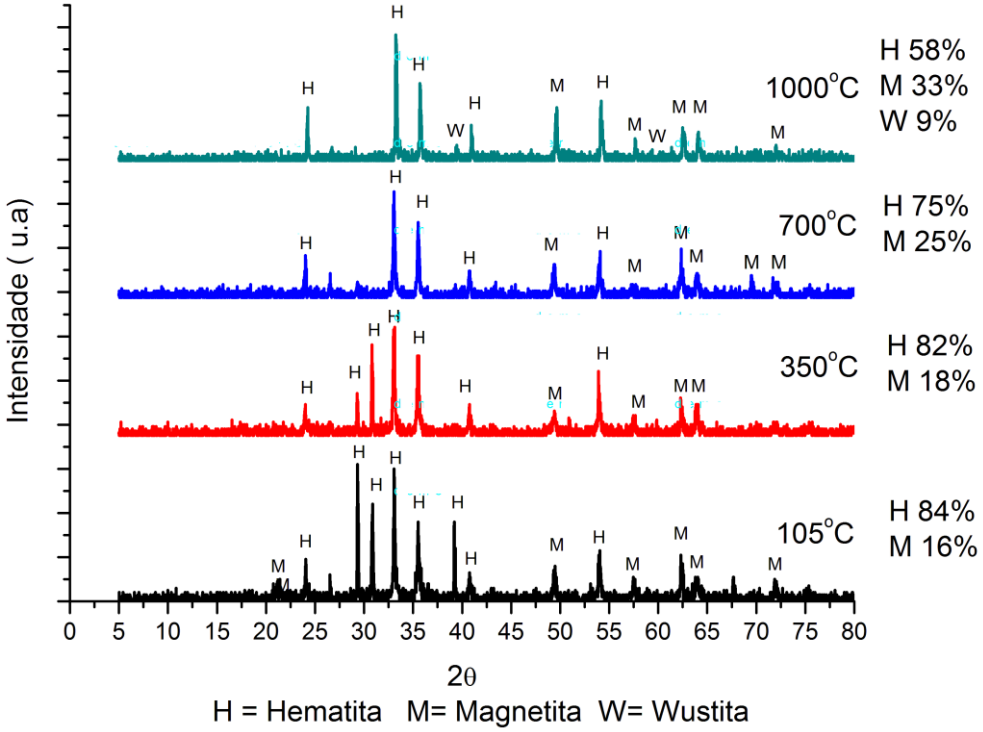


5.7 Difração de Raio – X (DRX)

Através das análises de DRX, quantificou-se de modo semiquantitativo os diversos estados oxidativos do ferro, hematita (H), magnetita (M) e wustita (W) que poderiam ser encontrados em cada faixa de temperatura da rampa de queima.

Conforme apresentado na Figura 19, verificou-se a cristalografia da pelota de minério de ferro dado o intervalo temperatura para as amostras do branco, com a finalidade de tomar como referência os teores de óxidos obtidos, tendo assim a possibilidade de comparar se adição de determinada biomassa influencia na redução do ferro.

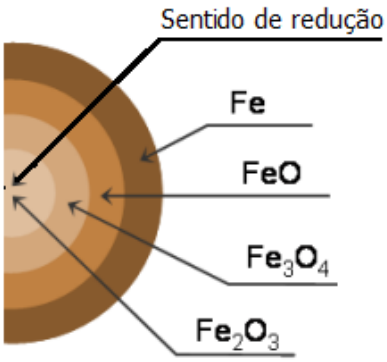
Figura 19: Raio-X para pelotas de bentonita com aplicação do método de Ritchfield para determinar semiquantitativamente as principais espécies presentes.



Como esperado, quanto maior a temperatura, maior a presença de ferro em estados mais reduzidos. É fundamental salientar que esta redução se dá pela principalmente pela presença de carvão mineral contido na mistura base de minério. Portanto, espera-se que a presença de material orgânico que posteriormente será convertido a carvão pelo aumento de temperatura, proporcione um maior teor de substâncias reduzidas quando comparado ao branco.

Outro ponto a ser discutido é que a pelota, por ter como forma uma esfera, proporciona uma distribuição heterogênea dos estados oxidativos do ferro (Figura 20), já que quanto mais interno, menor a difusividade da temperatura, bem como de possíveis gases redutores.

Figura 20: Distribuição de óxidos de ferro na pelota durante o processo redutivo



Fonte: (ARAUJO, 2013)

Tendo como referência o branco, realizou-se uma análise semiquantitativa das amostras de pelotas a 1000ºC, com a finalidade de verificar o teor de substâncias reduzidas, verificando se cada amostra de orgânico influenciaria no processo de redução.

Tabela 14: Estado oxidativo do ferro para os diversos aditivos orgânicos para amostras curadas a 1000ºC

	Estado Oxidativo			
	Hematita	**Magnetita**	**Wustita**	**Soma de Magnetita e Wustita**
Branco	58	33	9	**42**
C1	44	21	35	**56**
C2	33	35	31	**66**
C3	42	19	39	**58**
C4	49	7	44	**51**
CC1	39	10	51	**61**
CC2	56	6	38	**44**
CC3	45	16	40	**56**
SC1	69	31	0	**31**
SC2	36	42	22	**64**
SC3	38	27	35	**62**
A1	53	8	39	**47**
A5	53	13	34	**47**
A10	43	26	31	**57**

*Soma das quantidades de Magnetita e Wustita

Como observado na Tabela 14, houve ganhos consideráveis em quantidades de óxidos de ferro em estados mais reduzidos. A justificativa para o fato está na quantidade de material orgânico adicionado que foi carvoejado e intrinsicamente misturado com o minério de ferro e demais aditivos, permitindo um contato mais efetivo entre as partes, favorecendo a redução do ferro. A exceção está na amostra SC1, que apresentou baixo potencial de redução devido à pouca quantidade de material orgânico adicionado.

É possível notar que de modo geral, os aditivos compostos pelo carvão de capim elefante e resíduos de laranja apresentaram maior poder de redução do que o açúcar. Isto se deve a composição estrutural dos seus componentes.

No caso do açúcar, composto quase que em sua totalidade por sacarose, que ao longo do processo de aquecimento é decomposta em temperaturas inferiores à do carvão e casca de laranja. A laranja por sua vez, é rica em estruturas mais complexas como lignina, hemicelulose, e pectina, que são decompostas a temperaturas mais altas.

Sendo assim, a biomassa que conseguir permanecer por mais tempo no processo de queima; onde serão carvoejadas as estruturas orgânicas presentes, permanecerá ao longo do processo redutivo por mais tempo, adicionando fontes redutoras, auxiliando assim no processo de conversão dos óxidos de ferro.

No presente estudo, a análise DRX serviu de modo superficial, servindo como indicador capaz de apresentar o potencial redutor da biomassa adicionada a pelota. Para um estudo mais conclusivo, é necessário a utilização de uma técnica mais analítica, como replicatas e, que os experimentos sejam realizados até a temperatura final de queima, em torno de 1350ºC, para que se tenha a presença predominante estados reduzidos mais avançados dos óxidos de ferro, quiçá ferro metálico.

Ainda, seria interessante que os ensaios de queima fossem realizados com a presença de gases redutores em fluxo continuo, onde posteriormente realiza-se uma análise das pelotas queimas, verificando o teor final dos óxidos ferro nas amostras.

6. CONCLUSÃO

Afim de propor a utilização de biomassas como aditivos no processo de pelotização, este trabalho avaliou a influência do açúcar, carvão de capim elefante, casca e bagaço de laranja nas propriedades metalúrgicas da pelota tais resistência mecânica, morfologia e composição química.

A adição de açúcar, embora tenha uma média relativa a resistência a compressão superior ao BRANCO, estatisticamente como como observado na ANOVA e teste de Games-Howell elas são iguais ao BRANCO.

Os resíduos de laranja, de forma antagônica ao açúcar, apresentaram um valor médio inferior de resistência a compressão em relação ao BRANCO, porém estatisticamente como como observado na ANOVA e teste de Games-Howell elas são iguais ao BRANCO.

Um dado promissor é relacionado com a adição de carvão de capim elefante, a adição deste combustível/agente redutor nos níveis estudados apresentaram resistência mecânica iguais ao BRANCO, segundo a avaliação da ANOVA e teste de Tukey e Games-Howell.

Em termos de resistência, nenhum dos aditivos apresentou ganhos, entretanto ao analisar os difratogramas de raios – x e fazer um estudo semiquantitativo das formas de ferro presentes nas pelotas após a cura a 1000ºC pelo método de Rietveld, foi observado que todos os aditivos estudados (exceto SC1) auxiliaram na redução de parte da hematita à magnetita e wustita.

O carvão de capim elefante gerou aumento no teor de ferro reduzido, entre 21 a 57% e a sua resistência final ao processo se demonstrou razoável para as concentrações C3 e C4, próximas ao valor do branco. Deste modo, torna-se um candidato a estudos que visam a sua potencialidade como substituinte ao menos de modo parcial ao coque de petróleo e carvão mineral.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de com gases redutores (*syngas*) para verificar a capacidade de redução das amostras
- Submeter as pelotas a queimas superiores a 1350ºC para verificar a resistência final
- Realizar testes utilizando apenas carvão de capim, sem a presença de coque ou carvão mineral.
- Experimentos de varredura com finalidade de encontrar outras faixas de trabalho para as biomassas utilizadas.
- Uma vez definida faixa, realizar um planejamento de experimentos com finalidade de encontrar o ponto ótimo

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, L. et al. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, p. 124–130, 2008.

ALVAREZ, J. et al. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 224, n. July 2017, p. 111–120, 2018.

ARAUJO, G. M. **Estudo da cinética de redução dos óxidos de ferro com a proposição de um novo aglomerado redutor**. Universidade Federal Fluminense, 2013.

BAILON, A. M. G. et al. **Avaliação de fases microestruturais e resistência a compressão de pelotas de minério de ferro com diferentes níveis de sinterização**.

BENEVIDES, L. C. **Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatização**. Universidade Federal do Espirito Santo, 2015

BOOTH, R. E. **Polyethers co-initiated by sucrose and sorbitol and urethane resins therefrom**, 1968.

BORIM, J. C. **Modelagem e Controle de um Processo de endurecimento de Pelotas de Minério de Ferro**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2000.

BOSCOLO, M. Sucrochemistry: synthesis and potentialities for applications of some sucrose chemical derivates. **Química nova**, v. 26, n. 6, p. 906–912, 2003.

C. E. SEATON, J. S. F. AND J. V. Redution Containing Kinetics Coal of Hematite Char and Magnetite Pellets By Carlos E . SEA TON,James. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 6, p. 490–496, 1983.

CALABRÒ, P. S. et al. Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization : Preliminary batch results. 2015.

CARVALHO, M. M. O.; CARDOSO, M.; VAKKILAINEN, E. K. Biomass gasification for natural gas substitution in iron ore pelletizing plants. **Renewable Energy**, v. 81, n. 2015, p. 566–577, 2015.

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. Bioresource Technology In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass . Part I : Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 40–46, 2013.

CSN, Compania Siderurgica Nacional Disponível em: <http://www.csn.com.br/conteudo_pti.asp?idioma=0&tipo=61062&conta=45&prSv=1>. Acesso em: 15 maio. 2018.

DE CARVALHO, R. J.; QUARIGUASI NETTO, P. G.; D'ABREU, J. C. Kinetics of Reduction of Composite Pellets Containing Iron Ore and Carbon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 33, n. 3, p. 217–225, 1994.

EISELE, T. C.; KAWATRA, S. . A review of binders in iron ore pelletization. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal**, v. 24, p. 1–90, 2003.

FAN, X. et al. Influence of flux additives on iron ore oxidized pellets. **Journal of Central South University**, v. 17, p. 732–737, 2010.

FAN, X. et al. Effect of carboxymethyl cellulose on the drying dynamics and thermal cracking performance of iron ore green pellets. **Powder Technology**, v. 267, p. 11–17, 2014.

FERREIRA, S. D. et al. Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 153, n. October, p. 163–174, 2017.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V; FILIPPOVA, I. V. International Journal of Mineral Processing An overview of the bene fi ciation of iron ores via reverse cationic fl otation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 127, p. 62–69, 2014.

FONSECA, M. C. **"Influência Da Distribuição Granulométrica Do Pellet Feed No Processo De Aglomeração E Na Qualidade Da Pelota De Minério De Ferro Para Redução Direta"**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.

FORSMO, S. P. E. et al. Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder. **Powder Technology**, v. 169, n. 3, p. 147–158, 2006.

FORSMO, S. P. E.; SAMSKOG, P. O.; BJÖRKMAN, B. M. T. A study on plasticity and compression strength in wet iron ore green pellets related to real process variations in raw material fineness. **Powder Technology**, v. 181, n. 3, p. 321–330, 2008.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. VAN DER. **Modern Blast Furnace Ironmaking**. 2º ed

GUERRA, S. . **Determinação de parâmetros cinéticos que influenciam na taxa de redução do óxido de ferro em pelotas**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

GUO, D. et al. Direct reduction of iron ore/biomass composite pellets using simulated biomass-derived syngas: Experimental analysis and kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 822–830, 2017.

HU, Q. et al. Effects of binders on the properties of bio-char pellets. **Applied Energy**, v. 157, p. 508–516, 2015.

HU, Q. et al. Study on intrinsic reaction behavior and kinetics during reduction of iron ore pellets by utilization of biochar. **Energy Conversion and Management**, v. 158, p. 1–8, 2018.

IBGE. Produção Agrícola Municipal, 2017. p. 1–4, 2017.

JHA, G.; SOREN, S. Study on applicability of biomass in iron ore sintering process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. March 2016, p. 399–407, 2017.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 746–755, 2015.

KAWATRA, S. K.; RIPKE, S. J. Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization. **International Journal of Mineral Processing**, v. 65, n. 3–4, p. 141–149, 2002.

KIM, Y. et al. Non-Isothermal Pyrolysis of Citrus Unshiu Peel. **Bioenergy**, p. 431–439, 2015.

LU, L. et al. Substitution of Charcoal for Coke Breeze in Iron Ore Sintering. v. 53, n. 9, p. 1607–1616, 2013.

LUO, S.; YI, C.; ZHOU, Y. Direct reduction of mixed biomass-Fe2O3 briquettes using biomass-generated syngas. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3332–3336, 2011.

MARIN, F. . et al. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibre. **Food Chemistry**, v. 100, p. 736–741, 2007.

MEYER, K. **Pelletizing of Iron Ores**., 1980

MORAES, M. S. A. et al. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise de bagaço de laranja. **Scientia Chromatographica**, v. 3, n. 4, p. 301–314, 2011.

MORAES, S. L. et al. Mecanismos de aglomeração de pelotas de minério de ferro com aglomerante orgânico. 2015.

MORIOKA;, K.; KIGUCHI, J. **Production of iron ore pellets**, 2001.

MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Self-reducing pellets for ironmaking: Reaction rate and processing. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 24, n. 3–4, p. 183–202, 2003.

NELSON, D. L. .; COX, M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**.

OLIVEIRA, T. L. et al. Study of biomass applied to a cogeneration system: A steelmaking industry case. **Applied Thermal Engineering**, v. 80, p. 269–278, 2015.

OROZCO, R. . et al. Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production. v. 9, n. 2, p. 1873–1885, 2014.

PINHEIROS, C. . **Estudo e Identificação de Compostos Orgânicos Voláteis Emitidos durante o Processo de Secagem de Bagaço de Laranja**, Universidade Estatual de Campinas, 2015.

QIU, G. et al. Functions and molecular structure of organic binders for iron ore pelletization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 224, n. 1–3, p. 11–22, 2003.

QUINTÃO, C.; ROSTÁS, R. **Worldsteel: Consumo de aço no mundo deve subir 40% até 2040**. Disponível em: <http://www.valor.com.br/empresas/4131984/worldsteel-consumo-de-aco-no-mundo-deve-subir-40-ate-2040>. Acesso em: 15 maio. 2018.

RIPKE, S. J.; KAWATRA, S. K. Can fly-ash extend bentonite binder for iron ore agglomeration ? **International Journal of Mineral Processing**, v. 60, p. 181–198, 2000.

ROCHA, E. P. **Avaliação Numérica e Experimental da Redução em Forno de Cuba Utilizando Pelotas Convencionais e Autorredutoras Produzidas Com Biomassa de Capim Elefante (Pennisetum purpureum SCHMACH)**. Universidade Federal Fluimense, 2016.

SILVA, B. B. et al. Modeling and simulation of green iron ore pellet classification in a single deck roller screen using the discrete element method. **Powder Technology**, v. 332, p. 359–370, 2018.

SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE TREFILAÇÃO E LAMINAÇÃO DEMETAIS; FERROSOS. **Análise do Mercado do Aço - 2016 SICETEL**, 2016.

SIVRIKAYA, O.; AROL, A. I. Use of Boron Compounds as Binders in Iron Ore Pelletization. **The Open Mineral Processing Journal**, v. 3, n. 1, p. 25–35, 2010.

SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A. K. Studies on the reduction of hematite by carbon. **Metallurgical Transactions B**, v. 8, n. 1, p. 175–178, 1977.

STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (Pennisetum Purpureum Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8394–8399, 2008.

SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E.; FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 511–528, 2013.

TAŞ, N. G.; GÖKMEN, V. Maillard Reaction and Caramelization during Hazelnut Roasting : A multiresponse kinetic. **Food Chemistry**, 2016.

VIEIRA, S. M. . **Produção de Carvão Vegetal para Fins Energéticos a partir da Carbonização de Capim Elefante (Pennisetum purpureum Schum.) e sua Briquetagem com Diferentes Agentes Aglutinantes.** Universidade Federal de São João del-Rei, 2017.

WIKANDARI, R. et al. Improvement of Biogas Production from Orange Peel Waste by Leaching of Limonene. v. 2015, 2015.

XU, B. et al. Effect of dolomite on reduction swelling property of iron ore pellets. **Journal of Central South University**, v. 20, n. 10, p. 2806–2810, 2013.

ZHANG, G.; SUN, Y.; XU, Y. Review of briquette binders and briquetting mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. September 2017, p. 477–487, 2018.