

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E
EXTENSÃO - PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

LUCIO ROSSO NETO

**ANÁLISE CINÉTICA DE BRIQUETES AUTORREDUTORES DE
MINÉRIO DE FERRO COM CARVÕES DE DIFERENTES
GRANULOMETRIAS**

CRICIÚMA, 2024

LUCIO ROSSO NETO

**ANÁLISE CINÉTICA DE BRIQUETES AUTORREDUTORES DE
MINÉRIO DE FERRO COM CARVÕES DE DIFERENTES
GRANULOMETRIAS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Junca

CRICIÚMA, 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

R838a Rosso Neto, Lucio.

Análise cinética de briquetes autorredutores de minério de ferro com carvões de diferentes granulometrias / Lucio Rosso Neto. - 2024.

102 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Eduardo Junca.

1. Minérios de ferro - Redução de resíduos. 2. Carvão - Testes. 3. Briquetes autorredutores. I. Título.

CDD 23. ed. 620.17

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Lúcio Rosso Neto

Análise cinética de briquetes autorredutores de minério de ferro com carvões de diferentes granulometrias.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 08 de fevereiro de 2024.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



MATHEUS VINICIUS GREGORY ZIMMERMANN

Data: 13/02/2024 17:32:23-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente



JORGE LUIS COLETI

Data: 15/02/2024 11:14:52-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

Documento assinado digitalmente



FELIPE FARDIN GRILLO

Data: 14/02/2024 08:06:50-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. FELIPE FARDIN GRILLO

Instituto Federal do Espírito Santo - IFES

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais Tercio e Mara, por todos os sacrifícios feitos, por serem os meus maiores defensores, por acreditarem em meus sonhos e por serem fontes constantes de inspiração. Chegar até aqui é, em grande parte, um reflexo do amor e apoio que recebi de vocês ao longo dos anos.

À minha companheira Vitoria, agradeço o amor depositado em mim, por ser a minha inspiração, por tornar esta jornada mais rica e significativa, e por ser o meu porto seguro em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Junca, cuja orientação perspicaz, dedicação incansável e sabedoria foram fundamentais para a realização deste trabalho. Suas valiosas contribuições moldaram não apenas a qualidade desta dissertação, mas também o meu desenvolvimento como pesquisador.

À minha família, amigos, colegas de pesquisa, especialmente ao Carlos, que foi meu parceiro de pesquisa por todos estes anos, agradeço o constante apoio, compreensão e incentivo ao longo desta jornada.

À UNESCO e seus funcionários, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta dissertação.

RESUMO

A utilização de carvão vegetal em briquetes autorredutores de minério de ferro pode ser uma alternativa para reduzir o consumo de combustível fóssil e reduzir a emissão de carbono na indústria, entretanto, a granulometria e tipo destes carvões pode influenciar no processo de redução do minério de ferro. Desta forma, este estudo visa analisar a influência de dois carvões minerais e um vegetal, em três faixas granulométricas, na cinética de redução de aglomerados autorredutores de minério de ferro. Para isso, os carvões foram moídos e separados em três faixas: finos (partículas abaixo de 74 μm), médios (partículas entre 105 e 74 μm) e altos (partículas entre 149 e 105 μm). Em seguida foram caracterizados os teores de carbono fixo, cinzas e voláteis, análise de enxofre no carvão, determinação do tamanho de partícula, análise química elementar das cinzas de carvão. Os briquetes foram reduzidos em uma balança termogravimétrica até 1100 °C com taxas de aquecimento entre 10 e 40 °C/min. Por fim, foi realizado um estudo cinético pelo método de Ozawa-Flynn-Wall e Coats-Redfern. Os resultados mostraram que os principais componentes das cinzas dos carvões minerais são o silício e alumínio, enquanto no carvão vegetal foi cálcio, silício e magnésio. O carvão vegetal apresentou carbono fixo de 67,7% e 4,2% de cinzas, enquanto os carvões minerais apresentaram entre 41,6 e 63,8% de carbono fixo, e entre 25,8 e 43,3% de cinzas, o teor de enxofre variou de 0,81 a 2,39, enquanto o carvão vegetal não apresentou quantidades significativas. O estudo cinético indicou que o mecanismo controlador das misturas, em todas as etapas foi a difusão. As energias de ativação variaram da seguinte forma: carvão mineral A, Estágio 1: 54-135,7 kJ/mol. Estágio 2: 119,1-361,4 kJ/mol. Carvão mineral B, Estágio 1: 26,6-52,7 kJ/mol. Estágio 2: 183,9-217,7 kJ/mol. Estágio 3: 51-75,1 kJ/mol. Carvão vegetal: Estágio 1: 31,9-89,4 kJ/mol. Estágio 2: 107,8-153,5 kJ/mol. Na difração de raios-X dos três carvões, foi possível identificar fases de hematita e magnetita a 800 °C, já em 900 °C foram identificadas fases de wustita e faialita e ferro metálico.

Palavras-chave: Redução de ferro, carvão vegetal, briquetes autorredutores.

ABSTRACT

The use of charcoal in iron ore self-reducing briquettes can be an alternative for reducing fossil fuel consumption and reducing carbon emissions in industry. However, the particle size and type of charcoal can influence the reduction process. Therefore, this study aims to analyze the influence of two mineral coals and one vegetable coal, in three particle size ranges, on the reduction kinetics of iron ore self-reducing agglomerates. To do this, the coals were ground and separated into three ranges: fine (particles below 74 μm), medium (particles between 105 and 74 μm) and high (particles between 149 and 105 μm). Next, the contents of fixed carbon, ash and volatiles were characterized, as well as sulphur analysis in the coal, particle size determination and elemental chemical analysis of the coal ash. The briquettes were reduced in a thermogravimetric balance to 1100 °C with heating rates between 10 and 40 °C/min. Finally, a kinetic study was carried out using the Ozawa-Flynn-Wall and Coats-Redfern methods. The results showed that the main components of mineral coal ash were silicon and aluminum, while charcoal had calcium, silicon and magnesium. The charcoal had 67.7% fixed carbon and 4.2% ash, while the mineral coals had between 41.6 and 63.8% fixed carbon, and between 25.8 and 43.3% ash, the sulphur content ranged from 0.81 to 2.39, while the charcoal had no significant amounts. The kinetic study indicated that the mechanism controlling the mixtures at all stages was diffusion. The activation energies varied as follows: charcoal A, Stage 1: 54-135.7 kJ/mol. Stage 2: 119.1-361.4 kJ/mol. Mineral coal B, Stage 1: 26.6-52.7 kJ/mol. Stage 2: 183.9-217.7 kJ/mol. Stage 3: 51-75.1 kJ/mol. Charcoal: Stage 1: 31.9-89.4 kJ/mol. Stage 2: 107.8-153.5 kJ/mol. In the X-ray diffraction of the three coals, it was possible to identify hematite and magnetite phases at 800 °C, while at 900 °C phases of wustite and fayalite and metallic iron were identified.

Keywords: Iron reduction, charcoal, self-reducing briquettes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de funcionamento de um alto-forno.	19
Figura 2 - Esquema de funcionamento de um forno TecnoRed	21
Figura 3 - Diagrama de fases para o sistema ferro – oxigênio.....	24
Figura 4 - Etapas de redução da hematita para ferro em temperaturas entre 250 e 300 °C.	26
Figura 5 - Resultados experimentais comparando os modelos de controle por limite de fases e Avrami–Erofeyev de mudança de fases a uma temperatura de 700 °C.	27
Figura 6 - Resultados experimentais comparando os modelos de controle por limite de fases e Avrami–Erofeyev de mudança de fases a uma temperatura de 910 °C.	28
Figura 7 – Grau de redução para reação de redução da magnetita em diferentes temperaturas.	30
Figura 8 - Resumo dos tipos microestruturais observados na redução da wustita em misturas de H ₂ /H ₂ O.....	32
Figura 9 - Análise de microscopia de wustita em atmosfera de hidrogênio: A) 700 °C; B) 890 °C.....	33
Figura 10 - Estrutura e organização dos átomos na faialita.	34
Figura 11 - Exemplificação de termogravimetria em diferentes taxas de aquecimento para o método OFW.....	39
Figura 12 - Exemplificação da seleção de estágios em uma DTG para o método Coats-Redfern.	41
Figura 13 – Esquema da redução de aglomerados de ferro com biocarvão.	44
Figura 14 - A - Prensa utilizada na briquetagem. B - Matriz utilizada na briquetagem	50
Figura 15 - Análise termogravimétrica do carvão mineral A. A - Em atmosfera inerte; B - Em atmosfera de ar sintético.	54
Figura 16 - Análise termogravimétrica do carvão mineral B. A) em atmosfera inerte; B) em atmosfera de ar sintético.	56
Figura 17 - Análise termogravimétrica do carvão vegetal. A - em atmosfera inerte; B - em atmosfera de ar sintético.	59
Figura 18 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes confeccionados com carvão mineral A com diferentes granulometrias.....	61

Figura 19 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GF-CA em diferentes taxas de aquecimento.	62
Figura 20 - Regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CA.	63
Figura 21 - Curvas de DTG dos briquetes GF-CA em diferentes taxas de aquecimento.	64
Figura 22 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GM-CA em diferentes taxas de aquecimento.	67
Figura 23 - Curvas de DTG dos briquetes GM-CA em diferentes taxas de aquecimento.....	68
Figura 24 - Espectro de difração de raios-x obtido dos briquetes GM-CA reduzidos até as temperaturas: A. 800 °C - B. 900 °C - C. 1100 °C.....	71
Figura 25 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes confeccionados com carvão mineral B em diferentes granulometrias.....	73
Figura 26 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GF-CB em diferentes taxas de aquecimento.	74
Figura 27 - Regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CB.	75
Figura 28 - Curvas de DTG dos briquetes GF-CB em diferentes taxas de aquecimento.	76
Figura 29 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GM-CB em diferentes taxas de aquecimento.	79
Figura 30 - Curvas de DTG dos briquetes GM-CB em diferentes taxas de aquecimento.....	80
Figura 31 - Espectro de difração de raios-x obtido dos briquetes GM-CB reduzidos até as temperaturas: A. 800 °C - B. 900 °C - C. 1100 °C.....	83
Figura 32 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes confeccionados com carvão vegetal em diferentes granulometrias	84
Figura 33 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GF-CV em diferentes taxas de aquecimento.	85
Figura 34 - Regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CV.	86
Figura 35 - Curvas de DTG dos briquetes GF-CV em diferentes taxas de aquecimento.	88
Figura 36 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GM-CV em diferentes taxas de aquecimento.	90

Figura 37 - Curvas de DTG dos briquetes GM-CV em diferentes taxas de aquecimento..... 91

Figura 38 - Espectro de difração de raios-x obtido dos briquetes GM-CV reduzidos até as temperaturas: A. 800 °C - B. 900 °C - C. 1100 °C..... 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sugestões matemáticas do mecanismo controlador que serão utilizadas na investigação cinética.	38
Tabela 2 - Comparativo entre a caracterização de carvão vegetal e carvão mineral, em percentual de massa.	44
Tabela 3 - Etapas de desenvolvimento das atividades da pesquisa.	45
Tabela 4 - Composição química do minério de ferro, bentonita e dolomita em percentual de massa.	46
Tabela 5 - Balanço de massa para confecção dos briquetes.	49
Tabela 6 - Análise química das cinzas do carvão mineral A (CA) em percentual de massa de cada elemento.	52
Tabela 7 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão mineral A.	54
Tabela 8 - Análise química das cinzas do carvão mineral B (CB) em percentual de massa de cada elemento.	55
Tabela 9 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão mineral B.	57
Tabela 10 - Análise química das cinzas do carvão vegetal (CV) em percentual de massa de cada elemento.	58
Tabela 11 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão vegetal.	60
Tabela 12 - Resultados numéricos da regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CA.	63
Tabela 13 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GF-CA.	66
Tabela 14 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GM-CA.	69
Tabela 15 - Resultados numéricos da regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CB.	75
Tabela 16 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GF-CB.	78
Tabela 17 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GM-CB.	82

Tabela 18 - Resultados numéricos da regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CV	87
Tabela 19 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GF-CV	89
Tabela 20 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GM-CV.....	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Rotas de produção de ferro gusa.....	18
3.1.1 Alto-forno	18
3.1.2 Processo TecnoRed.....	20
3.2 PROCESSO DE REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO.....	22
3.2.1 O minério de ferro	22
3.2.2 Redução direta do minério de ferro	22
3.2.3 Conceitos termodinâmicos sobre a redução do ferro	23
3.3 HEMATITA.....	25
3.3.1 Estrutura da hematita	25
3.3.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da hematita	25
3.4 MAGNETITA	28
3.4.1 Estrutura da magnetita	28
3.4.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da magnetita	29
3.5 WUSTITA.....	30
3.5.1 Estrutura da wustita	30
3.5.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da wustita.....	31
3.6 FAIALITA	33
3.6.1 Estrutura da faialita.....	33
3.6.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da faialita.....	34
3.7 Estudo cinético para redução de minério de ferro.....	35
3.7.1 Modelo cinético de Ozawa-Flyn-Wall.....	38
3.7.2 Modelo cinético de Coats-Redfern.....	40
3.8 CARVÃO VEGETAL NO PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO	42
3.8.1 O conceito de biomassas.....	42
3.8.2 O conceito de carvão vegetal	42
3.8.3 Alternativas siderúrgicas com carvão vegetal.....	43
4. METODOLOGIA	45
4.1 OBTENÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	45
4.2 MOAGEM DOS CARVÕES	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	46
4.3.1 Análise química	47
4.3.2 Análise de enxofre	47

4.3.3	Teor de carbono fixo, cinzas e voláteis.....	47
4.3.4	Análise granulométrica	48
4.4	CONFECÇÃO DOS BRIQUETES.....	48
4.5	PROCESSO DE REDUÇÃO DOS BRIQUETES	50
4.6	ANÁLISE CINÉTICA	50
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	51
5.	RESULTADOS.....	52
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES.....	52
5.1.1.	Carvão mineral A	52
5.1.1.1.	Análise química das cinzas	52
5.1.1.2.	Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis	53
5.1.1.3.	Determinação do tamanho de partícula.....	54
5.1.2.	Carvão mineral B	55
5.1.2.1.	Análise química das cinzas	55
5.1.2.2.	Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis	56
5.1.2.3.	Determinação do tamanho de partícula.....	57
5.1.3.	Carvão vegetal.....	57
5.1.3.1.	Análise química das cinzas	58
5.1.3.2.	Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis	59
5.1.3.3.	Determinação do tamanho de partícula.....	59
5.2.	ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DOS BRIQUETES	60
5.2.1.	Estudo cinético dos briquetes com carvão mineral A	60
5.2.1.1.	Estudo cinético da composição GF-CA pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall	61
5.2.1.2.	Estudo cinético da composição GF-CA pelo modelo Coats–Redfern	64
5.2.1.3.	Estudo cinético da composição GM-CA pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall	67
5.2.1.4.	Estudo cinético da composição GM-CA pelo modelo Coats–Redfern	67
5.2.1.5.	Estudo da redução dos briquetes GM-CA	70
5.2.2.	Estudo cinético dos briquetes com carvão mineral B	72
5.2.2.1.	Estudo cinético da composição GF-CB pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall	73
5.2.2.2.	Estudo cinético da composição GF-CB pelo modelo Coats–Redfern	75
5.2.2.3.	Estudo cinético da composição GM-CB pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall	79
5.2.2.4.	Estudo cinético da composição GM-CB pelo modelo Coats–Redfern	79
5.2.2.5.	Estudo da redução dos briquetes GM-CB	83
5.2.3.	Estudo cinético dos briquetes com carvão vegetal	84
5.2.3.1.	Estudo cinético da composição GF-CV pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall	85
5.2.3.2.	Estudo cinético da composição GF-CV pelo modelo Coats–Redfern	87
5.2.3.3.	Estudo cinético da composição GM-CV pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall	90

5.2.3.4. Estudo cinético da composição GM-CV pelo modelo Coats–Redfern	90
5.2.3.5. Estudo da redução dos briquetes GM-CV	93
6. CONCLUSÕES	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1. INTRODUÇÃO

As emissões de carbono são um tema relevante, que vem sendo estudado por diversas áreas de pesquisa (BAI; CHEN; WANG, 2023; PENG et al., 2023; SU et al., 2023). Há um consenso global em diminuir ou reverter a quantidade de carbono a ser expelida na atmosfera terrestre. Em 2021, o setor de mineração e siderurgia foi responsável por cerca de 5% das emissões de gases do efeito estufa em território nacional, segundo ao Instituto de Energia e Meio Ambiente (2022). Além disso, a produção de aço bruto mundial teve um crescimento médio nos últimos 5 anos de aproximadamente 2,3% (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2023), o que implica em dizer em um aumento da quantidade de carbono liberado pelo setor.

A emissão de carbono na indústria siderúrgica é majoritariamente pela utilização de carvão mineral nos processos de redução do minério de ferro (OLIVEIRA, 2019). Segundo Venkataraman, et al.(2022), para cada tonelada de aço bruto produzido, 1,85 toneladas de CO₂ são emitidos na atmosfera. A indústria siderúrgica, ciente disto, já vem adotando medidas proativas para mitigar seu impacto, refletindo um compromisso ambiental. Uma delas, é a utilização de carvão vegetal ou biocarvões (ROUSSET et al., 2011). Outra medida é a utilização de briquetes autorredutores, que já possuem em sua composição o carvão, podendo ser vegetal ou mineral, o qual diminui a emissão de gás carbônico (COLETTI et al., 2020).

Os briquetes autorredutores são compostos de minério de ferro (fonte de ferro), carvão (agente redutor e combustível) e aditivos, tais como bentonita e fundentes, para garantir a resistência mecânica dos briquetes (DA SILVA et al., 2019). Yokoyama, et al. (2014), mencionam que a utilização de briquetes redutores no processo de redução diminui o consumo de carvão, conseqüentemente, diminuindo a geração de gases causadores do efeito estufa. Ainda neste sentido, a granulometria e o tipo dos carvões podem modificar o processo de autorredução destes briquetes, pois, isso modifica a área superficial e reatividade, o que contribui para a diminuição do consumo de carvão do processo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência do tipo de carvão e a granulometria sobre cinética de redução de aglomerados autorredutores de minério de ferro

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do tipo de carvão e da granulometria na redução de briquetes autorredutores de minério de ferro.
- Determinar as variáveis cinéticas (energia de ativação e mecanismos controladores) envolvidos na reação de redução de briquetes autorredutores de minério de ferro com diferentes tipos e granulometria de carvão.
- Avaliar diferentes modelos cinéticos para estudos de autorredução de aglomerados de minério de ferro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

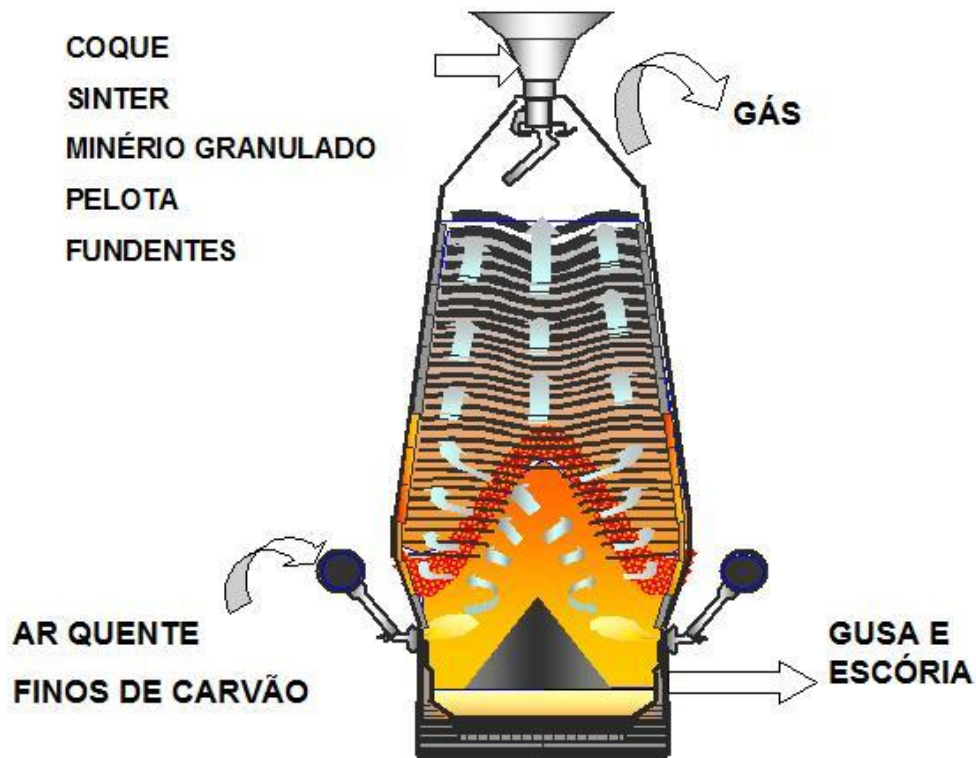
3.1 Rotas de produção de ferro gusa

A produção de ferro gusa apresenta diversas abordagens, sendo o alto-forno a rota convencional. No entanto, métodos alternativos, como o processo TecnoRed, surgem como opções inovadoras na busca por eficiência e sustentabilidade na indústria siderúrgica.

3.1.1 Alto-forno

O principal método para produção do ferro gusa é o alto-forno. Este é um reator metalúrgico, que consiste na troca térmica contracorrente. O forno é alimentado pela parte superior em camadas intercaladas, com minério de ferro e carvão, e ainda com adição de fundentes (CaO). Na parte inferior do alto-forno (ventaneiras) é injetado ar quente, que contribui para a geração de CO no interior do alto-forno. O CO é o gás redutor responsável pela transformação do óxido de ferro em ferro metálico (JUNCA, 2014). À medida que a carga metálica é reduzida para ferro, esta se desloca até a parte inferior do alto-forno, onde é armazenado o ferro gusa líquido (GEERDES; TOXOPEUS; VAN DER VLIET, 2009). A Figura 1 demonstra um esquema de funcionamento de um alto-forno.

Figura 1 - Esquema de funcionamento de um alto-forno.



Fonte: (GASPARINI, 2016)

As principais fontes de minério de ferro para o alto-forno são: pelotas, sinter e minério granulado (OLIVEIRA, 2019). As matérias primas têm um controle de granulométrico de modo que não ocorra o acúmulo de finos no processo, uma vez que, isso prejudica a operação do forno.

Segundo Oliveira (2019) é no alto-forno onde ocorre a maior parte de consumo de energia e de carvão, conseqüentemente emissão de dióxido de carbono. Portanto, a indústria siderúrgica se preocupa em reduzir cada vez mais o consumo de energia, atrelado a minimizar essas emissões de CO₂, e conseqüentemente tendo uma resposta de melhora na produção (CHU; NOGAMI; YAGI, 2004).

3.1.2 Processo TecnoRed

O processo TecnoRed destaca-se como uma tecnologia alternativa brasileira para a produção de ferro, por meio de seu exclusivo forno de cuba que gera metal líquido como produto final. O processo utiliza aglomerados autorredutores, curados a frio, provenientes de uma mistura de fluxantes, ligantes, escorificantes, fundentes, finos de minério de ferro e/ou resíduos ferrosos, combinados com um agente redutor carbonoso, como finos de carvão mineral, vegetal ou coque de petróleo. Essa composição é aglomerada em briquetadoras para a produção de briquetes (TURON WAGNER, 2012).

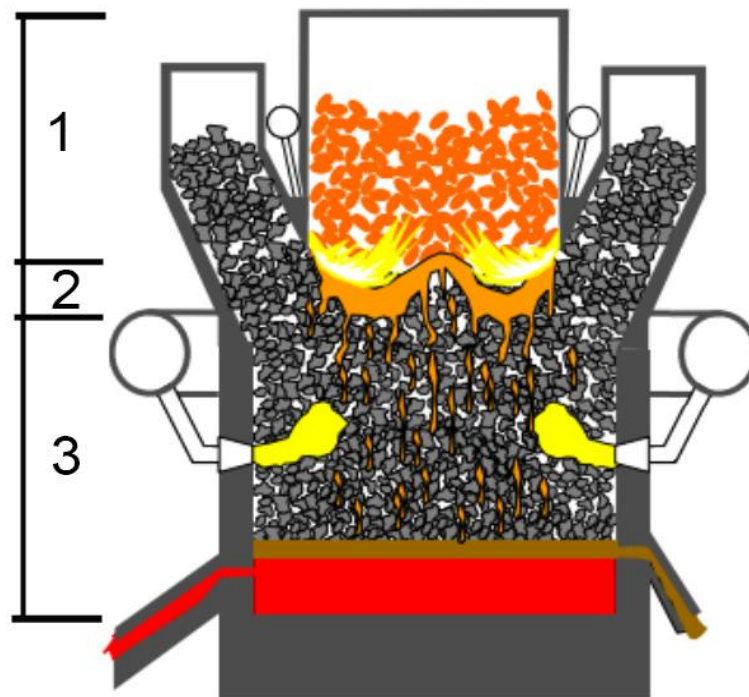
Os briquetes autorredutores de minério de ferro possuem em sua composição, além do minério, carvão e aditivos. A utilização de briquetes autorredutores é uma alternativa para a produção do ferro gusa que vem sendo estudado por diversos pesquisadores (CHU; NOGAMI; YAGI, 2004; COLETI, 2019; OLIVEIRA, 2019; YOKOYAMA et al., 2014). Uma vez que, os estudos mostram que do ponto de vista de economia de energia, melhora do processo, e redução das emissões de dióxido de carbono, é uma boa alternativa.

O emprego de briquetes autorredutores de minério de ferro no processo podem simplificar processos como sinterização e coqueificação. Além disso, aumenta-se o leque de matérias-primas a serem utilizadas, e aumentam a taxa de redução no forno. (CHU; NOGAMI; YAGI, 2004)

Dentro dos aglomerados, uma característica importante do processo é a formação de uma atmosfera redutora, resultando em elevadas taxas de redução dos óxidos de ferro. Isso ocorre independentemente da natureza da atmosfera presente dentro do forno (CONTRUCCI; D'ABREU, 1992).

No forno TecnoRed, representado pela Figura 2, os aglomerados produzidos são submetidos à redução e fusão. Devido às suas características únicas, esse forno permite a utilização versátil de combustíveis sólidos de baixo custo, como coque verde de petróleo, coque siderúrgico, carvão mineral ou semicoques. Esse processo resulta na produção de metal líquido e escória com propriedades semelhantes às obtidas pelos métodos convencionais (D'ABREU et al., 2008).

Figura 2 - Esquema de funcionamento de um forno Tecnoired



Fonte: (NOLDIN, 2007) – adaptado pelo autor

A zona superior, indicada pelo número 1 na figura, é a zona onde os aglomerados autorredutores e outros agentes são carregados, a zona de fusão, representada pelo número 2 é onde os briquetes reduzidos fundem-se, dando origem à formação da escória, à redução dos óxidos de ferro remanescentes. A cuba inferior, mostrada pelo número 3, ocorre o processamento de material zona de fusão, suas funções incluem queimar o combustível, reduzir óxidos de ferro, remover enxofre pela escória e incorporar silício no banho metálico. (NOLDIN, 2007).

3.2 PROCESSO DE REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO

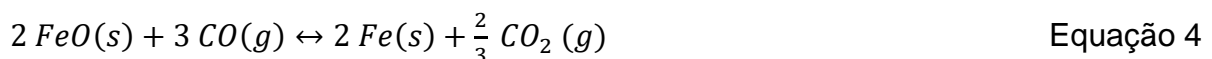
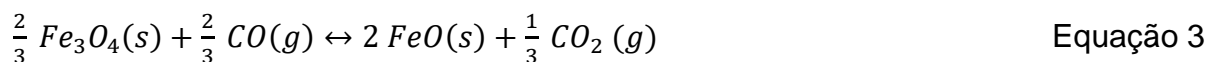
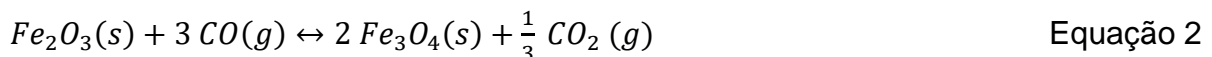
3.2.1 O minério de ferro

Os dois óxidos mais comuns são a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4), que são encontrados em depósitos de minério de ferro em todo o mundo, além disso, existe a wustita (FeO) e o ferro metálico (Fe) (JUNCA, 2014).

3.2.2 Redução direta do minério de ferro

O processo de redução consiste em remover o oxigênio dos óxidos de minério de ferro, deixando o ferro livre para ser utilizado na produção de aço e outros produtos de ferro.

Na redução direta, o óxido de ferro é colocado com carbono, geralmente na forma de carvão mineral ou coque. O carbono reage com o oxigênio do óxido de ferro, produzindo monóxido de carbono (CO). Esse monóxido de carbono, então, reage com o óxido de ferro para produzir ferro metálico e dióxido de carbono (CO_2). Esse processo de redução direta é conhecido como processo de redução de ferro-carbono, que pode ocorrer por meio da reação sólido-sólido ou sólido-gás, que é demonstrado pelas equações 1-5 (MOURÃO, 1988).



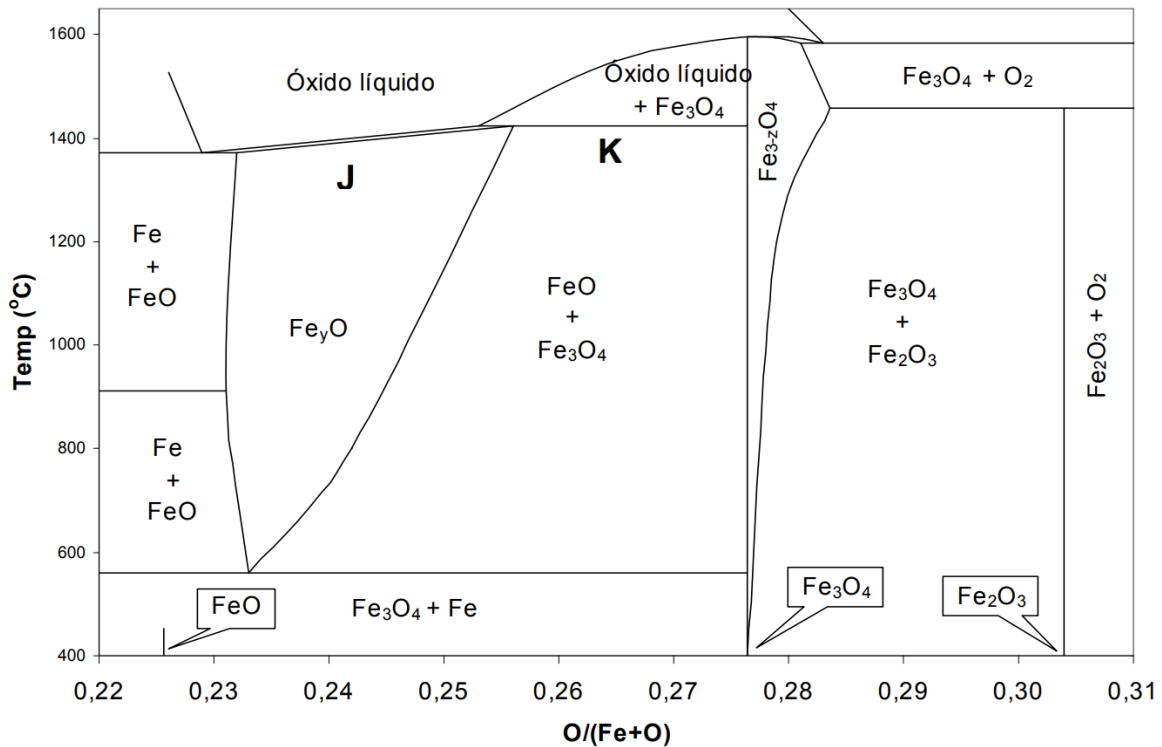
A equação 5 é a chamada reação de Boudouard, em que o CO_2 reage com o carbono sólido (do carvão) formando CO . Jansen et al. (2022) menciona que a reação de Boudouard é endotérmica, sendo favorecida para temperaturas acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.3 Conceitos termodinâmicos sobre a redução do ferro

A curva da reação de Boudouard desempenha um papel crucial na investigação da redução dos óxidos de ferro, pois, em condições específicas, ela se torna a etapa limitante do processo de redução. Nesse cenário, o equilíbrio da fase gasosa na auto-redução segue aproximadamente a relação entre CO/CO_2 estabelecida nas fases reagentes da redução dos óxidos. A reação de Boudouard gera dois volumes de CO a partir de um volume de CO_2 , aumentando a pressão total do sistema. No equilíbrio, um aumento de pressão leva à decomposição do CO em CO_2 e C para aliviar a pressão, mantendo a relação CO/CO_2 constante. (YALLICO, 2011).

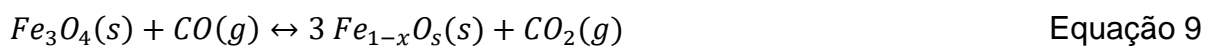
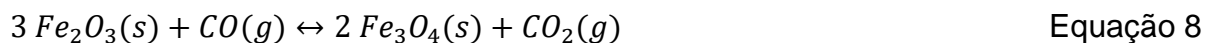
Para o estudo termodinâmico das reações contendo ferro é utilizado um diagrama de fases contendo oxigênio, assim é possível observar os graus de oxidação do ferro hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) e o ferro metálico (Fe). A Figura 3 apresenta o diagrama de fases contendo ferro e oxigênio.

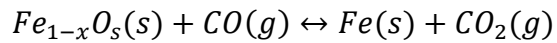
Figura 3 - Diagrama de fases para o sistema ferro – oxigênio.



Fonte: (REIS, 2008)

O diagrama de fases indica que a wustita é estável somente em temperaturas acima de 560 °C. Se a temperatura diminui gradualmente, a partir de 560 °C, essa fase se divide em ferro e magnetita (JUNCA, 2014). Esse comportamento da wustita sugere que o processo de redução dos óxidos de ferro em ferro metálico pode seguir caminhos diferentes, dependendo da temperatura empregada (J. TIERNAN; A. BARNES; M. B. PARKES, 2000; MCCAMMON; LIU, 1984; REIS, 2008). As Equações 6 e 7 ocorrem para temperaturas menores do que 570 °C, e Equações 8, 9 e 10 ocorrem para temperaturas maiores do que 570 °C.





Equação 10

3.3 HEMATITA

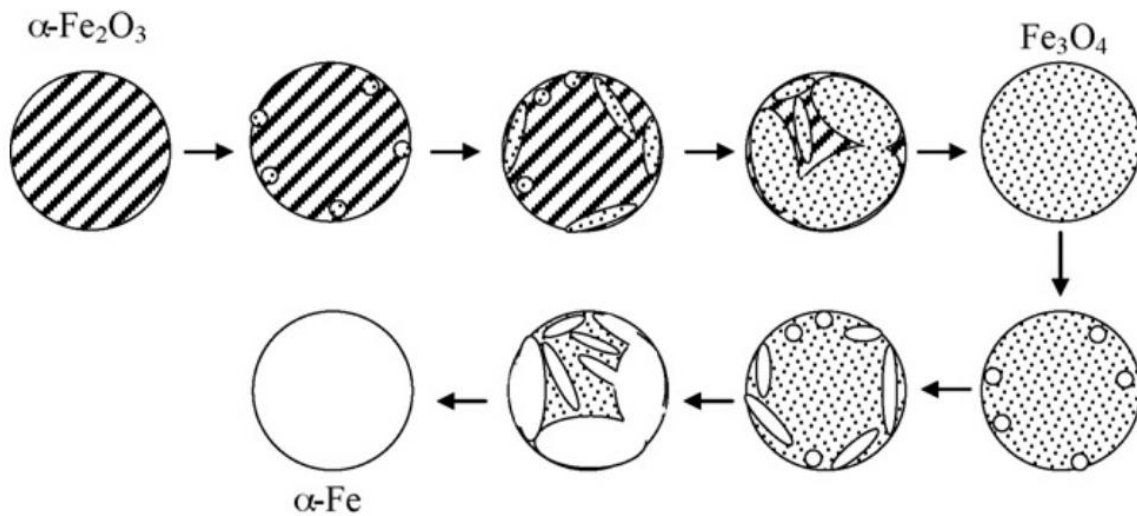
3.3.1 Estrutura da hematita

A hematita é um mineral de ferro com a fórmula Fe_2O_3 sendo 69,94% de sua massa composta de ferro elementar e 30,06% de oxigênio elementar. Possui duas estruturas cristalinas, α e γ . A primeira é uma estrutura romboédrica onde os íons O_2^- obedecem a um arranjo hexagonal e 2/3 dos interstícios octaédricos estão ocupados por íons Fe_3^+ (WEB MINERAL, 2008). Junior Nascimento (1994) apresenta em seu trabalho sobre a estrutura da hematita γ , esta é obtida pela oxidação de Fe_3O_4 em temperaturas menores do que 400 °C.

3.3.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da hematita

Wang et al. (2009) estudou a redução de Fe_2O_3 em temperaturas entre 250 e 300 °C. Os autores mencionam que inicialmente núcleos de magnetita (Fe_3O_4) são gerados de maneira aleatória nos limites dos grãos e/ou nas imperfeições do cristal de hematita (Fe_2O_3). À medida que a reação prossegue, o crescimento unidirecional da magnetita torna-se a etapa controladora do processo de redução, resultando em uma aceleração na taxa de redução. Posteriormente, ocorre a sobreposição dos núcleos de magnetita, levando a uma desaceleração na taxa de redução. Após a completa conversão de hematita para magnetita, núcleos de ferro são gerados de maneira aleatória nos limites dos grãos da magnetita. Nesse estágio, a taxa de redução é sucessivamente controlada pelo crescimento e sobreposição dos núcleos de ferro. O processo é demonstrado pelo autor na Figura 4.

Figura 4 - Etapas de redução da hematita para ferro em temperaturas entre 250 e 300 °C.



Fonte: (WANG et al., 2009)

Baguley et al. (1983) observaram magnetita em forma de ripas nos estágios iniciais da redução a 400 °C, sugerindo que essas ripas atuam como locais propícios para o subsequente crescimento de magnetita porosa. O uso do microscópio eletrônico de varredura revelou a influência da microestrutura na taxa de redução da hematita, mostrando que a formação inicial de poros acelera o processo. A temperatura também desempenha um papel crucial, com poros esféricos em temperaturas de 400 a 700 °C e poros alongados em temperaturas de 700 a 900 °C (RAU; RIECK; EVANS, 1987).

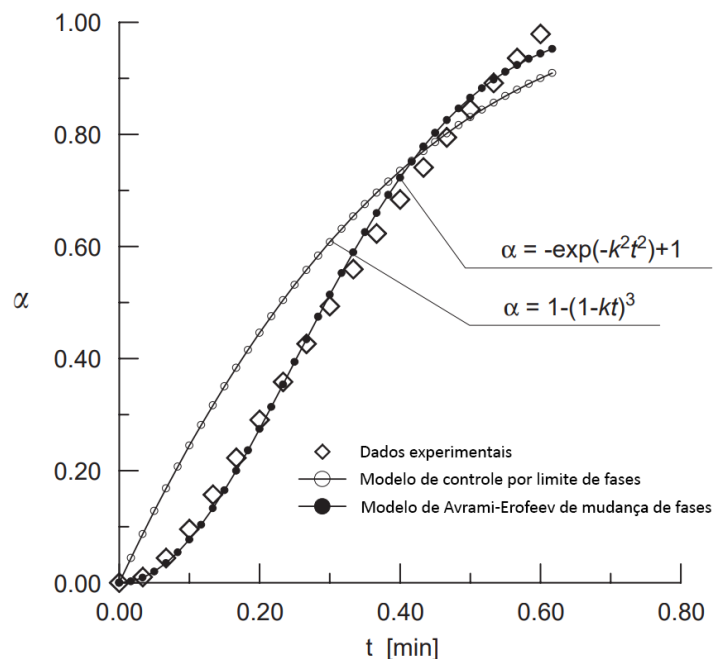
Wiltowski et al. (2005) investigaram a cinética da redução de Fe_2O_3 para FeO em uma faixa de temperatura entre 700 e 900 °C, empregando análises com misturas de N_2+CO e N_2+H_2 . Os resultados indicaram que a fase inicial da redução da hematita é predominantemente controlada pela superfície. Contudo, à medida que uma fina camada de magnetita ou wustita se forma sobre a superfície, o processo transita para um controle por difusão. Os autores determinaram valores de energia de ativação de 104 e 24 kJ/mol para as misturas redutoras N_2+CO e N_2+H_2 , respectivamente.

Em temperaturas inferiores a 700 °C, a redução de Fe_2O_3 ocorre de maneira bifásica, com duas etapas distintas: a transformação de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , seguida

pela transição de Fe_3O_4 para Fe . Em contraste, em temperaturas superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$, ambas as etapas ocorrem simultaneamente. Valores de energia de ativação situaram-se na faixa de 33,27 a 74 kJ/mol (SHIMOKAWABE; FURUICHI; ISHII, 1979).

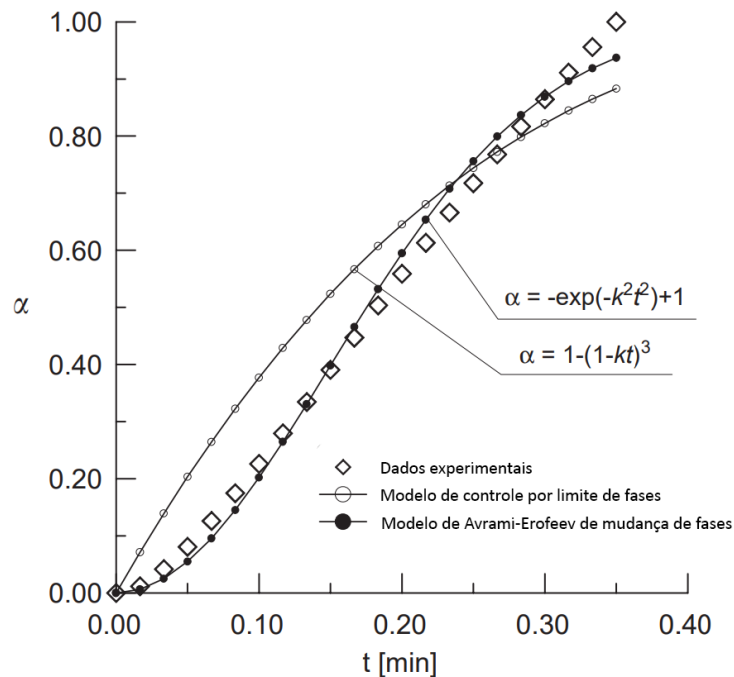
Piotrowski et al. (2005) conduziram uma investigação sobre a redução de hematita para wustita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$) em temperaturas entre 700 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma mistura de nitrogênio 90% com hidrogênio 10%. Os pesquisadores elaboraram uma curva relacionando o grau de conversão com o tempo para diferentes temperaturas, evidenciando a influência da temperatura na fração reagida. Além disso, realizaram uma comparação dos resultados experimentais com modelos teóricos, apresentando os dados experimentais a $700\text{ }^\circ\text{C}$ na Figura 5 e a $910\text{ }^\circ\text{C}$ na Figura 6. A análise comparativa incluiu dois modelos teóricos, o modelo de controle por limite de fases e o modelo de Avrami–Erofeev de mudança de fases. Concluíram que o modelo de Avrami–Erofeev é o que melhor se ajusta ao processo de redução de hematita para wustita.

Figura 5 - Resultados experimentais comparando os modelos de controle por limite de fases e Avrami–Erofeev de mudança de fases a uma temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: (PIOTROWSKI et al., 2005) – Adaptado pelo autor

Figura 6 - Resultados experimentais comparando os modelos de controle por limite de fases e Avrami–Erofeyev de mudança de fases a uma temperatura de 910 °C.



Fonte: (PIOTROWSKI et al., 2005) – Adaptado pelo autor

3.4 MAGNETITA

3.4.1 Estrutura da magnetita

A magnetita exibe uma configuração cristalina caracterizada como espinélio inverso. Ela é constituída por oito sítios tetraédricos, que são ocupados por íons Fe_3^+ , e dezesseis sítios octaédricos, nos quais íons Fe_2^+ e Fe_3^+ se distribuem (BOWLES, 1997; DOBSON; LINNETT; RAHMAN, 1970). Sua fórmula química pode ser expressa como $\text{Y}_{(X\text{Y})}\text{O}_4$, onde Y representa Fe_3^+ e X denota Fe_2^+ . Assim, é possível constatar que a estrutura da magnetita contém aproximadamente 67% dos íons de ferro na forma de Fe_3^+ e 33% de Fe_2^+ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Desta forma, pode-se dizer que a magnetita é consistida por 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio (POVEROMO, 1999).

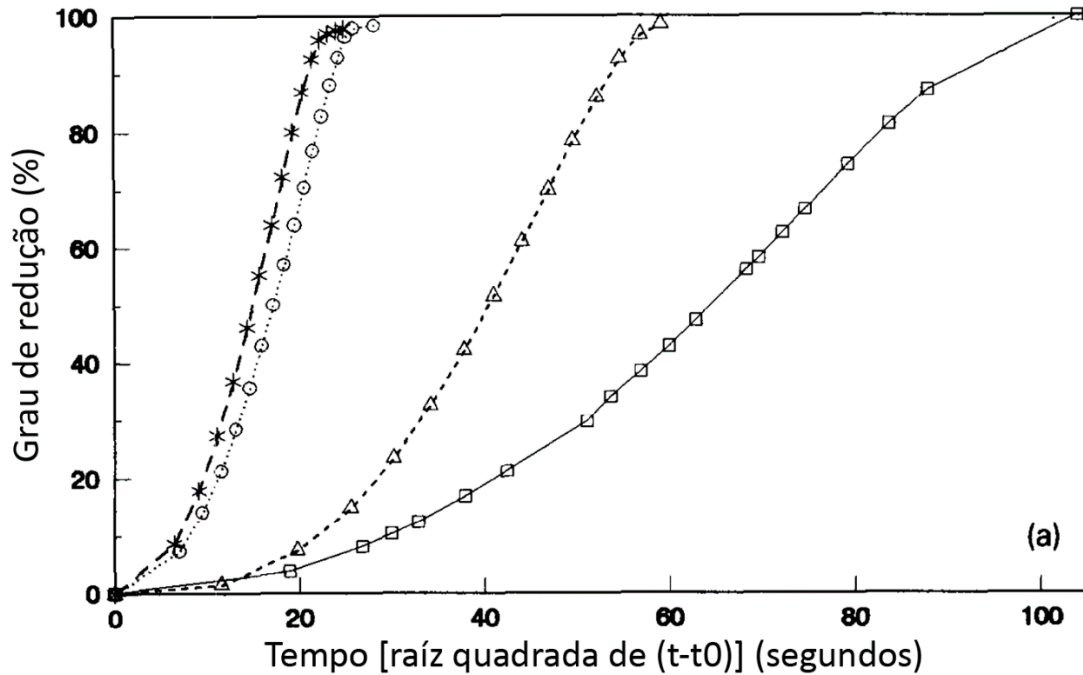
3.4.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da magnetita

Edstrom (1953) conduziu uma investigação da microestrutura resultante da redução da magnetita para wustita. No estudo, o pesquisador empregou misturas contendo CO, H₂ e CO/CO₂ como variáveis, mantendo as temperaturas entre 800 e 1000 °C durante o processo de redução. Ao reduzir a magnetita por meio de CO a 1000 °C, Edstrom observou que a wustita resultante exibiu uma estrutura compacta. Em contrapartida, ao realizar a redução da magnetita na mesma temperatura, mas utilizando H₂, o pesquisador constatou que a wustita apresentou uma estrutura porosa após o processo de redução. Esses resultados indicam que o aumento do potencial redutor da mistura reagente favorece a formação preferencial de uma estrutura mais porosa na wustita.

Viswanath, Viswanathan e Sastri (1977) investigaram a redução de Fe₃O₄ a 505 °C com hidrogênio como agente redutor, destacando um mecanismo controlador de natureza topoquímica. Outro estudo abordou a redução de Fe₂O₃ entre 300 e 900 °C, utilizando uma mistura de 5% H₂ e 95% N₂. Na etapa de redução de Fe₃O₄ para Fe, identificaram uma energia de ativação de 70,4 kJ/mol, sendo a etapa controladora modelada pelo processo de nucleação bidimensional proposto por Avrami–Erofeev (LIN; CHEN; LI, 2003).

Caceres e Behbehani (1994) conduziram a redução de magnetita pura utilizando hidrogênio. A Figura 7 exibe as curvas de grau de redução em função do tempo para diversas temperaturas durante o processo de redução da magnetita. Os pesquisadores concluíram que a energia de ativação da redução da magnetita, em temperaturas entre 325 e 500 °C, foi de 69,3 kJ/mol. Outros pesquisadores, indicaram em seu estudo uma variação do valor da energia de ativação da redução da magnetita para ferro, situando-se entre 54 kJ/mol e até 111 kJ/mol. (J. TIERNAN; A. BARNES; M. B. PARKES, 2000).

Figura 7 – Grau de redução para reação de redução da magnetita em diferentes temperaturas.



Fonte: (CACERES; BEHBEHANI, 1994) – Adaptado pelo autor

3.5 WUSTITA

3.5.1 Estrutura da wustita

A wustita possui uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), na qual os íons de ferro estão dispostos nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. Sua composição estrutural consiste exclusivamente em íons Fe_{2+} . apresenta uma natureza não estequiométrica, frequentemente representada pela fórmula $Fe_{(1-x)}O$, com o parâmetro x variando de 0,83 a 0,96 (ALDON; JUMAS, 2012; GHEISARI et al., 2008). A falta de estequiometria é atribuída à oxidação parcial dos íons de ferro e à formação de vacâncias catiônicas (HIRAMOTO; OKINAKA; AKIYAMA, 2012). No geral, pode-se dizer que a wustita é composta em massa de 77,74% de ferro e 22,26% de oxigênio (WEB MINERAL, 2012a).

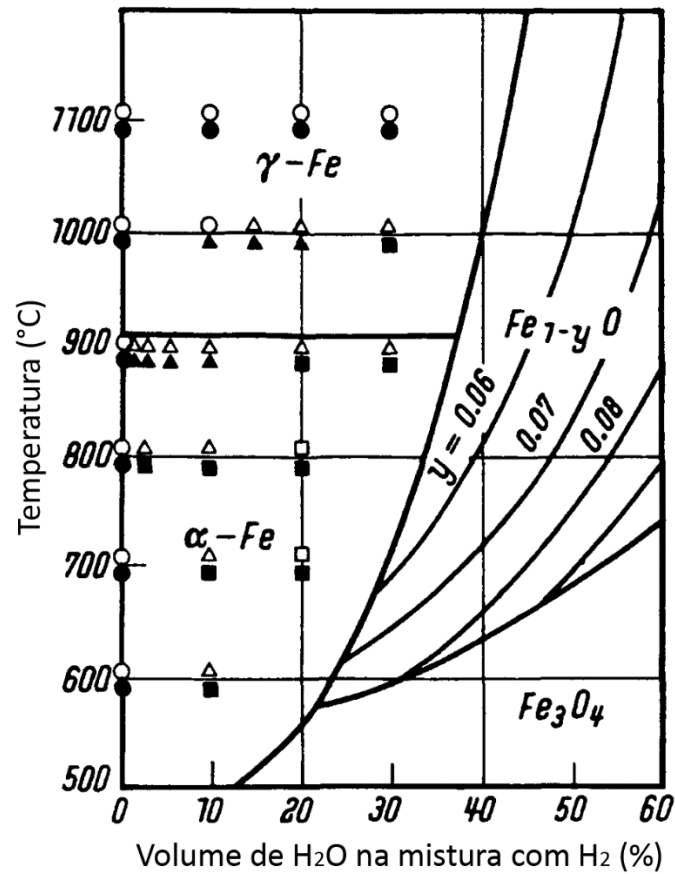
3.5.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da wustita

O estudo da redução da wustita foi conduzido por El-Rahaiby e Rao (1979). Nessa pesquisa, foram realizadas análises em um intervalo de temperaturas entre 238 e 417 °C, utilizando hidrogênio puro como agente redutor. Sob essas condições, foi determinada uma energia de ativação de 71,5 kJ/mol. Os autores propuseram que, em uma escala microscópica, o processo de redução da wustita envolve a formação de núcleos de ferro, seguido pelo crescimento desses núcleos sobre a matriz de óxido de ferro. Destaca-se que a nucleação de ferro é propensa a ocorrer nos limites dos grãos e em outras imperfeições presentes em amostras policristalinas.

Fruehan et al. (2005) afirmam que, uma vez formada uma camada sólida de ferro, a difusão do hidrogênio torna-se inviável. Nesse contexto, é o átomo de oxigênio que deve se difundir da interface Fe/FeO para a interface Fe/gás, onde ocorre a reação com o hidrogênio. A morfologia assumida pelo ferro durante a redução está intrinsecamente relacionada aos mecanismos do processo. Portanto, uma breve consideração sobre as morfologias observadas durante a redução é pertinente.

Na redução da wustita para ferro, mediante o emprego de misturas redutoras CO/CO₂ e H₂/H₂O, identificam-se três distintas morfologias: ferro poroso, wustita porosa revestida com ferro denso e wustita densa revestida com ferro denso (JOHN; HAYES, 1982; JOHN; MATTHEW; HAYES, 1984). Essas estruturas estão intrinsecamente associadas às condições de análise, ou seja, são influenciadas tanto pela temperatura em que a reação ocorre quanto pelo tipo de agente redutor utilizado, podendo ser observado no diagrama apresentado pela Figura 8.

Figura 8 - Resumo dos tipos microestruturais observados na redução da wustita em misturas de H₂/H₂O.



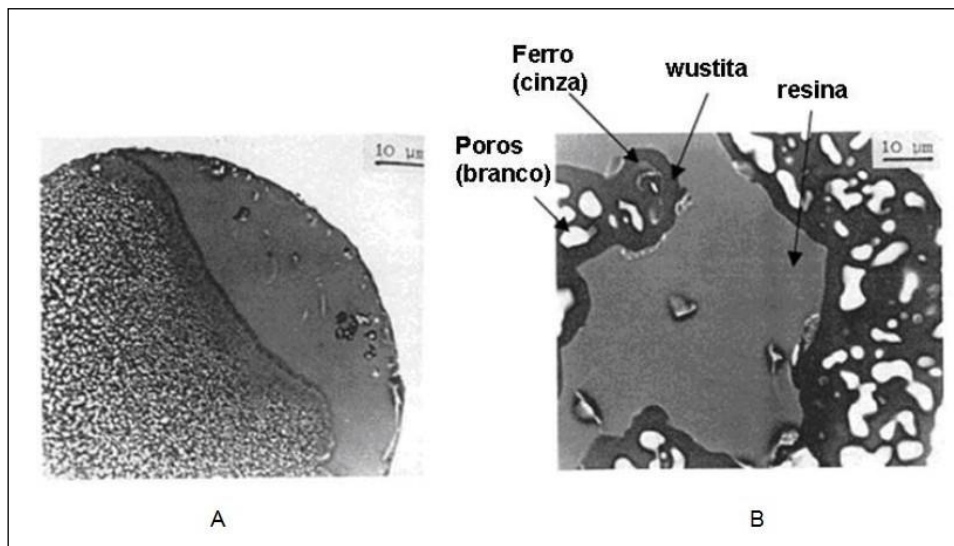
Fonte: (JOHN; HAYES, 1982) – Adaptado pelo autor

A fase final e mais demorada do processo de redução envolve a transformação da wustita em ferro. Gaballah et al. (1972) conduziram experimentos de redução de pó de wustita em temperaturas variando de 680 a 900 °C. Conforme apontado pelos autores, o passo limitante da reação foi identificado como a difusão sólida de oxigênio através da camada densa de ferro.

Pescott (1976) destacou em sua pesquisa uma desaceleração na reação de redução da wustita, atribuindo-a à mudança alotrópica que ocorre durante a redução de FeO para ferro. Além disso, Moukassi et al. (1983) realizaram observações por microscopia eletrônica de varredura durante o processo de redução da wustita. Observou-se que à medida que a redução avançava, a estrutura tornava-se

progressivamente mais densa, agindo como uma barreira à difusão gasosa nos poros. A Figura 9 exibe micrografias de wustita utilizando hidrogênio como agente redutor a temperaturas de 700 e 890°C. A 700 °C, as amostras apresentam porosidade mais fina em comparação com as obtidas a 890 °C, enquanto a 890 °C, embora as amostras contenham um menor número de poros em relação às obtidas a 700 °C, estes são maiores, resultando em uma camada de ferro mais densa.

Figura 9 - Análise de microscopia de wustita em atmosfera de hidrogênio: A) 700 °C; B) 890 °C.



Fonte: (MOUKASSI et al., 1983) – Adaptado pelo autor

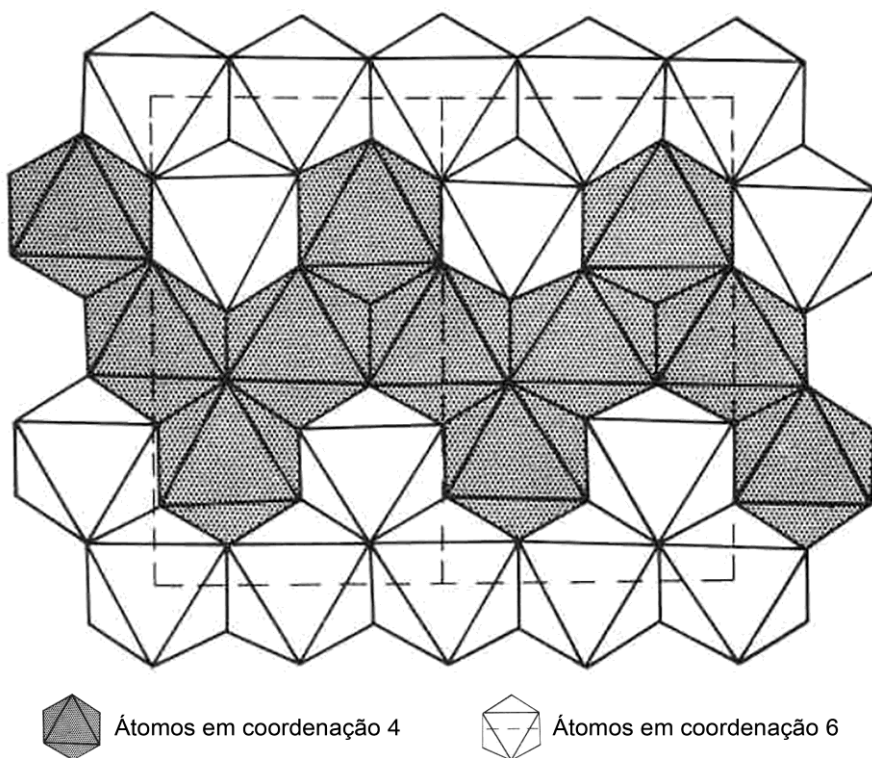
3.6 FAIALITA

3.6.1 Estrutura da faialita

A faialita, é um nesossilicato, caracteriza-se pela composição de um átomo de metal, representado pelo íon ferro (Fe_2^+), e quatro átomos de oxigênio organizados em tetraedros. Esses tetraedros de oxigênio formam uma estrutura octaédrica, interligando-se através de átomos de ferro. A configuração estrutural da faialita pode ser conceituada como um empilhamento ordenado de camadas compostas por tetraedros (SiO_4) e octaedros (Fe_2^+). Cada camada consiste em uma rede de

tetraedros de oxigênio, com os átomos de ferro localizados nos vértices dos tetraedros. Essas camadas são empilhadas, conectando os átomos de ferro de uma camada aos átomos de oxigênio da camada subjacente, conforme ilustrado na Figura 10 (BIRLE et al., 1968; NAVARRO et al., 2017). Pode-se dizer que a faialita é composta em massa de 54,81% de ferro e 31,40% de oxigênio e 13,78 de Silício (WEB MINERAL, 2012b).

Figura 10 - Estrutura e organização dos átomos na faialita.

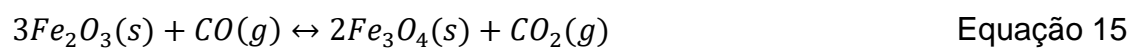
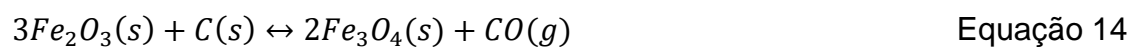
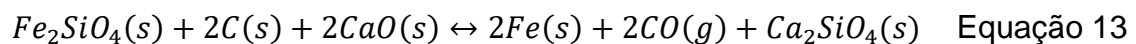
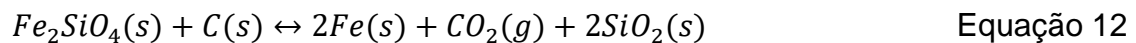
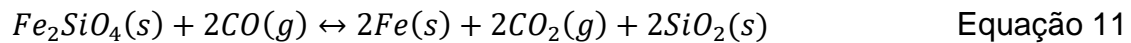


Fonte: (BIRLE et al., 1968) - adaptado pelo autor.

3.6.2 Conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre a redução da faialita

Zhao et al. (2023a) estudou a recuperação de ferro metálico a partir de escória de fundição de cobre, esta escoria, rica em ferro, possui a fase da faialita, portanto, obteve uma rota para recuperação deste material. A redução da faialita na escória de fundição de cobre pode ser alcançada por meio do processo de redução utilizando

carvão vegetal como agente redutor, resultando na recuperação de ferro metálico. Fatores como tempo de redução, temperatura e proporção molar de CO influenciam diretamente na taxa de redução da faialita. O autor sugere que as possíveis reações durante o processo de redução são as demonstradas nas equações 11-15.



Shalimov (1980) realizou a redução da escória FeO-SiO₂ com grafite na faixa de temperatura de 1300 a 1450 °C. Eles concluíram que a energia de ativação para a redução foi de 190 kJ/mol e que a redução ocorre por meio de um mecanismo de dois estágios, sendo controlada pela etapa química de adsorção nas interações do gás redutor com a escória.

Warczok e Utigard (1998) exploraram a redução da escória de faialita utilizando grafite sólido como agente redutor. Os experimentos focalizaram a taxa de redução da escória e o consumo de eletrodos. Foi preparada amostras com diferentes teores de magnetita e escória granulada de faialita com hematita. Os autores encontraram energia de ativação de 246 kJ/mol, sendo que o mecanismo controlador foi a reação de Boudouard.

3.7 Estudo cinético para redução de minério de ferro

A análise cinética é uma ferramenta fundamental para descobrir as velocidades das reações e parâmetros cinéticos, como energias de ativação (Ea), coeficientes pré-exponenciais e ordem da reação. Além disso, por meio do estudo cinético, é

possível identificar os mecanismos envolvidos em uma reação, incluindo a identificação dos mecanismos que controlam o processo (RESTIVO, 2003).

A cinética da decomposição dos materiais sólidos é descrita pela equação fundamental cinética (Equação 16), a qual é elaborada pela taxa de conversão (da/dt) expressa em função da temperatura e da conversão (VYAZOVKIN et al., 2011). Para calcular a conversão ou fração reagida, é utilizado a Equação 17, que leva em consideração a decomposição de massa da amostra.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Equação 16}$$

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_a)} * 100 \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

α é a fração reagida;

t é o tempo;

T é a temperatura absoluta;

k é constante de velocidade da reação;

$f(\alpha)$ é a função de conversão;

m_0 é a massa inicial;

m é a massa em um determinado momento;

m_a é massa remanescente no fim da análise.

A relação entre a taxa de conversão e a temperatura, representada por $k(T)$, é comumente descrita pela Equação de Arrhenius (Equação 18). Esta equação tem sido extensivamente empregada para caracterizar a cinética de sólidos. Para fundamentar a aplicação dessa equação, Galwey e Brown (1995) investigaram a interface entre reagentes e produtos, onde ocorrem as reações primárias em sólidos. Os parâmetros cinéticos A e E_a , juntamente com a função de conversão $f(\alpha)$, compõem o conjunto cinético, proporcionando uma descrição da cinética da decomposição de matéria sólida, que pode ser vista na Equação 19 (ARSHAD; MAAROUFI, 2014).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{Equação 18}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) * f(\alpha) \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

A é o coeficiente pré-exponencial;

Ea é a energia de ativação para a reação;

R é a constante dos gases;

Para situações não isotérmicas, a taxa de conversão pode ser representada em termos da temperatura, sendo necessário levar em consideração as taxas de aquecimento (β). O modelo é representado pela Equação 20 (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2016).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Equação 20}$$

A partir destas situações, são desenvolvidos modelos cinéticos, como o método Ozawa-Flynn-Wall (OFW), e o método Coats-Redfern. Por meio destes modelos, podemos utilizar equações pré-definidas de mecanismos controladores, podendo definir o mecanismo por tentativa e erro. Algumas equações comumente utilizadas para estudo cinético da redução de minério de ferro, estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Sugestões matemáticas do mecanismo controlador que serão utilizadas na investigação cinética.

Símbolo	Mecanismo	G(α)
CR1	Reação Química de 1ª Ordem	$-\ln(1 - \alpha)$
CR2	Reação Química de 2ª Ordem	$[1/(1 - \alpha)] - 1$
CR3	Reação Química de 3ª Ordem	$0,5[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
D1	Difusão de uma direção	α^2
D2	Difusão de duas direções	$(1 - \alpha) - \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	Difusão de três direções	$[[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}]^2$
D4	Difusão de Jander	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
N1	Nucleação 1/2 de Avrami–Erofeev	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
N2	Nucleação 1/3 de Avrami–Erofeev	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
N3	Nucleação 2/3 de Avrami–Erofeev	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$

Fonte: (RAZA; ABU-JDAYIL; INAYAT, 2023)

3.7.1 Modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall

O modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) é uma técnica para análise de dados cinéticos baseados na decomposição, ou perda de massa, de uma reação. Se trata de um modelo não isotérmico integral.

Bai et al. (2018) afirmam que um grande número de pesquisas são conduzidas em condições isotérmicas com composição de gás fixa, o que difere da atmosfera de redução real na zona irregular de um alto forno ou em um forno de eixo de redução direta, onde o minério descendente reage com o fluxo ascendente de gás. Por essa razão, a fim de simular e investigar o comportamento da redução em condições mais próximas da realidade, os autores indicam a necessidade de realizar novas pesquisas utilizando métodos não isotérmicos.

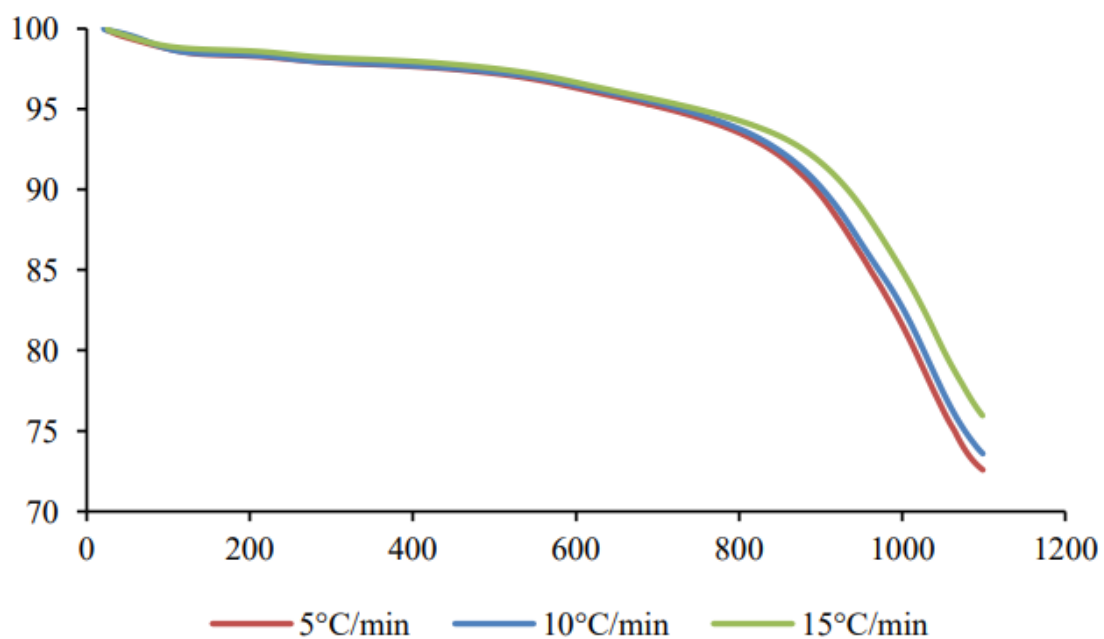
Para definir a equação de método integral não isotérmico, integra-se a Equação 20, em que os limites de integração se estendem da temperatura inicial até a temperatura final, associados às conversões inicial à final. O modelo OFW foi inicialmente proposto por Ozawa (1965), e posteriormente por Flynn e Wall (1966), que se basearam na aproximação da integral por meio da função proposta por Doyle (1961). resultando, na Equação 21.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 23}$$

Através de uma regressão linear entre $\log(\beta)$ versus $1/T$, é possível determinar E_a , pois o coeficiente angular da reta plotada, será a relação $-E_a/R$. Deve-se ponderar o coeficiente de linearidade (R^2) da reta ajustada. Quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , mais precisamente o modelo está ajustado ao estudo.

A obtenção de dados para aplicação neste modelo ocorre pela termogravimetria de amostras, em diferentes taxas de aquecimento. O aumento da taxa de aquecimento, deve fazer com que a reação ocorra com velocidade diferente em cada taxa, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Exemplificação de termogravimetria em diferentes taxas de aquecimento para o método OFW



Fonte: (FELIPE, 2023)

Felipe (2023) utilizou o método Ozawa-Flynn-Wall para realizar a análise cinética em seu trabalho, que consistiu em produzir briquetes autorredutores de minério de ferro, confeccionados com biocarvões de bagaço de malte e resíduo de eucalipto. Foram encontrados para os briquetes compostos com biocarvão de malte, valores de energia de ativação que variaram entre 255,5 kJ/mol e 2313,9 kJ/mol. Já

para os briquetes confeccionados com biocarvão de eucalipto, a energia de ativação obtida, variou entre 343,7 e 2259,4 kJ/mol.

Vazquez et al. (2024) obteve dados cinéticos a partir do método Ozawa-Flynn-Wall, estudando a evolução da oxidação térmica de amostras de Cu₂S-FeS durante diferentes etapas da produção de escória em um forno conversor, obtendo Energia de ativação que variou entre 10 e 20 kJ/mol para diferentes níveis de transformação.

3.7.2 Modelo cinético de Coats-Redfern

O método de Coats-Redfern é uma abordagem para a análise de dados cinéticos que se concentra na decomposição ou perda de massa de uma reação. Este modelo é foi desenvolvido pelo método integral e utiliza dados não isotérmicos.

Conforme descrito por Carvalho (2012) os resultados obtidos por meio de métodos cinéticos não-isotérmicos são de relevância prática para processos tecnologicamente significativos, como a redução do minério de ferro. Isso ocorre porque variáveis cruciais, como a energia de ativação (Ea), o fator pré-exponencial (A) e a ordem de reação, podem ser determinadas através procedimentos experimentais simples.

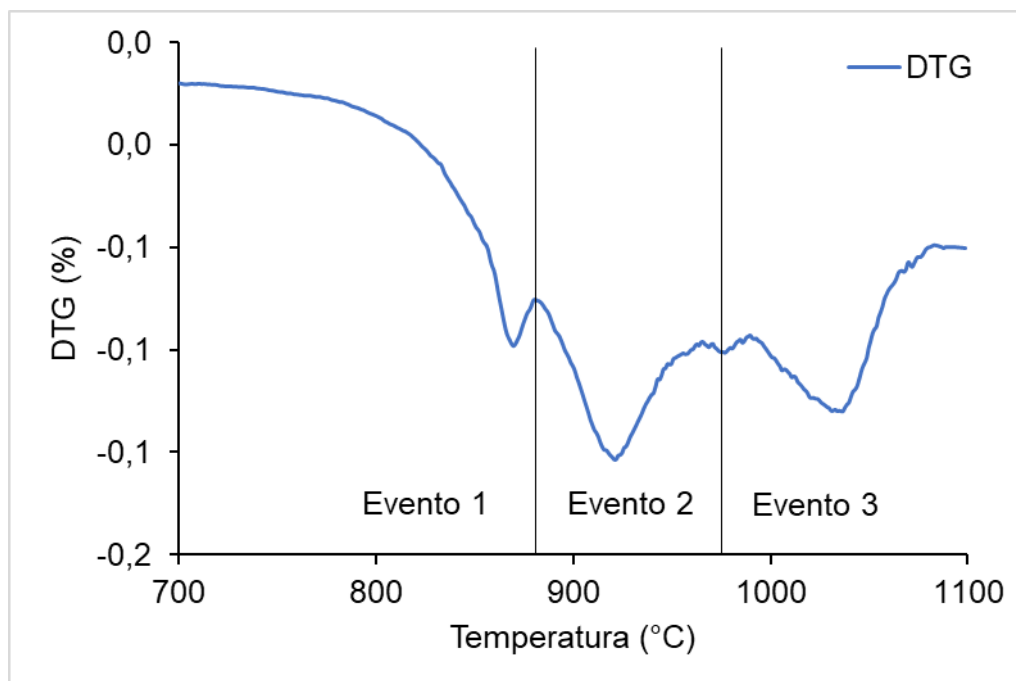
Coats e Redfern (1965) realizaram o desenvolvimento matemático a partir da integração da Equação 20. Ao realizar a aproximação assintótica, e realizar a linearização aplicando-se o logaritmo natural, foi obtida a Equação 22.

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta Ea} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad \text{Equação 22}$$

O mecanismo controlador e a energia de ativação são determinados comparando a linearidade do $\log(g(\alpha)) \times 1/T$, pois o coeficiente angular da reta plotada, será a relação $-Ea/R$. A definição de cada mecanismo, ocorre pela tentativa e erro dos mecanismos propostos em $g(\alpha)$, pelas equações apresentadas na Tabela 1, tendo como o modelo com o maior valor de R² o escolhido (RAZA; ABU-JDAYIL; INAYAT, 2023).

Este método é empregado para uma única taxa de aquecimento utilizada na técnica de termogravimetria. Para serem definidos os dados a serem estudados, é aconselhável interpretar a derivada da termogravimetria (DTG) a fim de definir pontos, que representem eventos (picos) termogravimétricos, como por exemplo na Figura 12

Figura 12 - Exemplificação da seleção de estágios em uma DTG para o método Coats-Redfern.



Fonte: O autor

Ubando et al. (2020) estudaram a redução de minério de ferro com biomassa de microalgas torrificadas como agente redutor, utilizando o método Coats-Redfern para estudar os dados cinéticos desta redução. Para reação de primeira ordem, foi encontrado que a E_a entre 365 e 555 °C foi de 98,21 kJ/mol. Entre 595 e 799 °C foi de 161,92 kJ/mol, e entre 800 e 1200 °C foi de 181,92 kJ/mol para a microalga *Chlamydomonas*. Já para a microalga *Chlorella-vulgaris*, a E_a entre 365 e 555 °C foi de 99,42 kJ/mol. Entre 595 e 799 °C foi de 160,31 kJ/mol, e entre 800 e 1200 °C foi de 188,07 kJ/mol.

Kumar et al. (2017) utilizou o método Coats-Redfern para analisar cineticamente a redução de minério de ferro com biocarvão de resíduo de macadâmia. Os resultados mostraram que para uma reação de primeira ordem, a energia de ativação variou entre 158,70 e 197,14 kJ/mol.

3.8 CARVÃO VEGETAL NO PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO

3.8.1 O conceito de biomassas

A biomassa, é originária de organismos vegetais, sendo uma fonte de energia renovável e ambientalmente benigna, capturando CO₂ durante a fotossíntese e liberando-o ao ser queimada, mantendo o ciclo do carbono. Em processos carbotérmicos, a redução é tradicionalmente realizada com carbono proveniente de carvão mineral, mas inovações recentes destacam biomassas alternativas, como o carvão derivado da casca de eucalipto e dos resíduos da palmeira de dendê. Essas fontes, muitas vezes desconsideradas, podem não apenas contribuir para a sustentabilidade, mas também gerar renda localizada ao serem aplicadas na indústria siderúrgica, demonstrando a viabilidade econômica e ambiental dessas abordagens. (COLETI, 2019).

3.8.2 O conceito de carvão vegetal

Segundo Yallico (2011) o carvão vegetal é originado por meio do processo de carbonização da madeira, resultando em um produto sólido, poroso, de fácil combustão e alto poder calorífico. A carbonização compreende uma pirólise lenta que visa eliminar a maior parte do oxigênio e do hidrogênio mediante o calor, elevando a concentração de carbono fixo no carvão. Esse procedimento térmico conduz à decomposição química e física de parte da celulose, hemicelulose e lignina contidas no carvão.

3.8.3 Alternativas siderúrgicas com carvão vegetal

Uma alternativa aos carvões provenientes de combustíveis fósseis é o carvão vegetal, que já está presente em algumas composições de aglomerados de minério de ferro (YOKOYAMA et al., 2014). Dados do IAB - Instituto Aço Brasil (2022) mostrou que 10% do aço que é produzido em solo nacional provem de redução por meio de carvão vegetal. Este número equivale a aproximadamente 7 milhões de toneladas de carvão vegetal que é consumida anualmente (CGEE, 2015).

Um estudo realizado por Safarian (2023) avaliou as pesquisas recentes realizadas sobre a aplicação de carvão vegetal na indústria siderúrgica. Os resultados mostraram que em termos de propriedades físico-químicas, o carvão vegetal derivados de madeira e biomassa lenhosa podem atender aos requisitos de substituição de carvão e coque. Além disso, no emprego de alto-forno o carvão vegetal tem o maior potencial para ser totalmente substituído pela injeção de carvão pulverizado e parcialmente substituído por coque em altos-fornos grandes.

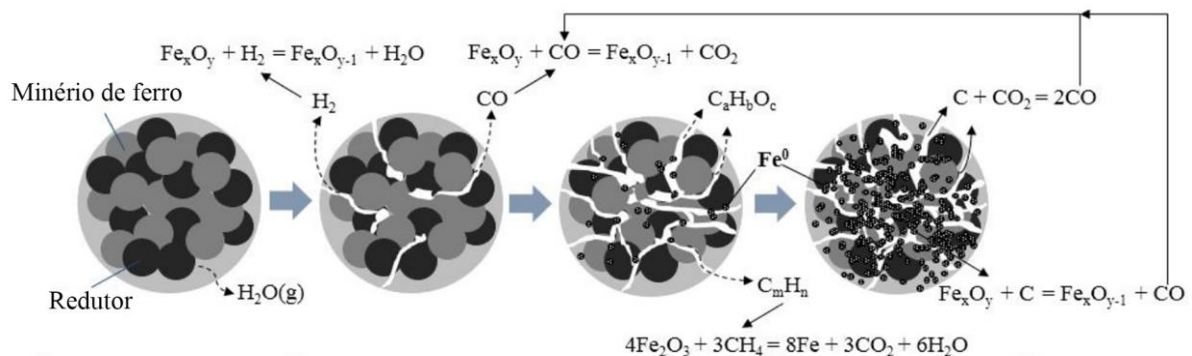
Coleti et al. (2020) produziu briquetes autorredutores com biocarvões de óleo de palma e casca de eucalipto. A redução foi realizada em uma termobalança na faixa de temperatura de 700 a 1100 °C. O estudo cinético foi realizado pelo método de análise isoterma forçada (FSIA). Os resultados demonstraram que a redução dos briquetes auto-redutores ocorreu em duas etapas: a reação química como mecanismo de controle a 700-800 °C, com energia de ativação entre 62 e 138,6 kJ/mol, e a difusão como mecanismo de controle com energias de ativação na faixa de 333,4 kJ/mol e 450 kJ/mol a 850-950 °C.

Guo et al. (2016) realizaram uma investigação sobre a utilização de biomassas para a produção de gás de síntese, visando sua aplicação em processos de redução direta de pelotas de minérios de ferro. Os experimentos foram conduzidos em uma faixa de temperatura compreendida entre 850 e 1050 °C. Os pesquisadores obtiveram uma energia de ativação de 104,76 kJ/mol e observaram que o mecanismo controlador foi a reação química na interface.

Yuan et al. (2017) analisam o mecanismo de reação quando biomassas são empregadas em aglomerados de minério de ferro, conforme esquematizado na Figura 13. O aumento da temperatura (180 °C a 450 °C) libera CO e H₂, desencadeando a

reação de redução indireta. A 900 °C, voláteis contendo CH₄ são eliminados, atuando como agentes redutores. Com o aumento da temperatura, ocorre a redução direta entre carbono e óxido de ferro, seguida pela diminuição do teor de carbono, tornando a reação indireta predominante. Em temperaturas mais elevadas, a geração de CO pela reação de Boudouard integra-se ao processo, resultando numa combinação de reações sólido-sólido e gás-sólido.

Figura 13 – Esquema da redução de aglomerados de ferro com biocarvão.



Fonte: (YUAN et al., 2017) – Adaptado pelo autor

Além de gerar uma redução nas emissões de dióxido de carbono, o carvão vegetal apresenta teores mais baixos de enxofre, quando comparado ao carvão mineral, contribuindo para diminuição do custo da etapa de dessulfuração da produção de aço (COLETI, 2019). Em adição, os carvões vegetais concentram um teor superior de carbono fixo, a Tabela 2 mostra um comparativo entre o carvão mineral e carvão vegetal.

Tabela 2 - Comparativo entre a caracterização de carvão vegetal e carvão mineral, em percentual de massa.

	Carvão mineral	Carvão vegetal
Carbono fixo (%)	34,0	86,5
Materiais voláteis (%)	20,0	10,1
Cinzas (%)	46,0	3,4

Fonte: (CETEC, 1981; SANTOS et al., 2021)

4. METODOLOGIA

As etapas para a realização das atividades para o desenvolvimento deste trabalho estão dispostas conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Etapas de desenvolvimento das atividades da pesquisa.

Etapas	Atividades
Obtenção das matérias-primas	Obtenção dos carvões, minério de ferro, e aditivos para briquetagem
Caracterização das matérias-primas	- Composição química das cinzas dos carvões - Enxofre, teor de cinzas e voláteis (carvões)
Moagem dos carvões	- Moagem em moinho de bolas - Determinação de tamanho de partícula por difração a laser
Confecção dos briquetes	Adição do carvão e aditivos ao minério de ferro com prensagem nos moldes
Análise dos briquetes	Análise por difração de raios x (DRX) e determinação do teor de ferro metálico
Análise cinética	Estudo da redução dos briquetes em termobalança;

Fonte: O autor.

4.1 OBTENÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O minério de ferro, bentonita, dolomita e o denominado carvão mineral A (CA), são oriundos da região Espírito Santo, já o carvão mineral B (CB) é proveniente da região sul de Santa Catarina. O carvão vegetal (CV) foi adquirido em embalagem comercial para uso residencial, proveniente da madeira de eucalipto. Foi realizado procedimento de identificação e secagem por 24 horas em uma estufa a 105 °C, imediatamente ao receber as amostras.

4.2 MOAGEM DOS CARVÕES

Os carvões inicialmente passaram por uma etapa de moagem, em um moinho de bolas “periquito” da marca Servitech, por 15 minutos. Em seguida os carvões foram enviados a uma torre de peneiras com aberturas 100, 140 e 200 U.S. mesh, gerando assim 3 frações denominados finos (partículas abaixo de 74 μm), médios (partículas entre 105 e 74 μm) e altos (partículas entre 149 e 105 μm). As faixas granulometrias foram definidas baseadas no granulometria dos carvões utilizadas por Coleti (2019). As amostras foram separadas e quarteadas individualmente pelo método de pilhas cônicas, com a finalidade de obterem-se alíquotas que representem estatisticamente toda a amostra, para realização das análises químicas e físicas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O minério de ferro, a bentonita e a dolomita já foram caracterizados em trabalhos anteriores (ROSSO NETO et al., 2023) a composição química dos materiais está disposta na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do minério de ferro, bentonita e dolomita em percentual de massa.

Componentes	Minério de ferro (%)	Bentonita (%)	Dolomita (%)
Al ₂ O ₃	0,73	20,97	0,01
CaO	0,07	2,41	32,51
Fe total	65,39	4,2	0,06
FeO	1,3	-	-
MnO	0,08	-	-
MgO	0,08	3,05	17,78
K ₂ O	0,01	0,48	0,02
Na ₂ O	0,01	3,41	0,03
SiO ₂	1,86	65,21	3,88
TiO ₂	-	0,27	-
Perda ao fogo	-	-	45,71

Fonte: (ROSSO NETO et al., 2023)

Tanto os carvões minerais, quanto o carvão vegetal foram caracterizados química e fisicamente. Inicialmente foram realizadas análises para determinação das composições químicas das cinzas dos carvões, por espectrometria de fluorescência de raios X. Após, foi analisado a quantidade de enxofre em cada carvão, além do teor de cinzas e materiais voláteis e carbono fixo. Por fim, após a moagem dos carvões, foram realizadas análises granulométricas para determinação do tamanho de partícula.

4.3.1 Análise química

Foi realizado análise química elementar para determinação das quantidades dos componentes de cada material, foi utilizado o método de Espectrometria de Fluorescência de Raios X através de Energia Dispersiva (FRX), pelo equipamento da marca Shimadzu modelo EDX 7000, seguindo o método Semi-Quantitativo de elementar para amostras sólidas e em pó.

4.3.2 Análise de enxofre

O enxofre foi analisado seguindo o método de teste padrão para enxofre na amostra de análise de carvão usando combustão em forno tubular de alta temperatura pela ASTM D 4239/18 E¹ Método A / PO-064 (ASTM, 2018), em um equipamento da marca LECO modelo 628 S.

4.3.3 Teor de carbono fixo, cinzas e voláteis

As alíquotas para esta análise foram selecionadas imediatamente após a moagem, antes do processo de peneiramento. As alíquotas foram obtidas pelo método de pilhas cônicas, deste modo, representando estatisticamente todas as faixas dos carvões (JUNCA, 2014). Para determinação da quantidade do carbono fixo, cinzas e voláteis foi utilizado uma balança termogravimétrica da marca NETZSCH modelo STA 449F3. Inicialmente a amostra foi inserida na termobalança sob um fluxo

de nitrogênio de 40 mL/minuto, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, aquecida de 30 até 1000 °C. A massa perdida nesta etapa é referente a massa de voláteis da amostra. A amostra remanescente permaneceu no cadinho e foi novamente aquecida com a mesma taxa de aquecimento e mesma temperatura. Nesta etapa, a amostra utilizada foi o ar sintético com fluxo de 40 mL/minuto, a massa consumida nesta etapa será o teor de carbono fixo, e a massa restante no cadinho serão as cinzas (SANTOS et al., 2021).

4.3.4 Análise granulométrica

A análise granulométrica consiste em quantificar o tamanho das partículas contidas no material, o ensaio foi realizado por granulômetro a laser, utilizando o equipamento da marca CILAS modelo 1064, o agente dispersante foi a água, com agitação de ultrassom por 60 segundos.

4.4 CONFECÇÃO DOS BRIQUETES

Foi realizado um balanço de massa para elaborar a composição das misturas de cada briquete, por meio de uma programação experimental adotando o tipo de carvão e granulometria do carvão como variáveis. Todas as misturas foram balanceadas respeitando a relação fixa de 0,8 entre o C/O (teor de carbono sub-estequiométrico). O teor de bentonita, dolomita e umidade foram fixadas em 1% em massa para cada. Foi adotado uma nomenclatura para diferenciar cada tipo de briquete, onde GF se refere a faixa de granulometria fina, GM a faixa de granulometria média e GA faixa de granulometria grossa, o balanço de massa e nomenclatura de cada amostra pode ser visualizado na Tabela 5.

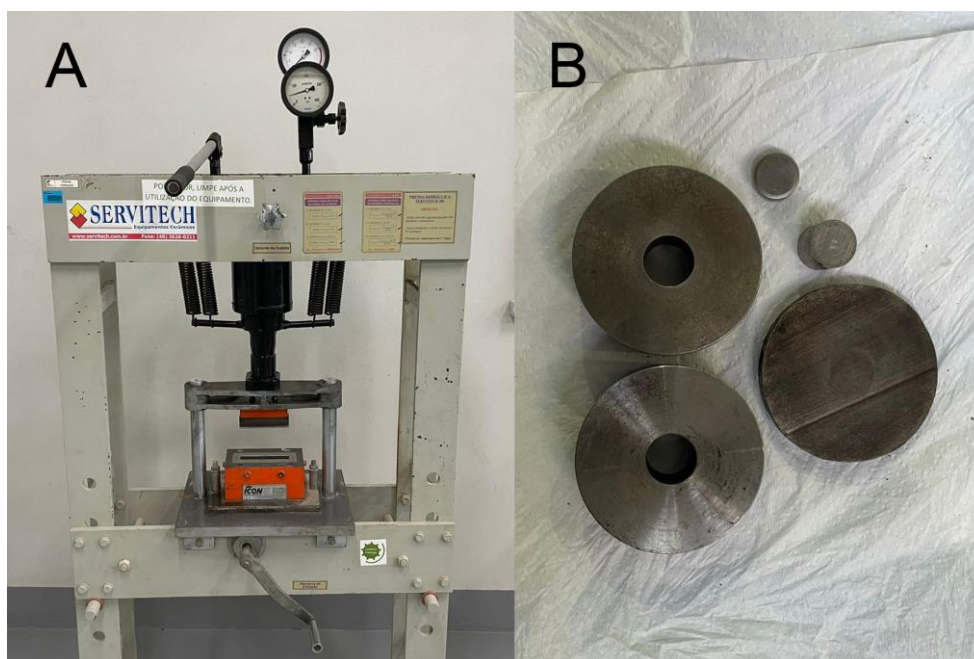
Tabela 5 - Balanço de massa para confecção dos briquetes.

Nomenclatura	Componentes em percentual de massa				
	Minério de Ferro	Carvão	Bentonita	Dolomita	Água
GF-CA	77,2	19,8	1,0	1,0	1,0
GF-CB	63,9	33,2	1,0	1,0	1,0
GF-CV	73,8	23,3	1,0	1,0	1,0
GM-CA	77,2	19,8	1,0	1,0	1,0
GM-CB	63,9	33,2	1,0	1,0	1,0
GM-CV	73,8	23,3	1,0	1,0	1,0
GA-CA	77,2	19,8	1,0	1,0	1,0
GA-CB	63,9	33,2	1,0	1,0	1,0
GA-CV	73,8	23,3	1,0	1,0	1,0

Fonte: O autor

Os componentes para cada mistura foram pesados individualmente e homogeneizados manualmente. Foi utilizado um grama de mistura para cada briquete confeccionado em escala laboratorial. Estes foram confeccionados em uma prensa hidráulica da marca Icon, modelo 2X12-15 (Figura 14-A), em uma matriz de aço 1020, usinada com abertura circular de 12mm (Figura 14-B). Foram prensados por 1 minuto sob uma pressão de 3 atm, de modo que os briquetes possuam 2 mm de espessura.

Figura 14 - A - Prensa utilizada na briquetagem. B - Matriz utilizada na briquetagem



Fonte: O autor

4.5 PROCESSO DE REDUÇÃO DOS BRIQUETES

O processo para redução dos briquetes foi realizado em uma balança termogravimétrica da marca NETZSCH modelo STA 449F3, utilizando um cadinho na forma de prato para posicionamento do briquete. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de ar sintético, sob o fluxo de 40 mL/minuto, com aquecimento de 30 até 1100 °C com taxa de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/minuto. Em adição, amostras de granulometria média foram reduzidas até as temperaturas de 800 e 900 °C para realização de análise por difração de raios-X.

4.6 ANÁLISE CINÉTICA

Foram realizadas análises cinéticas de todas as composições dos briquetes visando determinar a energia de ativação e mecanismos controladores envolvidos na redução. O estudo cinético foi conduzido pelo método não isotérmico por dois modelos, Ozawa-Flynn-Wall e Coats-Redfern.

A primeira etapa da análise cinética foi realizada, seguindo o modelo livre de Ozawa-Flynn-Wall (Equação 21) para determinar a energia de ativação (E_a) da reação. Através de uma regressão linear entre $\log(\beta) \times 1/T$, é possível determinar E_a (NAJARNIA et al., 2022).

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 21}$$

A segunda etapa foi a análise pelo modelo de Coats–Redfern (Equação 22), em que $g(\alpha)$ representa o modelo integral do mecanismo controlador, apresentado na Tabela 1. O mecanismo controlador e a energia de ativação foram determinados comparando a linearidade do $\log(g(\alpha)) \times 1/T$, tendo como o modelo com o maior valor de R^2 o escolhido (RAZA; ABU-JDAYIL; INAYAT, 2023). Para calcular a fração reagida (α), foi utilizado a Equação 17.

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 22}$$

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras reduzidas até 800, 900 e 1100 °C foram moídas em um almofariz de modo que ficassem abaixo de 200 μm , as amostras foram enviadas a uma estufa por 24 horas em 80 °C, para a secagem antes das análises.

Em seguidas foram analisadas em um equipamento da marca *Diffraktometer* modelo D500 Siemens, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), potência de 30kV e 8mA. As análises foram com passos de 0,05° a cada 5 segundos de 5 a 75°.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

5.1.1. Carvão mineral A

O carvão mineral A (CA) foi caracterizado com análise química das cinzas, análise do enxofre contido na amostra, teor de carbono fixo, cinzas e voláteis, e após a moagem, análise granulométrica.

5.1.1.1. Análise química das cinzas

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise química realizada na cinza proveniente do carvão mineral A. A análise revelou que o principal componente das cinzas de carvão é o silício (Si), com 48,1%. O segundo maior componente desta cinza é o alumínio (Al) com 33,4%. Além disso, observa-se a presença de ferro (10,6% em peso) e potássio (4,4% em peso).

Tabela 6 - Análise química das cinzas do carvão mineral A (CA) em percentual de massa de cada elemento.

Elemento	Carvão Mineral A (%)
Si	48,1
Al	33,4
Fe	10,6
K	4,4
Mg	1,2
Ca	1,0
Ti	0,9
P	0,2
V	0,2

Fonte: O autor

Ainda neste sentido, pode-se citar que a quantidade de enxofre que foi analisada neste carvão, foi de 0,81% em massa, este componente não está presente nas cinzas, pois faz parte dos materiais voláteis, ou seja, durante a preparação das

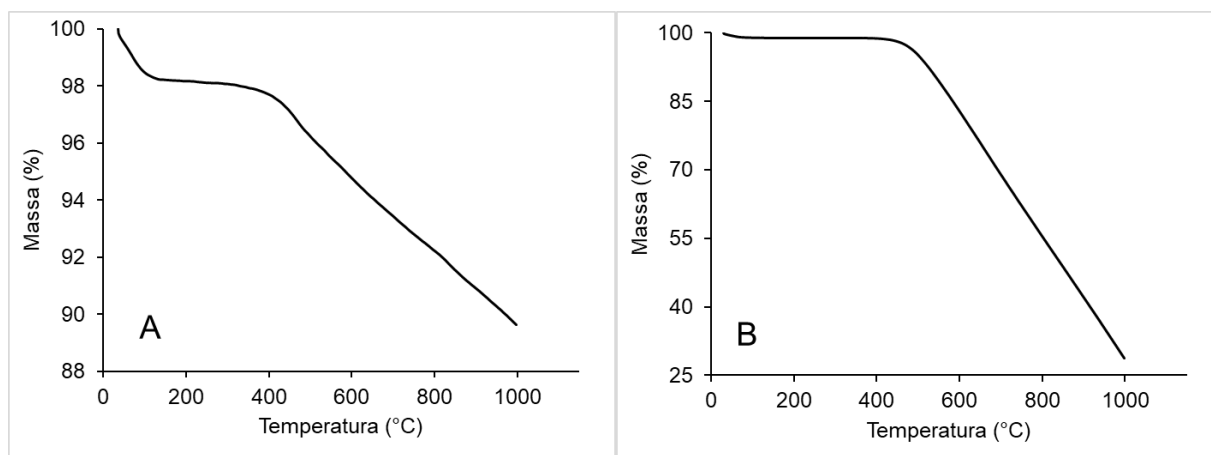
cinzas, esse componente é expelido. Saber o índice de enxofre dos carvões é de suma importância, pois, é considerado uma impureza no aço, podendo alterar as propriedades mecânicas como tenacidade ductilidade e resistência a fadiga (MITSUO et al., 1982).

5.1.1.2. Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis

A análise termogravimétrica realizada no carvão mineral A em atmosfera inerte, conforme representado na Figura 15-A, revelou uma perda de massa de 10,38%. Essa perda é atribuída à presença de que se volatilizam sob condições de elevação da temperatura. Por outro lado, ao conduzir a análise em atmosfera de ar sintético, conforme ilustrado na Figura 15-B, observou-se uma perda de massa 71,21% em peso. Esta última perda de massa pode ser associada à reação do carbono fixo presente no carvão com o oxigênio presente na atmosfera de ar sintético. A fração não reagida, correspondente a 28,79% em peso deste ensaio, representa a cinza resultante desse processo de reação.

Assim, pode-se inferir que o carvão mineral A é composto de 63,8% em peso de carbono fixo, 25,8% em peso de cinza, e 10,4% em peso de materiais voláteis. Para utilização em altos-fornos, é desejável um menor teor de cinzas, pois pode influenciar na temperatura de fusão. Além disso, o aumento do teor de cinzas pode aumentar o consumo de carbono, diminuindo a produção e aumentando a emissão de gases do efeito estufa na atmosfera. Outro problema é a formação de escória, estimasse que para cada kg de cinza, 1,86 kg de escória é formada (MACHADO, 2009).

Figura 15 - Análise termogravimétrica do carvão mineral A. A - Em atmosfera inerte; B - Em atmosfera de ar sintético.



Fonte: O Autor

5.1.1.3. Determinação do tamanho de partícula

Inicialmente o carvão foi separado fisicamente por meio de peneiras com aberturas 100, 140 e 200 U.S. mesh, gerando assim 3 frações denominados finos (GF-CA, partículas abaixo de 74 μm), médios (GM-CA, partículas entre 105 e 74 μm) e altos (GA-CA partículas entre 149 e 105 μm). Os resultados após as amostras do CA após serem analisadas pelo granulômetro a laser estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão mineral A.

Amostra	GF-CA	GM-CA	GA-CA
10% abaixo de (μm)	2,82	33,43	64,92
50% abaixo de (μm)	19,27	95,41	145,6
90% abaixo de (μm)	52,74	154,17	234,76
Tamanho médio (μm)	24,39	96,58	148,25

Fonte: O autor

A análise da distribuição do tamanho de partículas revelou que 10% das partículas de GF-CA possuem um diâmetro inferior a 2,82 μm , 50% abaixo de 19,27 μm e 90% abaixo de 52,74 μm , apresentando um diâmetro médio de partícula de

24,39 μm . GM-CA, por sua vez, exibiu 10% das partículas com diâmetro inferior a 33,34 μm , 50% abaixo de 95,41 μm e 90% abaixo de 154,17 μm , com um diâmetro médio de partícula de 96,58 μm . Já a amostra GA-CA, apresentou 10% das partículas abaixo de 64,92 μm , 50% abaixo de 145,6 μm e 90% abaixo de 234,76 μm , tendo um diâmetro médio de partícula de 148,25 μm .

5.1.2. Carvão mineral B

O carvão mineral B (CB) passou por uma caracterização que incluiu a análise química das cinzas, a determinação do teor de enxofre na amostra, a avaliação do teor de carbono fixo, das cinzas e dos voláteis, e análise granulométrica após o processo de moagem.

5.1.2.1. Análise química das cinzas

Os resultados da análise química da cinza proveniente do carvão mineral B estão apresentados na Tabela 8. O componente predominante nas cinzas de carvão é o silício (Si), representando 56,9%. O segundo componente em maior teor é o alumínio (Al), com 26,2%. Além disso, foram identificadas quantidades de ferro (7,0% em peso) e potássio (5,4% em peso).

Tabela 8 - Análise química das cinzas do carvão mineral B (CB) em percentual de massa de cada elemento.

Elemento	Carvão Mineral B (%)
Si	56,9
Al	26,2
Fe	7
K	5,4
Mg	1,7
Ca	1,2
Ti	0,9
P	0,5
V	0,1

Fonte: O autor

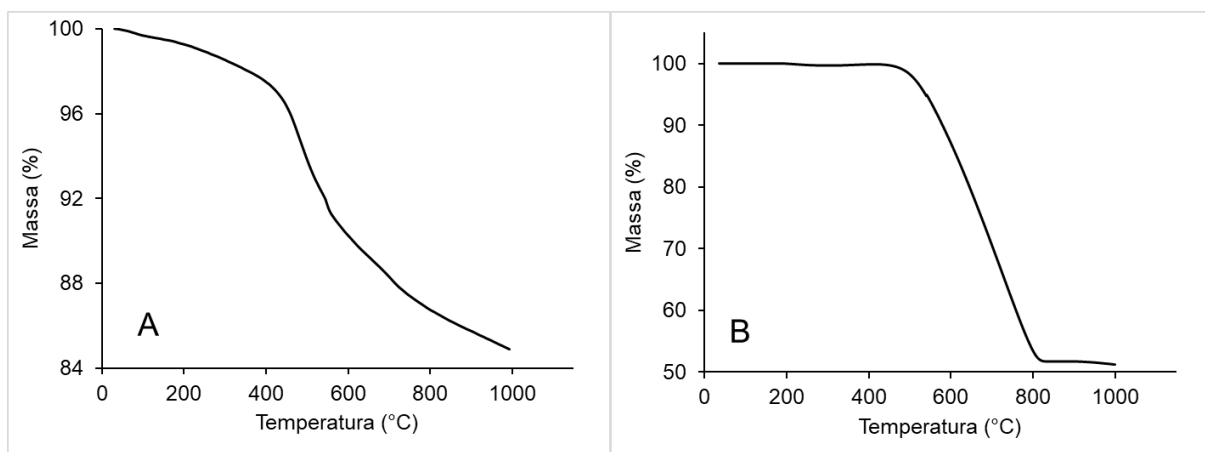
Nesse contexto, é relevante mencionar que a análise apresentou uma concentração de 2,39% em massa de enxofre no carvão. Notavelmente, esse componente não é encontrado nas cinzas, uma vez que integra os materiais voláteis. Em outras palavras, durante o processo de preparação das cinzas, esse componente é liberado.

5.1.2.2. Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis

A análise termogravimétrica conduzida no carvão mineral B em atmosfera inerte, conforme mostrado na Figura 16-A, revelou uma perda de massa de 15,15%. Essa redução de massa é atribuída à presença de componentes voláteis que se vaporizam com o aumento da temperatura. Em contrapartida, ao realizar a análise em atmosfera de ar sintético, conforme representado na Figura 16-B, observou-se uma perda de massa de 48,86% em peso. Essa perda está associada à reação do carbono fixo presente no carvão com o oxigênio presente na atmosfera de ar sintético. A fração não reagida, representando 51,14% em peso deste ensaio, constitui a cinza resultante desse processo de reação.

Tais resultados mostram que o carvão mineral B é composto por 41,6% em peso de carbono fixo, 43,3% em peso de cinzas e 15,1% em peso de materiais voláteis.

Figura 16 - Análise termogravimétrica do carvão mineral B. A) em atmosfera inerte; B) em atmosfera de ar sintético.



5.1.2.3. Determinação do tamanho de partícula

Primeiramente, o carvão passou por uma separação física utilizando peneiras com aberturas de 100, 140 e 200 malhas U.S., resultando em três frações denominadas finos (GF-CB, partículas abaixo de 74 μm), médios (GM-CB, partículas entre 105 e 74 μm) e altos (GB-CA, partículas entre 149 e 105 μm).

Os resultados após as amostras do CB serem analisadas pelo granulômetro a laser estão dispostos na Tabela 9. A análise revelou que 10% das partículas de GF-CB possuem um diâmetro inferior a 3,29 μm , 50% abaixo de 20,49 μm e 90% abaixo de 54,72 μm , apresentando um diâmetro médio de partícula de 25,46 μm . GM-CB, por sua vez, exibiu 10% das partículas com diâmetro inferior a 8,97 μm , 50% abaixo de 72,52 μm e 90% abaixo de 119,79 μm , com um diâmetro médio de partícula de 69,37 μm . Já a amostra GA-CB, apresentou 10% das partículas abaixo de 9,35 μm , 50% abaixo de 111,09 μm e 90% abaixo de 190,26 μm , tendo um diâmetro médio de partícula de 106,86 μm .

Tabela 9 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão mineral B.

Amostra	GF-CB	GM-CB	GA-CB
10% abaixo de (μm)	3,29	8,97	9,35
50% abaixo de (μm)	20,49	72,52	111,09
90% abaixo de (μm)	54,72	119,79	190,26
Tamanho médio (μm)	25,46	69,37	106,86

Fonte: O autor

5.1.3. Carvão vegetal

O carvão vegetal (CV) foi submetido a caracterização que abrangeu a análise química das cinzas, a determinação do teor de enxofre na amostra, a avaliação dos teores de carbono fixo, cinzas e voláteis, além da análise granulométrica após o processo de moagem.

5.1.3.1. Análise química das cinzas

Os resultados da análise química da cinza proveniente do carvão vegetal são apresentados na Tabela 10. De acordo com a análise, o componente predominante nas cinzas de carvão vegetal é o cálcio (Ca) representando 24,9% do total. O segundo componente mais relevante nessas cinzas é o silício (22,4%) e logo em seguida o alumínio (Al), com uma proporção de 18,6% e magnésio (Mg) com 18,4%. Além disso, foram identificadas concentrações potássio (K) com 8,1% e ferro (Fe) com 3,8%. O alumínio pode implicar na demanda por aumento de fluxantes. Já o cálcio e magnésio podem contribuir para deterioração dos refratários e desintegração do ferro aglomerado (MACHADO, 2009).

Tabela 10 - Análise química das cinzas do carvão vegetal (CV) em percentual de massa de cada elemento.

Elemento	Carvão Vegetal (%)
Ca	24,9
Si	22,4
Al	18,6
Mg	18,4
K	8,1
Fe	3,8
P	2,0
Mn	1,3
Zr	0,3
Ti	0,2

Fonte: O autor

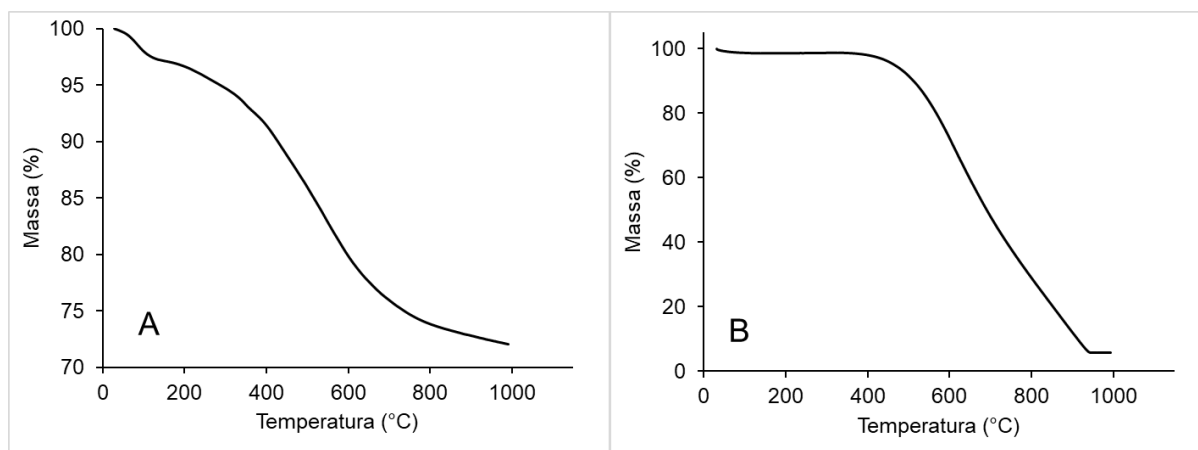
Em adição, o carvão vegetal, teve o enxofre analisado em sua composição, e não foi encontrada nenhuma quantidade deste elemento. Pohlmann (2007) encontrou em seu trabalho, valores de 0,08%, ou seja, quase zero de enxofre em seu carvão vegetal. Esses valores condizem, uma vez que, a composição dos carvões vegetais pode variar devido a espécie, árvore, tronco e até mesmo galhos (ASSIS, 2008).

5.1.3.2. Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis

A análise termogravimétrica do carvão vegetal em atmosfera inerte, conforme ilustrado na Figura 17-A, revelou uma perda de massa de 28,05%, atribuída à presença de componentes voláteis que são expelidos devido ao aumento da temperatura. Já na análise em atmosfera de ar sintético (Figura 17-B), a perda de massa foi de 94,13%, devido à reação do carbono fixo com o oxigênio. A fração não reagida, correspondendo a 5,87% deste ensaio, constitui a cinza resultante desta etapa. Carvões vegetais normalmente apresentam baixos índices de cinzas devido a sua produção por meio de pirolise (CETEC, 1981).

Assim, pode-se deduzir que o vegetal é composto por 67,7% em peso de carbono fixo, 4,2% em peso de cinzas e 28,1% em peso de materiais voláteis.

Figura 17 - Análise termogravimétrica do carvão vegetal. A - em atmosfera inerte; B - em atmosfera de ar sintético.



Fonte: O Autor

5.1.3.3. Determinação do tamanho de partícula

Inicialmente, o carvão foi submetido a uma separação física usando peneiras com aberturas de 100, 140 e 200 malhas U.S., gerando assim três frações designadas

como finos (GF-CV, partículas abaixo de 74 μm), médios (GM-CV, partículas entre 105 e 74 μm) e altos (GB-CV, partículas entre 149 e 105 μm).

Os resultados após as amostras do CV serem analisadas pelo granulômetro a laser estão dispostos na Tabela 11. A análise revelou que 10% das partículas de GF-CV possuem um diâmetro inferior a 8,59 μm , 50% abaixo de 26,74 μm e 90% abaixo de 67,39 μm , apresentando um diâmetro médio de partícula de 33,01 μm . GM-CV, por sua vez, exibiu 10% das partículas com diâmetro inferior a 11,2 μm , 50% abaixo de 52,2 μm e 90% abaixo de 117,95 μm , com um diâmetro médio de partícula de 59,04 μm . Já a amostra GA-CV, apresentou 10% das partículas abaixo de 17,55 μm , 50% abaixo de 105,47 μm e 90% abaixo de 218,86 μm , tendo um diâmetro médio de partícula de 114,02 μm .

Tabela 11 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão vegetal.

Amostra	GF-CV	GM-CV	GA-CV
10% abaixo de (μm)	8,59	11,2	17,55
50% abaixo de (μm)	26,74	52,2	105,47
90% abaixo de (μm)	67,39	117,95	218,86
Tamanho médio (μm)	33,01	59,04	114,02

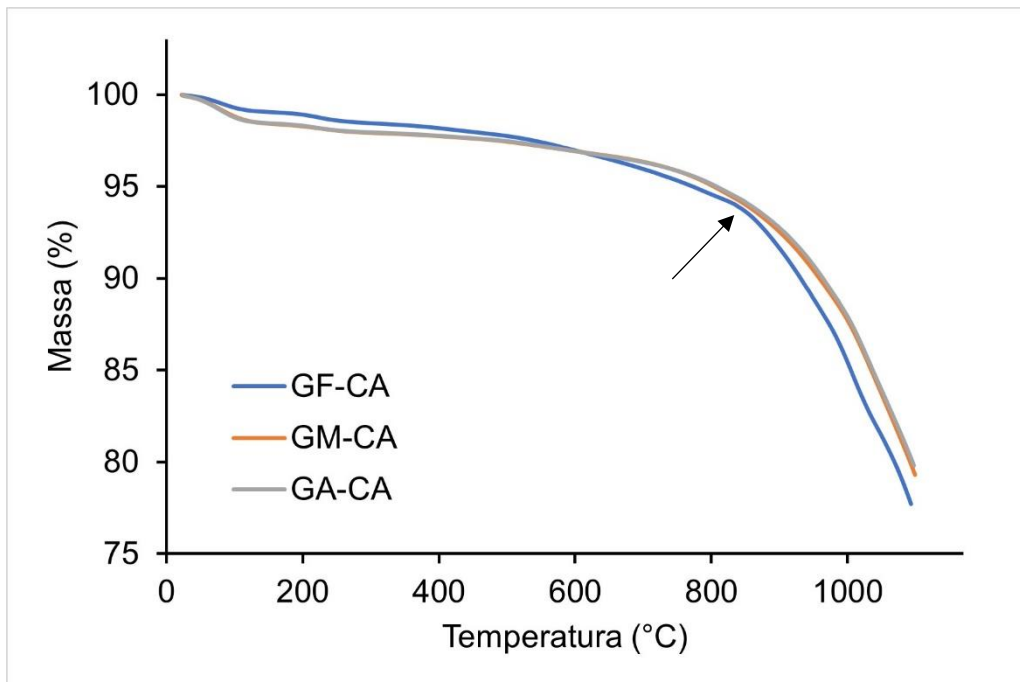
Fonte: O autor

5.2. ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DOS BRIQUETES

5.2.1. Estudo cinético dos briquetes com carvão mineral A

O estudo cinético do carvão mineral A foi conduzido a partir da redução dos briquetes em uma balança termogravimétrica, nas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar sintético 40 mL/min, nos briquetes fabricados com as misturas GF-CA, GM-CA e GA-CA. A Figura 18 mostra o comparativo de redução entre as 3 misturas, na taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 18 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes confeccionados com carvão mineral A com diferentes granulometrias.



Fonte: O autor

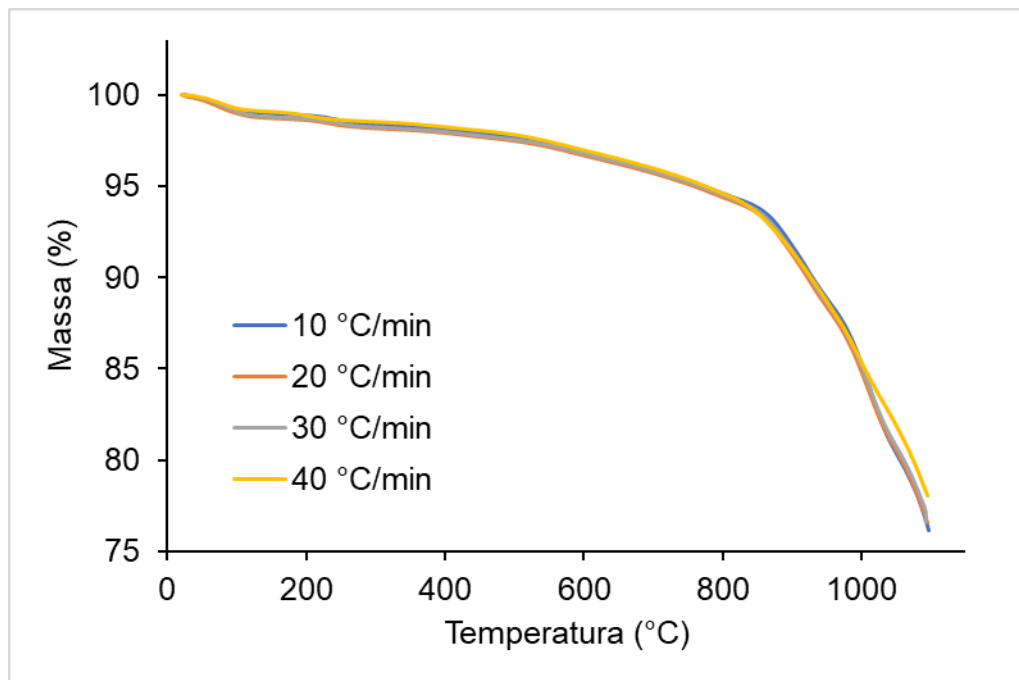
O resultado da perda de massa GF-CA após a redução foi de 77,7%, enquanto GM-CA foi de 79,29% e GA-CA 79,8%, ou seja, a alteração da granulometria alta e média do carvão não interferiu no processo de redução dos aglomerados. Foi observado que as curvas termogravimétricas de GM-CA e GA-CA foram praticamente idênticas, enquanto GF-CA, apesar de ter um comportamento parecido, teve uma taxa de reação mais rápida a partir de 830 °C (indicado pela seta na Figura 15). Desta forma foram estudados os dados cinéticos de GF-CA e GM-CA, uma vez que, a mistura com granulometria alta, não influencia nos dados cinéticos para este trabalho, podendo ser comparado a mistura de granulometria média.

5.2.1.1. Estudo cinético da composição GF-CA pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall

Para determinar a energia de ativação, pelo modelo de Ozawa-Flynn-Wall é necessário realizar uma regressão linear entre $\log(\beta) \times 1/T$ em que os pontos usados

no gráfico são provenientes das diferentes taxas utilizadas na redução, a Figura 19 demonstra as termogravimetrias da composição GF-CA.

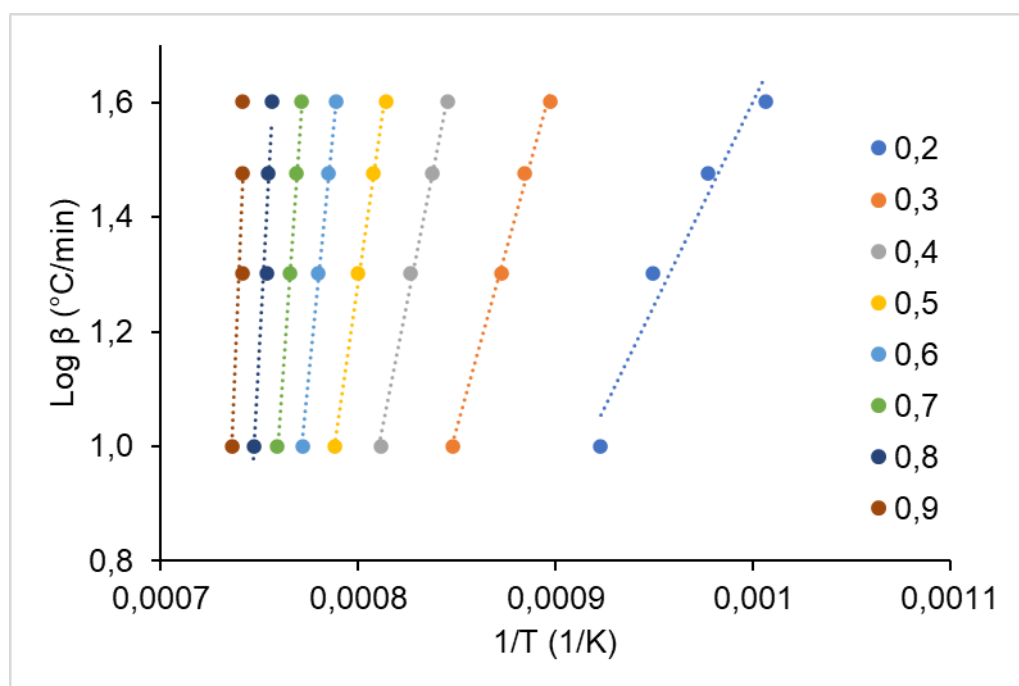
Figura 19 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GF-CA em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O Autor

A Figura 20 ilustra a regressão linear que representa a relação entre $\text{Log } \beta$ e $1/T$ para as frações relativas (α) variando de 0,2 a 0,9, para a redução de briquetes autorredutores com a composição GF-CA. A partir das inclinações e interceptações das linhas, foram calculadas as energias de ativação e os valores dos coeficientes de linearidade, os quais estão apresentados na Tabela 12

Figura 20 - Regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CA



Fonte: O autor

Tabela 12 - Resultados numéricos da regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CA

α	R^2	CA	Ea (kJ/mol)
0,2	0,95	7081,28	-128,91
0,3	1,00	12408,84	-225,90
0,4	1,00	17540,21	-319,31
0,5	1,00	23580,93	-429,28
0,6	1,00	35577,14	-647,66
0,7	1,00	49388,32	-899,09
0,8	0,95	63980,68	-1164,74
0,9	0,82	90205,68	-1642,15

Fonte: O autor

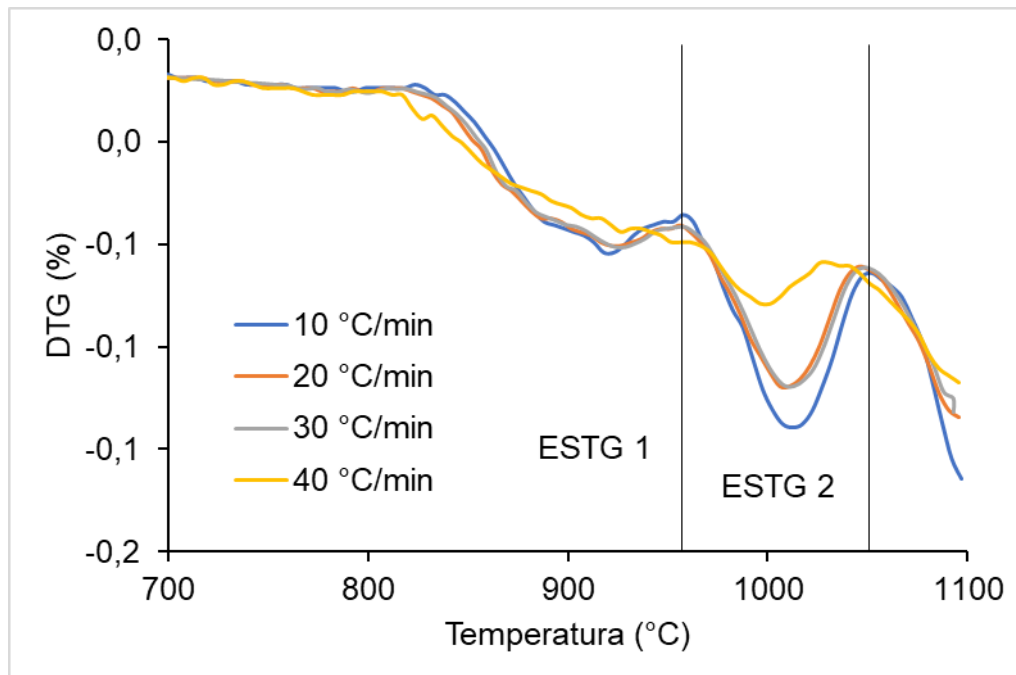
Os resultados mostraram valores de R^2 entre 0,82 e 1,0, significado uma tendência linear para cada valor de fração reagida. Entretanto, foram obtidos valores de energia de ativação negativa, variando entre -1642,15 e -128,91 kJ/mol, que não

se aplicam a reações de redução de óxidos de ferro. Com isso, pode-se inferir que o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall não se adequou a análise cinética da redução dos briquetes autorredutores deste trabalho. Para aplicar o método cinético proposto, as curvas de redução devem apresentar diferentes taxas de reação à medida que se altera a taxa de aquecimento. Este comportamento não foi notado nos testes deste trabalho, não sendo aplicável para este processo.

5.2.1.2. Estudo cinético da composição GF-CA pelo modelo Coats–Redfern

Para determinar a energia de ativação e o mecanismo controlador da reação pelo modelo Coats–Redfern é necessário selecionar estágios (ESTG) de redução para comparar a linearidade do $\log(g(\alpha)) \times 1/T$. Estes estágios de redução foram definidos por cada evento aparente na derivada da termogravimetria (DTG) que é demonstrado na Figura 21.

Figura 21 - Curvas de DTG dos briquetes GF-CA em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

O estágio 1, compreende as temperaturas entre 800 e 960 °C, e o estágio 2, é entre 960 e 1050 °C. Após 1050 °C não foi considerado devido a não ocorrência de um evento definido, ou pico, conforme ocorre nos estágios 1 e 2. Os dados cinéticos obtidos por meio do desenvolvimento matemático deste modelo podem ser visualizados na Tabela 13.

No primeiro estágio nota-se que apenas D1 apresentou as quatro taxas de aquecimento com R^2 acima de 0,95. Também é notável que D4 obteve 3 taxas com R^2 acima de 0,95 e uma taxa com 0,94. Neste caso a difusão foi definida como mecanismo controlador do primeiro estágio. A energia de ativação no primeiro estágio variou entre 93,92 e 135,75 kJ/mol.

No segundo estágio, todos os mecanismos tiveram um R^2 superior a 0,95, ao observar D4 nota-se que o R^2 encontrado nas quatro taxas ficou próximo de 1, além de possuir a maior energia de ativação encontrada. Pode-se notar que CR3 também possui uma energia de ativação próxima a D4, deste modo, pode-se inferir que na segunda etapa ocorre um mecanismo de controle duplo, entre difusão e reação química. A energia de ativação neste estágio variou entre 275,27 e 361,44 kJ/mol.

Tabela 13 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GF-CA

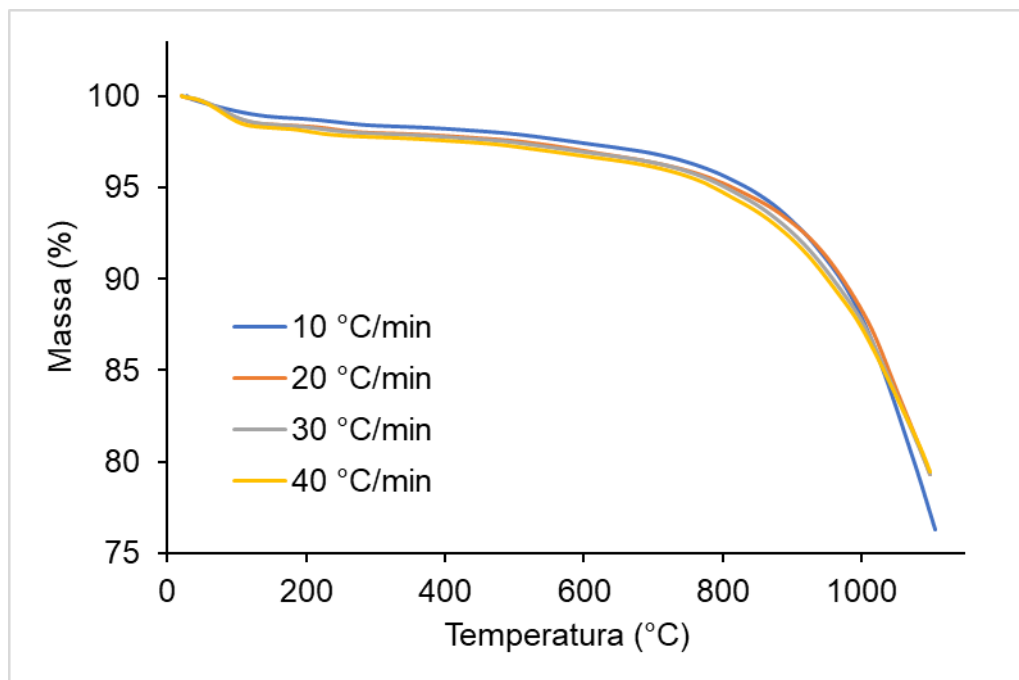
Modelo	Taxa (°C/min)	800 - 960 °C		960 - 1050 °C	
		Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
CR1	10	51,16	0,93	131,29	0,99
	20	51,81	0,94	119,79	0,99
	30	52,44	0,94	120,54	0,99
	40	52,65	0,97	101,29	1,00
CR2	10	66,69	0,92	232,35	0,98
	20	68,61	0,94	217,60	0,98
	30	69,30	0,94	218,68	0,98
	40	70,58	0,96	187,89	0,99
CR3	10	84,28	0,92	361,44	0,97
	20	87,76	0,93	343,10	0,98
	30	88,52	0,93	344,55	0,98
	40	91,15	0,95	299,18	0,99
D1	10	94,58	0,95	146,39	0,99
	20	93,94	0,96	129,50	0,99
	30	95,12	0,96	130,52	0,99
	40	93,92	0,98	107,94	1,00
D2	10	1,15	0,04	58,05	0,97
	20	2,30	0,16	53,62	0,97
	30	2,38	0,17	53,93	0,98
	40	3,29	0,32	44,49	0,99
D3	10	27,73	0,90	80,44	0,99
	20	28,17	0,92	72,78	0,99
	30	28,58	0,92	73,27	0,99
	40	28,73	0,95	60,44	1,00
D4	10	131,34	0,94	344,13	0,99
	20	133,38	0,95	318,98	0,99
	30	134,73	0,95	320,73	0,99
	40	135,75	0,97	275,27	1,00
N1	10	16,02	0,84	55,01	0,99
	20	16,35	0,87	49,27	0,99
	30	16,65	0,87	49,63	0,99
	40	16,77	0,92	40,02	1,00
N2	10	4,30	0,47	29,58	0,98
	20	4,53	0,55	25,76	0,98
	30	4,72	0,57	25,99	0,98
	40	4,81	0,71	19,60	1,00
N3	10	-1,55	0,18	16,87	0,97
	20	-1,38	0,17	14,01	0,97
	30	-1,24	0,15	14,17	0,97
	40	-1,17	0,22	9,38	0,99

Fonte: O Autor

5.2.1.3. Estudo cinético da composição GM-CA pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall

Do mesmo modo que os briquetes com a composição GF-CA, os resultados mostraram energia de ativação negativa, variando entre -1822,35 e -131,62 kJ/mol. O efeito de sobreposição das curvas termogravimétricas em diferentes taxas ocorre também para a composição GM-CA, o qual pode ser visto na Figura 22. Desta forma, pode-se concluir que o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall não se mostrou apropriado para a análise cinética da redução dos briquetes neste estudo.

Figura 22 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GM-CA em diferentes taxas de aquecimento.



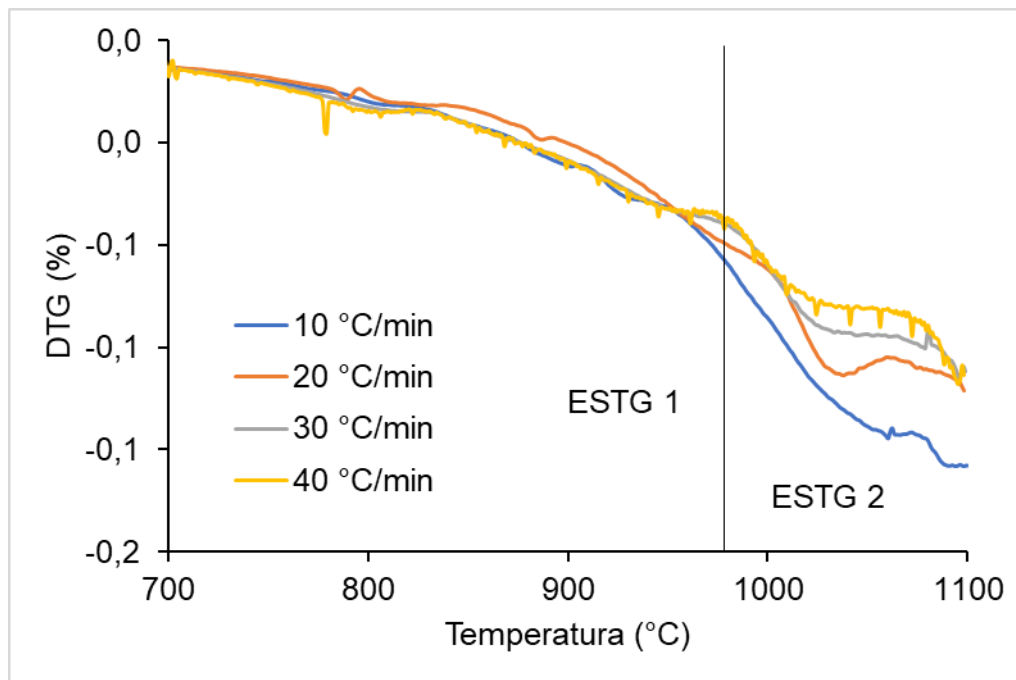
Fonte: O autor

5.2.1.4. Estudo cinético da composição GM-CA pelo modelo Coats-Redfern

A fim de determinar a energia de ativação e o mecanismo controlador da reação, utilizando o modelo Coats-Redfern, foram selecionados estágios de redução para avaliar a linearidade de $\log(g(\alpha))$ em função de $1/T$. Esses estágios de redução

foram definidos com base em cada evento aparente na derivada termogravimétrica (DTG), conforme ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Curvas de DTG dos briquetes GM-CA em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

O estágio 1 abrange as temperaturas entre 700 e 980 °C, enquanto o estágio 2 ocorre entre 980 e 1100 °C. Os resultados cinéticos obtidos do desenvolvimento matemático deste modelo estão apresentados na Tabela 14.

No primeiro estágio, observa-se que apenas D1 apresentou as quatro taxas com valores de R^2 acima de 0,95. Nesse contexto, a difusão foi identificada como o mecanismo controlador do primeiro estágio, e a energia de ativação variou entre 54,01 e 70,20 kJ/mol.

No segundo estágio, todos os mecanismos exibiram R^2 superior a 0,95, com exceção de N5. Entretanto, nota-se que D1 apresentou R^2 igual a 1 para todas as taxas de aquecimento, sendo, este portanto o mecanismo controlador. A energia de ativação no segundo estágio variou entre 119,11 e 166,98 kJ/mol.

Tabela 14 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GM-CA

Modelo	Taxa (°C/min)	700 - 980 °C		980 - 1100 °C	
		Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
CR1	10	32,81	0,92	128,93	0,99
	20	24,76	0,89	116,75	0,99
	30	29,57	0,92	109,42	0,99
	40	29,01	0,92	104,22	0,99
CR2	10	40,47	0,91	204,65	0,99
	20	32,52	0,88	192,62	0,98
	30	38,82	0,91	187,72	0,98
	40	38,86	0,91	183,65	0,98
CR3	10	48,88	0,90	298,37	0,98
	20	41,16	0,88	287,44	0,97
	30	49,20	0,90	286,54	0,97
	40	49,99	0,90	284,51	0,98
D1	10	70,20	0,96	166,98	1,00
	20	54,01	0,95	144,83	1,00
	30	61,20	0,96	129,33	1,00
	40	59,17	0,96	119,11	1,00
D2	10	-7,24	0,83	48,31	0,97
	20	-7,49	0,85	45,43	0,95
	30	-5,76	0,72	44,41	0,96
	40	-5,25	0,68	43,34	0,97
D3	10	15,76	0,87	78,81	0,99
	20	10,43	0,78	70,74	0,98
	30	13,63	0,85	65,84	0,98
	40	13,26	0,85	62,38	0,99
D4	10	88,92	0,94	325,43	0,99
	20	72,72	0,93	300,77	0,98
	30	83,31	0,94	287,31	0,99
	40	82,54	0,94	277,38	0,99
N3	10	7,23	0,72	53,76	0,99
	20	3,26	0,40	47,73	0,98
	30	5,66	0,65	44,06	0,98
	40	5,39	0,65	41,46	0,98
N4	10	-1,30	0,18	28,70	0,99
	20	-3,90	0,71	24,72	0,97
	30	-2,31	0,44	22,27	0,97
	40	-2,49	0,51	20,54	0,97
N5	10	-5,56	0,89	16,17	0,97
	20	-7,49	0,95	13,22	0,94
	30	-6,29	0,93	11,37	0,93
	40	-6,43	0,94	10,08	0,94

Fonte: O autor

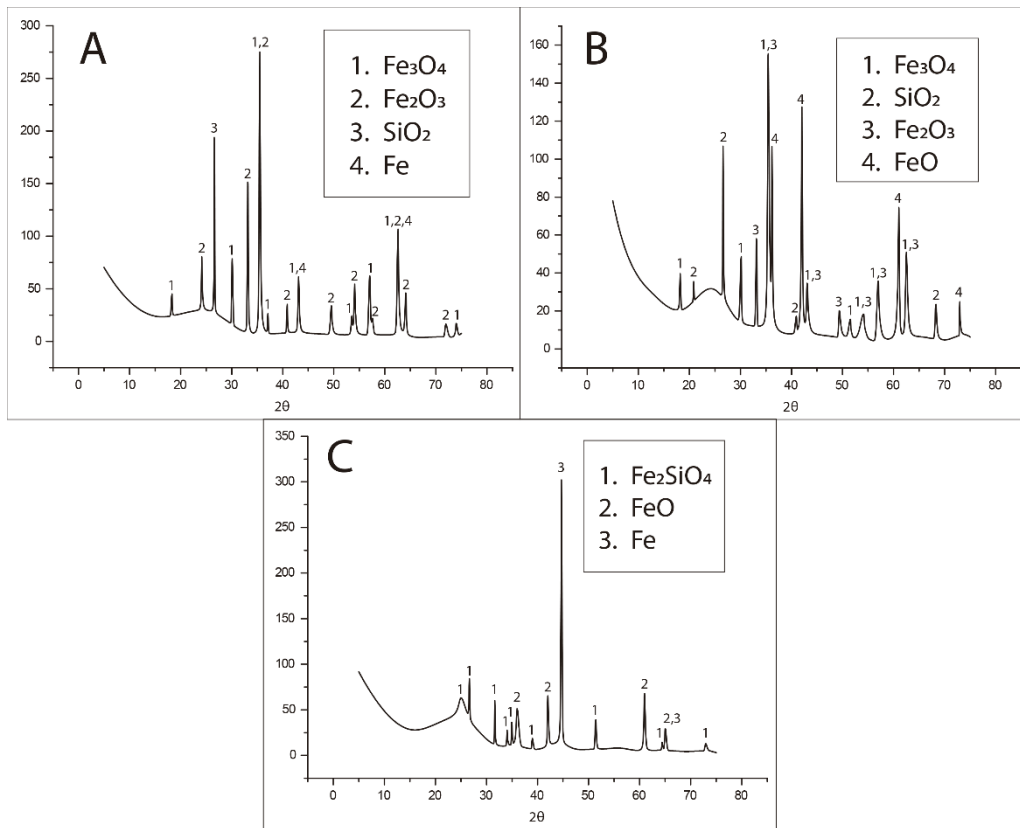
Os valores de energia de ativação encontrados neste trabalho estão próximos aos valores encontrados por Coleti (2019). O autor alcançou energia de ativação aparente entre 62 e 138,6 kJ/mol para a redução de poeira de aciaria LD (composta principalmente por magnetita) para a faixa de temperatura entre 700-800 °C. Para temperaturas entre 850 e 950 °C o autor encontrou valores de energia de ativação aparente entre 333,4 e 450 kJ/mol.

El-Hussiny e Shalabi (2011) encontraram energia de ativação entre 131,24 e 147,75 kJ/mol para modelos do tipo sólido-sólido, de mesmo modo que é a redução da faialita pelo carbono.

5.2.1.5. Estudo da redução dos briquetes GM-CA

Com o intuito de identificar as fases de oxidação do ferro, foi realizado a análise de DRX em briquetes reduzidos a 800, 900 e 1100 °C, que pode ser observada na Figura 24. A 800 °C (Figura 24-A) pode-se observar a presença de picos de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e a presença de ferro metálico (Fe) junto a um pico de magnetita, além da presença de sílica (SiO_2). Já em 900 °C (Figura 24-B) observa-se a formação da wustita (FeO), e ainda a presença dos óxidos de ferro e silício. Em 1100 °C (Figura 24-C), pode-se observar um pico único de Fe, além da presença de wustita e faialita (Fe_2SiO_4). Estas fases também são identificadas no trabalho de Gandra (2023), que estudou misturas autorredutoras compostas por diferentes proporções de minério de ferro e fontes de carbono, com o objetivo de avaliar o desempenho no consumo de combustíveis em altos-fornos.

Figura 24 - Espectro de difração de raios-x obtido dos briquetes GM-CA reduzidos até as temperaturas: A. 800 °C - B. 900 °C - C. 1100 °C



Fonte: O autor

As análises de DRX mostram que até por volta de 900 °C ocorreu principalmente a redução da hematita para magnetita e da magnetita para wustita. A redução da hematita para magnetita é considerada uma reação rápida devido a formação de trincas na superfície dos óxidos. Este fenômeno é causado pela mudança volumétrica devido às estruturas da hematita (sistema romboédrico) para magnetita (sistema cúbico) (PONOMAR et al., 2019). Esta alteração gera uma variação volumétrica da ordem de 20%. Desta forma, o menor valor de energia de ativação encontrado nas primeiras etapas de redução pode ser explicado por este fenômeno.

Na difração de raios x da apresentada na (Figura 24-C) surge a fase faiálita. Esta fase ocorre devido a reação da wustita com o óxido de silício presente tanto no minério de ferro quanto na cinza do carvão. Desta forma, pode-se dizer que para

temperaturas acima de 900 °C dois processos de redução podem estar ativos. O primeiro é a redução da wustita que não se transformou em faialita para Fe, conforme a sequência apresentada na Equação 24, enquanto no segundo processo, a faialita é reduzida de acordo com as etapas descritas na Equação 24.

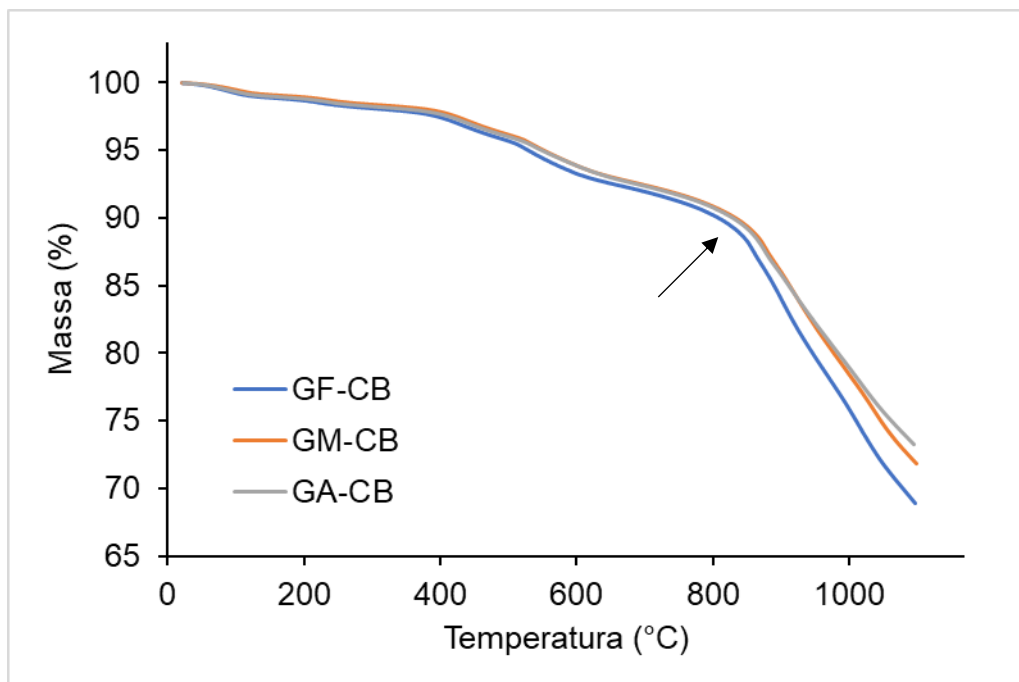


Para temperaturas acima de 1000 °C a redução da faialita ocorre pelo carbono sólido, o que torna esta reação de redução do tipo sólido/sólido, o que também corrobora com o aumento da energia de ativação no final do processo, bem como o mecanismo controlador ser difusão (ZHAO et al., 2023b).

5.2.2. Estudo cinético dos briquetes com carvão mineral B

A análise cinética do carvão mineral B foi realizada mediante a redução dos briquetes em uma termobalança, utilizando taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min, sob um fluxo de ar sintético de 40 mL/min. Os briquetes foram fabricados com as combinações GF-CB, GM-CB e GA-CB. A Figura 25 apresenta a comparação da taxa de redução entre as três misturas, considerando uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Figura 25 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes confeccionados com carvão mineral B em diferentes granulometrias.



Fonte: O autor

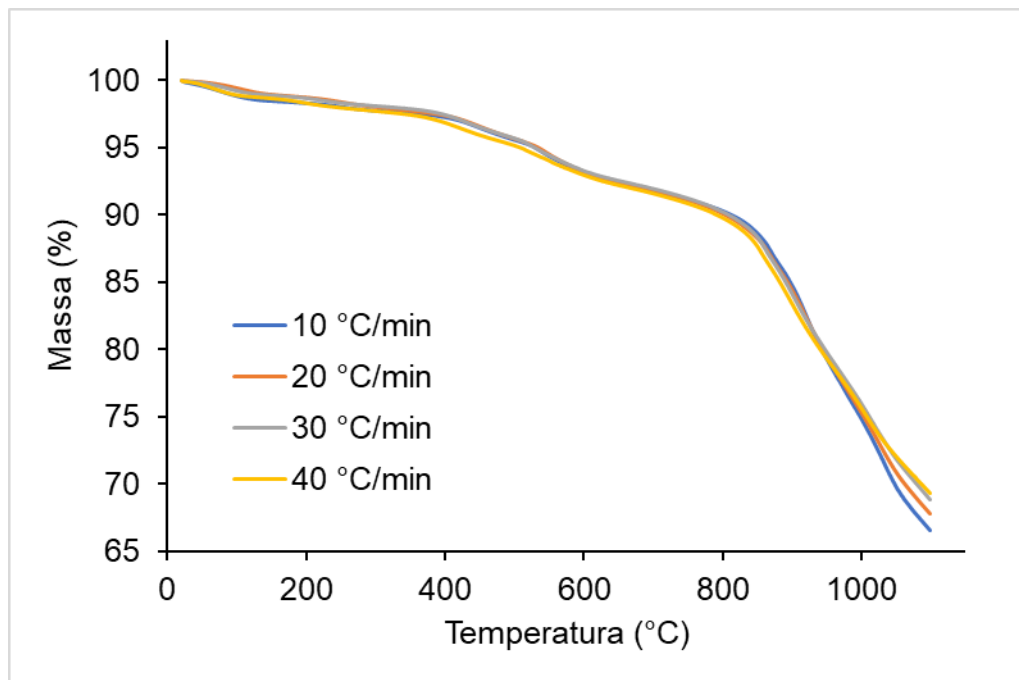
A redução resultou em uma massa residual de 68,8% para GF-CB, 71,8% para GM-CB e 72,3% para GA-CB. Observou-se que as curvas termogravimétricas de GM-CB e GA-CB estão sobrepostas, enquanto a de GF-CB, embora apresentasse um comportamento semelhante, a partir de 820 °C exibiu uma taxa de reação mais rápida (indicado pela seta na Figura 22), resultando em uma perda de cerca de 3% a mais de massa em comparação com as outras. Diante disso, apenas os dados cinéticos de GF-CB e GM-CB foram analisados, uma vez que a faixa de granulometria alta não influenciou nos resultados cinéticos deste estudo, permitindo a comparação com a mistura de granulometria média.

5.2.2.1. Estudo cinético da composição GF-CB pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall

Para determinar a energia de ativação da reação, pelo modelo de Ozawa-Flynn-Wall é necessário realizar uma regressão linear entre $\log(\beta) \times 1/T$ em que os

pontos usados no gráfico são provenientes das diferentes taxas utilizadas na redução, a Figura 26 demonstra as termogravimetrias da composição GF-CB.

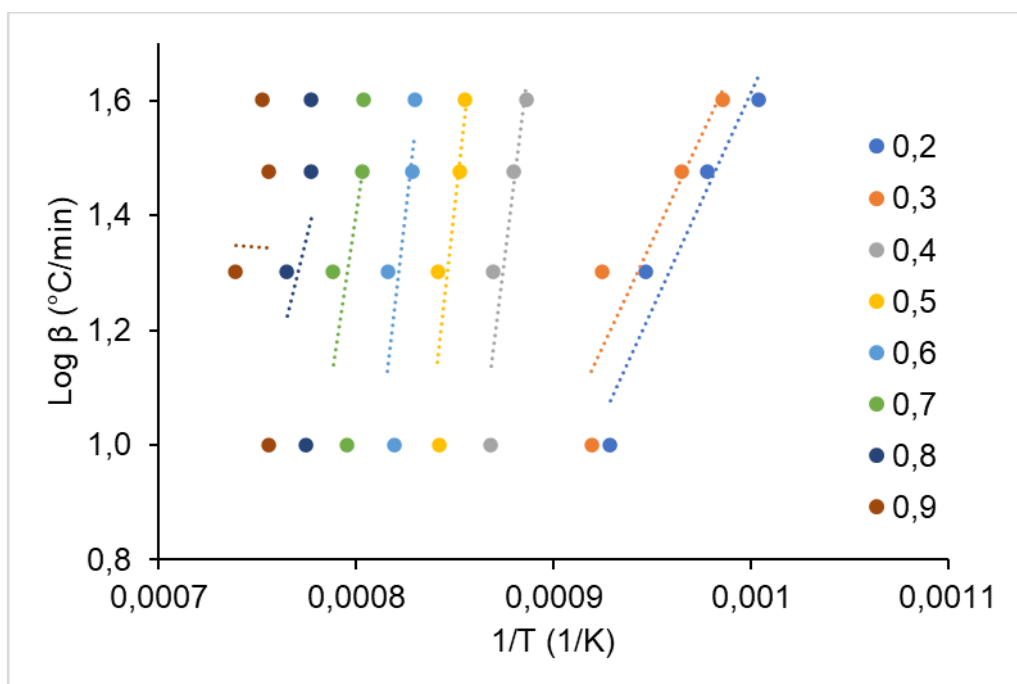
Figura 26 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GF-CB em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O Autor

A Figura 27 ilustra a regressão linear que representa a relação entre $\text{Log } \beta$ e $1/T$ para as frações relativas (α) variando de 0,2 a 0,9, para a redução de briquetes autorredutores com a composição GF-CB. A partir das inclinações e interceptações das linhas, foram calculadas as energias de ativação e os valores dos coeficientes de linearidade, os quais estão apresentados na Tabela 15. Os resultados mostraram energia de ativação negativa, variando entre -581,33 e -136,89 kJ/mol. Com isso, pode-se inferir que o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall não se adequou à análise cinética da redução dos briquetes neste trabalho.

Figura 27 - Regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CB



Fonte: O autor

Tabela 15 - Resultados numéricos da regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CB

α	R^2	CA	Ea (kJ/mol)
0,2	0,92	7519,65	-136,89
0,3	0,83	7412,90	-134,95
0,4	0,81	26916,11	-489,99
0,5	0,75	31933,35	-581,33
0,6	0,59	29751,68	-541,61
0,7	0,39	22443,24	-408,57
0,8	0,10	13725,77	-249,87
0,9	0,00	-254,89	4,64

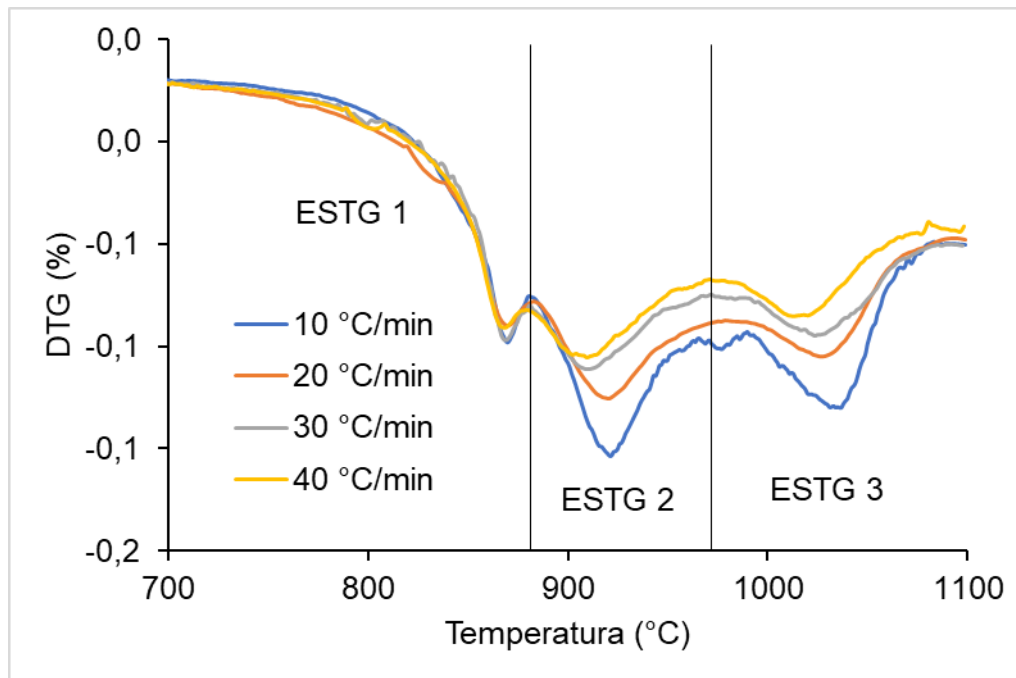
Fonte: O Autor

5.2.2.2. Estudo cinético da composição GF-CB pelo modelo Coats–Redfern

Para identificar a energia de ativação e o mecanismo controlador da reação usando o modelo Coats–Redfern, é importante escolher os estágios específicos de

redução para realizar a comparação da linearidade entre $\log(g(\alpha))$ e $1/T$. Esses estágios de redução foram determinados com base nos eventos aparentes na derivada termogravimétrica (DTG), conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de DTG dos briquetes GF-CB em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

O estágio 1 abrange temperaturas entre 700 e 880 °C, o estágio 2 ocorre entre 880 e 970 °C, e o estágio 3 entre 970 e 1100 °C. Os resultados cinéticos derivados do desenvolvimento matemático desse modelo estão apresentados na Tabela 16

No primeiro estágio, observa-se que nenhum mecanismo atingiu R^2 acima de 0,95, entretanto os mecanismos D1 e D4 foram os que mais se aproximaram do coeficiente de linearidade estipulado (0,88). Deste modo, considerando a difusão como mecanismo controlador do primeiro estágio. A energia de ativação variou entre 26,66 e 52,44 kJ/mol.

No segundo estágio, grande parte dos mecanismos apresentaram um R^2 superior a 0,95. Ao analisar D4, nota-se que o R^2 encontrado nas quatro taxas se

aproximou de 1, além de possuir a maior energia de ativação identificada, sugerindo um mecanismo de controle envolvendo difusão. A energia de ativação nessa etapa variou entre 183,96 e 217,78 kJ/mol.

Já no estágio 3, D1 foi o mecanismo controlador que apresentou as quatro taxas com coeficiente de linearidade mais próximas de 1, sendo então, a difusão o mecanismo controlador também desta etapa. Sendo assim, definiu-se a E_a do estágio 3 variando entre 51,08 e 69,42 kJ/mol.

Tabela 16 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GF-CB

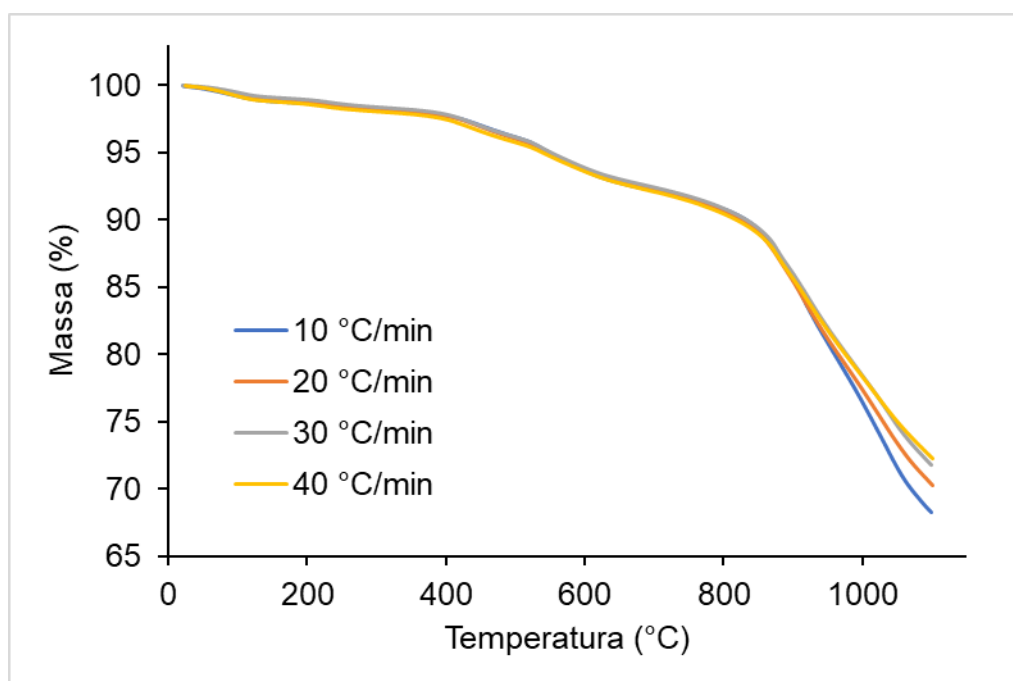
Modelo	Taxa (°C/min)	700 - 880 °C		880 - 970 °C		970 - 1100 °C	
		Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
CR1	10	9,04	0,57	84,98	0,98	135,07	0,96
	20	12,54	0,73	78,36	0,88	127,57	0,95
	30	13,51	0,7	72,02	0,85	122,3	0,95
	40	15,04	0,71	67,89	0,05	115,48	0,95
CR2	10	14,11	0,67	130,37	0,98	380,09	0,87
	20	18,66	0,78	123,9	0,91	365,25	0,87
	30	20,08	0,75	116,71	0,87	351,01	0,86
	40	22,55	0,76	114,5	0,31	343,93	0,86
CR3	10	19,76	0,72	185,57	0,98	703,36	0,85
	20	25,52	0,81	179,71	0,93	678,98	0,85
	30	27,46	0,78	171,77	0,88	653,14	0,84
	40	31,06	0,78	172,53	0,54	645,62	0,84
D1	10	26,66	0,82	120,02	0,94	69,42	0,98
	20	31,9	0,88	107,64	0,99	62,74	0,99
	30	33,12	0,85	96,98	0,97	59,54	0,99
	40	34,69	0,85	87,4	0,98	51,08	0,98
D2	10	-10,56	0,96	25,22	1	84,56	0,91
	20	-9,29	0,94	23,9	1	80,15	0,9
	30	-8,79	0,9	22,09	1	76,62	0,9
	40	-7,83	0,85	21,92	1	73,26	0,9
D3	10	0,16	0	50,03	1	82,81	0,95
	20	2,5	0,2	45,62	0,99	77,82	0,94
	30	3,15	0,23	41,39	0,52	74,3	0,94
	40	4,17	0,3	38,64	0,98	69,75	0,94
D4	10	38,91	0,83	217,78	0,95	427,17	0,93
	20	46,57	0,88	204,51	0,99	407,96	0,92
	30	48,78	0,86	191,21	0,97	392,5	0,92
	40	52,44	0,85	183,96	0,98	378,28	0,92
N3	10	-4,27	0,56	32,55	1	56,68	0,94
	20	-2,52	0,33	29,25	1	52,94	0,93
	30	-2,03	0,18	26,08	0,95	50,31	0,93
	40	-1,27	0,07	24,01	0,99	46,89	0,92
N4	10	-8,71	0,93	15,08	1	30,56	0,91
	20	-7,54	0,92	12,87	1	28,06	0,9
	30	-7,21	0,87	10,77	0,99	26,31	0,89
	40	-6,7	0,83	9,38	1	24,03	0,88
N5	10	-10,93	0,98	6,34	1	17,49	0,86
	20	-10,05	0,97	4,69	1	15,62	0,83
	30	-9,79	0,96	3,11	1	14,31	0,81
	40	-9,42	0,95	2,07	1	12,6	0,78

Fonte: O Autor

5.2.2.3. Estudo cinético da composição GM-CB pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall

Assim como nos briquetes com a composição GF-CB, os resultados revelaram uma energia de ativação negativa, variando entre -633,26 e -116,42 kJ/mol. A Figura 29 mostra a sobreposição das curvas termogravimétricas em diferentes taxas. Conseqüentemente, conclui-se que o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall não foi adequado para a análise cinética da redução dos briquetes neste estudo. Portanto, os resultados obtidos não são considerados válidos sob esse modelo específico.

Figura 29 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GM-CB em diferentes taxas de aquecimento.

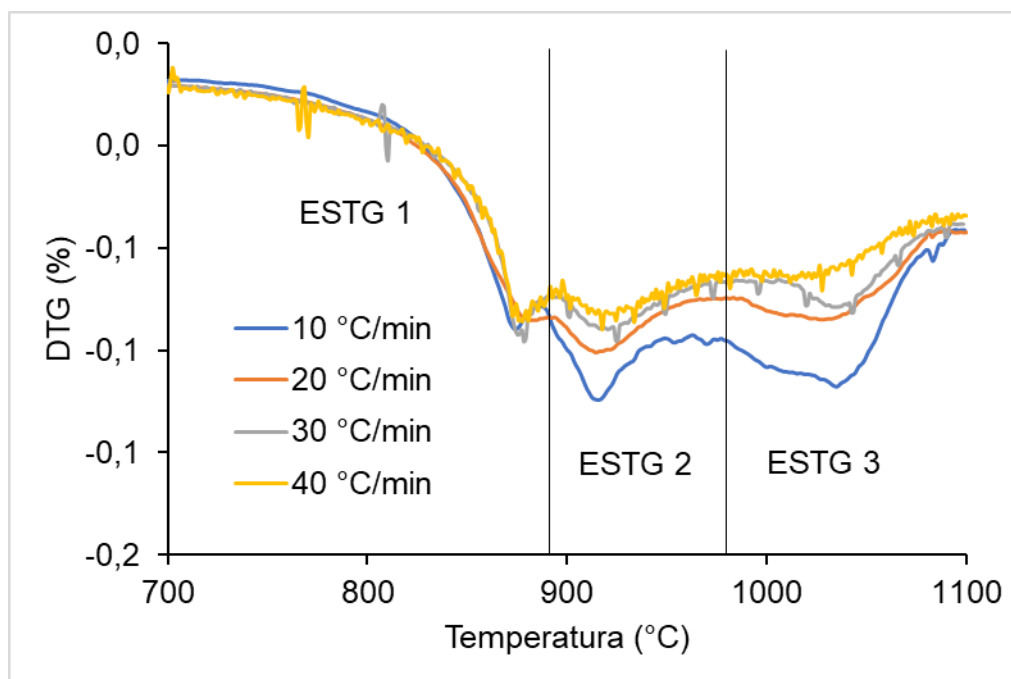


Fonte: O autor

5.2.2.4. Estudo cinético da composição GM-CB pelo modelo Coats–Redfern

Com o objetivo de calcular a energia de ativação e identificar o mecanismo controlador da reação usando o modelo Coats–Redfern, foram escolhidos estágios de redução para analisar a linearidade de $\log(g(\alpha))$ em relação a $1/T$. Esses estágios de redução foram determinados com base em cada evento aparente na derivada termogravimétrica (DTG), como exemplificado na Figura 30.

Figura 30 - Curvas de DTG dos briquetes GM-CB em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

O estágio 1 abrange temperaturas entre 700 e 890 °C, enquanto o estágio 2 ocorre entre 890 e 970 °C, já o estágio 3 varia entre 970 e 1100 °C. Os resultados cinéticos obtidos do desenvolvimento matemático desse modelo estão apresentados na Tabela 17.

No primeiro estágio, observa-se que nenhum mecanismo com E_a positiva atingiu um R^2 acima de 0,95. No entanto, os mecanismos D1 e D4 foram os que mais se aproximaram do coeficiente de linearidade estipulado (0,87), levando à consideração da difusão como mecanismo controlador dessa fase. A energia de ativação variou entre 31,39 e 52,76 kJ/mol.

No segundo estágio, todos os mecanismos apresentaram um R^2 superior a 0,95. Ao analisar D4, percebe-se que o R^2 nas quatro taxas foi de 1, além disso, D4 apresentou a maior energia de ativação calculada, indicando a predominância de um mecanismo de controle envolvendo difusão no processo de redução dos briquetes. A energia de ativação nessa etapa variou entre 190,85 e 206,97 kJ/mol.

No estágio 3, determinou-se que apenas o modelo D1 é o mecanismo controlador visto que todos os valores de R^2 são iguais a 0,99. Os valores de energia de ativação foram entre 54,25 e 75,10 kJ/mol.

Outros trabalhos mostram que na faixa de 700 e 900 °C a energia de ativação encontrada foi entre 33,07 e 74 kJ/mol, referente a cinética de redução de Fe_2O_3 para FeO e Fe_3O_4 para Fe (PIOTROWSKI et al., 2005; WILTOWSKI et al., 2005).

Junca (2009) Obteve energias de ativação entre 103,9 e 166,2 kJ/mol para temperaturas acima de 700 °C, em adição, obteve que o mecanismo controlador da redução do minério de ferro foi a difusão.

Tabela 17 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GM-CB

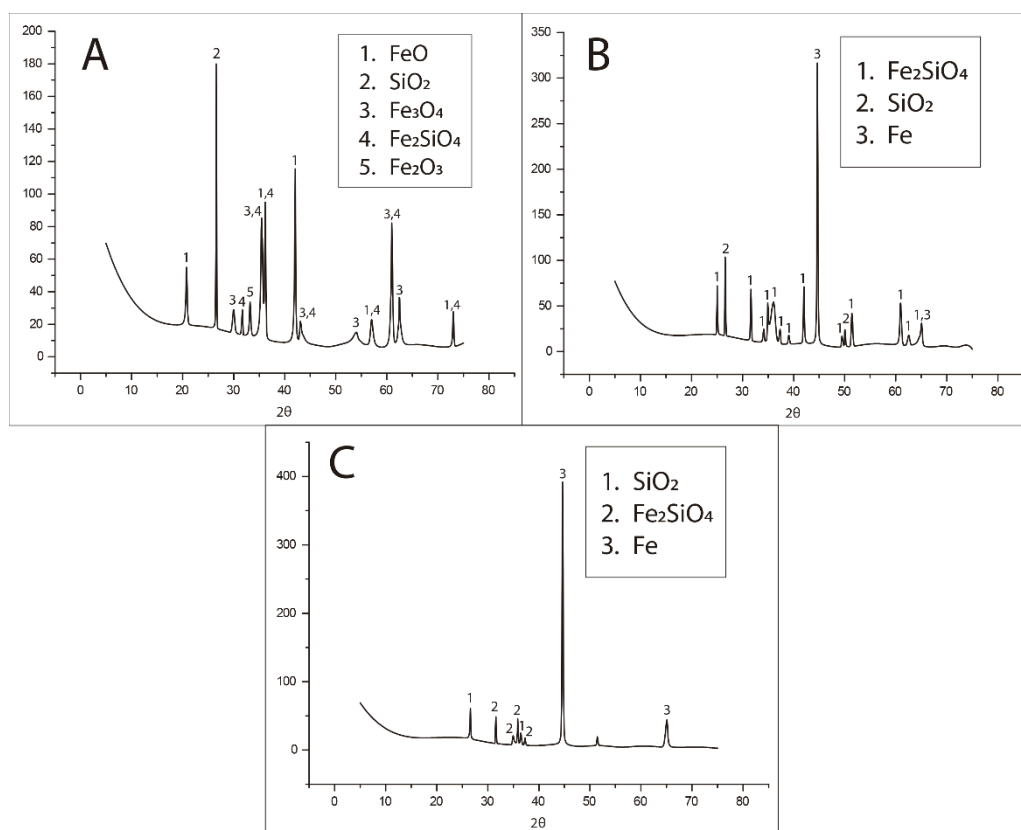
Modelo	Taxa (°C/min)	700 - 890 °C		890 - 970 °C		970 - 1100 °C	
		Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
CR1	10	12,1	0,59	79,76	1	134,47	0,97
	20	15,17	0,7	73,87	1	121,7	0,96
	30	13,61	0,71	73,65	1	119,65	0,95
	40	14,52	0,73	70,42	1	113,04	0,96
CR2	10	18,07	0,66	124,39	1	361,38	0,9
	20	22,51	0,75	121,19	1	336,99	0,9
	30	20,72	0,76	120,88	1	330,58	0,89
	40	22,51	0,78	119,8	1	322,62	0,89
CR3	10	24,74	0,7	178,82	1	661,76	0,88
	20	30,82	0,77	179,72	1	622,4	0,88
	30	28,78	0,79	179,28	1	610,26	0,87
	40	31,63	0,8	181,43	1	600,61	0,88
D1	10	31,39	0,79	111,23	0,99	75,1	0,99
	20	35,34	0,85	97,44	0,99	63,03	0,99
	30	32,6	0,86	97,11	1	62,29	0,99
	40	33,14	0,87	89,02	1	54,25	0,99
D2	10	-9,58	0,91	23,77	1	82,42	0,93
	20	-8,12	0,85	23,66	1	75,1	0,92
	30	-8,42	0,89	23,6	1	73,61	0,91
	40	-7,65	0,85	23,66	1	70,29	0,92
D3	10	2,17	0,1	46,51	1	82,42	0,96
	20	4,2	0,3	42,57	1	73,89	0,95
	30	3,18	0,24	42,44	1	72,54	0,95
	40	3,77	0,3	40,27	1	68,12	0,95
D4	10	45,71	0,81	206,97	1	416,72	0,95
	20	52,76	0,85	196,66	1	384,52	0,94
	30	49,44	0,86	196,11	1	378,01	0,93
	40	51,85	0,87	190,85	1	363,72	0,94
N3	10	-2,8	0,25	29,88	1	56,39	0,95
	20	-1,29	0,07	26,91	1	49,99	0,94
	30	-2,04	0,19	26,83	1	48,99	0,93
	40	-1,61	0,13	25,19	1	45,66	0,94
N4	10	-7,76	0,86	13,25	0,99	30,37	0,93
	20	-6,77	0,83	11,26	0,99	26,08	0,91
	30	-7,25	0,88	11,22	1	25,44	0,9
	40	-6,98	0,87	10,11	1	23,2	0,9
N5	10	-10,25	0,95	4,94	0,97	17,36	0,89
	20	-9,51	0,95	3,43	0,95	14,13	0,85
	30	-9,86	0,96	3,42	0,98	13,66	0,82
	40	-9,67	0,96	2,57	0,98	11,97	0,81

Fonte: O autor

5.2.2.5. Estudo da redução dos briquetes GM-CB

Com o objetivo de identificar as fases de oxidação do ferro, realizou-se a análise de difração de raios-X (DRX) em briquetes reduzidos a 800, 900 e 1100 °C, como evidenciado na Figura 31. A partir do espectro apresentado na Figura 31-A, observa-se a presença de picos de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), faialita (Fe_2SiO_4) e wustita (FeO), além da presença de sílica (SiO_2). A 900 °C, Figura 31-B, verifica-se a formação do ferro metálico, além da persistência do faialita e sílica, assim como na difração a 1100 °C (Figura 31-C).

Figura 31 - Espectro de difração de raios-x obtido dos briquetes GM-CB reduzidos até as temperaturas: A. 800 °C - B. 900 °C - C. 1100 °C



Fonte: O autor

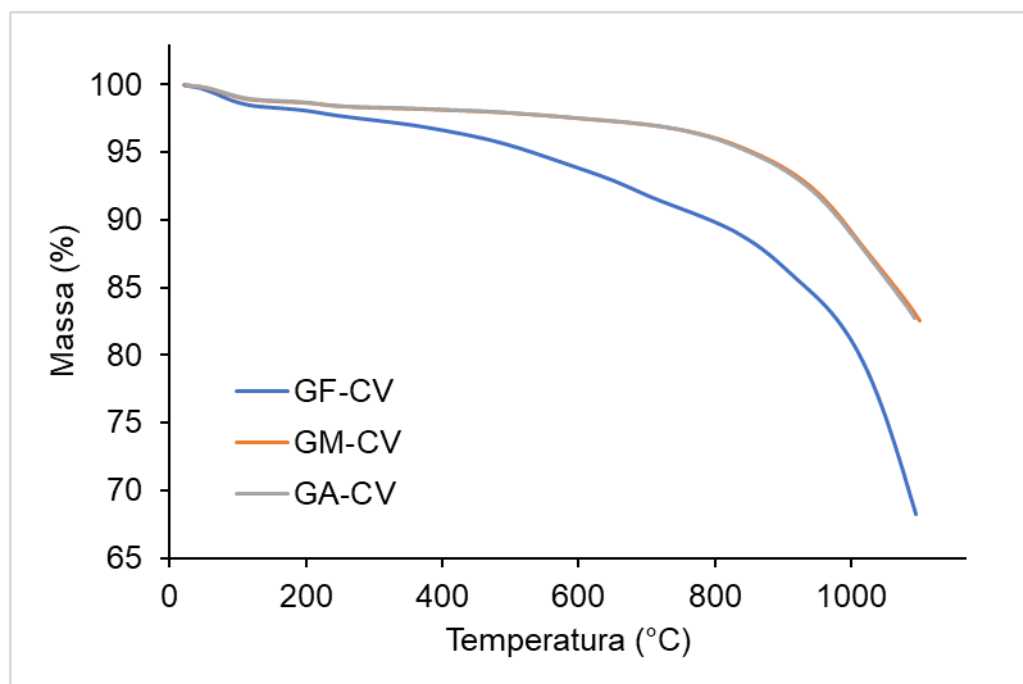
O carvão mineral B apresenta um maior teor de carbono do que o carvão mineral A (63,8% e 43,3%, respectivamente). Portanto, é de se esperar um maior grau

redução nos briquetes contendo o carvão B, fato que é evidenciado pelas difrações, em que a 900 °C não há presença de fases de óxidos de ferro. Fica evidente também que para temperaturas acima de 900 °C ocorre a redução da faiáita.

5.2.3. Estudo cinético dos briquetes com carvão vegetal

Para realização do estudo cinético do carvão vegetal foi realizada a redução dos briquetes em uma balança termogravimétrica, nas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min sob fluxo de ar sintético 40 mL/minuto, nos briquetes fabricados com as misturas GF-CV, GM-CV e GA-CV. A Figura 32 mostra o comparativo de redução entre as 3 composições de briquetes, na taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Figura 32 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes confeccionados com carvão vegetal em diferentes granulometrias



Fonte: O autor

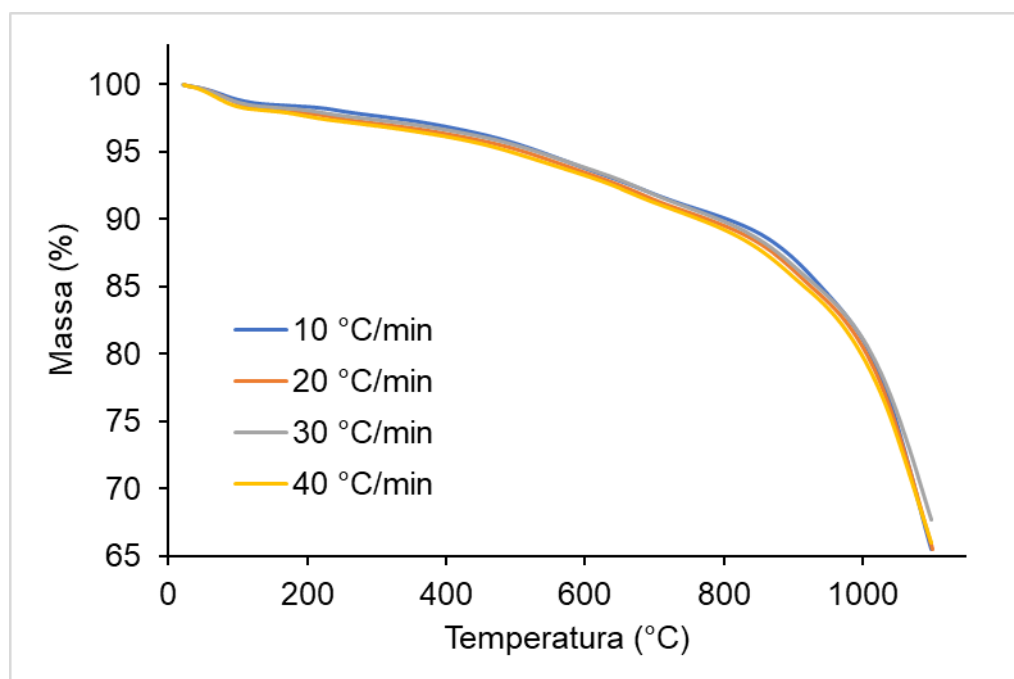
O resultado da massa GF-CV após a redução foi de 68,2%, enquanto GM-CV foi de 82,5% e GA-CV 82,7%. Foi observado que as curvas termogravimétricas de

GM-CV e GA-CV foram praticamente idênticas, enquanto GF-CV, teve uma taxa de reação mais rápida e perdeu cerca de 14% a mais de massa comparado aos outros. Desta forma foram estudados apenas os dados cinéticos de GF-CV e GM-CV, uma vez que, a mistura com granulometria alta, não influencia nos dados cinéticos para este trabalho, podendo ser comparado a mistura de granulometria média.

5.2.3.1. Estudo cinético da composição GF-CV pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall

Para determinação da energia de ativação da reação, pelo modelo de Ozawa-FlynnWall se torna necessário realizar uma regressão linear entre $\log(\beta) \times 1/T$ em que os pontos usados no gráfico são obtidos das diferentes taxas utilizadas na redução, a Figura 33 ilustra as termogravimetrias da composição GF-CV.

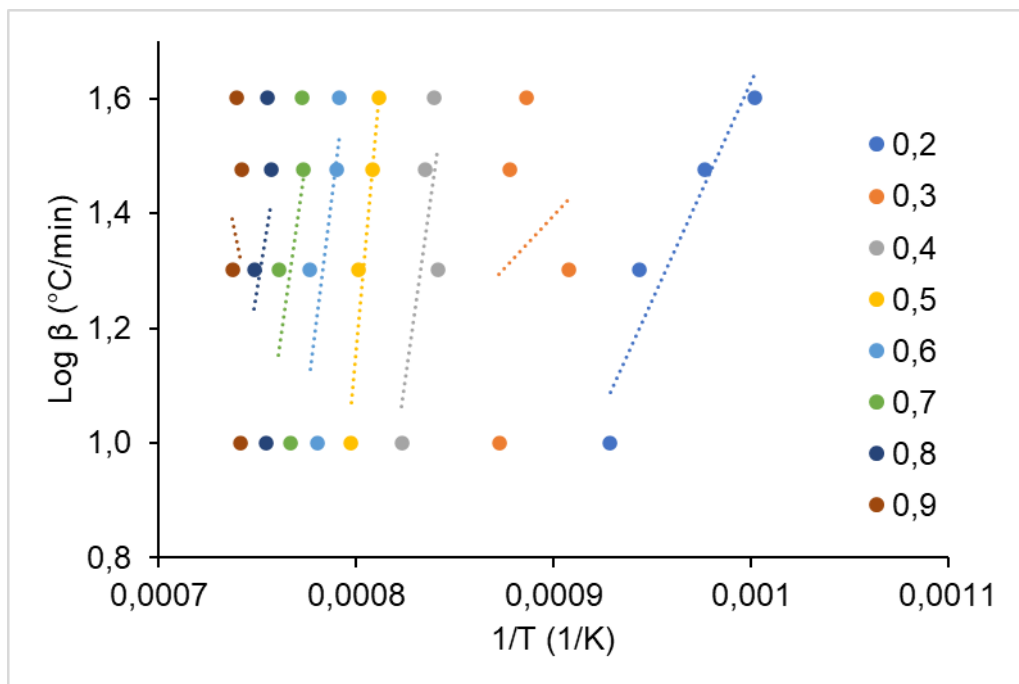
Figura 33 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GF-CV em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O Autor

A Figura 34 ilustra a regressão linear que representa a relação entre $\text{Log } \beta$ e $1/T$ para as frações reativas (α) variando de 0,2 a 0,9, para a redução de briquetes autorredutores com a composição GF-CV. Das inclinações e interceptações das linhas são extraídos os dados para cálculo das energias de ativação e os valores dos coeficientes de linearidade, os quais estão apresentados na Tabela 18. Os resultados mostraram energia de ativação negativa, variando entre -705,48 e -137,47 kJ/mol. Com isso, pode-se dizer que o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall não se adequou a análise cinética da redução dos briquetes neste trabalho, deste modo, não apresentou resultados os quais são consideráveis.

Figura 34 - Regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CV



Fonte: O autor

Tabela 18 - Resultados numéricos da regressão linear entre as frações reativas com a composição GF-CV

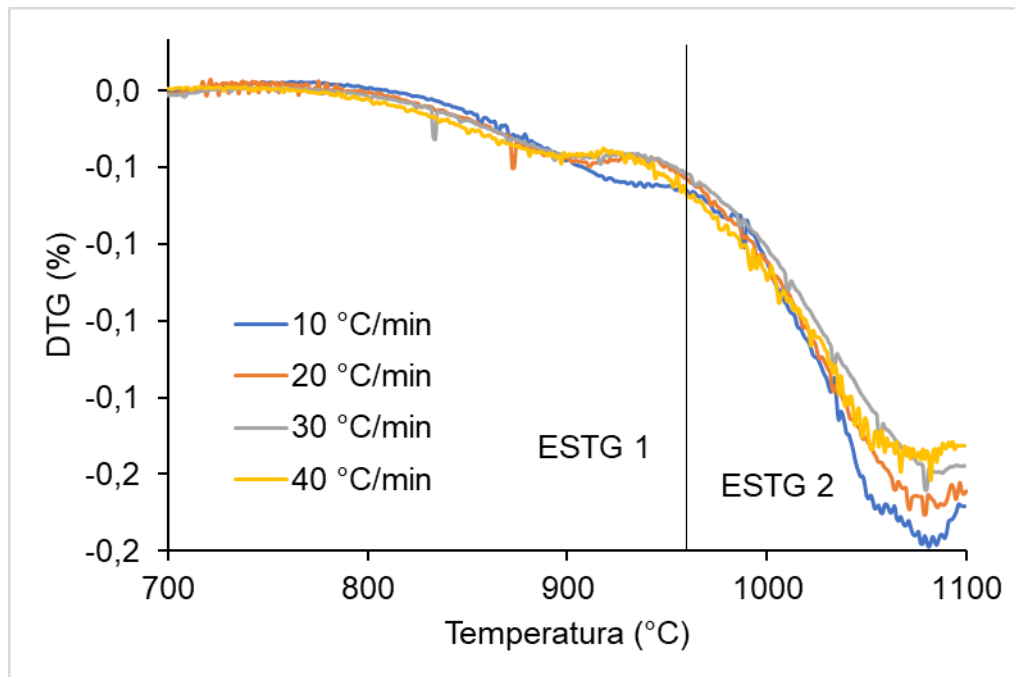
α	R ²	CA	Ea (kJ/mol)
0,2	0,90	7551,27	-137,47
0,3	0,05	3701,17	-67,38
0,4	0,59	24397,62	-444,15
0,5	0,93	38752,81	-705,48
0,6	0,59	27550,88	-501,55
0,7	0,32	25102,80	-456,98
0,8	0,09	20472,24	-372,69
0,9	0,02	-16596,60	302,13

Fonte: O Autor

5.2.3.2. Estudo cinético da composição GF-CV pelo modelo Coats–Redfern

Para encontrar a energia de ativação e o mecanismo controlador da reação, pelo modelo Coats–Redfern é necessário definir estágios de redução para comparar a linearidade do $\log(g(\alpha)) \times 1/T$, estes estágios de redução foram determinados por cada evento aparente na derivada da termogravimetria (DTG) que é demonstrado na Figura 35

Figura 35 - Curvas de DTG dos briquetes GF-CV em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

O estágio 1, compreende as temperaturas entre 700 e 960 °C, e o estágio 2 é compreendido entre 960 e 1100 °C. Os dados cinéticos obtidos através do desenvolvimento matemático deste modelo podem ser visualizados na Tabela 19.

No primeiro estágio é possível observar que apenas D1 teve taxas com R^2 acima de 0,95 e E_a positiva, neste caso a difusão foi definida como mecanismo controlador do primeiro estágio, a energia de ativação variou entre 31,95 e 33,72 kJ/mol.

No segundo estágio, o único mecanismo que todas as taxas possuem um R^2 superior a 0,95, é D1, pode-se inferir que na segunda etapa ocorre um mecanismo de controle pela difusão. A energia de ativação neste estágio variou entre 120,29 e 137,17 kJ/mol.

Tabela 19 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GF-CV

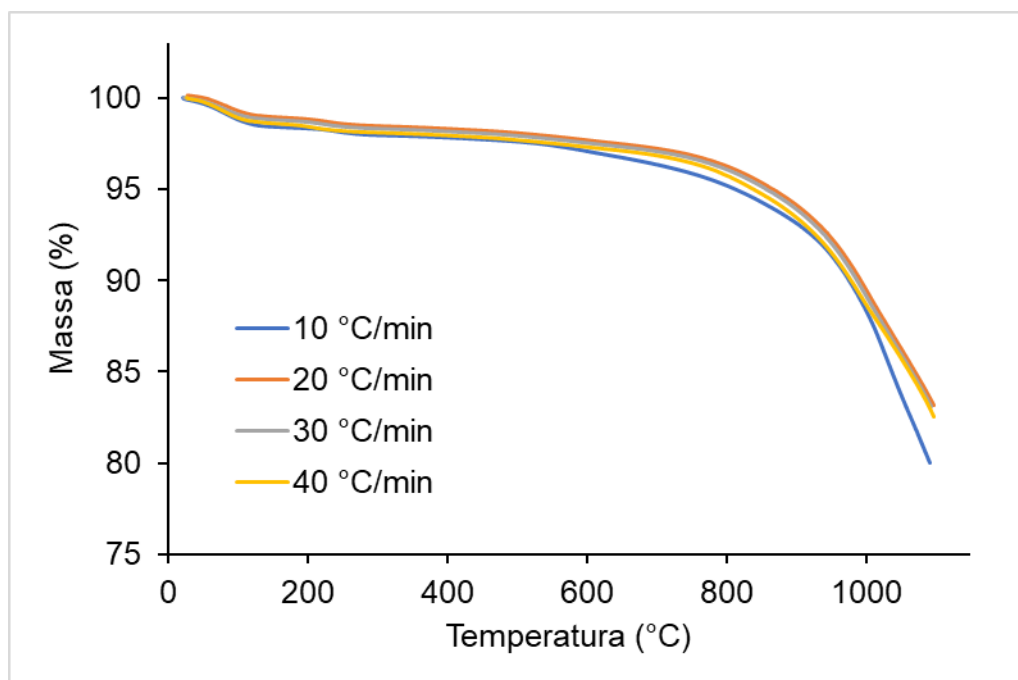
Modelo	Taxa (°C/min)	700 - 960 °C		960 - 1100 °C	
		Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
CR1	10	12,65	0,77	141,40	0,90
	20	13,41	0,84	135,69	0,91
	30	14,47	0,87	128,90	0,90
	40	14,24	0,87	132,38	0,91
CR2	10	19,30	0,81	282,07	0,81
	20	20,70	0,86	273,31	0,83
	30	22,29	0,89	263,22	0,83
	40	22,09	0,89	274,40	0,84
CR3	10	26,79	0,83	465,13	0,77
	20	28,98	0,87	452,70	0,79
	30	31,20	0,89	438,56	0,79
	40	31,05	0,90	460,11	0,80
D1	10	31,95	0,90	137,17	0,98
	20	32,48	0,93	129,31	0,99
	30	33,73	0,95	120,44	0,98
	40	33,24	0,95	120,69	0,99
D2	10	-9,43	0,94	69,22	0,79
	20	-8,82	0,95	66,88	0,80
	30	-8,23	0,94	63,92	0,80
	40	-8,23	0,94	66,84	0,82
D3	10	2,36	0,22	87,07	0,88
	20	2,85	0,36	83,25	0,89
	30	3,57	0,51	78,74	0,89
	40	3,42	0,50	81,06	0,90
D4	10	47,76	0,90	385,86	0,88
	20	49,70	0,93	372,69	0,89
	30	52,11	0,94	357,08	0,89
	40	51,68	0,94	368,25	0,90
N1	10	-2,79	0,43	59,90	0,86
	20	-2,42	0,45	57,03	0,88
	30	-1,87	0,36	53,66	0,87
	40	-1,99	0,40	55,39	0,88
N2	10	-7,93	0,94	32,74	0,81
	20	-7,70	0,96	30,81	0,82
	30	-7,32	0,96	28,58	0,81
	40	-7,40	0,96	29,73	0,83
N3	10	-10,51	0,98	19,15	0,72
	20	-10,34	0,99	17,70	0,74
	30	-10,04	0,99	16,04	0,71
	40	-10,10	0,99	16,90	0,74

Fonte: O Autor

5.2.3.3. Estudo cinético da composição GM-CV pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall

Assim como nos briquetes com a composição GF-CV, os resultados revelaram uma energia de ativação negativa, variando entre -812,41 e -123,33 kJ/mol. Pode ser visto na Figura 36, a sobreposição das curvas termogravimétricas, que contribuem para impedir o desenvolvimento matemático nesse modelo. Conseqüentemente, pode-se dizer que o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall não foi adequado para a análise cinética da redução dos briquetes neste estudo. Portanto, os resultados obtidos não são considerados válidos sob esse modelo específico.

Figura 36 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes GM-CV em diferentes taxas de aquecimento.



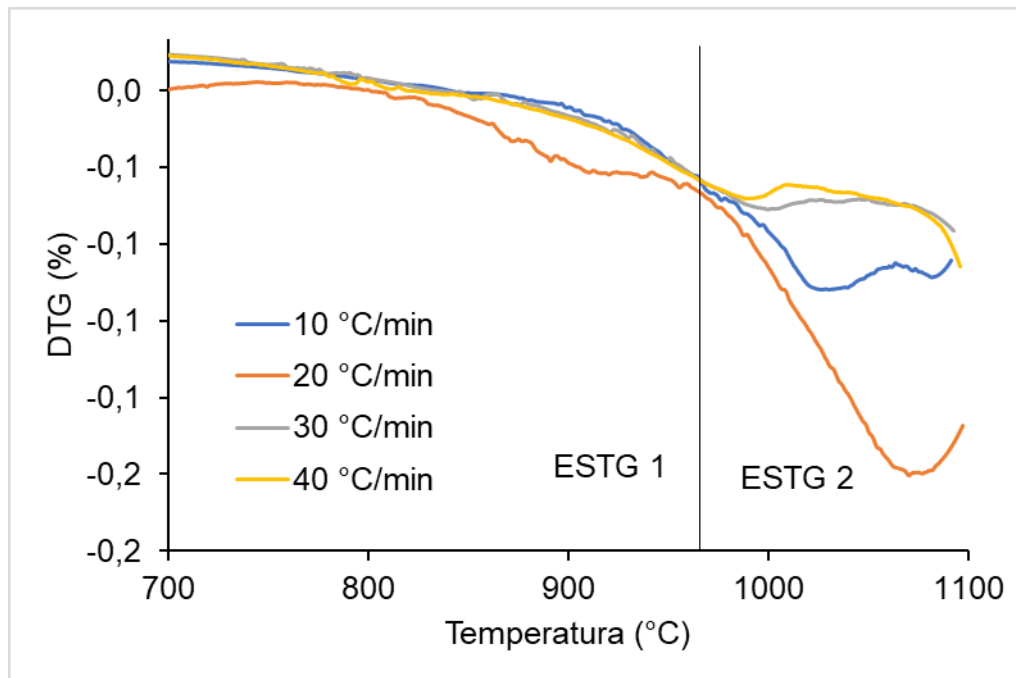
Fonte: O autor

5.2.3.4. Estudo cinético da composição GM-CV pelo modelo Coats–Redfern

A fim de determinar a energia de ativação e o mecanismo controlador da reação, utilizando o modelo Coats–Redfern, foram selecionados estágios de redução

para avaliar a linearidade de $\log(g(\alpha))$ em função de $1/T$. Esses estágios de redução foram definidos com base em cada evento aparente na derivada termogravimétrica (DTG), conforme ilustrado na Figura 37.

Figura 37 - Curvas de DTG dos briquetes GM-CV em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor

O estágio 1 abrange as temperaturas entre 800 e 975 °C, enquanto o estágio 2 ocorre entre 975 e 1100 °C. Os resultados cinéticos obtidos do desenvolvimento matemático deste modelo estão apresentados na Tabela 20.

No primeiro estágio observa-se que D1 apresenta maior linearidade, sendo este, portanto, a reação controlada por difusão. A energia de ativação variou entre 58,1 e 89,42 kJ/mol.

No segundo estágio, apenas D1 exibe R^2 superior a 0,95. Neste caso, pode-se dizer que a difusão é o mecanismo controlador da segunda etapa. A energia de ativação no segundo estágio variou entre 107,83 e 153,50 kJ/mol.

Guo et al. (2016) utilizaram biocarvão na redução de minério de ferro. Os experimentos que foram conduzidos em uma faixa de temperatura compreendida entre 850 e 1050 °C tiveram energia de ativação de 104,76 kJ/mol.

Tabela 20 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes GM-CV

Modelo	Taxa (°C/min)	700 - 960 °C		960 - 1100 °C	
		Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
CR1	10	36,59	0,95	186,38	0,94
	20	30,97	0,96	173,51	0,9
	30	49,57	0,97	163,15	0,94
	40	49,43	0,97	150,89	0,93
CR2	10	49,37	0,95	413,2	0,83
	20	44,75	0,96	387,33	0,79
	30	66,62	0,96	385,25	0,83
	40	67,85	0,96	360,8	0,82
CR3	10	63,88	0,94	710,08	0,79
	20	60,65	0,95	667,37	0,74
	30	86,15	0,95	677,35	0,79
	40	89,13	0,95	637,32	0,78
D1	10	70,37	0,98	153,5	1
	20	58,1	0,98	141,32	0,99
	30	89,42	0,99	119,85	1
	40	87,23	0,99	107,83	1
D2	10	-2,71	0,36	102,95	0,87
	20	-2,59	0,45	95,72	0,81
	30	2,07	0,16	93,54	0,87
	40	3,07	0,28	86,73	0,85
D3	10	17,97	0,92	117,02	0,94
	20	14,2	0,92	108,41	0,89
	30	26,62	0,95	101,53	0,93
	40	26,51	0,95	93,34	0,92
D4	10	100,56	0,97	523,11	0,91
	20	89,98	0,97	490,11	0,87
	30	129,22	0,97	473,2	0,91
	40	129,81	0,97	441,82	0,89
N1	10	8,67	0,83	82,34	0,93
	20	5,81	0,8	75,86	0,88
	30	15,15	0,93	70,72	0,92
	40	15,05	0,92	64,56	0,9
N2	10	-0,64	0,06	47,66	0,91
	20	-2,57	0,66	43,31	0,84
	30	3,68	0,64	39,91	0,9
	40	3,59	0,62	35,78	0,87
N3	10	-5,29	0,9	30,32	0,88
	20	-6,77	0,97	27,03	0,78
	30	-2,06	0,52	24,5	0,86
	40	-2,13	0,53	21,39	0,81

Fonte: O autor

5.2.3.5. Estudo da redução dos briquetes GM-CV

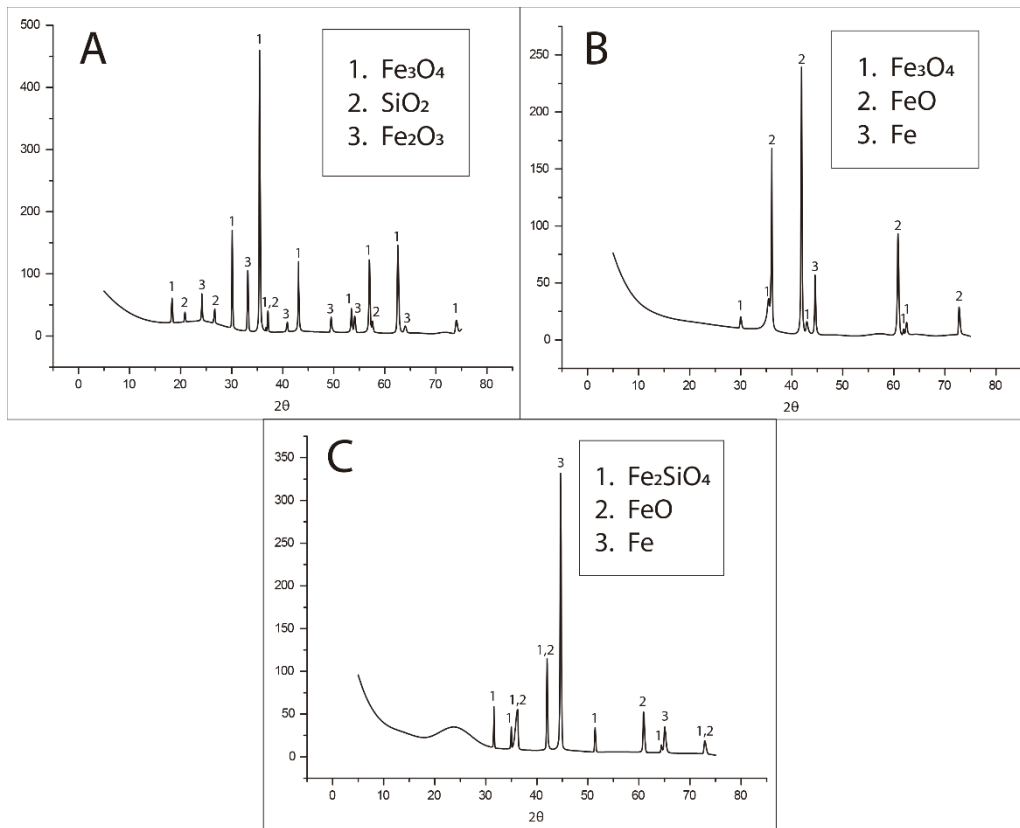
Com o intuito de identificar as fases de oxidação do ferro, foi realizado a análise de DRX em briquetes reduzidos a 800, 900 e 1100 °C, que pode ser observada na Figura 38.

A Figura 38-A mostra que a 800 °C as principais fases presentes nos briquetes reduzidos foram a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), além da presença de sílica (SiO_2). Já a Figura 38-B mostra que a 900 °C houve o desaparecimento da fase hematita e o surgimento de picos das fases wustita e ferro. Tais resultados indicam que até 900 °C ocorreu principalmente a redução da hematita para wustita. Figura 38-C mostra o surgimento da faialita e o desaparecimento da fase magnetita, indicando que a partir de 900 °C a redução ocorreu de acordo com as equações 24 e 25.



Como mencionado anteriormente, em temperaturas acima de 1000 °C, a redução da faialita é do tipo sólido/sólido, o que também corrobora com o aumento da energia de ativação no final do processo, bem como o mecanismo controlador ser difusão (ZHAO et al., 2023b).

Figura 38 - Espectro de difração de raios-x obtido dos briquetes GM-CV reduzidos até as temperaturas: A. 800 °C - B. 900 °C - C. 1100 °C



Fonte: O autor

6. CONCLUSÕES

A alteração da granulometria influencia no processo de redução. Notou-se que os briquetes contendo carvões mais finos apresentaram maior taxa de reação quando comparados aos briquetes contendo carvões com granulometrias média e alta.

O tipo de carvão influenciou na cinética de redução, o carvão mineral A apresentou E_a até 3 vezes maior que o carvão mineral B e o carvão vegetal. Além disso os briquetes confeccionados com carvão vegetal perderam mais massa do que os com carvão mineral.

O estudo cinético pelo modelo Coats–Redfern mostrou que para GF-CA e GM-CA, o primeiro estágio o mecanismo controlador da redução foi a difusão, e a energia de ativação variou entre 54,01 e 135,75 kJ/mol. Já o segundo estágio ocorre um mecanismo de controle duplo, entre difusão e reação química. A energia de ativação neste estágio variou entre 119,11 e 361,44 kJ/mol

Para GF-CB e GM-CB o primeiro estágio foi controlado pela difusão e E_a variou entre 26,66 e 52,76 kJ/mol. O segundo estágio também teve a difusão como mecanismo controlador, e E_a variou entre 183,96 e 217,78 kJ/mol. Já no estágio 3, o mecanismo de controle por difusão apresentou E_a entre 51,08 e 75,10 kJ/mol.

Para GF-CV e GM-CV o mecanismo controlador da primeira etapa foi a difusão, a E_a variou entre 31,95 e 89,42 kJ/mol. A segunda etapa também foi controlada por difusão e a E_a variou entre 107,83 e 153,50 kJ/mol.

O estudo cinético pelo modelo Ozawa-Flynn-Wall apresentou valores de energia de ativação negativa, portanto não sendo adequado a utilização deste modelo para avaliar cinética da redução dos briquetes autorredutores. Os testes com diferentes taxas de aquecimento não apresentaram distinções, estando estas sobrepostas, o que pode ter influenciado na aplicação do modelo. Já o modelo cinético de Coats–Redfern apresentou resultados coerentes com o previsto na literatura, sendo portanto, possível sua aplicação em análise cinética da redução de briquetes autorredutores de minério de ferro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDON, L.; JUMAS, J.-C. Lithium-induced conversion reaction in wüstite $Fe_{1-x}O$ studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 3, p. 354–361, mar. 2012.

ARSHAD, M. A.; MAAROUFI, A.-K. An innovative reaction model determination methodology in solid state kinetics based on variable activation energy. **Thermochimica Acta**, v. 585, p. 25–35, jun. 2014.

ASSIS, C. F. C. DE. **Caracterização de carvão vegetal para a sua injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte**. Mestrado—Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

ASTM. **Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion**. American Society for Testing and Materials, 2018.

BAGULEY, P.; JOHN, D. H. ST.; HAYES, P. C. The conditions for the formation of lath and porous magnetite on reduction of hematite in H_2/H_2O gas mixtures. **Metallurgical Transactions B**, v. 14, n. 3, p. 513–514, set. 1983.

BAI, C.; CHEN, Z.; WANG, D. Transportation carbon emission reduction potential and mitigation strategy in China. **Science of The Total Environment**, v. 873, p. 162074, maio 2023.

BAI, M. et al. Kinetics of iron ore pellets reduced by H_2/N_2 under non-isothermal condition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15586–15592, ago. 2018.

BIRLE, J. D. et al. Crystal Structures of Natural Olivines. **The American Mineralogist**, v. 53, p. 807–824, jun. 1968.

BOWLES, J. F. W. R.M. Cornell and U. Schwertmann **The Iron Oxides: Structure, Properties Reactions Occurrence and Uses**. Weinheim and New York (VCH Verlagsgesellschaft mbH). 1996, xxxi + 573 pp. Price DM 328.00. ISBN 3-527-28576-8. **Mineralogical Magazine**, v. 61, n. 408, p. 740–741, 5 out. 1997.

CACERES, P. G.; BEHBEHANI, M. H. Microstructural and surface area development during hydrogen reduction of magnetite. **Applied Catalysis A: General**, v. 109, n. 2, p. 211–223, mar. 1994.

CARVALHO, T. M. **Estudo de cinética não-isotérmica da reação eutetóide em ligas de “CU’-’AL” com adições de “AG”**. Doutorado—São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2012.

CETEC. **Gaseificação de madeira e carvão vegetal**. 1. ed. Belo Horizonte: CETEC, 1981. v. 1

CGEE. **Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do Plano Siderurgia**. 1. ed. Brasília: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2015. v. 1

CHU, M.; NOGAMI, H.; YAGI, J. Numerical Analysis on Charging Carbon Composite Agglomerates into Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 44, n. 3, p. 510–517, 2004.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 3, n. 11, p. 917–920, 10 nov. 1965.

COLETI, J. L. **Utilização de carvões provenientes de biomassas como fonte de energia renovável na autorredução de briquetes confeccionados com poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 21 out. 2019.

COLETI, J. L. et al. Kinetic investigation of self-reduction basic oxygen furnace dust briquettes using charcoals from different biomass. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 13282–13293, nov. 2020.

CONTRUCCI, M. A.; D'ABREU, J. C. **Processo de ferro-gusa pelo processo TecnoRed**. III Seminário sobre insumos para aciaria elétrica. **Anais...**São Paulo: ABM Proceedings, 1992.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. [s.l.] Wiley, 2003.

DA SILVA, J. E. et al. Energetic characterization and evaluation of briquettes produced from naturally colored cotton waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 14, p. 14259–14265, 12 maio 2019.

D'ABREU, J. C. et al. MODELAMENTO MATEMÁTICO DA CUBA SUPERIOR DO FORNO TECNORED. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 3, p. 69–73, 2008.

DOBSON, D. C.; LINNETT, J. W.; RAHMAN, M. M. Mössbauer studies of the charge transfer process in the system $Zn_xFe_{3-x}O_4$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 31, n. 12, p. 2727–2733, dez. 1970.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285–292, maio 1961.

EDSTROM, J. O. The mechanism of reduction of iron oxides. **Journal of the Iron Steel Institute**, p. 289–304, 1953.

EL-HUSSINY, N. A.; SHALABI, M. E. H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. **Powder Technology**, v. 205, n. 1–3, p. 217–223, jan. 2011.

EL-RAHAIBY, S. K.; RAO, Y. K. The kinetics of reduction of iron oxides at moderate temperatures. **Metallurgical Transactions B**, v. 10, n. 2, p. 257–269, jun. 1979.

FELIPE, G. B. U. **Uso de resíduos de bagaço de malte e eucalipto para produção de biocarvões utilizados em briquetes autorredutores de minério de ferro.** Doutorado—Criciúma: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2023.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 6, p. 487, nov. 1966.

FRUEHAN, R. J. et al. Final stage of reduction of iron ores by hydrogen. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 34, n. 3, p. 205–212, 11 jun. 2005.

GABALLAH, I. et al. Kinetics of The Reduction of Wüstite by Hydrogen and Carbon Monoxide + Hydrogen Mixtures. **Observation of trichites, Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie**, v. 7–8, n. 69, p. 523–530, 1972.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. A theoretical justification for the application of the Arrhenius equation to kinetics of solid state reactions (mainly ionic crystals). **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 450, n. 1940, p. 501–512, 8 set. 1995.

GANDRA, B. F. et al. Analysis of self-reducing composites with different iron ore-carbon ratio. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 26, p. 6433–6445, set. 2023.

GASPARINI, V. M. **Desenvolvimento de um modelo de controle de processo para altos-fornos a coque aplicado a altos-fornos industriais.** Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, ago. 2016.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VAN DER VLIET, C. **Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction.** 2. ed. London: Ios Pr Inc, 2009. v. 1

GHEISARI, M. et al. Preparation and investigation of magnetic properties of wüstite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 21, p. 2618–2621, nov. 2008.

GUO, D. et al. Direct reduction of oxidized iron ore pellets using biomass syngas as the reducer. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 276–281, 2016.

NOLDIN, J. H. **MODELO TERMOQUÍMICO DA AUTO-REDUÇÃO EM FORNOS DE CUBA.** Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 20 abr. 2007.

HIRAMOTO, M.; OKINAKA, N.; AKIYAMA, T. Self-propagating high-temperature synthesis of nonstoichiometric wüstite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 59–64, abr. 2012.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Produção 2021.** Disponível em: <www.acobrasil.org.br>. Acesso em: 2 dez. 2023.

J. TIERNAN, MICHAEL.; A. BARNES, PHILIP.; M. B. PARKES, GARETH. Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate

Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 1, p. 220–228, 13 dez. 2000.

JANSEN, A. A.; VAN DER WALT, I. J.; CROUSE, P. L. Waste-tyre pyrolysis and gasification via the reverse boudouard reaction: derivation of empirical kinetics from TGA data. **Thermochimica Acta**, v. 708, p. 179104, fev. 2022.

JOHN, D. H. ST.; HAYES, P. C. Microstructural features produced by the reduction of wustite in H₂/H₂O gas mixtures. **Metallurgical Transactions B**, v. 13, n. 1, p. 117–124, mar. 1982.

JOHN, D. H. ST.; MATTHEW, S. P.; HAYES, P. C. The breakdown of dense iron layers on wustite in CO/CO₂ and H₂/H₂O systems. **Metallurgical Transactions B**, v. 15, n. 4, p. 701–708, dez. 1984.

JUNCA, E. **Estudo da separação e aproveitamento da parte metálica e de óxidos presentes no resíduo gerado no corte de rochas ornamentais**. Mestrado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 30 nov. 2009.

JUNCA, E. **Reciclagem de poeira de aciaria: estudo da redução da poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 29 abr. 2014.

JUNIOR NASCIMENTO, R. C. **Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras**. Tese (Doutorado)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 1994.

KUMAR, U. et al. Cleaner production of iron by using waste macadamia biomass as a carbon resource. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 218–224, ago. 2017.

LIN, H.-Y.; CHEN, Y.-W.; LI, C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. **Thermochimica Acta**, v. 400, n. 1–2, p. 61–67, abr. 2003.

MACHADO, J. G. M. DA S. **Estudo da Reatividade e Combustão de Carvões Minerais, Carvão Vegetal e Misturas**. Doutorado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

MCCAMMON, C. A.; LIU, L. The effects of pressure and temperature on nonstoichiometric wustite, Fe_xO: The iron-rich phase boundary. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 10, n. 3, p. 106–113, fev. 1984.

MITSUO, T. et al. Improvement of Desulfurization by Addition of Aluminum to Hot Metal in the Lime Injection Process. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 23, n. 12, p. 768–779, 1982.

MOUKASSI, M. et al. A study of the mechanism of reduction with hydrogen of pure wustite single crystals. **Metallurgical Transactions B**, v. 14, n. 1, p. 125–132, mar. 1983.

MOURÃO, M. B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 25 jul. 1988.

NAJARNIA, F. et al. Thermal decomposition kinetic study of Fe₅C₂ nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 161, p. 110436, 1 fev. 2022.

NAVARRO, G. F. B. et al. **Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Nesossilicatos**. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-FAIALITA.pdf>>. Acesso em: 14 dez. 2023.

OLIVEIRA, S. J. DE. **Avaliação de briquetes de misturas de finos de minérios de ferro e rejeito de mineração para uso em altos-fornos**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2019.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1 nov. 1965.

PENG, H. et al. Optimization and research of the nonlinear programming model of the full cost of pre-ironmaking under carbon emission reduction constraint. **Energy Reports**, v. 9, p. 2247–2252, 1 dez. 2023.

PESCOTT, E. R. Kinetics of the Gaseous Direct Reduction of Iron Ores in Multi-Component Gas Mixtures. **British Steel**, 1976.

PIOTROWSKI, K. et al. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 15, p. 1543–1554, dez. 2005.

PLATAFORMA SEEG. **Emissões por Setor**. Disponível em: <<https://plataforma.seeg.eco.br/sectors/processos-industriais>>. Acesso em: 2 dez. 2023.

POHLMANN, J. G. **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE MISTURAS DE CARVÃO GAÚCHO E CARVÃO VEGETAL PARA INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS**. Trabalho de Diplomação—Porto Alegre: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2007.

PONOMAR, V. P. et al. Kinetics of hematite to magnetite transformation by gaseous reduction at low concentration of carbon monoxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 148, p. 393–402, ago. 2019.

POVEROMO, J. J. Iron Ores. Em: **The Aise Steel Foundation**. Pittsburgh: Ironmaking, 1999. p. 547–550.

RAU, M.-F.; RIECK, D.; EVANS, J. W. Investigation of iron oxide reduction by TEM. **Metallurgical Transactions B**, v. 18, n. 1, p. 257–278, mar. 1987.

RAZA, M.; ABU-JDAYIL, B.; INAYAT, A. Pyrolytic kinetics and thermodynamic analyses of date seeds at different heating rates using the Coats–Redfern method. **Fuel**, v. 342, p. 127799, jun. 2023.

REIS, W. L. DA C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2008.

RESTIVO, T. A. G. **Redução carbotérmica de óxidos de urânio assistida por banho solvente**. Doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.

ROSSO NETO, L. et al. Green Ironmaking Industry: Production of Iron Pellets Using Lime Sludge. **Materials Research**, v. 26, 2023.

ROUSSET, P. et al. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1890–1897, out. 2011.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 231–239, jul. 2016.

SAFARIAN, S. To what extent could biochar replace coal and coke in steel industries? **Fuel**, v. 339, p. 127401, maio 2023.

SANTOS, F. E. et al. Physical Characterization and Kinetic Analysis of the Iron Ore Pellets Produced with Marble Waste. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 52, n. 3, p. 1664–1680, 30 jun. 2021.

SHALIMOV, M. P. Mechanism and kinetics of reaction of FeO-SiO₂ melts with carbon. **Russian Metallurgy**, 1980.

SHIMOKAWABE, M.; FURUICHI, R.; ISHII, T. Influence of the preparation history of α -Fe₂O₃ on its reactivity for hydrogen reduction. **Thermochimica Acta**, v. 28, n. 2, p. 287–305, fev. 1979.

SU, S. B. et al. Total site modeling and optimization for petrochemical low-carbon retrofits using multiple CO₂ emission reduction methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 383, p. 135450, 10 jan. 2023.

TURON WAGNER, D. **QUANTIFICAÇÃO AUTOMÁTICA, POR MICROSCOPIA DIGITAL, DO FERRO METÁLICO EM BRIQUETES AUTORREDUTORES DE MINÉRIO DE FERRO**. Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 30 mar. 2012.

UBANDO, A. T. et al. Kinetics and thermodynamics dataset of iron oxide reduction using torrefied microalgae for chemical looping combustion. **Data in Brief**, v. 29, p. 105261, abr. 2020.

VÁZQUEZ VÁZQUEZ, M. et al. Kinetic study of Cu₂S–FeS mixtures in an oxidative environment by thermogravimetric and thermodynamic analysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 311, p. 128548, jan. 2024.

VENKATARAMAN, M. et al. Zero-carbon steel production: The opportunities and role for Australia. **Energy Policy**, v. 163, p. 112811, abr. 2022.

VISWANATH, R. P.; VISWANATHAN, B.; SASTRI, M. V. C. Kinetics and Mechanism of Reduction of Ferric Oxide by Hydrogen. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 18, n. 3, p. 149–154, 1977.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, jun. 2011.

WANG, H. et al. Hydrogen reduction kinetics modeling of a precipitated iron Fischer–Tropsch catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1–2, p. 96–107, 4 ago. 2009.

WARCZOK, A.; UTIGARD, T. Fayalite slag reduction by solid graphite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 1, p. 27–39, jan. 1998.

WEB MINERAL. **Hematite Mineral Data**. Disponível em: <<https://webmineral.com/data/Hematite.shtml>>. Acesso em: 11 dez. 2023.

WEB MINERAL. **Wustite Mineral Data**. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/data/Wustite.shtml>>. Acesso em: 14 dez. 2023a.

WEB MINERAL. **Fayalite Mineral Data**. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/data/Fayalite.shtml>>. Acesso em: 14 dez. 2023b.

WILTOWSKI, T. et al. Neural network approximation of iron oxide reduction process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 7, p. 775–783, jul. 2005.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Crude Steel Production**. Disponível em: <<https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/steel-data-viewer/>>. Acesso em: 2 dez. 2023.

YALLICO, G. P. **REATIVIDADE COMPARATIVA DE COQUE, CARVÃO MINERAL, CARVÃO VEGETAL E COQUE VERDE DE PETRÓLEO**. Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 9 set. 2011.

YOKOYAMA, H. et al. Decrease in the Carbon Consumption of a Commercial Blast Furnace by Using Carbon Composite Iron Ore. **Tetsu-to-Hagane**, v. 100, n. 5, p. 601–609, 2014.

YUAN, P. et al. Study on the formation of direct reduced iron by using biomass as reductants of carbon containing pellets in RHF process. **Energy**, v. 141, p. 472–482, dez. 2017.

ZHAO, B. et al. Novel metallic Fe recovery from copper smelting slag by the deep reduction method with renewable biochar reducing agent: Phase transformation process and Fe particle growth optimization. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 175, p. 303–318, jul. 2023a.

ZHAO, B. et al. Novel metallic Fe recovery from copper smelting slag by the deep reduction method with renewable biochar reducing agent: Phase transformation process and Fe particle growth optimization. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 175, p. 303–318, jul. 2023b.