

GIULIO ANTUNES DE MEDEIROS

**ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL
DO FENÔMENO DE AUTORREDUÇÃO
UTILIZANDO BIOMASSA COMO AGENTE
REDUTOR**

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

Brasil

2022

GIULIO ANTUNES DE MEDEIROS

**ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DO
FENÔMENO DE AUTORREDUÇÃO UTILIZANDO
BIOMASSA COMO AGENTE REDUTOR**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito complementar para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Universidade Federal Fluminense – UFF

Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda

Orientador: Prof. Ph.D. José Adilson de Castro

Brasil

2022



**Universidade
Federal
Fluminense**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

M488e Medeiros, Giulio Antunes de
Estudo experimental e computacional do fenômeno de
autorredução utilizando biomassa como agente redutor /
Giulio Antunes de Medeiros ; José Adilson de Castro,
orientador ; Leonardo Martins da Silva, coorientador. Volta
Redonda, 2022.
178 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2022.m.16668991785>

1. Autorredução. 2. Biomassa. 3. Simulação
Computacional. 4. Redes Neurais. 5. Produção intelectual. I.
Castro, José Adilson de, orientador. II. Silva, Leonardo
Martins da, coorientador. III. Universidade Federal
Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de
Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

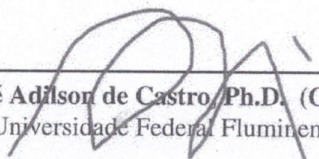
GIULIO ANTUNES DE MEDEIROS

ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DO FENÔMENO DE AUTORREDUÇÃO UTILIZANDO BIOMASSA COMO AGENTE REDUTOR

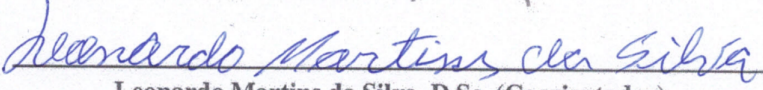
Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito complementar para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Disertação aprovada. Brasil, 10 de março de 2022.

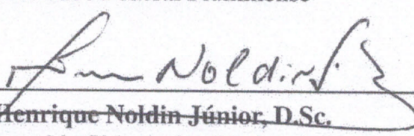
BANCA EXAMINADORA



Prof. José Adilson de Castro, Ph.D. (Orientador)
Universidade Federal Fluminense



Leonardo Martins da Silva, D.Sc. (Coorientador)
Universidade Federal Fluminense



José Henrique Noldin Júnior, D.Sc.
Companhia Siderúrgica Nacional

Brasil
2022

À minha família e amigos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha mãe, por todo o apoio e incentivo ao longo desta longa jornada que agora se encerra.

À todos os docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) da Universidade Federal Fluminense que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao professor orientador Ph.D. José Adilson de Castro, pela dedicação e comprometimento à realização deste trabalho, pela transferência de conhecimentos e pela amizade, sem os quais este não seria possível.

Ao meu coorientador, D.Sc. Leonardo Martins da Silva, pela parceria tanto na condução experimental deste trabalho como na produção científica.

À professora D.Sc. Giselle de Mattos Araújo, pela contribuição técnica à este trabalho.

Ao coordenador do PPGEM-UFF, professor Luciano Pessanha Moreira, pela dedicação e paciência em esclarecer diversas questões que permitiram a realização deste trabalho.

Aos funcionários e membros do Laboratório de Sistemas Multifásicos da Universidade Federal Fluminense, pelo suporte técnico experimental.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de estudos.

E a toda a minha família e amigos que me incentivaram no decorrer dos últimos anos.

"There must be no barriers to freedom of inquiry. There is no place for dogma in science. The scientist is free and must be free to ask any question, to doubt any assertion, to seek for any evidence, to correct any errors."

(J. Robert Oppenheimer)

Resumo

A aplicação de matérias-primas derivadas de biomassa nos processos siderúrgicos é considerada um dos caminhos que levarão ao objetivo global de longo prazo de eliminação total das emissões de gases de efeito estufa oriundos deste setor industrial. Neste trabalho, a cinética global de redução para pelotas autorredutoras de diâmetro fixo de 15 mm contendo carvão de biomassa como fonte de carbono e sob atmosfera de argônio foi analisada por meio da construção de um modelo numérico computacional, de modelos de redes neurais perceptron multicamadas e de ensaios cinéticos experimentais. Para isso, ensaios termogravimétricos foram conduzidos em forno à resistência horizontal tubular utilizando a técnica estatística de planejamento experimental fatorial, de modo a avaliar a influência de fatores como a temperatura, o tempo de ensaio e o teor de biomassa no aglomerado, sobre o grau de redução, determinando superfícies de resposta para este último. De forma adicional aos ensaios conduzidos para o planejamento experimental, ensaios de redutibilidade em estado sólido interrompidos e isotérmicos foram conduzidos para as temperaturas de 1173 K, 1273 K e 1373 K, de modo a obter dados experimentais de validação para os modelos computacionais, bem como determinar parâmetros cinéticos como a energia de ativação aparente. Estes resultados experimentais foram ajustados a uma variedade de modelos cinéticos encontrados na literatura de modo a permitir a concepção de equações cinéticas que descrevam o perfil de redução fracionária para cada nível de temperatura. O modelo de redes neurais foi construído visando a previsão da fração reduzida por meio da composição da amostra e condições experimentais (temperaturas e tempos de ensaio), sendo que as redes utilizadas foram treinadas utilizando os dados obtidos no planejamento experimental. A performance de diversas configurações das redes neurais foi comparada. O modelo numérico foi obtido por meio da equação geral de transporte aplicada aos processos de conservação de massa, espécies químicas, momento e energia, resolvida através do Método dos Volumes Finitos (FVM). Ainda, a microestrutura foi investigada, analisando-se fases e morfologias por meio de técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de raios-X (EDS). Os resultados do planejamento fatorial indicaram que elevados níveis de redução fracionária podem ser alcançados utilizando biomassa como agente redutor. As superfícies de respostas obtidas para a fração de redução elucidaram os efeitos do tempo de reação, temperatura de ensaio e teor de biomassa contido nas pelotas. O teor de biomassa exerceu o efeito de promover maiores frações reduzidas até o teor de 35% em peso em relação à porcentagem de minério de ferro, efeito este que se manteve estável para teores superiores, indicando que esta é a composição otimizada para a mistura autorredutora. Uma análise estatística do fator de importância normalizado indicou a temperatura como a variável independente de maior impacto na fração de redução final, seguida do tempo de reação e do teor de biomassa. A análise cinética realizada por meio dos ensaios interrompidos indicou que para a redução isotérmica à 1373 K, o mecanismo cinético controlador é o de contração de área. Analogamente, os mecanismos de difusão e de reação de terceira ordem foram definidos como os mecanismos controladores para ensaios isotérmicos à 1273 K e 1173

K, respectivamente. O modelo cinético de melhor ajuste global às 3 temperaturas analisadas foi o modelo difusional. A energia de ativação aparente obtida foi de 74,440 kJ/mol. A previsão da fração reduzida por meio de redes neurais demonstrou considerável desempenho para ensaios de até 12 minutos. Foram testadas redes com número fixo de unidades ocultas (neurônios) de 100 e 1000, bem como redes variáveis contendo entre 3 e 100 neurônios e entre 10 e 1000 neurônios contruídas de forma automatizada utilizando o algoritmo BFGS. A rede fixa de 1000 neurônios apresentou a melhor precisão na previsão da extensão de redução. A análise microestrutural indicou que para as amostras analisadas, independentemente da temperatura, o ferro metálico resultante da etapa final das reações de redução ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) se apresenta na forma de morfologias filamentosas e alongadas conhecidas como *whiskers*, geralmente encontrada agrupada em *clusters*. *Whiskers* mais robustos, ditos cônicos na literatura, também foram encontrados agrupados de modo a formar uma estrutura porosa. Outra microestrutura observada para o ferro metálico foi a de glóbulos aglomerados ou não em *clusters*. O modelo computacional concebido baseado no Método dos Volumes Finitos apresentou boa performance na previsão do perfil de fração reduzida em função do tempo para a pelota autorredutora em todos os níveis de temperatura analisados. O erro absoluto máximo dos dados obtidos numericamente em relação aos dados experimentais foi de 10,41%, enquanto o mínimo foi de 0% para regiões da curva simulada que atingiram o intervalo de erros experimental. O erro absoluto médio foi de 4,81%.

Palavras-chave: Autorredução. Biomassa. Simulação computacional. Redes neurais.

Abstract

The application of raw materials derived from biomass in steelmaking processes is considered one of the paths that will lead to the long-term global objective of total elimination of greenhouse gas emissions from this industrial sector. In this work, the global reduction kinetics for self-reducing pellets with a fixed diameter of 15 mm containing biomass as a carbon source and under an argon atmosphere was analyzed through the construction of a computational numerical model, multilayer perceptron neural networks models and experimental kinetic tests. For this purpose, thermogravimetric tests were carried out in a horizontal tubular resistance furnace using the statistical technique of factorial experimental design, in order to evaluate the influence of factors such as temperature, test time and biomass content in the agglomerate, on the degree of reduction, determining response surfaces for the latter. In addition to the tests carried out for the experimental design, interrupted isothermal tests were carried out for temperatures of 1173 K, 1273 K and 1373 K, in order to obtain validation experimental data for the computational models, as well as to determine kinetic parameters such as the apparent activation energy. These experimental results were fitted to a variety of kinetic models found in the literature in order to allow the design of kinetic equations that describe the fractional reduction profile for each temperature level. The neural networks model was built aiming to predict the reduced fraction through sample composition and experimental conditions (temperatures and test times), and the networks used were trained using the data obtained from the experimental design. The performance of different neural networks configurations was compared. The numerical model was obtained through the general transport equation applied to the processes of conservation of mass, chemical species, momentum and energy, solved through the Finite Volume Method (FVM). Furthermore, the microstructure was investigated, analyzing phases and morphologies using techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy (EDS). The results of factorial design indicated that high levels of fractional reduction can be achieved using biomass as reducing agent. The response surfaces obtained for the reduction fraction provided insight into the effects of reaction time, test temperature and biomass content contained in the pellets. The biomass content had the effect of promoting higher reduced fractions up to a content of 35% by weight in relation to the percentage of iron ore, an effect that remained stable for higher levels, indicating that this is the optimized composition for the self-reducing mixture. A statistical analysis of the normalized importance factor indicated that temperature was the independent variable with the greatest impact on the final reduction fraction, followed by reaction time and biomass content. The kinetic analysis carried out through the interrupted tests indicated that for the isothermal reduction at 1373 K, the controlling kinetic mechanism is the area contraction one. Similarly, the diffusional and third-order reaction mechanisms were defined as the controlling steps for isothermal tests at 1273 K and 1173 K, respectively. The kinetic model with the best global fit at the 3 temperatures analyzed was the diffusional model. The apparent activation energy obtained was 74.440 kJ/mol. The prediction of the reduced fraction through

neural networks showed considerable performance for tests of up to 12 minutes. Networks with a fixed number of hidden units (neurons) of 100 and 1000 were tested, as well as variable networks containing between 3 and 100 neurons and between 10 and 1000 neurons built in an automated way using the BFGS algorithm. The fixed network of 1000 neurons showed the best accuracy in predicting the extent of reduction. The microstructural analysis indicated that for the analyzed samples, regardless of temperature, the metallic iron resulting from the final step of the reduction reactions ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) occurs in the form of filamentous and elongated morphologies known as whiskers, usually found arranged in clusters. More robust whiskers, cited in the literature as conical whiskers, were also found arranged together to form a porous structure. Metallic iron also appeared in the form of globules grouped together or not in clusters. The computational model designed based on the Finite Volume Method showed good performance in predicting the reduced fraction profile as a function of time for the self-reducing pellets at all analyzed temperature levels. The maximum absolute error of the numerically obtained data in relation to the experimental data was 10.41%, while the minimum was 0% for regions of the simulated curve that reached the experimental error range. The mean absolute error was 4.81%.

Keywords: Self-reduction. Biomass. Computational simulation. Neural networks.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Produção de aço bruto a nível mundial para o ano de 2020.	29
Figura 2 – Representação esquemática do alto-forno.	31
Figura 3 – Representação esquemática do processo MIDREX®	34
Figura 4 – Representação esquemática do fenômeno interno de um aglomerado autorredutor. . .	37
Figura 5 – <i>Nuggets</i> de ferro fixados à escória após retirada do forno.	39
Figura 6 – Representação esquemática do forno RHF utilizado no processo Fastmelt®.	42
Figura 7 – Representação esquemática de uma instalação para o processo ITmk3®.	43
Figura 8 – Representação esquemática do processo Inmetco®.	45
Figura 9 – Representação esquemática da sequência de operações do processo Iron Dynamics®. .	46
Figura 10 – Representação esquemática da sequência de operações do processo Maumee®. . .	47
Figura 11 – Representação esquemática do processo TecnoRed®.	48
Figura 12 – Representação esquemática do processo OxiCup®.	50
Figura 13 – Diagrama de equilíbrio de Boudouard.	52
Figura 14 – Diagrama de Ellingham.	53
Figura 15 – Diagrama de predominância Fe-C-O.	54
Figura 16 – Diagrama de Ellingham para o ferro e seus óxidos.	56
Figura 17 – Diagrama de estabilidade para o ferro e seus óxidos.	56
Figura 18 – Diagrama de Chaudron para oxirredução em diversas composições.	57
Figura 19 – Diagrama de predominância Fe-C-H.	58
Figura 20 – Diagrama de oxirredução para o sistema Fe-O-C-H.	59
Figura 21 – Equilíbrio de pressão parcial de CO ₂ (H ₂ O) de decomposição de alguns carbonatos e hidróxidos como função do inverso da temperatura.	60
Figura 22 – Diagrama ternário SiO ₂ -CaO-MgO.	62
Figura 23 – Etapas do fenômeno de autorredução.	64
Figura 24 – (a) Modelo do núcleo não-reagido. (b) Evolução do processo de redução e surgimento de porosidades.	65
Figura 25 – Intensidade das emissões de CO ₂ para diferentes processos de produção de ferro gusa atuais.	69
Figura 26 – Representação esquemática dos processos FTG e NKG.	70
Figura 27 – Representação esquemática comparativa entre as eficiências dos processos em alto- forno convencional e em alto-forno de baixo carbono à oxigênio.	71
Figura 28 – Representação esquemática do processo ULCOS em alto-forno de baixo CO ₂	72
Figura 29 – Representação esquemática do processo HYBRIT com operação totalmente a base de hidrogênio produzido por eletrólise.	73

Figura 30 – Representação esquemática do processo H2FUTURE com operação totalmente a base de hidrogênio produzido em membrana trocadora de prótons por meio de eletrólise.	73
Figura 31 – Consumo energético global (Exajoules).	75
Figura 32 – Proporção relativa entre os volumes de gases de efeito estufa emitidos a nível global.	76
Figura 33 – Previsões para a utilização de fontes renováveis de energia em 2050.	76
Figura 34 – Matérias-primas utilizadas na confecção das pelotas autorredutoras.	81
Figura 35 – Pelotas autorredutoras produzidas a partir de misturas com diferentes teores de biomassa para os ensaios termogravimétricos.	84
Figura 36 – Aparato constituído por forno tubular, vazão de gás inerte (argônio) e analisador de gases de saída utilizado para realização dos ensaios termogravimétricos.	85
Figura 37 – Analisador de gases CO/CO ₂ e oxigênio, indicando baixa pressão deste último na atmosfera.	86
Figura 38 – Pelotas imediatamente após inserção no forno tubular.	86
Figura 39 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado na caracterização microestrutural dos aglomerados.	90
Figura 40 – Equipamento EMITECH K550 utilizado na metalização da superfície das amostras.	91
Figura 41 – Representação esquemática da configuração inicial variável das redes neurais perceptron multicamadas utilizadas.	92
Figura 42 – Representação do volume de controle unidimensional discretizado utilizado no equacionamento.	94
Figura 43 – Representação do volume de controle tridimensional discretizado utilizado no equacionamento.	97
Figura 44 – Representação de um grid staggered bidimensional.	100
Figura 45 – Representação do sistema de coordenadas cartesiano (domínio computacional) e de um sistema curvilíneo generalizado (domínio físico).	101
Figura 46 – Representação esquemática da estrutura interna de uma pelota autorredutora.	107
Figura 47 – Aparência superficial típica das pelotas autorredutoras após os ensaios de redução.	118
Figura 48 – Casca metálica formada para pelotas tratadas à 1100°C durante 12 ou 15 minutos.	118
Figura 49 – Superfície de resposta obtida através do planejamento experimental para os efeitos do teor de biomassa e tempo de reação.	119
Figura 50 – Contorno obtido através do planejamento experimental para os efeitos do teor de biomassa e tempo de reação.	120
Figura 51 – Superfície de resposta obtida através do planejamento experimental para os efeitos de temperatura de ensaio e tempo de reação.	121
Figura 52 – Contorno obtido através do planejamento experimental para os efeitos de temperatura de ensaio e tempo de reação.	121
Figura 53 – Fator de importância normalizado para os efeitos das variáveis independentes temperatura, tempo e teor de biomassa sobre a extensão de redução.	122

Figura 54 – Perfil de fração de redução em função do tempo obtido para cada nível de temperatura aplicado nos ensaios termogravimétricos adicionais conduzidos para o estudo cinético.	123
Figura 55 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de contração de área (R2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	124
Figura 56 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 2 (D2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	125
Figura 57 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de terceira ordem (F3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	125
Figura 58 – Plotagem comparativa entre o perfil de fração de redução para os modelos que apresentaram os melhores ajustes lineares para cada temperatura de ensaio e seus respectivos pontos experimentais.	126
Figura 59 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de contração volumétrica (R3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético. . . .	127
Figura 60 – Plotagem comparativa entre o perfil de fração de redução para o modelo de contração volumétrica (R3) na temperatura de 1273 K e seus respectivos pontos experimentais.	127
Figura 61 – Plotagem comparativa entre o perfil de fração de redução para o modelo que apresentou o melhor ajuste linear médio para todas as temperaturas analisadas (modelo difusional D2) e seus respectivos pontos experimentais.	129
Figura 62 – Perfil de taxa de reação para a fração de redução das pelotas autorredutoras em função do tempo de reação obtido a partir do modelo cinético de melhor ajuste linear médio (difusão D2).	130
Figura 63 – Perfil de taxa de reação para a fração de redução das pelotas autorredutoras em função da extensão de reação obtido a partir do modelo cinético de melhor ajuste linear médio (difusão D2).	130
Figura 64 – Ajuste linear de $\ln(d\alpha/dt)$ por $1/T$ para os dados experimentais, aliados ao modelo cinético de difusão D2 para diversos níveis de fração de redução das pelotas autorredutoras.	131
Figura 65 – Perfil de variação da energia de ativação aparente em função da fração de redução obtido por meio dos dados experimentais aliados ao modelo cinético de difusão D2.	132
Figura 66 – Ajuste linear de $\ln(k(T))$ por $1/T$ para os dados experimentais, aliados ao modelo cinético de difusão D2.	133
Figura 67 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de número variável de 3 à 100 neurônios.	134
Figura 68 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de 100 neurônios. . .	135
Figura 69 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de número variável de 10 à 1000 neurônios.	135

Figura 70 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de 1000 neurônios.	136
Figura 71 – Perfil de fração de redução em função do tempo obtido para cada nível de temperatura pelo modelo de redes neurais perceptron multicamadas em comparação com os dados experimentais do estudo cinético.	137
Figura 72 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 900°C com formação de uma morfologia porosa composta por óxidos de ferro, caracterizando baixa taxa de reação durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 500x.	138
Figura 73 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 1000°C com formação de ferro em morfologia filamentar compactada, caracterizando a etapa final de redução ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 400x.	139
Figura 74 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 1000 °C com formação de ferro em morfologia filamentar compactada e esférica, caracterizando taxas intermediárias de reação durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 1000x.	140
Figura 75 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 1100°C evidenciando a predominância da formação de ferro em morfologia filamentar alongada (<i>whiskers</i>), caracterizando altas taxas de reação durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 1000x.	141
Figura 76 – Micrografia de uma amostra ensaiada à 1100°C evidenciando a formação de ferro metálico de microestrutura filamentar alongada (<i>whiskers</i>). A marcação no centro da imagem indica a região analisada por espectroscopia de raios-X. Ampliação: 1500x.	142
Figura 77 – Perfil da análise por espectroscopia de raios-X do ponto indicado na figura 76 indicando a presença de elevados teores de ferro, com carbono em menores proporções.	143
Figura 78 – Geometria da malha da seção esférica gerada para a simulação computacional do fenômeno de autorredução por volumes finitos.	144
Figura 79 – Fluxo de gases típico obtido para as 3 temperaturas analisadas por simulação numérica do balanço de momento por volumes finitos. Os vetores do campo de velocidade da fase gás estão representados em azul para cada volume discretizado.	145
Figura 80 – Perfil térmico de aquecimento para as regiões central, intermediária e superficial das pelotas autorredutoras ensaiadas à 1100°C, obtido através de simulação computacional do balanço de energia por volumes finitos.	147
Figura 81 – Perfil térmico de aquecimento para as regiões central, intermediária e superficial das pelotas autorredutoras ensaiadas à 1000°C, obtido através de simulação computacional do balanço de energia por volumes finitos.	147
Figura 82 – Perfil térmico de aquecimento para as regiões central, intermediária e superficial das pelotas autorredutoras ensaiadas à 900°C, obtido através de simulação computacional do balanço de energia por volumes finitos.	148

Figura 83 – Perfil de evolução da fração reduzida para as pelotas autorredutoras ensaiadas à 1100°C, obtido através de simulação computacional do balanço de massa por volumes finitos.	149
Figura 84 – Perfil de evolução da fração reduzida para as pelotas autorredutoras ensaiadas à 1000°C, obtido através de simulação computacional do balanço de massa por volumes finitos.	149
Figura 85 – Perfil de evolução da fração reduzida para as pelotas autorredutoras ensaiadas à 900°C, obtido através de simulação computacional do balanço de massa por volumes finitos.	150
Figura 86 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Power-Law (P2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	166
Figura 87 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Power-Law (P3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	167
Figura 88 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A1.5) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	167
Figura 89 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	168
Figura 90 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	168
Figura 91 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A4) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	169
Figura 92 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 1 (D1) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	169
Figura 93 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 3 (D3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	170
Figura 94 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 4 (D4) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	170
Figura 95 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de ordem zero (F0) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	171
Figura 96 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de primeira ordem (F1) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	171
Figura 97 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de segunda ordem (F2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.	172

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais processos de redução direta. Processos destacados em negrito são atualmente operações comerciais.	33
Tabela 2 – Ensaio e métodos para determinação de características e medição de qualidade de pelotas de minério de ferro.	38
Tabela 3 – Reações de redução possíveis e suas faixas de temperatura.	55
Tabela 4 – Forma molecular, estrutura cristalina e volume da célula unitária para diferentes óxidos de ferro.	63
Tabela 5 – Potenciais de aquecimento global (GWPs) dos principais gases de efeito estufa. . .	75
Tabela 6 – Potenciais substituições de matérias-primas comumente aplicadas na cadeia siderúrgica por materiais baseados em biomassa e <i>offsets</i> de carbono resultantes.	78
Tabela 7 – Fases presentes nos finos de minério de ferro obtidas por análise de DRX.	79
Tabela 8 – Composição química dos finos de biomassa utilizados.	80
Tabela 9 – Composição química das cinzas contidas na biomassa utilizada.	80
Tabela 10 – Composição química típica do cimento <i>Portland</i> comum.	80
Tabela 11 – Intervalos de variáveis para os ensaios termogravimétricos a serem realizados conforme design rotacional composto central.	82
Tabela 12 – Planejamento fatorial 2^k do tipo rotacional composto central para os ensaios termogravimétricos a serem realizados.	83
Tabela 13 – Experimentos necessários para desenvolvimento do estudo cinético do fenômeno de autorredução.	88
Tabela 14 – Diferentes modelos cinéticos de reação em estado sólido em suas formas diferenciais e integrais.	89
Tabela 15 – Coeficientes de condutividade e taxa de fluxo para o caso geral tridimensional. . .	98
Tabela 16 – Coeficientes de Power-Law para a discretização.	104
Tabela 17 – Coeficientes para a Equação de Correção de Pressão.	107
Tabela 18 – Fases constituintes dos aglomerados considerados no modelo e seus respectivos componentes.	108
Tabela 19 – Principais reações químicas presentes no fenômeno de autorredução considerado no modelo.	108
Tabela 20 – Reações de redução indireta pelo CO e taxa cinética de redução.	109
Tabela 21 – Reações de redução indireta pelo H ₂ e taxa cinética de redução.	109
Tabela 22 – Reações de redução direta por carbono e taxa cinética de redução.	109
Tabela 23 – Reações de calcinação do CaCO ₃ e MgCO ₃ e taxa cinética das reações.	109
Tabela 24 – Reações de volatilização e taxas cinéticas das reações.	110
Tabela 25 – Reação solution loss e taxa cinética da reação.	110
Tabela 26 – Reação water-gas e taxa cinética da reação.	110

Tabela 27 – Reação water-gas shift e taxa cinética da reação.	111
Tabela 28 – Reações de combustão do carbono e taxas cinéticas das reações.	111
Tabela 29 – Reação de evaporação e taxa cinética da reação.	111
Tabela 30 – Termos fonte de energia considerados no modelo computacional.	112
Tabela 31 – Termos fonte de momento considerados no modelo computacional.	112
Tabela 32 – Termos fonte de massa considerados no modelo computacional.	113
Tabela 33 – Planejamento fatorial 2^k do tipo rotacional composto central para os ensaios termo-gravimétricos realizados.	117
Tabela 34 – Taxas médias de reação e equação cinética do perfil de redução das pelotas autorredutoras para cada temperatura analisada.	128
Tabela 35 – Parâmetros de entrada utilizados no modelo computacional de balanço de energia, momento e massa para o fenômeno de autorredução.	145
Tabela 36 – Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e através de simulação computacional e seus respectivos erros relativos nominais (Erro A) e em relação ao intervalo de erros experimentais (Erro B), para cada temperatura de ensaio.	151

Lista de abreviaturas e siglas

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raios-X
BF	<i>Blast Furnace</i> (Alto-forno)
DR	<i>Direct Reduction</i> (Redução Direta)
PCDD	Dibenzodioxinas Policloradas
PCDF	Dibenzofuranos Policlorados
UNFCCC	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i> (Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança Climática)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
RHF	<i>Rotary Hearth Furnace</i> (Forno de Soleira Rotativa)
DRI	<i>Direct Reduced Iron</i> (Ferro Reduzido Diretamente)
RK	<i>Rotary Kiln</i> (Forno Rotativo)
SAF	<i>Submerged-arc furnace</i> (Forno a Arco Submerso)
EAF	<i>Electric Arc Furnace</i> (Forno a Arco Elétrico)
TDMA	<i>Tridiagonal Matrix Algorithm</i> (Algoritmo da Matriz Tridiagonal)
SIMPLE	<i>Semi-implicit Method for Pressure-linked Equations</i> (Método Semi-implícito para Equações Acopladas a Pressão)
CCU	<i>CO₂ Capture and Utilization</i> (Captura e Utilização de CO ₂)
CDA	<i>Carbon Direct Avoidance</i> (Evasão Direta ao Carbono)
PCI	<i>Pulverized Coal Injection</i> (Injeção de Carvão Pulverizado)
CCS	<i>CO₂ Capture and Storage</i> (Captura e Armazenamento de CO ₂)
ULCOS	<i>Ultra Low CO₂ Steelmaking</i> (Siderurgia de CO ₂ Ultra Baixo)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrana Trocadora de Prótons)
WEC	<i>World Energy Council</i> (Conselho Mundial de Energia)

EIA	<i>U.S. Energy Information Administration</i> (Administração para Informação em Energia dos EUA)
IEA	<i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia)
GEE	Gases de Efeito Estufa
GWP	<i>Global Warming Potential</i> (Potencial de Aquecimento Global)

Lista de símbolos

g	Gás
s	Sólido
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs padrão
K_i	Constante de equilíbrio da reação
P	Pressão
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura
ΔH	Variação de entalpia
ΔH_{298}°	Entalpia padrão de formação
a	Atividade
ψ	Redutibilidade relativa
Λ	Porosidade
k_F	Constante de taxa de reação aparente para difusão gás-filme
t	Tempo
X	Grau de conversão da partícula
τ_F	Tempo característico para difusão gás-filme
ρ_B	Densidade molar
R	Raio da partícula
k_e	Coefficiente de transferência de massa
C_{Ag}	Concentração molar de gás redutor
k_D	Constante de taxa de reação aparente para difusão através da camada não-reagida
τ_D	Tempo característico para difusão através da camada não-reagida
D_e	Difusividade efetiva dos gases

k_c	Constante de taxa de reação aparente para controle por reação química
k'	Constante de taxa de primeira ordem para a reação de superfície
Z	Fator Z
λ	Fator λ
D	Dimensão fractal da área superficial externa
X_i	Fator de controle
Y_i	Resultado
E_i	Efeito principal
α	Grau de redução
m_i	Massa inicial da amostra
m_f	Massa final da amostra
m_t	Massa totalmente convertida
ρ_i	Densidade da espécie
ε_i	Porosidade do aglomerado
Φ	Variável dependente da equação de transporte
$\vec{U}_i$	Campo de velocidade
Γ_ϕ	Coefficiente de difusão
u_j	Velocidade
S_ϕ	Termo fonte
R_n^i	Taxa de reação
$\dot{E}_i$	Termo fonte da equação de energia
A	Área interfacial
$A^{(i)}$	Vetor de área
A_k^i	Componentes cartesianas dos vetores de área
a^i	Vetor de base contravariante
a_i	Vetor de base covariante

a_k	Coeficientes para as equações discretizadas
b	Parte independente do termo fonte linearizado
b_{NO}	Parte não-ortogonal do termo fonte linearizado
C^i	Fluxo convectivo normal
F	Tensor de fluxo
G^{ij}	Componentes cartesianos do coeficiente geométrico de difusão
g^{ij}	Componentes cartesianos do tensor métrico contravariante
g_{ij}	Componentes cartesianos do tensor métrico covariante
J	Determinante jacobiano da transformação
P'	Correção de pressão
Pe	Número de Peclet
V_i	Projeções covariantes de velocidade
V'_i	Correções das projeções covariantes de velocidade
V'_{inb}	Velocidades da vizinhança decompostas na direção das coordenadas físicas
x^i	Sistema coordenado cartesiano
ξ_i	Sistema coordenado covariante
i	Compostos químicos
slg	Escória
$film$	Filme gasoso que envolve a partícula
vm	Materiais voláteis
A_i	Área superficial aparente do aglomerado por volume de gás
$a, b, \dot{b}$	Coeficientes estequiométricos
$\alpha_{ni, m}$	Parâmetros cinéticos
B_i	Consumo/liberação de gás por sólido reagido
C_{p_i}	Capacidade calorífica da espécie química
d_P	Diâmetro do aglomerado

D_i	Coeficiente de difusão da espécie
δ_i	Fração mássica das espécies químicas
F_i^k	Termo fonte da equação de momento
k_i	Constante cinética da reação i
k_w	Coeficiente de transferência de massa do vapor de água no gás
k'	Taxa da reação
M_i	Massa molecular da espécie
μ	Viscosidade do gás
φ	Fator de forma do aglomerado
Pr	Número de Prandtl
Re_i	Número de Reynolds
Sh_i	Número de Sherwood
T^*	Temperatura média do gás
x	Razão entre diâmetro de partículas
ω_i	Fração mássica da espécie

Sumário

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	Processos de Redução dos Óxidos de Ferro	30
2.1.1	Processo de Redução Indireta em Alto-forno	30
2.1.1.1	Uma Visão Geral do Processo	30
2.1.2	Processos de Redução Direta	32
2.1.2.1	Processo MIDREX®	33
2.1.2.2	Processo ENERGIRON® (HYL)	34
2.1.2.3	Agentes Redutores	35
2.1.3	Autorredução	36
2.1.3.1	Aglomeração do Minério de Ferro	37
2.1.3.2	Processos de Autorredução	39
2.1.3.2.1	Processo RedSmelt®	40
2.1.3.2.2	Processo Fastmelt®	40
2.1.3.2.3	Processo ITmk3®	42
2.1.3.2.4	Processo Inmetco®	44
2.1.3.2.5	Processo Iron Dynamics® (IDI)	45
2.1.3.2.6	Processo MauMee® (DryIron)	46
2.1.3.2.7	Processo TecnoRed®	47
2.1.3.2.8	Processo OxiCup®	49
2.2	Físico-química do Fenômeno de Autorredução	51
2.2.1	Termodinâmica do Fenômeno de Autorredução	51
2.2.1.1	Reação de Boudouard (Solution Loss)	51
2.2.1.2	Reações de Redução dos Óxidos de Ferro	53
2.2.1.3	Reações de Redução dos Óxidos de Ferro por Hidrogênio	57
2.2.1.4	Remoção de Água e Volatilização	59
2.2.1.5	Reações de Calcinação	60
2.2.1.6	Redução de Óxidos Adicionais	60
2.2.1.7	Formação da Escória	61
2.2.2	Cinética do Fenômeno de Autorredução	63
2.2.2.1	Modelo do Núcleo Não-reagido	64
2.2.2.1.1	Controle por Difusão Gás-filme	65
2.2.2.1.2	Controle por Difusão Através da Camada Reagida	66
2.2.2.1.3	Controle por Reação Química	66

2.2.2.1.4	Controle Combinado e Outras Variações	66
2.3	Desenvolvimento de Processos Siderúrgicos de Baixa Emissão de CO₂	68
2.4	Biomassas: Uma Alternativa Sustentável	74
2.4.1	Um <i>Overview</i> da Matriz Energética Global e Perspectivas	74
2.4.2	Utilização de Biomassas no Processo Siderúrgico	77
3	MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1	Procedimento Experimental	79
3.1.1	Caracterização dos Finos	79
3.1.2	Design de Experimentos Rotacional Composto Central	81
3.1.3	Pelotização	84
3.1.4	Ensaio Termogravimétrico	84
3.1.5	Cálculo do grau de redução	87
3.1.6	Análise Cinética	87
3.1.7	Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura	90
3.2	Desenvolvimento de Modelos por Redes Neurais Perceptron Multicamadas	92
3.3	Modelo Computacional Baseado no Método dos Volumes Finitos	93
3.3.1	Equação Geral de Transporte	93
3.3.2	Método dos Volumes Finitos	94
3.3.2.1	Desenvolvimento dos Termos Condutivo, Convectivo, Fonte e Transiente	94
3.3.2.2	Caso Geral Tridimensional	96
3.3.2.3	Fator de Relaxação	98
3.3.2.4	Solução do Campo de Velocidade Acoplado à Pressão pelo Algoritmo SIMPLE	99
3.3.3	Método dos Volumes Finitos para Malhas Não-ortogonais	100
3.3.3.1	Coordenadas Generalizadas	100
3.3.3.2	Transformação de Coordenadas para a Equação Geral de Transporte	103
3.3.3.3	Transformação de Coordenadas para a Solução do Campo de Velocidade Acoplado à Pressão	104
3.3.4	Fases, Compostos e Reações Químicas Associados ao Modelo Computacional	107
3.3.5	Termos Fonte de Energia, Momento e Massa	111
3.3.6	Propriedades e Parâmetros para o Modelo Computacional	114
3.3.6.1	Propriedades das Fases Gasosas	114
3.3.6.2	Propriedades das Fases Sólidas	115
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
4.1	Procedimentos Experimentais	117
4.1.1	Planejamento Experimental	117

4.1.2	Estudo da Cinética de Autorredução	123
4.1.3	Previsão da Fração Reduzida por Redes Neurais Perceptron Multica- madas	134
4.1.4	Análises Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Química por Espectroscopia de Raios-X	138
4.2	Simulação Computacional	144
5	CONCLUSÕES	152
6	CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	154
	REFERÊNCIAS	156
	 APÊNDICES	 165
	APÊNDICE A – AJUSTES DOS DADOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS CINÉTICOS DE REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	 166
	 ANEXOS	 173
	ANEXO A – PARÂMETROS DAS REAÇÕES QUÍMICAS DO MO- DELO COMPUTACIONAL	 174

1 INTRODUÇÃO

O aço - uma liga ferro-carbono - cuja produção responde anualmente por cerca de 93% da produção mundial total de metal (1), números cinco vezes maiores do que a produção total de compósitos, plásticos e outros metais, tem sido extensivamente utilizado na indústria devido a seu baixo custo e boas propriedades mecânicas. A maior parte da produção mundial de ferro metálico se destina a produção do aço, desde os processos tradicionais como a obtenção do ferro gusa nos altos-fornos (BF) - que corresponde a mais de 90% do ferro produzido atualmente (2) - até processos mais limpos cujo desenvolvimento se encontra em crescente nas últimas décadas, entre os quais destaca-se a redução direta (DR) e a autorredução, ou outros processos como mini altos-fornos, o COREX[®], o FINEX[®], o AUSMELT[®], etc. (3, 4, 5).

No entanto, entre os processos ditos convencionais, há duas rotas majoritárias para a produção do aço (2). A primeira consiste numa instalação integrada constituída por unidades de sinterização, pelletização, coquerias, altos-fornos para a produção do gusa e fornos de conversão à oxigênio (BOF) para as etapas de refinamento. Ainda que este processo venha sendo usado de forma bem sucedida ao longo dos anos, o mesmo requer alto investimento de capital e matérias-primas de estreitas especificações, sendo dependente, por exemplo, da disponibilidade de coque de alta qualidade (6) forte o suficiente para suportar a carga no alto-forno. Além disso, unidades como as coquerias e as plantas de sinterização são consideradas altamente poluentes, com elevados níveis de emissão de substâncias como o dióxido de carbono (CO₂), as dibenzodioxinas poliorcloradas e dibenzofuranos poliorclorados (PCDD/F), NO_x e SO_x (7), caminhando no sentido contrário de resoluções como o Protocolo de Kyoto (1997), complemento da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) que definem a redução na emissão de gases de efeito-estufa (8). No geral, instalações deste tipo com capacidade de produção anual inferior a 1 milhão de toneladas não são economicamente viáveis, dando lugar ao surgimento e desenvolvimento de processos alternativos como os de redução no estado sólido (9).

A segunda rota de produção do aço consiste na redução direta dos óxidos de ferro em temperaturas inferiores ao ponto de fusão de quaisquer materiais envolvidos, podendo-se obter ferro gusa de qualidade superior ou inferior aos produzidos no alto-forno, com índices de impurezas a depender da aplicação final (10). Posteriormente ocorre a fusão destes em fornos a arco elétrico (11) para a etapa de refino, juntamente com sucata reciclada que serão posteriormente processados até a obtenção do produto final,

A era moderna dos processos de redução direta iniciou-se com o desenvolvimento do processo HYL no México na década de 1950 e teve seu ápice com a difusão mundial do processo MIDREX[®] na década de 1970 (12).

Hoje, há centenas de instalações destinadas à redução direta ao redor do mundo, indo

desde de fornos rotativos com produtividade de dezenas de milhares de toneladas ao ano, até fornos de cuba de capacidades superiores a 2 milhões de toneladas anuais (12). Ainda que este processo não constitua ameaça a hegemonia dos altos-fornos, com produção apenas ligeiramente superior a 100 milhões de toneladas ao ano, contra valores superiores a 1 bilhão de toneladas ao ano para este último, os processos de redução direta se mostram uma alternativa viável em muitas situações e, por isso, se espera a ocorrência de um crescimento global da utilização de tais tecnologias nos próximos 15 anos (13).

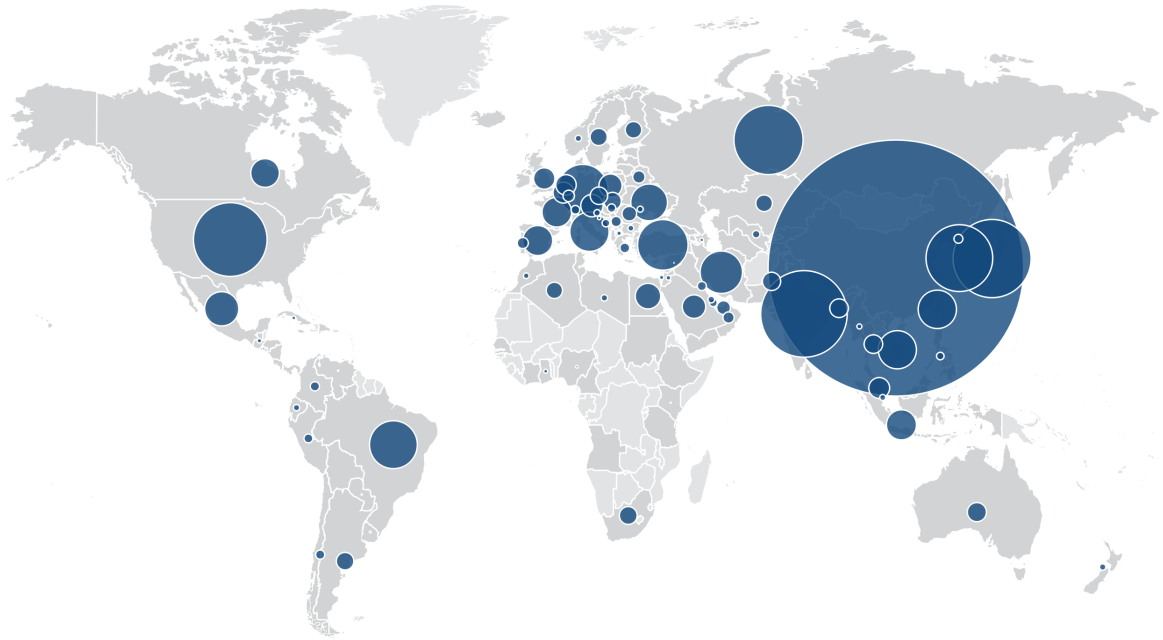
A redução dos óxidos de ferro, essencialmente em seus diferentes graus de oxidação, seja na forma de hematita (Fe_2O_3), magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4) ou wüstita (FeO ou Fe_wO), consiste fundamentalmente na aplicação de um destes processos químicos carbotérmicos ou a base de hidrogênio de conversão que, por meio de reações subsequentes de remoção do oxigênio, possibilitam a obtenção de ferro metálico a partir do minério. Ao se considerar os três diferentes óxidos envolvidos nestes processos e a possibilidade da utilização tanto do carbono como do hidrogênio como agentes redutores, os aspectos fundamentais dos processos de redução, entre os quais a sua cinética, são de caráter complexo (6) e por isso, necessitam de estudo aprofundado que permita sua compreensão em diversos níveis, como de fato tem ocorrido nas últimas décadas.

Como demonstrado na figura 1, a Ásia produziu 1,37 bilhões de toneladas de aço bruto em 2020, um aumento de 1,5% em relação a 2019. A produção de aço bruto da China em 2020 atingiu 1,053 bilhões de toneladas, representando um aumento de 5,2% em relação ao ano anterior. A participação da China na produção global de aço bruto aumentou de 53,3% em 2019 para 56,5% em 2020. O Japão produziu 83,2 milhões de toneladas em 2020, demonstrando uma queda anual de 16,2%. A produção de aço bruto na América do Norte foi de 101,1 milhões de toneladas em 2020. Os Estados Unidos contribuíram com 72,7 milhões de toneladas deste total, exibindo uma queda de 17,2%. A produção anual de aço bruto para a América do Sul, por sua vez, foi de 38,2 milhões de toneladas em 2020, com o Brasil produzindo 31,0 milhões de toneladas, o que representa uma queda de 4,9% em relação a 2019 (14).

Todavia, tal escala produtiva global baseada em processos convencionais altamente poluentes (1,87 bilhão de toneladas de ferro produzidas em altos-fornos em 2020) representa uma ameaça à diretivas internacionais recentes como o Acordo de Paris (15, 16) que prevê a criação de medidas para controle de mudanças climáticas.

Surgindo como alternativa de produção sustentável em processos como o PTC[®], Tecnored[®], Itmk3[®] e outros (17), e também como perspectiva de substituição parcial dos componentes carregados nos processos em alto-forno (18, 19), a utilização de pelotas autorredutoras baseiam-se fortemente na eliminação da necessidade de um agente redutor externo, incluindo-o diretamente no aglomerado, e têm demonstrado considerável flexibilidade quanto à possibilidade de reciclagem de resíduos como poeiras oriundas de processos siderúrgicos e variações das fontes de carbono que servem como agentes redutores, permitindo a redução do consumo de coque ao substituí-lo por alternativas mais limpas, como as biomassas (20, 21, 22).

Figura 1 – Produção de aço bruto a nível mundial para o ano de 2020.



Fonte: *World Steel Association* (2021) (14).

Devido à sua relevância, modelos computacionais que visam compreender e promover melhorias como o aumento de eficiência de fornos onde ocorrem tais processos tem sido alvos constantes de estudo nos últimos anos (23, 24, 25, 26, 27), no entanto, modelos que intentam descrever tal fenômeno em uma escala inferior, são um tanto raros, além de serem desenvolvidos por diversas abordagens (28).

Deste modo, no presente trabalho, a cinética global de redução para pelotas autorredutoras contendo biomassa como fonte de carbono foi analisada por meio da construção de um modelo numérico computacional, de modelos de redes neurais perceptron multicamadas e de ensaios cinéticos experimentais, visando a obtenção de *insights* para a aplicação destes materiais em processos convencionais ou novos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processos de Redução dos Óxidos de Ferro

Entre todos os minérios comumente carregados para redução no alto-forno, o hematítico se encontra como o mais utilizado, possuindo, quando quimicamente pura, cerca de 70% de ferro. A magnetita por sua vez possui aproximadamente 72,4% de ferro. Todavia, a real proporção de ferro em minérios comerciais varia entre 50 e 65% para minérios de alto teor e entre 30 e 50% para minérios de baixo teor (29). Embora possam ser empregados em sua forma primária como minério granulado, atualmente os minérios de ferro são utilizados também na forma de sinters (ou agregados) e pelotas. A sinterização e a pelletização são processos de aglomeração amplamente utilizados pelos quais os finos de minério são conformados em geometrias maiores com ou sem a utilização de cal e magnésia como fluxantes, compostos estes que servirão para diminuir a temperatura de fusão da escória e equilibrar sua basicidade, definida como a razão entre os teores de óxidos básicos (cal $[CaO]$ e magnésia $[MgO]$) e escórias ácidas (alumina $[Al_2O_3]$ e sílica $[SiO_2]$) (29).

Esta seção especificará as principais rotas de obtenção do ferro metálico, bem como suas principais vantagens e desvantagens, focando principalmente nos processos e fenômenos relacionados à autorredução.

2.1.1 Processo de Redução Indireta em Alto-forno

2.1.1.1 Uma Visão Geral do Processo

Os altos-fornos, onde ocorrem os chamados processos de redução direta e indireta, são fornos de cuba de operação contínua baseados no princípio de contracorrente (ou contrafluxo) nos quais os óxidos de ferro são quimicamente reduzidos e fisicamente convertidos em ferro gusa (ou metal quente) (19) a partir do emprego de carbono - principalmente na forma de coque - como agente redutor (30).

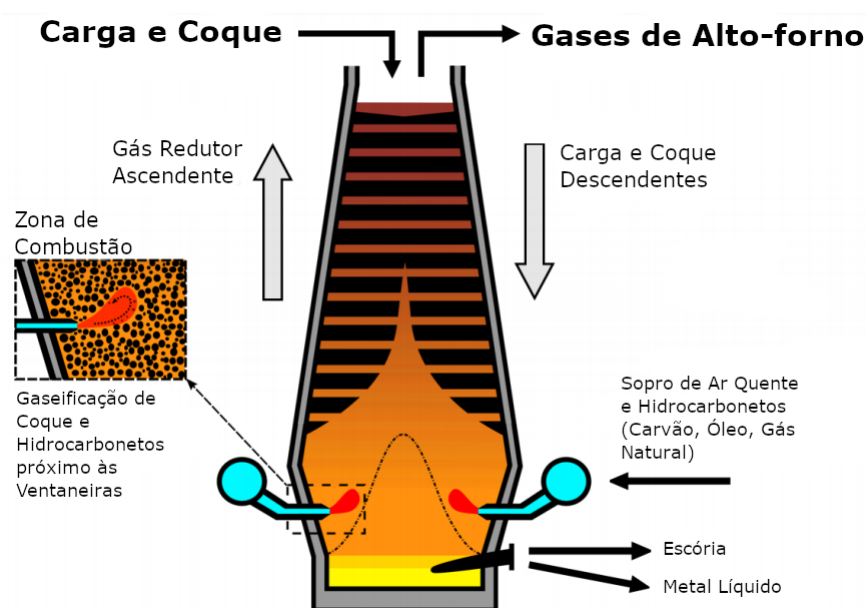
A produção do ferro gusa em alto-forno desponta dentre todos os outros como o processo de produção de ferro mais utilizado. Isso se deve não somente às elevadas taxas de produtividade, mas também ao alto grau de utilização de calor possível de ser obtido nesses tipos de fornos (29).

Outrossim, altos-fornos modernos possuem capacidade de produção da ordem de 12 mil toneladas por dia, com o grau de utilização de calor atingindo níveis de 85 a 90%, um feito considerável tornado possível pelas trocas de calor extremamente eficientes sucedidas no interior do mesmo.

Na parte superior do forno, o coque e outros materiais da carga de matéria-prima sólida

(sinter, pelotas, minério granulado e fluxantes) são carregados em camadas alternadas (figura 2). As características do material da carga estão limitadas por especificações severas e impactam fortemente o produto final (31). Já na parte inferior do forno, aonde a matéria-prima sólida de entrada demora de 5 a 7 horas para chegar e onde são convertidos ao produto final, a carga recebe um sopro de ar quente com temperaturas variando entre 1000 e 1300°C, oriundos de aquecedores usualmente do tipo cowper e injetado através das ventaneiras (30). Também por meio das ventaneiras, utilizando-se de lanças de injeção, hidrocarbonetos (gás natural [CH₄]) e carvão pulverizado são inseridos como matéria-prima adicional (32). Próximo a cada uma das ventaneiras o oxigênio do sopro quente reage com o coque formando inicialmente dióxido de carbono na chamada zona de combustão (*raceway*) e, posteriormente, sendo convertido em monóxido de carbono por meio das reações de Boudouard (*solution loss*), ascendendo em direção a parte superior do forno e reduzindo os óxidos de ferro em seu caminho. A ascensão do gás até o topo do forno leva entre 5 e 10 segundos e passa por uma série de complexas reações químicas. Ao fundo do forno, ferro gusa (1500 °C) e escória (1550 °C) líquidos são vazados e recolhidos regularmente. Ainda que o banho metálico se encontre em contato com a escória, esta permanece flutuando sobre o banho metálico devido à sua densidade inferior (19).

Figura 2 – Representação esquemática do alto-forno.



Fonte: Adaptado de SPANLANG (2016) (33).

Pesquisas recentes acerca do processo de redução em alto-fornos, focam-se principalmente em questões ambientais, visando tornar o processo mais limpo por meio de variações do processo (34) ou pela introdução de novos métodos para o aproveitamento dos gases e resíduos gerados (gases de topo e poeiras de combustão) pelo próprio alto-forno (35) ou externos (36).

Outros trabalhos tem como objetivo o modelamento do processo afim de obter parâmetros ótimos para o funcionamento do mesmo e adquirir maior entendimento do fenômeno (32, 37, 38).

Há ainda, aqueles que estudam alternativas para o carregamento de matérias-primas para o alto-forno, seja de forma experimental ou por meio de modelos computacionais (39, 40).

2.1.2 Processos de Redução Direta

A redução direta pode ser definida como um processo de redução no estado sólido por meio de intermediários gasosos em potenciais de oxigênio que favorecem a redução dos óxidos de ferro nos quais as reações ocorrem em temperaturas inferiores as de fusão da carga ferrífera (41), não permitindo a redução de outros óxidos como MnO , SiO_2 , etc (42). Uma vez que a baixa atividade termodinâmica desses elementos no estado sólido não permite que estes se dissolvam no ferro reduzido e considerando que estes são mais estáveis que os óxidos de ferro, eles permanecem na forma de óxidos não-reduzidos.

Devido a uma ampla gama de variáveis intercambiáveis para sua realização, como o tipo de agente redutor, podendo este ser gasoso, sólido à base de carvão, à base de biomassa, entre outros; além do tipo de forno, matérias-primas para o carregamento e outros parâmetros, existem inúmeros processos industriais para obtenção do ferro diretamente reduzido, entre os quais muitos são comercialmente aplicáveis.

Desde 1800, mais de 80 tecnologias para os processos de redução em estado sólido foram registradas, com tentativas de desenvolvimento de processos de larga escala com inúmeros diferentes métodos para conectar os reagentes, entre os quais, fornos de cadinho, fornos reverberadores, fornos regenerativos, fornos de cuba, fornos rotativos, fornos de leito fluidizado e várias combinações destes. No entanto, um número bem inferior de processos atingiu o nível de eficiência necessário para uso comercial (12).

Uma síntese dos principais processos de redução direta pode ser visualizada na tabela 1 classificando estes em 4 categorias principais: forno de cuba/leito móvel, forno de leito fluidizado, forno de soleira rotativa (RHF) e fornos rotativos (43, 44). Entre estes, 2 processos de leito móvel e agente redutor gasoso se destacam por sua produtividade e serão abordados de forma mais detalhada: o processo MIDREX[®] e o processo ENERGIRON[®] (também referido como HYL).

Tabela 1 – Principais processos de redução direta. Processos destacados em negrito são atualmente operações comerciais.

Fornos de Cuba (Shaft) - Leito Móvel	Leito Fluidizado	Forno de Soleira Rotativa	Forno Rotativo	Outros
MIDREX	FIOR	Inmetco	ACCAR/OSIL	HYL I
HYL ENERGIRON	FINMET	Iron Dynamics	R-N/ SL/RN	Höganäs
Purofer	Circored	FASTMET	Krupp-Renn/ CODIR	Dwight-Lloyd McWane
Nippon Steel (NSC)	Nu-Iron/HIB	Nippon Steel	DAV	MUST
Armco	Spirex	Shenwu	DRC	
Blair	Circofer	Salem	Jindal	
Finsider	Iron carbide	HeatFast	SIIL	
Bull	Novalfer	Primus	TISCO	
USC	Stelling	RedSmelt	BGRIMM	
Wiberg-Söderfors		Comet	Orcarb	
Plasmared			Basset	
Arex			SDR	
Ghaem			Kawasaki	
Midrex EDR			Strategic Udy	
Kinglor-Metor			LS-RIOR	

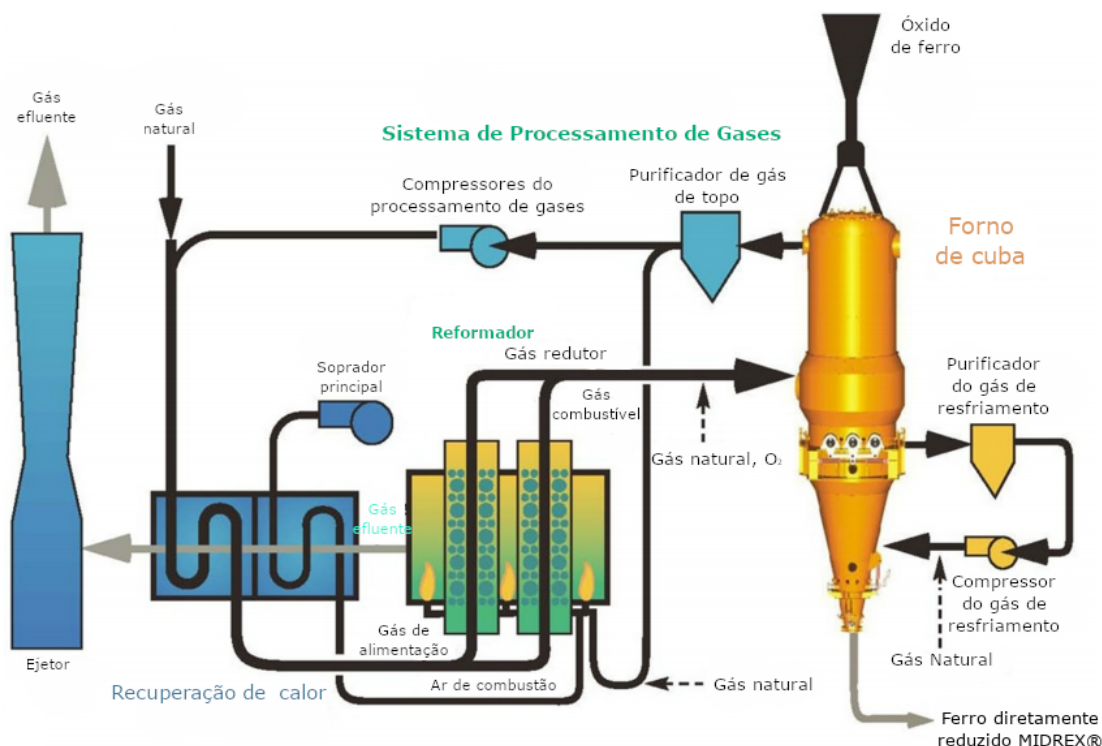
Fonte: Adaptado de BATTLE (2014) (12).

2.1.2.1 Processo MIDREX®

O processo MIDREX® consiste em um forno de cuba contendo um leito fixo de pelotas ou granulos (lump) de minério de ferro, com adição de gás redutor contracorrente (figura 3). As pelotas são carregadas pelo topo à temperatura ambiente e saem ao fundo como ferro diretamente reduzido (*direct reduced iron* [DRI]), podendo ser posteriormente convertido em ferro briquetado (*hot briquetted iron* [HBI]). Logo abaixo do ponto de adição de gás redutor, gases de resfriamento (com exceção nos casos em que se deseja obter o metal líquido) e/ou gases hidrocarbonetos como o metano (CH₄) - para conceder nível de carbono desejado, de acordo com as etapas posteriores do processamento e produtos finais a serem obtidos - podem ser injetados.

Devido à seu teor de CO e H₂ - gases responsáveis pela redução indireta - o gás de topo deixando o forno de cuba ainda possui considerável potencial redutor, porém requer tratamento antes de ser reutilizado, dada a presença de suas contrapartes oxidadas CO₂ e H₂O.

Figura 3 – Representação esquemática do processo MIDREX®



Fonte: Adaptado de Battle (2014) (12).

2.1.2.2 Processo ENERGIRON® (HYL)

O processo de redução direta ENERGIRON® (processo HYL), atualmente em sua terceira geração (HYL III), usa um forno de redução em cuba para produzir DRI. Ele é projetado para converter pelotas/minério de ferro em ferro metálico pelo uso de gases redutores em um forno de cuba de leito móvel gás-sólido. O O_2 é removido do minério de ferro por reações químicas baseadas em H_2 e CO , para a produção de DRI altamente metalizado (42).

As principais características do processo HYL consistem em (i) utilização de gases redutores ricos em H_2 com razão H_2/CO superior a 4, (ii) alta temperatura de redução geralmente superior a $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (iii) alta pressão de operação geralmente na faixa de 5 kg/cm^2 a 8 kg/cm^2 . A pressão de operação mais alta tem muitas características específicas que incluem (i) menor velocidade do gás, (ii) menor força de arrasto, (iii) menor arraste de poeiras, (iv) menor consumo de materiais de rolamento de ferro, (v) maior relação capacidade/tamanho da planta, e (vi) menor consumo de energia devido ao menor fator de compressão. A alta pressão de operação no forno de cuba também resulta em uma alta produtividade do forno, que é de cerca de 9 toneladas por hora por metro quadrado de área.

O processo é flexível para produzir três formas diferentes de produtos, dependendo das necessidades específicas de cada usuário. As três formas de DRI são DRI frio, HBI ou DRI quente (ferro 'Hytemp'). A descarga de DRI a frio é normalmente usada em uma aciaria adjacente

próxima à planta de redução direta. Também pode ser embarcado e exportado, desde que sejam seguidos alguns procedimentos e tomados os devidos cuidados para evitar a reoxidação. HBI é o DRI que é descarregado a quente, briquetado e depois resfriado. É um produto comercial geralmente destinado à exportação para o exterior. O ferro Hytemp é o DRI descarregado a quente, transportado pneumaticamente da planta DR para uma aciaria adjacente para sua alimentação direta no forno elétrico a arco (EAF). As opções de descarga para os três produtos, bem como o esquema de fluxo para o ferro Hytemp, são mostrados na Fig 2.

A configuração básica do processo é caracterizada por sua flexibilidade para processar diferentes tipos de gás. Os gases redutores podem ser gerados (i) diretamente, por reforma in situ de gás natural dentro do forno de poço, (ii) em um reformador externo de gás natural/vapor, (iii) como gás de síntese da gaseificação de combustíveis fósseis, biomassa, etc., (iv) do gás de exaustão do processo de redução de fundição, como o COREX[®], ou (v) de fontes de gás de coqueria (COG). Em todos os casos, a configuração do processo corresponde aos mesmos esquemas básicos de reformador zero, ajustando os tamanhos relativos dos equipamentos para a aplicação específica. Para as alternativas de reforma in situ e a vapor, a análise de gás natural (hidrocarbonetos pesados) não é um fator limitante. O gás de 'composição' pode ser de qualquer mistura de H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos em qualquer proporção.

Uma das características inerentes ao fluxo do processo ENERGIRON[®] que tem grande importância ambiental é a eliminação seletiva dos subprodutos gerados no processo de redução, nomeadamente água (H₂O) e CO₂. Esses subprodutos são eliminados por meio de sistemas de depuração de gás superior e remoção de CO₂, respectivamente. A remoção seletiva de H₂O e CO₂ otimiza os requisitos da mistura. A água produzida durante o processo de redução é condensada e removida da corrente de gás e a maior parte da poeira transportada com o gás também é separada. O gás depurado é então passado através do compressor de reciclagem de gás de processo, onde sua pressão é aumentada. O gás comprimido, depois de enviado para a unidade de remoção de CO₂, é combinado com a mistura de gases naturais, fechando assim o circuito de gás redutor.

Um fator chave do processo HYL é sua operação pressurizada. O uso de O₂ depende do teor de hidrocarbonetos. A metalização do DRI e o teor de carbono são controladas independentemente.

2.1.2.3 Agentes Redutores

De forma conjunta com a possibilidade de utilização de diversas geometrias e tipos de fornos, a redução direta se destaca pela grande variedade de agentes redutores possíveis quando comparada à outros processos. Entre os principais agentes redutores, destacam-se:

- a) Redutores gasosos: usualmente utilizados na forma de gás natural (CH₄), estes não podem ser usados para reduzir diretamente o ferro pois se decompõem em temperaturas inferiores às de redução dos óxidos deste, devendo passar por um reformador onde serão reformados à monóxido de carbono e hidrogênio através

de vapor e dióxido de carbono, processo este que é mais eficiente na presença de catalisador à base de níquel e à elevadas temperaturas (12). Outros redutores gasosos incluem os gases sintéticos ou *syngas*, com este podendo ser gases de saída de processos como os que ocorrem em altos-fornos, COREX®, conversores, fornos a arco elétrico ou produtos completamente sintéticos.

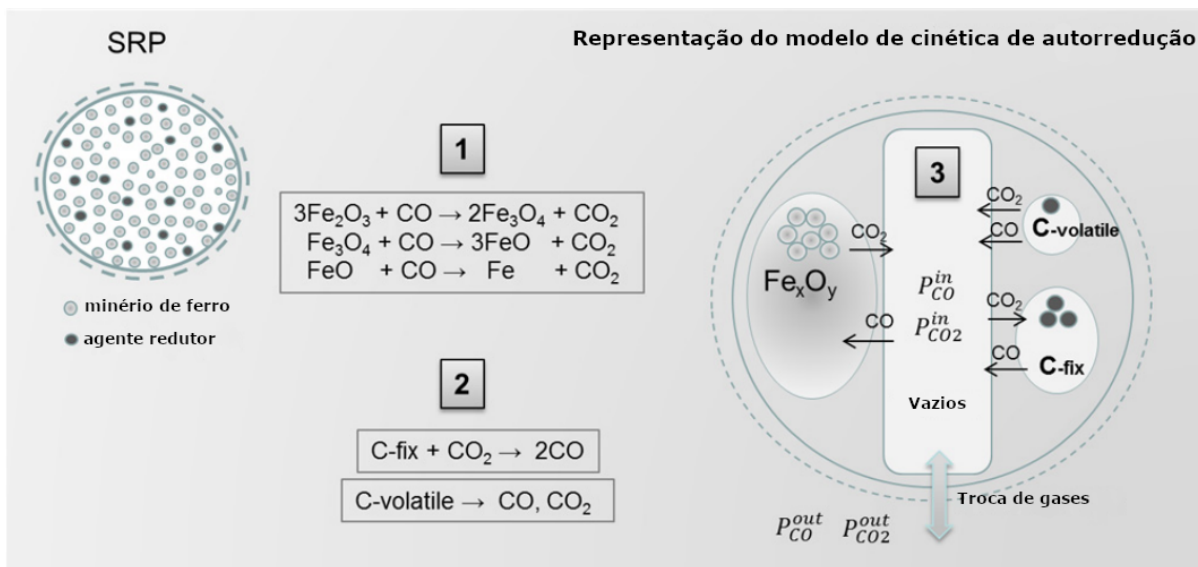
- b) Redutores à base de carvão: utilizados majoritariamente em processos baseados em fornos de soleira rotativa (RHF) ou fornos rotativos (RK), estes geralmente consistem na utilização de aglomerados autorredutores, sejam estes na forma de briquetes, pelotas ou outros. Estes aglomerados que contém materiais ditos carbonáceos em sua composição, terão sua carga de minério reduzida inicialmente por meio do contato com as partículas destes materiais, posteriormente tendo sua taxa de redução potencializada pelos gases formados durante o processo. Este processo será detalhadamente apresentado posteriormente nesta dissertação.
- c) Redutores à base de biomassa: Embora sua produção não atinja quantidades que possam fazer frente ao carvão, as biomassas se mostram uma alternativa limpa e renovável em comparação a este. Sua aplicação ainda não se encontra desenvolvida a nível comercial, contudo experimentos em escala reduzida baseados no processo ITmk3® obtiveram sucesso na redução direta dos óxidos.
- d) Redutores à base de resíduos orgânicos: materiais como pneus, plásticos e outras substâncias que contém carbono foram introduzidas como agentes redutores em processos como o Tecnored, reduzindo custos e impactos ambientais.

2.1.3 Autorredução

O processo de autorredução consiste em uma tecnologia de redução no estado sólido que independe de agentes redutores externos como gases ou outras fontes de carbono, monóxido de carbono ou hidrogênio - responsáveis pelos processo de redução direta e indireta - uma vez que estes serão formados por meio de sua composição própria com a elevação da temperatura. Este é geralmente composto por finos de minério, finos de material carbonáceo, e eventuais fluxantes e aglomerantes, podendo incluir também resíduos oriundos da própria siderurgia, tais quais lamas e pós de sistemas de limpeza e carepas de laminação a quente (41). Embora seja dito que este se trate de um processo de redução no estado sólido, principalmente devido a independência em relação a redutores externos, o que de fato ocorre é a formação de gases redutores por meio de reações entre as matérias-primas, reduzindo este a um processo gás-sólido interno entre as partículas do aglomerado autorredutor (45). Desta forma, o contato íntimo entre as partículas que se encontram sob elevada pressão parcial adquirida devido à ausência de N_2 , tende a possibilitar altas velocidades de reação e assim, baixos tempos de residência em forno (46). Esta curta distância entre o óxido e agentes redutores permitem que o aglomerado seja considerado como uma espécie de microrreator, com o CO_2 gerado a partir da redução do óxido de ferro e o CO

proveniente da reação de Boudouard podendo ser trocados rapidamente em vacâncias internas ao aglomerado.

Figura 4 – Representação esquemática do fenômeno interno de um aglomerado autorredutor.



Fonte: Adaptado de KOWITWARANGKUL (2014) (28).

A figura 4 esquematiza o processo de autorredução por meio da demonstração do fenômeno interno de um aglomerado autorredutor, destacando a cinética e principais reações químicas. O CO e o CO₂, inicialmente ausentes, tem suas quantidades iniciais formadas a partir da interação sólido-sólido entre o agente redutor possuidor de carbono fixo, seja este carvão, coque, biomassa ou outros e as partículas de minério, além da desvolatilização do carvão. Reações entre o carbono fixo e o CO₂ formado possibilitam maior formação do monóxido de carbono que servirá como agente redutor. As reações subsequentes são as propriamente ditas reações de redução dos óxidos de ferro em etapas, de hematita à magnetita, desta última à wüstita e finalmente ao ferro metálico.

2.1.3.1 Aglomeração do Minério de Ferro

Uma das etapas inerentes ao processo de autorredução é a chamada aglomeração, na qual as matérias-primas são compactadas em geometrias que favoreçam o contato entre as partículas, assegurando não só uma ocorrência efetiva das reações, através de proporções corretas segundo a estequiometria e adequada homogeneização adquiridas durante a etapa de mistura, como também uma maior resistência mecânica para o aglomerado.

Entre os vários processos de aglomeração de minérios existentes, dois são essencialmente utilizados para a produção de aglomerados autorredutores: a pelletização a frio e a briquetagem.

Na pelletização, a mistura é continuamente dosada em discos ou tambores, sendo que estes possuem tamanho, inclinação e rotação variados. No decorrer do processo, as pelotas

nucleiam e exibem aumento constante em seu diâmetro e, a depender de parâmetros operacionais e características das matérias-primas, estas são extraídas ao atingirem determinada faixa de diâmetro ou após determinado tempo de residência (47).

Com o desenvolvimento de tecnologias que permitiram que processos de aglomeração como a pelotização atingissem maior eficiência quanto ao custo, a proporção de utilização de pelotas como matéria-prima na obtenção de ferro se elevou de 8% em 1965 para 32% em 1985, quantidade superior a de granulos (lump) utilizados mas ainda inferior a de sínter (12).

De forma a garantir as propriedades dos aglomerados uma série de ensaios, além de caracterizações químicas tradicionais, podem ser realizados. Estes buscam conferir não somente a qualidade da matéria-prima, entre as quais o minério, o aglomerante e até mesmo agentes redutores, mas também resistência que permita o processo de redução a que o aglomerado se destina e eventual transporte dos mesmos. A tabela 2 relaciona os principais ensaios para avaliação de características das pelotas comerciais bem como as normas a que se referem.

Tabela 2 – Ensaios e métodos para determinação de características e medição de qualidade de pelotas de minério de ferro.

Ensaio	Tipo de Pelota	Norma Relevante	Propósito	Valores Típicos
Número de queda	Verde/seca	—	Estimar a habilidade de resistir a quedas durante o manuseio.	4-7 (Verde)
Resistência à compressão	Seca/endurecida	ISO 4700	Estimar a habilidade de suportar forças compressivas sem fraturar - propriedade importante para eventual transporte e no interior do leito de pelotas.	250-300 daN (Endurecida)
Densidade a granel/ Densidade de carga	Endurecida	ISO 3852	Crucial para a logística, de modo a estimar a carga a ocupar determinado volume.	2000-2500 kg/m ³
Densidade aparente	Endurecida	ISO 15968	Um método indireto para estimar a porosidade da pelota.	3000-5000 kg/m ³
Índice de colagem	Endurecida	ISO 11256	Tendência das pelotas a formar agregados durante a redução em forno de cuba.	Preferencialmente IC<20
Índice de tamboramento	Endurecida	ISO 3271	Para medir a friabilidade das pelotas.	93-96%, +6,3 mm
Índice de abrasão	Endurecida	ISO 3271	Para estimar a geração de finos.	<5%, -0,5 mm
Redutibilidade	Endurecida	ISO 11258	Para determinar a extensão da metalização sob condições redutoras.	1,2-1,3
Grau de redução/ Índice de desintegração	Endurecida	ISO 11257	Estima a geração de finos durante a redução.	1,5-2,0%, -3,15 mm
Índice de inchamento	Endurecida	ISO 4698	Para averiguar o aumento percentual do volume das pelotas em diferentes temperaturas.	20%

Fonte: Adaptado de BATTLE (2014) (12).

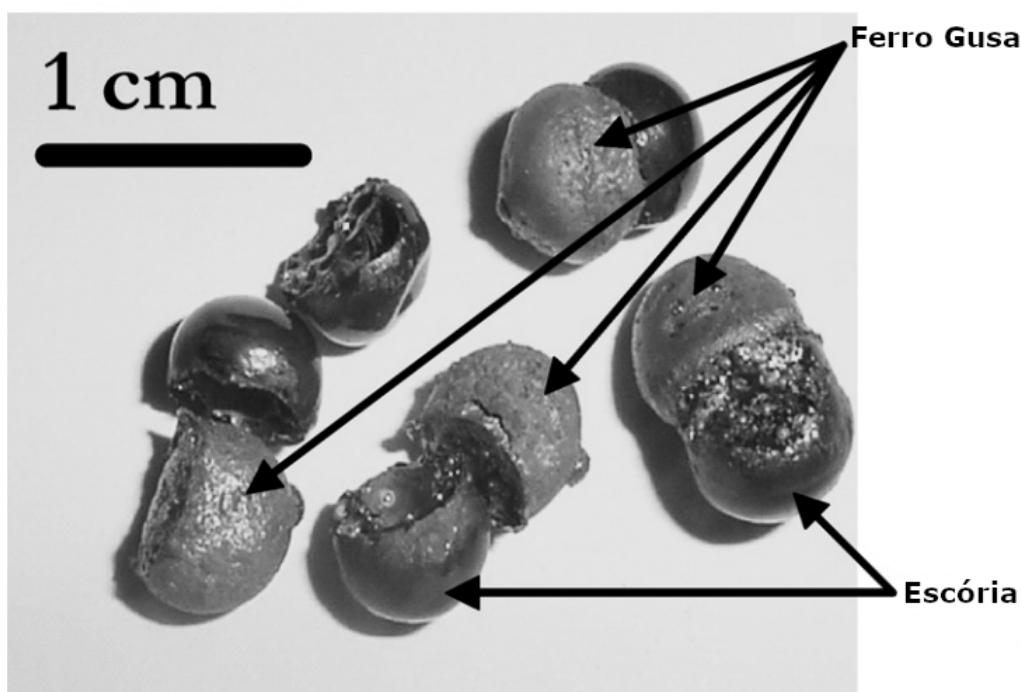
A técnica de briquetagem, por sua vez, consiste na dosagem contínua da mistura por

meio de dispositivos especiais ou mesmo por ação da gravidade, entre rolos estampados com o formato de meio briquete com a geometria desejada. Na sequência a mistura é prensada na passagem pelos rolos, formando o briquete.

2.1.3.2 Processos de Autorredução

Entre os processos de autorredução, ou seja, aqueles que recebem aglomerados autorreductores como carga, um considerável número de tecnologias são baseadas no forno de soleira rotativa (*Rotary Hearth Furnace* [RHF]), nos quais as pelotas ou misturas minério-carvão são reduzidas até graus de metalização que alcançam cerca 90% de ferro. Este processo é realizado entre 1100 e 1200 °C e o grau de metalização é atingido em tempos que variam entre 15 e 20 minutos (48). O material de saída do RHF não é líquido e contém quantidades excessivas de cinzas provenientes do carvão e ganga oriuna do minério e deve ser fundido, usualmente em forno a arco elétrico (EAF) para possibilitar a separação do metal. Esses processos incluem o Iron Dynamics®, o Fastmelt®, o Redsmelt®, o Sidcomet®, Maumee®, entre outros que serão detalhados posteriormente. Um destes processos, o Primus®, utiliza um forno vertical de múltiplas soleiras ao invés do RHF. Outro, o ITmk3®, opera a temperaturas mais elevadas, entre 1200 e 1300 °C, fundindo o metal e a escória para produzir um *nugget* ou pepita de metal (figura 5).

Figura 5 – *Nuggets* de ferro fixados à escória após retirada do forno.



Fonte: Adaptado de ANAMERIC (2006) (49).

Entre as desvantagens técnicas destes processos destaca-se a produtividade limitada devido à limitações nas transferências de calor que controlam a taxa de redução. Em adição, no

processo ITmk3[®], uma boa e definida separação entre metal e escória é necessária.

Outras características deste tipo de forno envolvem médios custos de instalação, eficácia para a reciclagem de resíduos siderúrgicos como pós e lamas e a baixa eficiência energética devido a necessidade de uma chama com relação $\text{CO}/\text{CO}_2 > 2,0$ constante.

Outras tecnologias para autorredução se baseiam em fornos de cuba, sendo o processo TecnoRed[®] e o OxiCup[®] as principais. Diferentemente dos fornos RHF, nos quais o produto é sólido, estes produzem metal líquido, utilizando apenas um reator em todo o processo. Devido à ausência de partes internas móveis, estes fornos promovem baixa geração de finos e apresentam baixos custos de investimento para sua implementação (47).

As principais tecnologias de produção do ferro metálico a partir de aglomerados autorreduzíveis serão detalhadas nos tópicos a seguir, iniciando com os processos baseados em fornos de soleira rotativa (RHF) e, em seguida, os processos baseados em fornos de cuba.

2.1.3.2.1 Processo RedSmelt[®]

Desenvolvido pela empresa alemã SMS Demag, este processo utiliza um forno RHF para reduzir pelotas de cura a frio constituídas por finos de minério de ferro, finos de um agente redutor (usualmente carvão) e um agente ligante, necessária para conferir a resistência adequada uma vez que pelotas autorredutoras não podem passar pelo processo de endurecimento a elevadas temperaturas. As pelotas utilizadas possuem diâmetro médio que varia entre 8 à 16 mm e são carregadas no forno em camadas de até 30 kg/m². Com o aquecimento até cerca de 1370 °C, ocorrem as reações de vaporização da água, desvolatilização do carvão e redução dos óxidos de ferro, com o contato próximo entre os componentes do aglomerado favorecendo altas taxas de reação (46). A reoxidação do ferro nos estágios finais do forno é prevenida pela operação em atmosfera abaixo das condições estequiométricas necessárias para tal. A carga ferrífera produzida é descarregada a quente, de onde segue para um forno a arco submerso (SAF), para separação metal-escória.

Entre as principais vantagens deste processo, destacam-se a possibilidade do uso direto de finos de minério como matéria-prima, a ampla gama de agentes redutores utilizáveis e os baixos tempos de residência até a redução (entre 12 e 18 minutos).

2.1.3.2.2 Processo Fastmelt[®]

Surgindo como uma solução para recuperar resíduos siderúrgicos, incluindo poeiras de fornos a arco elétrico (EAF), o processo Fastmelt[®] produz ferro diretamente reduzido e óxido de zinco a partir de rejeitos que contenham metais valiosos como tal (50).

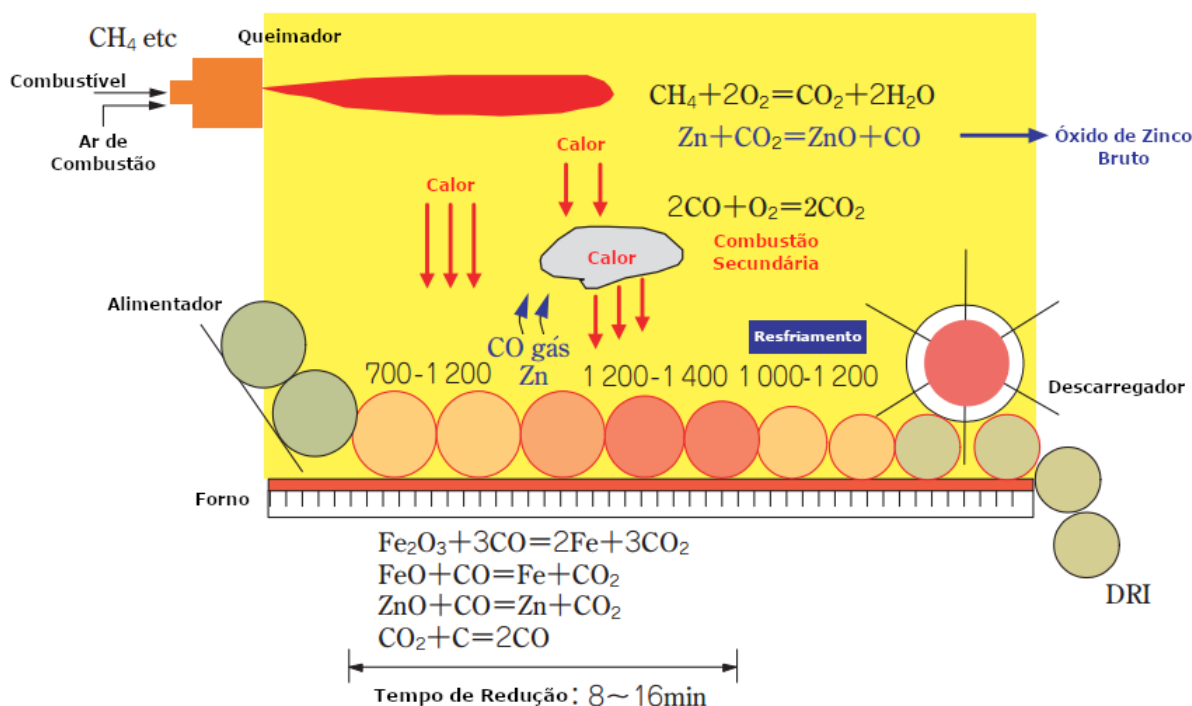
O processo Fastmelt[®] ou Fastmet[®] se difere de processos de redução à base de gases redutores reformados oriundos do gás natural, aquecendo e reduzindo aglomerados compósitos

que consistem de minério ou resíduos de usinas siderúrgicas, e carvão. O processo único e simples que envolve rápida elevação de temperatura é também acompanhado por uma rápida reação de fusão. Os aglomerados são carregados em uma ou duas camadas ao longo do forno e aquecidas usando calor de radiação. Isso previne a oxidação dos aglomerados, ainda que os gases de exaustão de combustão no forno possuam significativo potencial oxidante. Vale mencionar que o processo possibilita o aquecimento e redução dos aglomerados simultaneamente e efetivamente a uma razão ar-gás ideal no forno. Em adição, o gás combustível gerado a partir do carbono contido nos aglomerados, queima acima destes, em combustão secundária. Isso reduz significativamente as emissões de NO_x, apesar do fato deste ser um forno que queima a elevadas temperaturas, sendo esta outra das qualidades do processos Fastmelt®.

Matérias-primas como poeiras de siderurgia podem ocasionalmente gerar dioxinas conforme são queimadas. No entanto, no processo Fastmelt®, a temperatura do forno passa dos 1300°C, sendo elevada o suficiente para evitar a geração de dioxinas.

A sequência típica do processo Fastmelt® consiste inicialmente na mistura dos resíduos siderúrgicos compostos principalmente por finos de minério com carvão pulverizado, aglomerando a mistura em pelotas ou briquetes. Na sequência, os aglomerados são secos em um secador e posicionados no interior do forno RHF (figura 6) em até duas camadas. As pelotas ou briquetes devem ser isolados do ar conforme entram no forno. A alimentação do forno deve ser precisamente controlada. Um método de aquecimento rápido é adotado para aquecer as pelotas ou briquetes no interior do forno, logo atingindo a temperatura de 1350 °C. O calor faz com que o processo de autorredução se inicie. De 8 e 16 minutos após o início do processo em forno, os aglomerados são convertidos em ferro diretamente reduzido (DRI), que pode ser vazado para outras etapas do processo ou descarregado do forno. O DRI descarregado do forno pode ser transferido para um forno de fusão em um contêiner transportador, ou resfriado e carregado em um alto-forno.

Figura 6 – Representação esquemática do forno RHF utilizado no processo Fastmelt®.



Fonte: Adaptado de TSUTSUMI et al (2010) (51).

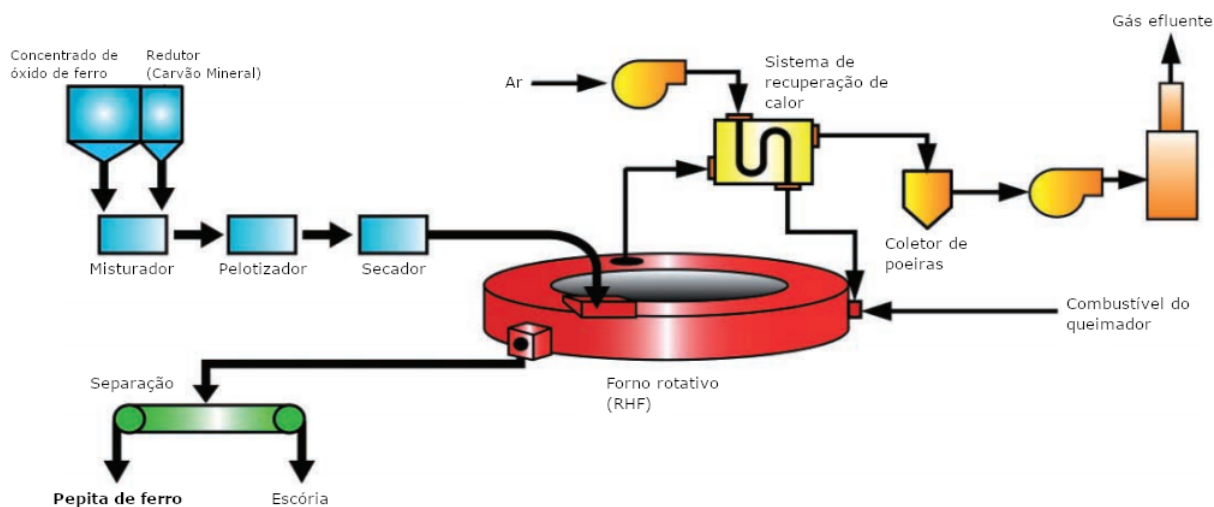
Ao considerar os custos de investimento de uma unidade Fastmelt® deve-se considerar que estas variam significativamente com a capacidade desejada para a instalação e a locação planejada. A economia total do processo Fastmelt® também é influenciada pelas matérias-primas utilizadas (52).

2.1.3.2.3 Processo ITmk3®

O processo ITmk3® (lê-se *IT mark three*), que produz ferro de alta qualidade a partir de finos de minério e carvão, foi desenvolvido baseado em um conceito único de tecnologia de compósito de minério de ferro e carbono. Seu desenvolvimento teve início em 1996, em Kakogawa, no Japão, seguido de operações-teste em uma planta piloto e posteriormente em uma planta piloto de larga escala. Constituída por três zonas de aquecimento (alimentação, redução e fusão) e uma zona de resfriamento, e com a primeira instalação comercial (figura 7) construída nos Estados Unidos, o processo ITmk3® é um processo de produção de gusa rápido que inclui etapas de redução do minério, carbonetação e fusão do ferro para separação da escória, todas estas à temperaturas relativamente baixas (53).

Nas zonas de aquecimento, as pelotas, com seu diâmetro na faixa de 17 à 19 mm, produzidas por meio de finos de minério de ferro, finos de material carbonáceo como agente redutor e um agente ligante, são carregadas em um forno do tipo RHF e aquecidas até temperaturas da ordem de 1350 °C, onde, assim como nos processos Fastmelt® e Redsmelt®, ocorre a remoção de

Figura 7 – Representação esquemática de uma instalação para o processo ITmk3®.



Fonte: Adaptado de KIKUCHI et al (2010) (53).

água, desvolatilização do carvão e redução dos óxidos de ferro. A seguir, ocorre o aquecimento da ganga e das cinzas, que leva ao amolecimento e posterior coalescimento da escória, propiciando a formação de uma casca oca de ferro metálico, com um nódulo de escória anexado a esta. Na zona de fusão, ocorre a formação de gotas de ferro líquido, seguida do colapso da casca metálica. A partir do coalescimento destas gotas de ferro metálico, formam-se os *nuggets* de ferro, totalmente separados da escória (46).

Entre as principais vantagens do processo, destacam-se (53):

- a) a simplicidade do processo;
- b) a possibilidade do uso direto de matérias-primas como finos de minério de ferro, carvão combustível sem a necessidade de sinterização ou coqueificação, uma vez que alta resistência não é um atributo necessário ao processo em forno RHF (54);
- c) alta eficiência energética;
- d) baixo impacto ambiental;
- e) fácil ajuste de produção devido a possibilidade de parada e reinício do processo, ao contrário de processos contínuos como o alto-forno;
- f) baixo custo das instalações;
- g) a maior parte dos equipamentos envolvidos no processo tem confiabilidade industrialmente comprovada;
- h) a instalação é de fácil operação, sem a necessidade de se lidar com uma carga ferrífera fundida, o que é sem precedentes entre os processos de produção de ferro.

2.1.3.2.4 Processo Inmetco®

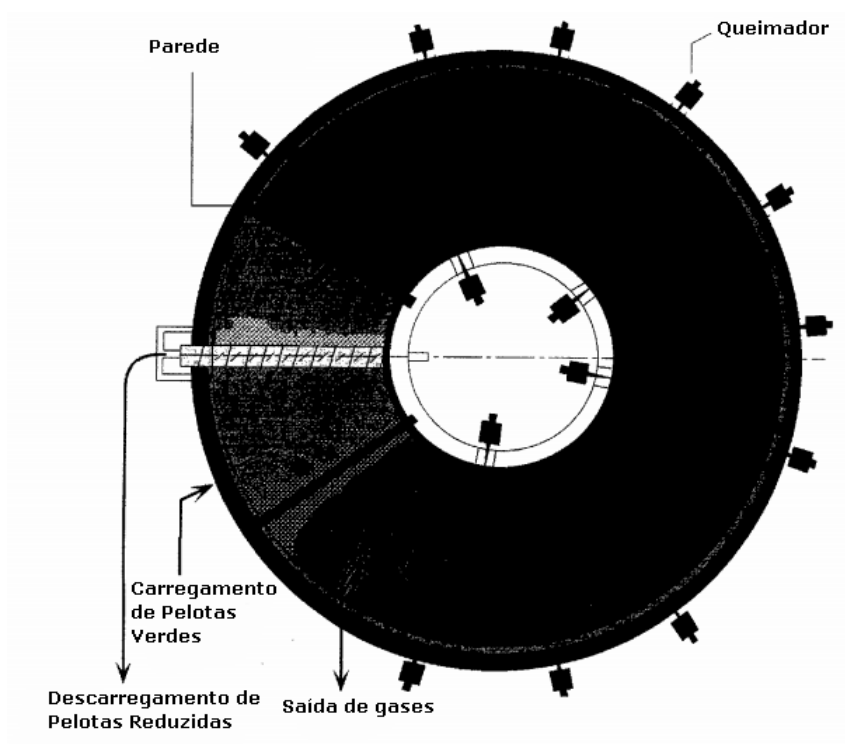
De forma semelhante aos processos anteriormente descritos, o processo Inmetco® utiliza um forno RHF para reduzir pelotas constituídas por uma mistura de finos de minério de ferro, resíduos siderúrgicos ricos em ferro, agentes redutores e um agente ligante. A diferença para este processo, consiste na utilização de um agente ligante de ação rápida, de modo a garantir propriedades mecânicas afim de evitar a degradação no manuseio e operação (46).

A primeira etapa do processamento envolve a recepção ou coleta de diversos resíduos e pré-tratamento destes (55), quando necessário, de modo a certificar um material de tamanho uniforme. Esses resíduos pré-tratados são armazenados em silos separados, a partir dos quais são alimentados para o processo a uma taxa cuidadosamente controlada. Os resíduos são misturados aos finos de minério, coque (ou carvão) e ligante em uma rosca transportadora. Essa mistura segue para um disco pelletizador onde é combinada com água para produzir pelotas fortes o suficiente para resistir à desintegração nas operações térmicas subsequentes. Como as pelotas não passam por tamboramento durante o processo de redução, a resistência exigida é mínima.

A etapa seguinte no processo é a redução parcial de óxidos metálicos em forno RHF. No forno, parte do carbono nas pelotas reage com o oxigênio dos resíduos para reduzir o metal. Determinada porção de zinco, chumbo e halogênios contida nos gases de combustão é absorvida pelo sistema de tratamento de gás de saída. Uma vez reduzidas, as pelotas metálicas quentes são transferidas para os fornos a arco elétrico em contêineres selados.

Também de forma idêntica a processos anteriormente detalhados, destacam-se como vantagens deste processo a possibilidade do uso direto de finos de minério de ferro, a vasta flexibilidade na escolha de materiais carbonáceos a serem empregados como agentes redutores, baixos tempos de redução (altas taxas de reação) e a utilização de equipamentos com tecnologia industrialmente comprovada.

Figura 8 – Representação esquemática do processo Inmetco®.



Fonte: Adaptado de SEKIBARA (2000) (56).

2.1.3.2.5 Processo Iron Dynamics® (IDI)

O processo Iron Dynamics® é baseado em um forno RHF, o qual reduz uma carga de minério de ferro e agentes redutores carbonáceos à ferro metálico sólido que é carregado em um forno a arco submerso para completar a redução e fundir e dessulfurar o ferro reduzido. A fusão do DRI também permite uma separação de fases entre o ferro e escórias líquidas resultantes (57).

O processo IDI é composto de cinco etapas: recepção de matérias-primas, preparação do minério e agente redutor (carvão), pelletização, redução em forno de soleira rotativa e fusão em forno a arco submerso. Após a recepção do minério, este passa por secagem até a obtenção de um teor de umidade inferior a 0,5% utilizando gases de saída do próprio forno RHF. O minério é também beneficiado por meio de separadores magnéticos com o objetivo de reduzir a quantidade de sílica. Este é então moído na granulometria de $50\% < 200\mu\text{m}$. O carvão é transportado para um pulverizador de carvão de modo a atingir a granulometria de $80\% < 200\mu\text{m}$. Minério e carvão moídos são intensivamente misturados a ligantes e água em um misturador e carregados em pelletizadores de disco. As pelotas úmidas são secas até atingirem valores inferiores a 1% de umidade e pré-aquecidas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um secador de grade circular. O carregador recebe as pelotas secas e as posiciona no interior do forno em camadas de 1 a 1,5 pol. de espessura.

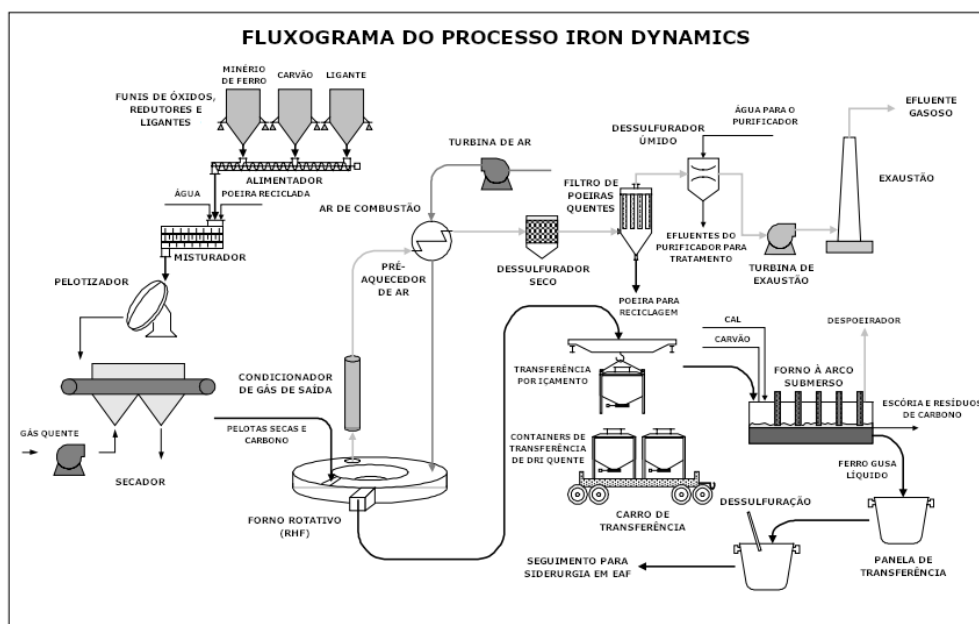
O forno de soleira rotativa a gás natural possui oito zonas de reação, sendo que nestas, a temperatura, o fluxo e a composição dos gases são controlados para prover adequados calor, taxas de redução e proteção para as pelotas em cada uma destas zonas. O DRI de saída do processo

exibe cerca de 85% de metalização.

Uma instalação adicional introduz fluxantes, coque, sílica ou ainda outros materiais aos recipientes transportadores de DRI objetivando controlar a química da escória durante o processo de fusão no forno a arco submerso. O sistema de gases de saída remove calor, poeiras e dióxidos de enxofre e nitrogênio do gás de combustão. Um pós-queimador queima qualquer eventual CO restante no duto de saída de gases resfriado a água. O gás é resfriado e o NO_x removido no resfriador primário. O gás de saída é usado para pré-aquecer o ar de combustão e fornecer calor para o minério, carvão e secadores de pelota. Após os secadores de pelota, o gás é filtrado e o SO_x é removido anteriormente ao descarregamento. O DRI e os aditivos adentram a camada de escória do forno a arco submerso por gravidade, onde a fusão acontece. A média de metalização nesta etapa é de cerca de 95,8%. A escória é removida do forno para potes de escória e transferida para unidades de processamento de escória.

As vantagens do processo incluem o carregamento direto de finos de minério de ferro como matérias-primas, vasta variedade de redutores sólidos possíveis, tempo de redução mínimo, menor custo de investimento quando comparado a processos de redução direta à base de redutores gasosos e, uso de equipamentos com tecnologia de eficiência industrialmente comprovada.

Figura 9 – Representação esquemática da sequência de operações do processo Iron Dynamics®.



Fonte: Adaptado de LOCKWOOD GREENE (2000) (57).

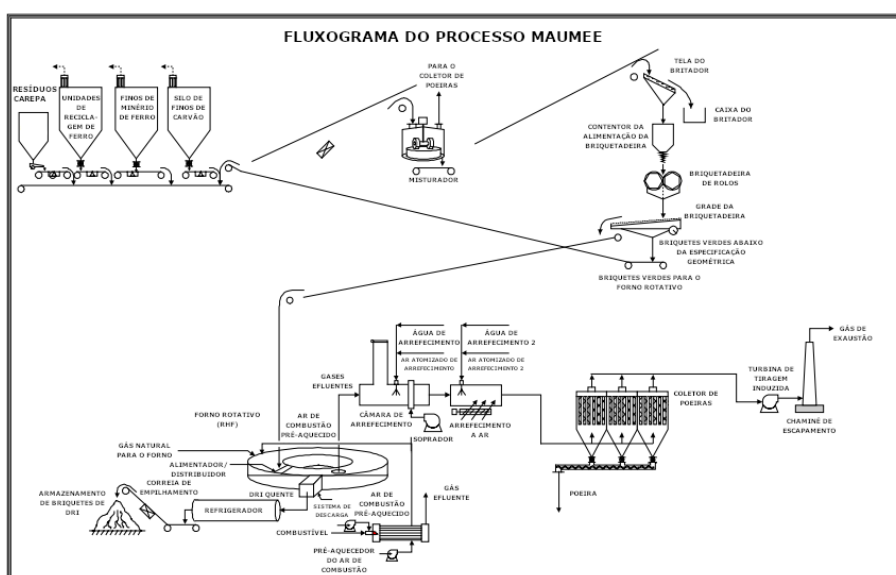
2.1.3.2.6 Processo MauMee® (DryIron)

Também referido como DryIron, o processo MauMee® é outro dos processos baseados em fornos RHF. Neste, pelotas produzidas a partir de resíduos de ferro oxidado descartado e carvão não-metalúrgico pulverizado são reduzidas para produzir ferro metálico, atingindo graus de metalização superiores a 90% (57).

O óxido de ferro introduzido em um forno Maumee® na forma de pelotas ou briquetes constituídos de finos de óxidos de ferro e carvão ou coque elimina a necessidade de secagem inicial. Sob condições de elevada temperatura ideais (cerca de 1290 °C), o óxido de ferro deverá reagir com o carbono fixo para formar ferro metálico no briquete, resultando na liberação de CO₂.

A razão carbono fixo/óxido de ferro teórica é de 1,5:1. No entanto, o processo MauMee® foi formulado para produzir ferro metálico usando uma razão carbono/óxido de 6:1, o que resulta na evolução de ambos CO e CO₂, deixando um nível de carbono residual de cerca de 4%. O ponto principal deste processo é controlar a razão CO/CO₂ de modo a minimizar a reoxidação, o consumo de carbono e o tempo de residência em forno. No interior do forno, as pelotas são aquecidas a cerca de 1300 °C. A secagem das pelotas, a desvolatilização do carvão e a redução dos óxidos de ferro ocorrem durante o processo de aquecimento. Desta forma, assim como para a maioria dos processos de autorredução, o contato íntimo entre o óxido de ferro e o carbono a elevadas temperaturas resultam em igualmente altas taxas de reação, possibilitando a obtenção do DRI com baixos tempos de residência. As principais vantagens deste processo são as mesmas mencionadas para o processo IDI.

Figura 10 – Representação esquemática da sequência de operações do processo Maumee®.



Fonte: Adaptado de LOCKWOOD GREENE (2000) (57).

2.1.3.2.7 Processo TecnoRed®

Desta vez se tratando de um processo baseado em fornos de cuba, o forno TecnoRed® é uma tecnologia desenvolvida no Brasil.

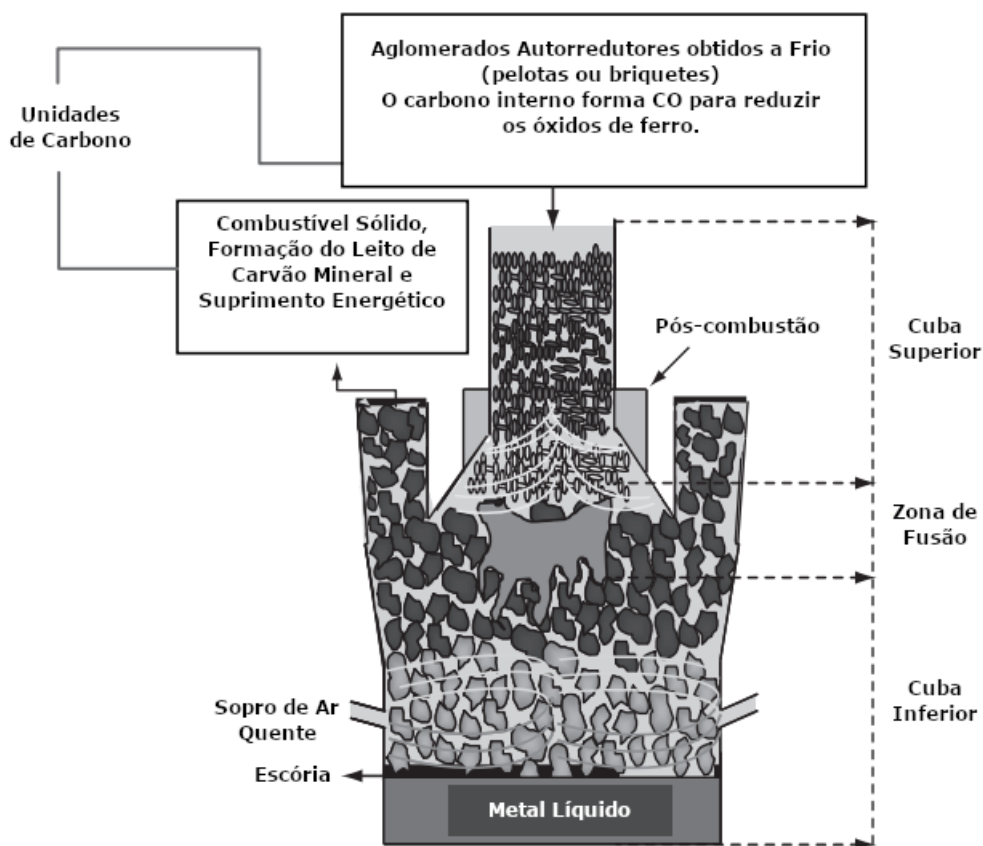
O processo TecnoRed® pode ser considerado um grande avanço entre as tecnologias de autorredução, apresentando duas inovações em relação aos fornos de cuba de leito móvel tradicionais (58), sendo que estas descrevem o processo de forma sucinta:

- o uso de alimentadores laterais para combustíveis sólidos que possibilitam a prevenção da reação de Boudouard na cuba superior e, desta forma, concentrando a energia gerada na região de maior demanda para esta;
- a pós-combustão interna do gás CO ascendente, gerando energia adicional que contribui para a rápida redução dos aglomerados autorredutores na zona de fusão do forno.

Utilizando aglomerados autorredutores tradicionais, compostos principalmente por finos de minério e de material carbonáceo, a distinção em relação aos demais processos reside na utilização de combustível adicional diretamente no forno para fornecer o calor necessário para a ocorrência das reações.

Os aglomerados reduzidos são então fundidos em atmosfera redutora na chamada zona de fusão, fenômeno acompanhado da escorificação da ganga e das cinzas no estado líquido. Desta forma, carga ferrífera líquida se acumula na cuba inferior (46).

Figura 11 – Representação esquemática do processo TecnoRed®.



Fonte: Adaptado de NOLDIN Jr. et al (2005) (59).

O processo Tecnored[®] possui inúmeras vantagens, entre as quais destacam-se:

- a) possibilidade de aproveitamento de resíduos siderúrgicos, constituindo matérias-primas de baixo custo;
- b) possibilidade de emprego de combustíveis de baixo custo, como o coque verde de petróleo, carvões minerais, biomassas, etc.;
- c) alto controle da produção, podendo se adaptar a maiores ou menores demandas;
- d) alta produtividade;
- e) elevada eficiência energética;
- f) baixo impacto ambiental;
- g) baixo custo de investimento;
- h) baixo custo de produção.
- i) facilidade no aumento ou redução da capacidade de produção.

2.1.3.2.8 Processo OxiCup[®]

Pesquisas feitas acerca do desenvolvimento de tijolos autorredutores, usualmente chamados *C-Bricks*, acompanharam a invenção dos fornos OxiCup[®], os quais foram desenvolvidos pelas companhias ThyssenKrupp Stahl AG e Huttenwerken Krupp Mannesmann GmbH juntamente com Küttner GmbH, B.U.S. AG e Messer U.K. Ltd. Esses agregados, maiores do que as pelotas ou briquetes autorredutores, tornam possível a reciclagem interna de poeiras ou lamas, o que não poderia ser feito satisfatoriamente até a sua criação. Desta forma, uma planta piloto para teste industrial teve sua construção iniciada em 1999, na cidade de Duisburg, Alemanha, sendo promovida para planta industrial em 2004 (60).

Os *C-Bricks* são tijolos hexagonais com comprimentos entre as extremidades variando entre 10 e 15 cm. Estes são formados por uma mistura dos resíduos siderúrgicos citados com um agente carbonáceo e cimento.

Constituídos de três zonas distintas, os fornos OxiCup[®] são caracterizados por suas zonas superior, ou zona de alimentação; a zona intermediária, onde ocorrem respectivamente o pré-aquecimento e a redução dos tijolos autorredutores, juntamente com a formação da escória e; a zona inferior, onde o metal líquido é separado da escória (46).

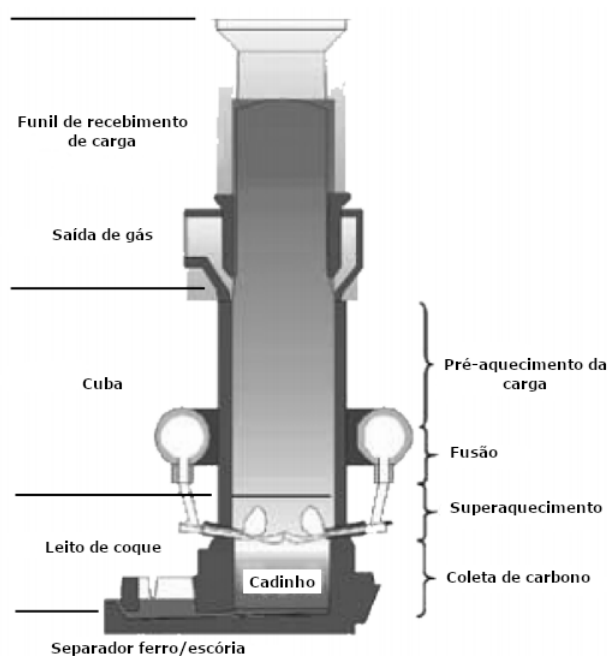
Coque na granulometria de 90 a 150 mm é utilizado como combustível e reage com o ar a 600 °C, que é injetado através de ventaneiras de forma semelhante ao que ocorre no alto-forno. Devido a insuficiências energéticas do processo, causadas principalmente pela baixa geração de calor durante a combustão do coque na temperatura de operação, utiliza-se ar enriquecido com oxigênio ou injeta-se este diretamente de modo a compensar as exigências do caráter endotérmico das reações de redução, de forma a não somente reduzir a carga, como também fundi-la. Desta

forma, o metal é superaquecido e carburado a depender das dimensões do forno, e vazado de forma contínua, podendo ser coletado, por exemplo, em carros torpedo (46).

Entre as principais vantagens deste processo, destacam-se:

- a) possibilidade de implantação em usinas já existentes por meio de simples alterações;
- b) baixo custo de investimento;
- c) similaridade em relação aos processos em alto-forno;
- d) possibilidade de utilização de resíduos oriundos de operações siderúrgicas como poeiras e lamas;
- e) flexibilidade de produção.

Figura 12 – Representação esquemática do processo OxiCup®.



Fonte: Adaptado de LI et al (2014) (61).

2.2 Físico-química do Fenômeno de Autorredução

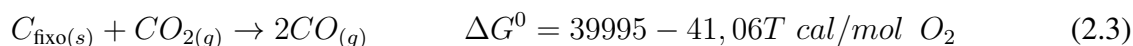
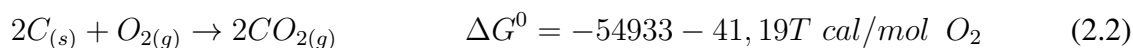
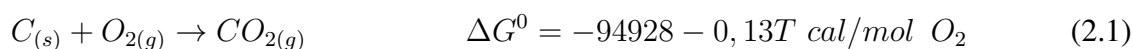
As reações que descrevem os fenômenos de redução podem ser classificadas em dois grupos, sendo estes: reações de redução indireta (ou reações gás-sólido) ou reações de redução direta (ou reações sólido-sólido).

Ainda que a autorredução seja muitas vezes mencionada como um processo no estado sólido, este, na realidade, produz seu próprio gás de redução a partir dos componentes internos do aglomerado utilizando-se da elevação de temperatura. As reações diretas - que ocorrem em altas temperaturas - tem participação pouco significativa na cinética de redução dos óxidos de ferro (62), sendo as reações sólido-sólido desprezadas na avaliação da cinética carbotérmica do processo.

2.2.1 Termodinâmica do Fenômeno de Autorredução

2.2.1.1 Reação de Boudouard (Solution Loss)

A formação inicial dos gases CO e CO₂, dos quais os processos de redução são dependentes, é dada pela gaseificação do carbono presente nos agentes redutores sólidos por meio das reações de Boudouard e de desvolatilização (28) conforme as equações 2.1 à 2.4.



A constante de equilíbrio da equação 2.3 pode ser obtida através da equação 2.5, que leva em consideração a atividade do carbono como unitária ($a_C = 1$), uma vez que este se trata de um elemento puro.

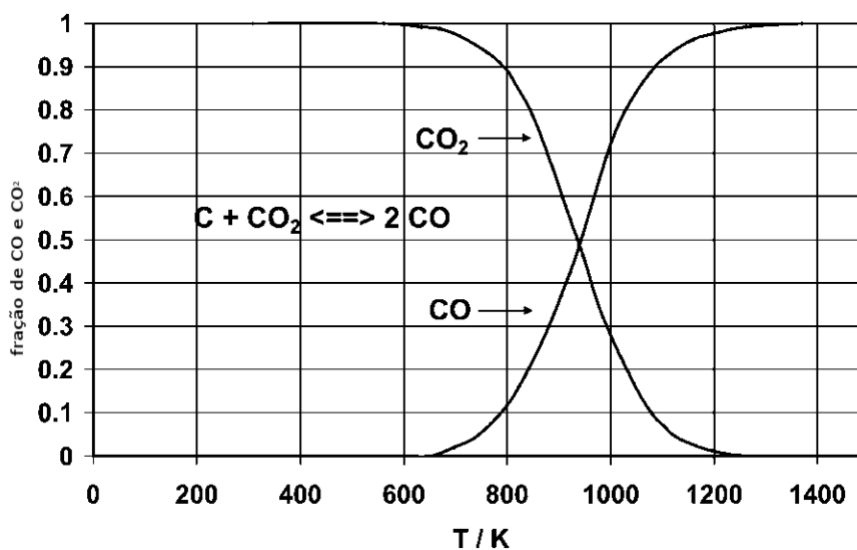
$$k_{2.3} = \frac{P_{(CO)}^2}{P_{(CO_2)}} \quad (2.5)$$

De modo a obter uma relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura, utiliza-se a energia livre de Gibbs para definir:

$$\ln(k_{2.3}) = \frac{-\Delta G_{2.3}^0}{RT} \quad (2.6)$$

A partir das equações definidas, pode-se traçar o diagrama de Boudouard (figura 13). Este define o equilíbrio entre o carbono e suas fases gasosas (CO e CO₂) em relação a pressão e temperatura destas últimas, permitindo observar que, para temperaturas inferiores a cerca de 930 K, a reação é dita reversa, havendo decomposição de CO em carbono e CO₂ estável. Para temperaturas superiores, a reação assume o sentido direto (equação 2.3) e CO estável é formado (41).

Figura 13 – Diagrama de equilíbrio de Boudouard.

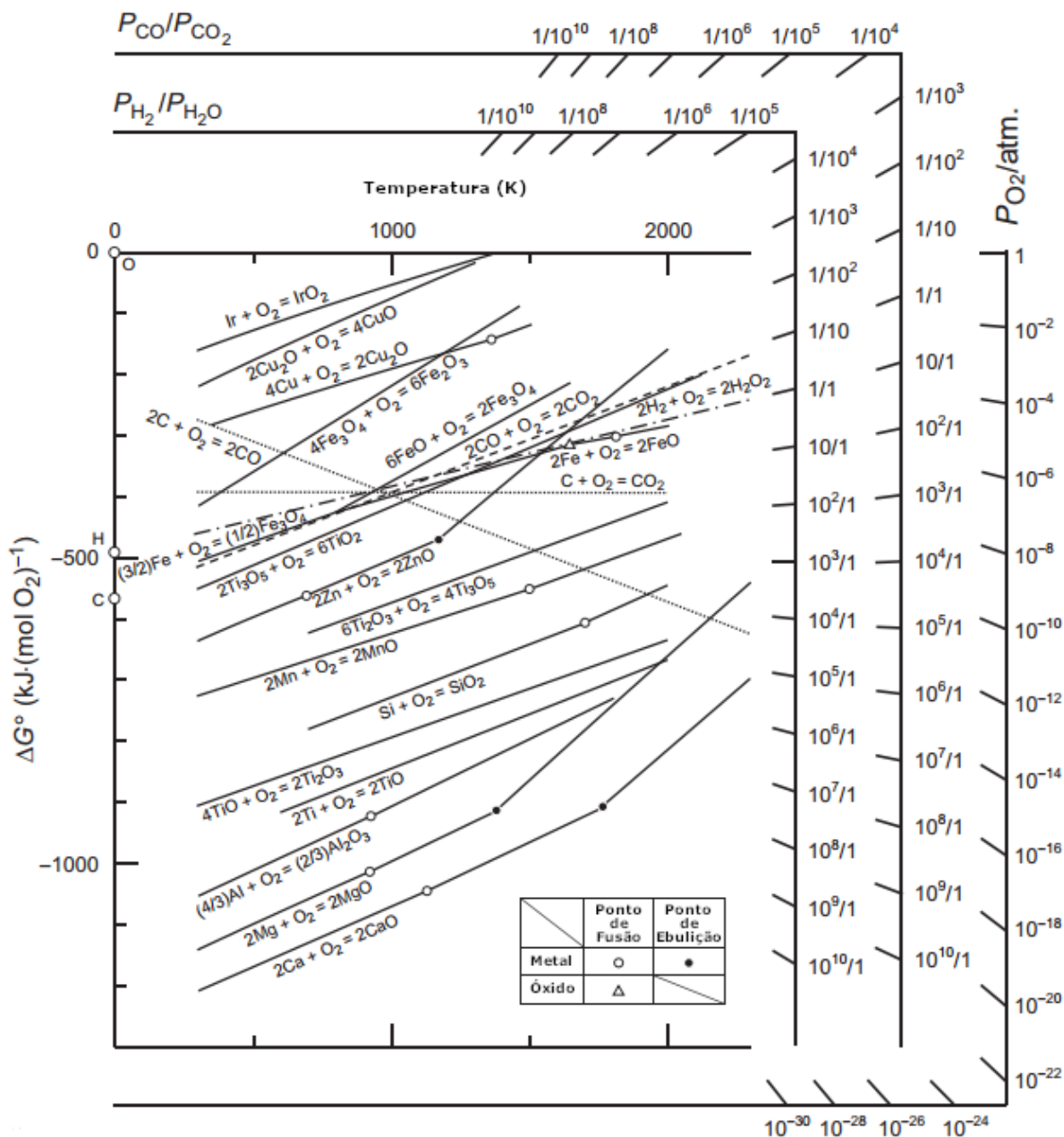


Fonte: Adaptado de KNEER et al (2009) (63).

O diagrama de Ellingham (figura 14) ou diagrama do potencial de oxigênio (μ_{O_2}) constitui outra importante ferramenta direcionada ao estudo dos processos de redução, contendo curvas de variação da energia livre padrão de formação de vários óxidos, por mol de O₂ (47). Neste, a energia livre para diversas reações é exibida em relação à temperatura, de modo a permitir a análise da redução de diversos óxidos por uma variedade de elementos, ou seja, a tendência à sua formação ou decomposição para temperaturas e pressões definidas.

A entalpia de formação do CO₂ é maior que a do CO, no entanto a entropia de formação é muito menor. Portanto, de acordo com o diagrama de Ellingham, o total da energia livre de formação do CO₂ por oxidação do carbono é quase constante e indiferente da temperatura, enquanto a variação de energia livre para a formação do CO é uma linha descendente. Estas duas linhas se encontram a 700 °C, e desta forma a reação de Boudouard implica, em baixas temperaturas, em um equilíbrio exotérmico na formação do dióxido de carbono e, a altas temperaturas, é endotérmica na formação do monóxido de carbono.

Figura 14 – Diagrama de Ellingham.



Fonte: Adaptado de HASEGAWA (2014) (64).

2.2.1.2 Reações de Redução dos Óxidos de Ferro

As cargas feríferas iniciais, nos aglomerados autorredutores constituídas essencialmente por hematita (Fe_2O_3), ainda que seus dois óxidos menores, a magnetita (Fe_3O_4) e a wüstita, também se façam presentes.

Para temperaturas inferiores a 570 °C (843 K), a hematita é reduzida até ferro metálico através de três etapas, partindo desta para óxidos menos oxidados, até a obtenção do metal

completamente desoxidado (equações 2.7 à 2.9).

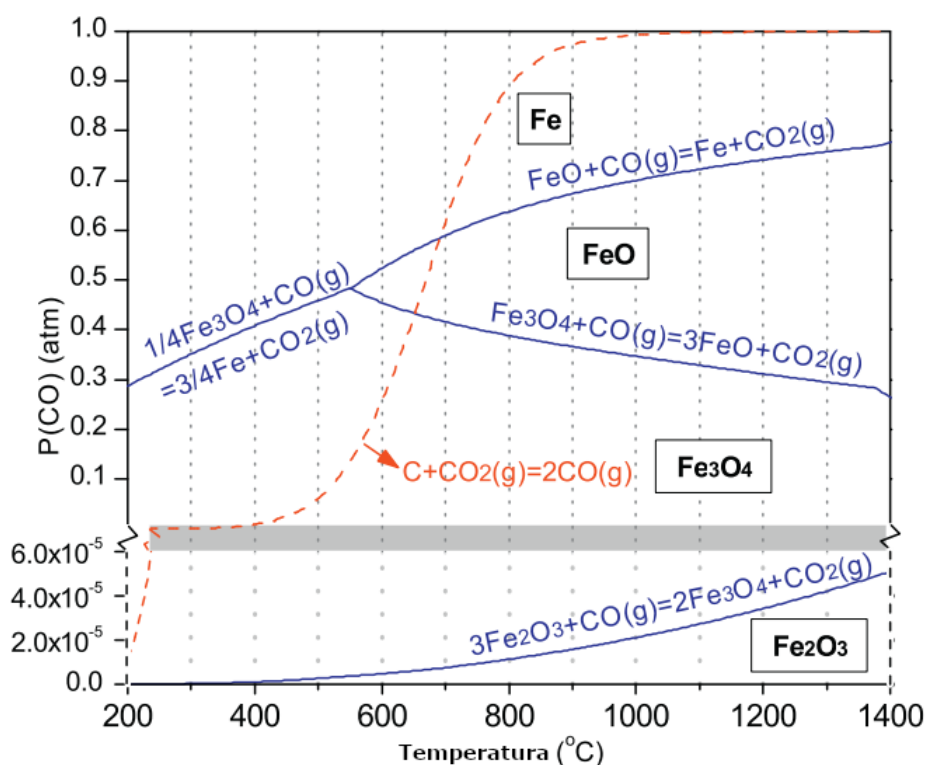


Para temperaturas inferiores a 570 °C, a wüstita (FeO) é metaestável e, portanto, sua formação e etapa de redução são suprimidas, e o ferro metálico é obtido em apenas duas etapas conforme demonstrado pelas equações 2.10 e 2.12 (45).



O diagrama de Chaudron ou diagrama de predominância (figura 15), especifica os campos, ou seja, faixas de temperatura e pressão nas quais há ocorrência de óxidos de ferro, incluindo suas formas (hematita, magnetita e wüstita), além da ocorrência de ferro metálico. Portanto, o diagrama de Chaudron caracteriza uma importante ferramenta que permite, a partir de qualquer temperatura, definir a relação CO/CO₂ necessária para que as reações de redução ocorram para cada um de seus estados de oxidação (45).

Figura 15 – Diagrama de predominância Fe-C-O.



Fonte: Adaptado de YU et al. (2014) (65).

Desta forma, a partir do diagrama de predominância, define-se todas as possíveis reações de redução, em suas respectivas fases, conforme dispostas na tabela 3.

Tabela 3 – Reações de redução possíveis e suas faixas de temperatura.

Reação	Faixa de Temperatura
$3Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$	25 - 1457°C
$Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 3FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$	560 - 1424°C
$Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 3FeO_{(l)} + CO_{2(g)}$	1424 - 1457°C
$Fe_3O_{4(s)} + 4CO_{(g)} \rightarrow 3Fe_{(s)} + 4CO_{2(g)}$	25 - 560°C
$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$	1371 - 1537°C
$FeO_{(l)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$	1424 - 1537°C
$FeO_{(l)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(l)} + CO_{2(g)}$	>1371°C

Fonte: Adaptado de Quintanilla (2017) (45).

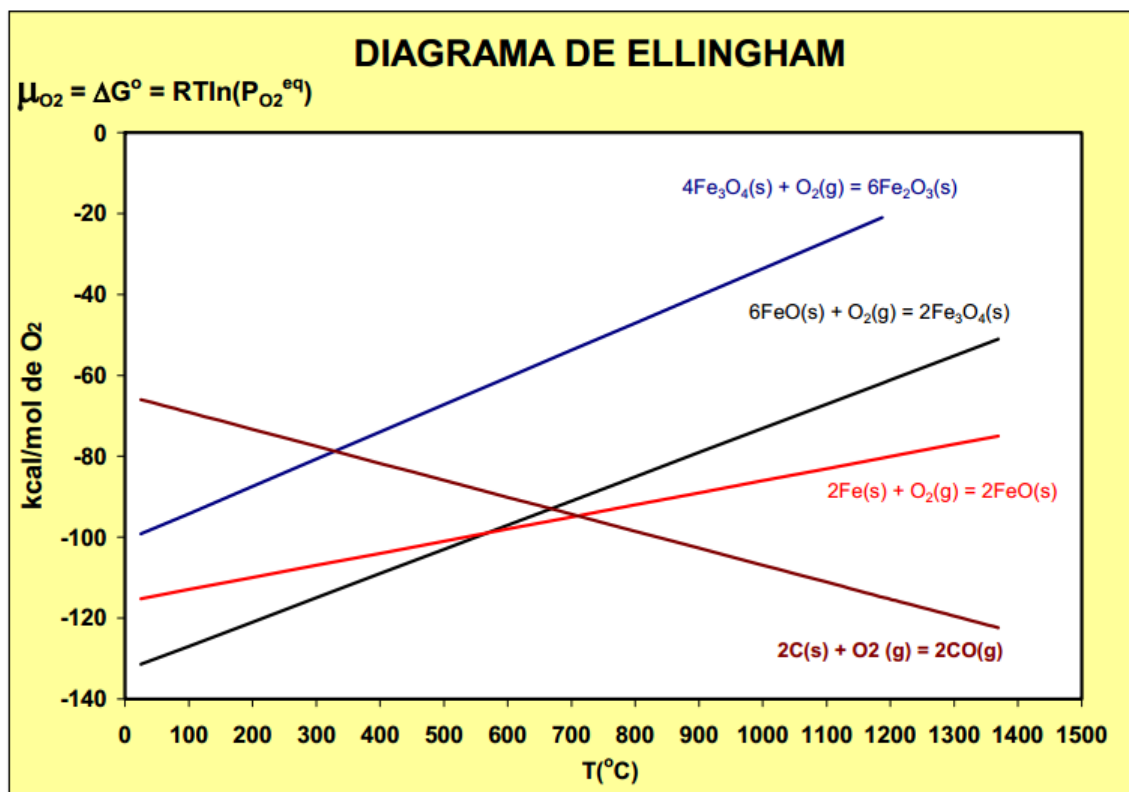
Por meio dos dados apresentados no diagrama de predominância, nota-se ainda a instabilidade do gás CO_2 para temperaturas superiores a 1000°C, com este sendo reduzido à CO conforme é gerado como produto nas reações de redução listadas na tabela 3, como mostrado na equação 2.3.

Desta forma, para tais temperaturas, a equação 2.9 é responsável pela formação de ferro metálico, sendo denominada reação de redução indireta pelo CO. Uma reação global (reação 2.12) pode ser descrita ao se relacionar as reações 2.3 e 2.9. Esta é usualmente referida como reação de redução indireta pelo carbono (47).



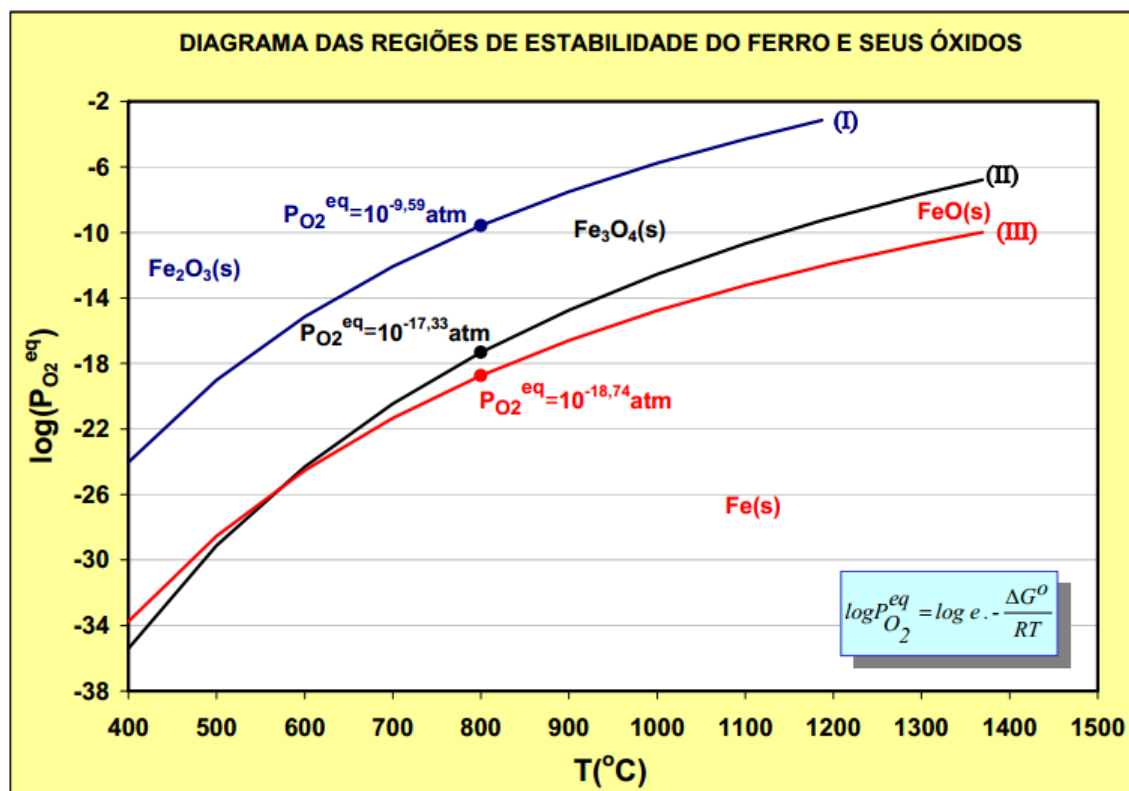
As figuras 16 e 17 mostram, respectivamente, o diagrama de Ellingham e de estabilidade para o ferro e seus óxidos. Evidencia-se através destes, a relevância do carbono como agente redutor, podendo desestabilizar e assim reduzir a maioria dos óxidos devido a sua capacidade de diminuir o potencial de oxigênio (μO_2). Mostra-se ainda que a ocorrência mais ativa das reações de redução a elevadas temperaturas está atrelada a uma maior estabilidade dos óxidos a temperaturas mais baixas, o que ocorre devido a um aumento da afinidade dos metais pelo oxigênio em tais condições (47).

Figura 16 – Diagrama de Ellingham para o ferro e seus óxidos.



Fonte: NOLDIN JR. (2007) (47).

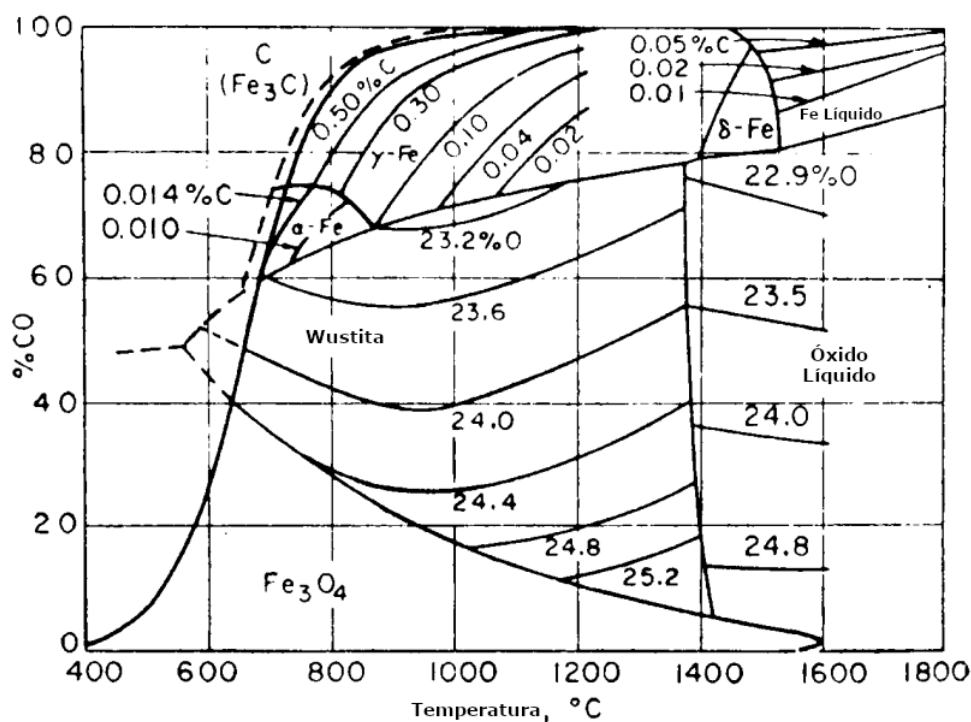
Figura 17 – Diagrama de estabilidade para o ferro e seus óxidos.



Fonte: NOLDIN JR. (2007) (47).

A dependência da temperatura para a ocorrência das reações de redução pode ser corroborada através da interpretação do diagrama de predominância para diversas composições (figura 18). A partir deste, percebe-se que em temperaturas acima de 710°C e a pressão de 1 atm, todos os óxidos de ferro podem ser reduzidos por misturas CO/CO₂ que estejam em equilíbrio com o carbono, podendo ser reduzidos pelas mesmas, ainda que algumas composições específicas de ferro, carbono e oxigênio possam requerer temperaturas mais elevadas. Em temperaturas inferiores, somente misturas supersaturadas com carbono, ou seja, somente misturas que favoreçam a deposição de carbono exercem potencial redutor sobre a wüstita (42).

Figura 18 – Diagrama de Chaudron para oxirredução em diversas composições.



Fonte: Adaptado de TAHERI (1982) (42).

2.2.1.3 Reações de Redução dos Óxidos de Ferro por Hidrogênio

Embora requeira condições mais específicas para sua ocorrência, como maiores níveis de temperatura para seu início, a rota de redução por hidrogênio é não somente possível como consiste em um processo ambientalmente sustentável, e de forma análoga à redução por redutores gasosos à base de carbono, ocorre em três etapas, conforme as reações 2.13 à 2.15.

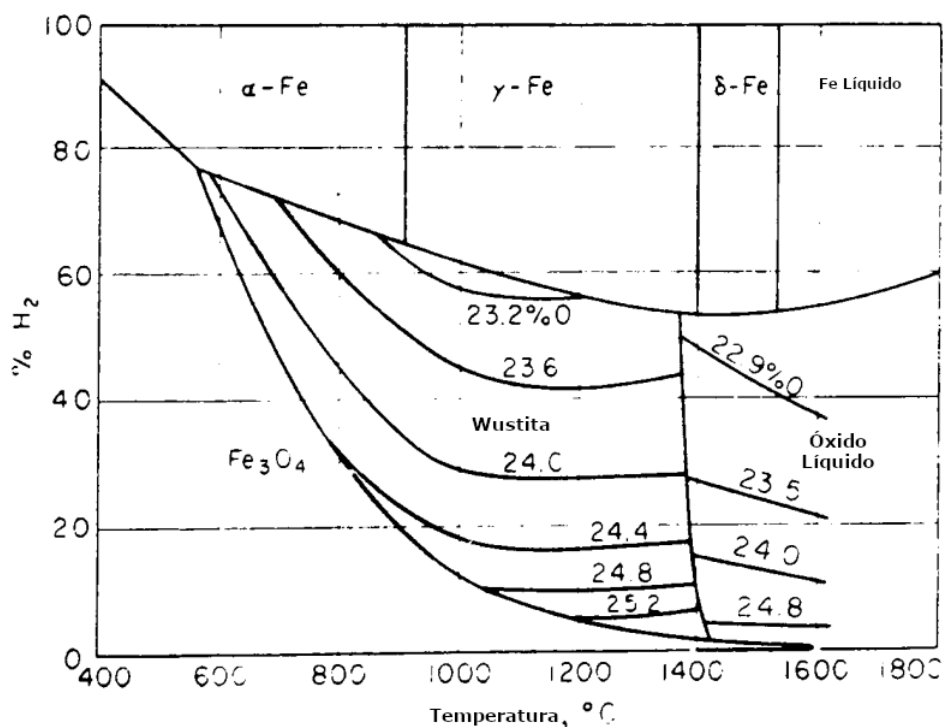
Jozwiak et al (66) investigaram a cinética da redução dos óxidos de ferro por hidrogênio, obtendo a redução completa da hematita para temperaturas que variaram entre 700°C e 800°C utilizando taxas de aquecimento extremamente controladas, no entanto, ressaltaram em trabalhos anteriores que para condições menos favoráveis, temperaturas da ordem de 1250°C podem ser

exigidas.



O diagrama de predominância para o sistema Fe-C-H (figura 19), especifica os campos, ou seja, faixas de temperatura e pressão nas quais há ocorrência de óxidos de ferro.

Figura 19 – Diagrama de predominância Fe-C-H.

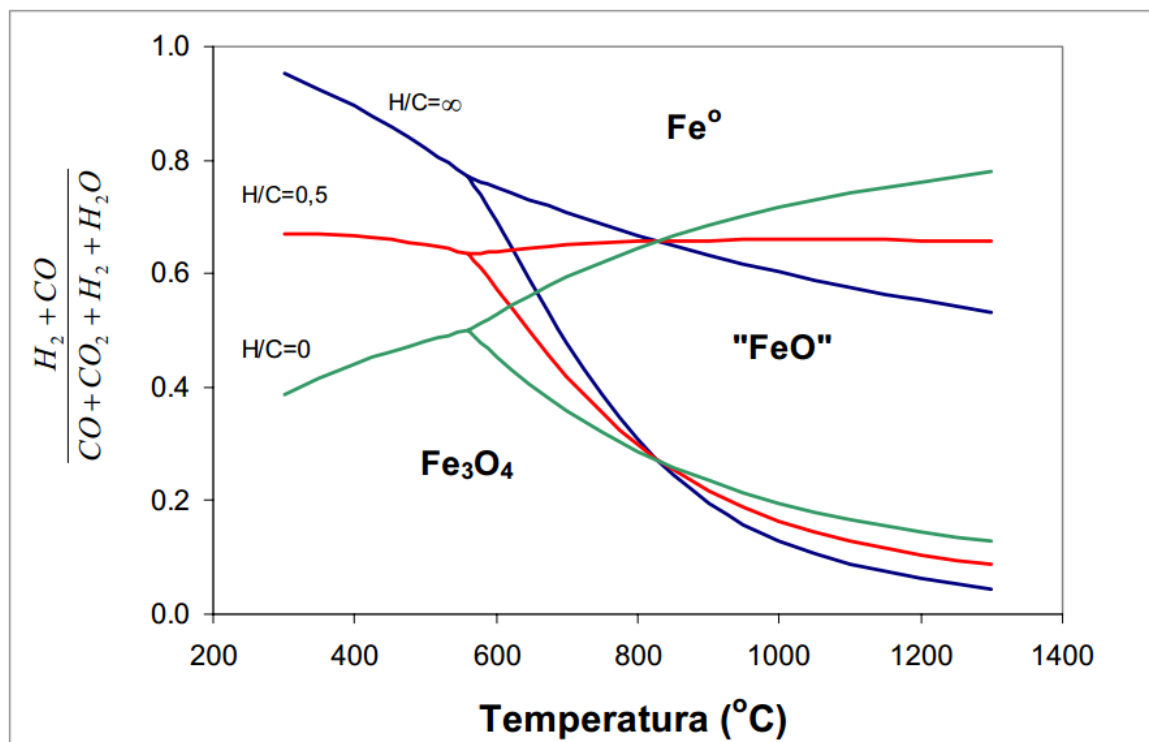


Fonte: Adaptado de TAHERI (1982) (42).

A etapa final do processo de redução por hidrogênio, ou seja, a redução de wüstita à ferro metálico é endotérmica, não servindo de forma simultânea como combustível para as reações, assim como ocorre para o carbono. Além disso, a produção industrial do hidrogênio a ser empregado como agente redutor é um processo relativamente caro (47).

Embora relacionados de forma separada, fenômenos de redução usualmente envolvem uma atmosfera composta por ambas as misturas gasosas, sendo estas à base de carbono ($CO+CO_2$) e à base de hidrogênio (H_2+H_2O), constituindo uma composição de gás redutor ainda mais heterogênea, de proporção a ser definida pelo processo de redução em questão. A figura 20 mostra o diagrama de predominância para a oxirredução do sistema Fe-O-C-H.

Figura 20 – Diagrama de oxirredução para o sistema Fe-O-C-H.



Fonte: NOLDIN JR. (2007) (47).

2.2.1.4 Remoção de Água e Volatilização

A secagem da matéria-prima pode ser uma etapa importante quando estas estão frias e seu teor de umidade é alto. O nível de umidade médio tanto para o coque quanto para o minério de ferro é usualmente de 5%, no entanto pode chegar a 15% para minérios muito úmidos (9). A evaporação da água consome cerca de 1425 J por grama de água.

A água está presente no minério tanto na forma cristalina como na forma hidratada, cuja decomposição deve-se iniciar por volta de 300°C e continuar até temperaturas de cerca de 400°C. Para este processo, são necessários 4035 J por grama de água, valores muito superiores aos da simples evaporação. Embora pelotas convencionais para alto-forno já tenham tido sua água removida anteriormente ao seu carregamento no mesmo, durante a sinterização e queima, pelotas autorredutoras não podem passar por técnicas de aglomeração a quente pois estas comprometeriam sua composição e, consequentemente, o grau de metalização ao fim do processo.

Os vapores de água formados a partir da remoção da água cristalina deverão reagir com o gás CO redutor de modo a formar CO₂ e H₂ através da chamada reação *water-gas shift*, sendo esta altamente exotérmica (9).

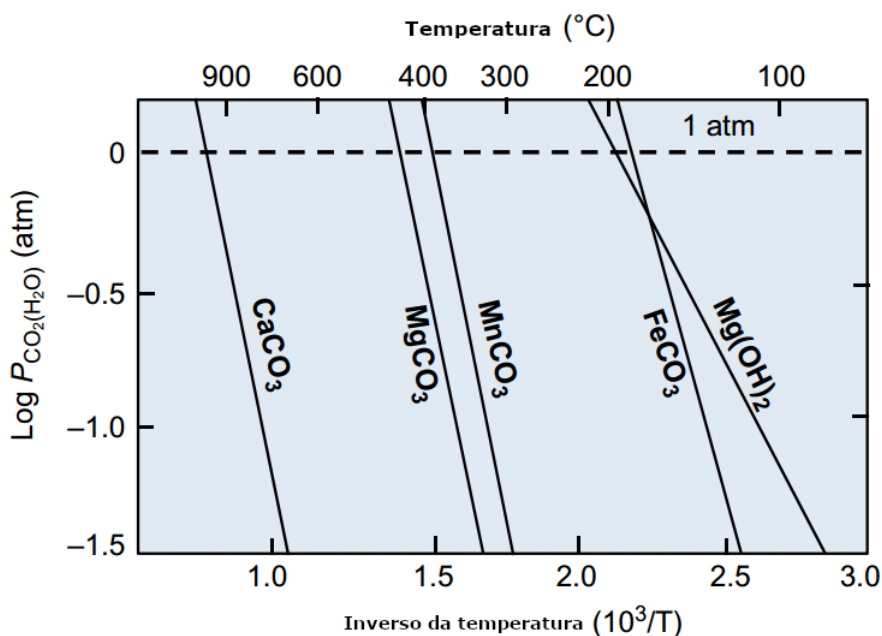


O coque pode conter entre 1,5 e 2,0% de voláteis que passam por volatilização sem alterar significativamente a composição do gás redutor.

2.2.1.5 Reações de Calcinação

Carbonatos existem na carga metálica oriundos principalmente do minério de ferro e de eventuais fluxantes adicionados. O carbonato de cálcio (CaO) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) são típicos agentes fluxantes. Dado o caráter extremamente endotérmico das reações de decomposição de carbonatos (calcinação), estas irão desempenhar significativo papel no perfil de temperaturas no interior do aglomerado, ou seja, no consumo de energia (9). Além disso, o gás CO_2 , um dos produtos da reação, reagirá com o coque a temperaturas superiores a 900°C , gerando mais CO redutor, o que novamente é uma reação endotérmica. A figura mostra o diagrama de equilíbrio de pressão parcial de CO_2 como função da temperatura para diversos carbonatos relevantes.

Figura 21 – Equilíbrio de pressão parcial de $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$ de decomposição de alguns carbonatos e hidróxidos como função do inverso da temperatura.



Fonte: Adaptado de YANG et al. (2014) (9).

A reação de dissociação do carbonato de cálcio (reação 2.17) ocorre a temperaturas da ordem de 900°C , sendo este o mais forte dos carbonatos (19).



2.2.1.6 Redução de Óxidos Adicionais

Uma série de óxidos adicionais são encontrados no aglomerado autorredutor, provenientes da composição do próprio minério, coque e de eventuais ligantes fluxantes, sendo que, assim como os óxidos de ferro, estes serão reduzidos, de forma que os elementos puros fiquem dissolvidos no ferro metálico.

A redução pode ser definida como a liberação de oxigênio a partir do óxido (ou outros compostos que contenham oxigênio), convertendo este ao elemento puro ou a um estado menos oxidado (19).

Cada óxido cuja formação se dá segundo a equação 2.18, possui sua própria pressão parcial de oxigênio (equação 2.19), cujo valor é dependente da temperatura e pressão do sistema.



$$K_P = \frac{a_{MeO_2}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}} \quad (2.19)$$

A redução do óxido ocorre então, inserindo um material sólido ou gasoso (agente redutor) no sistema, de forma que este irá remover oxigênio do óxido através de sua própria oxidação e, portanto, a oxidação só é possível se o potencial de oxigênio do redutor é menor que o do óxido. Deste modo, pode-se dizer que a redução consiste em duas etapas: a decomposição do óxido metálico (reação 2.20), seguida da reação do oxigênio liberado com o agente redutor R (reação 2.21), processo este que resulta na equação global de redução (reação 2.22).

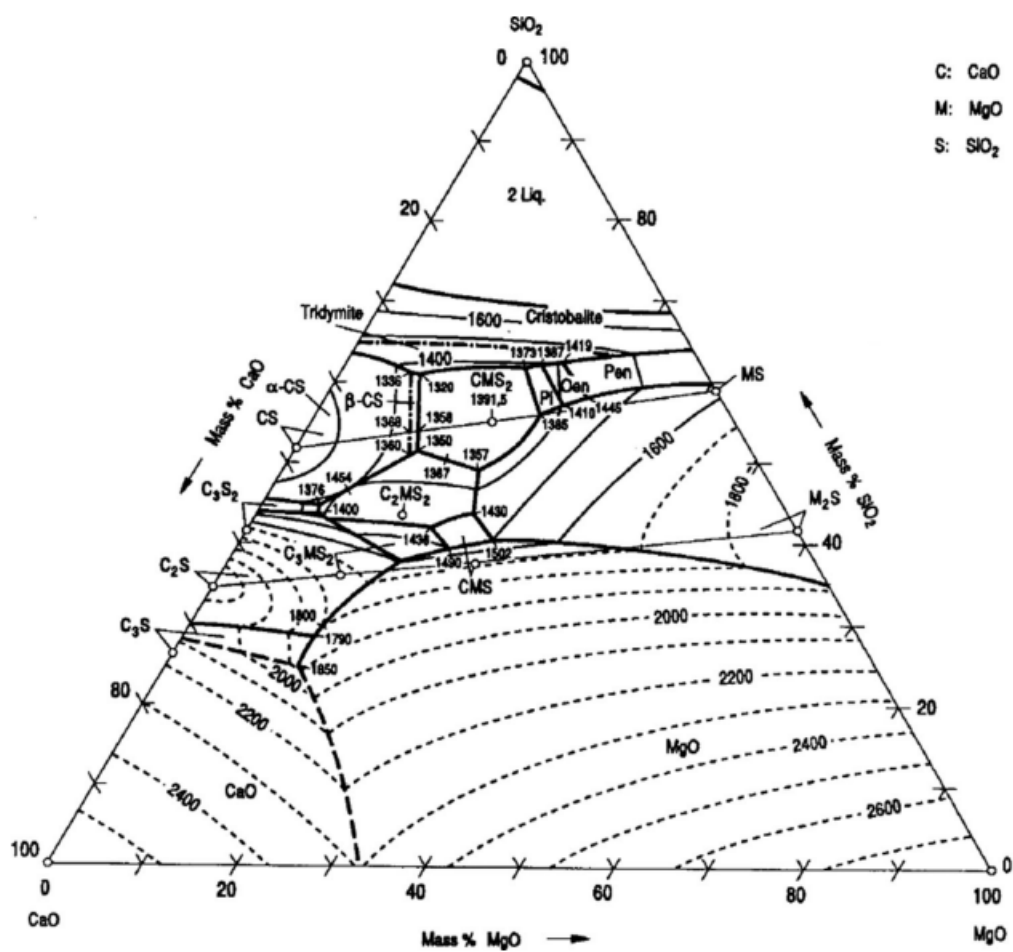


Entre as principais reações de redução de óxidos além dos de ferro presentes no fenômeno, se encontra a reação de redução da sílica (SiO_2) pelo coque (reação 2.23), além da redução de eventuais teores de óxidos de alto potencial de oxigênio (possíveis de serem reduzidos em baixas temperaturas) como o Mn_2O_3 , Cu_2O e o NiO . Óxidos de potencial de oxigênio inferiores aos dos óxidos de ferro correspondentes, como o Cr_2O_3 , MnO e o TiO_2 (19), são reduzidos por carbono sólido via redução direta assim como a sílica.



2.2.1.7 Formação da Escória

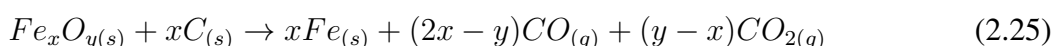
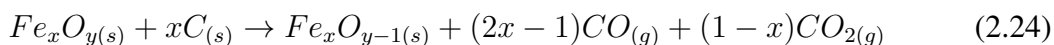
A escória é formada a partir de materiais de ganga oriundos do coque, minério, assim como ligantes e fluxantes (9) e é composta basicamente por óxidos cujos potenciais de oxigênio não permitem sua redução por agentes redutores à base de carbono (19). A figura 22 ilustra o diagrama ternário SiO_2 - CaO - MgO , que objetiva auxiliar na determinação e avaliação da composição da escória.

Figura 22 – Diagrama ternário SiO_2 -CaO-MgO.

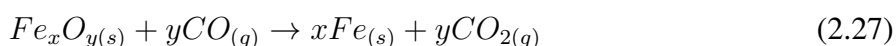
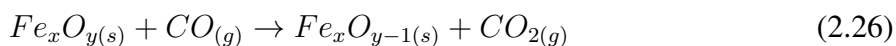
Fonte: LIN et al. (2018) (67).

2.2.2 Cinética do Fenômeno de Autorredução

Como definido anteriormente, o fenômeno de autorredução se trata de um processo sólido-sólido, conduzido através de intermediários gasosos. Segundo Mourão e Takano (68), dentre outros autores, a partir das reações envolvidas no processo de autorredução, pode-se definir a chamada reação global do fenômeno de autorredução, conforme descrita nas reações 2.24 e 2.25.



Os intermediários gasosos dos quais estas reações dependem, são gerados a partir das reações 2.26 à 2.28 que ocorrem simultaneamente.



Ainda que a magnetita e a wüstita possuam a mesma estrutura cristalina, a mesma difere quando comparada à hematita, sendo rearranjada da estrutura hexagonal desta para a CFC quando reduzida, conforme exibido na tabela 4. Esta mudança brusca resulta na formação de fissuras e trincas devido às diferenças no volume da célula unitária, fomando a estrutura porosa característica das pelotas reduzidas no estado sólido (62).

Tabela 4 – Forma molecular, estrutura cristalina e volume da célula unitária para diferentes óxidos de ferro.

Óxido	Fórmula Molecular	Estrutura Cristalina	Volume da Célula Unitária (Å ³)
Hematita	α - Fe ₂ O ₃	HC	302,76
Magnetita	Fe ₃ O ₄	CFC	591,96
Maguemita	γ - Fe ₂ O ₃	CFC	575,93
Wüstita	FeO	Cúbica do tipo NaCl	80,11

Fonte: Adaptado de REIS (2008) (69).

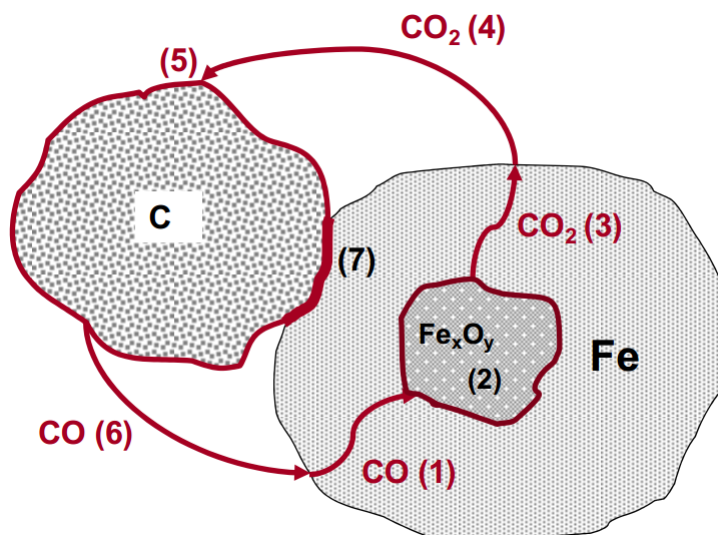
A formação de tal porosidade é fundamental para a eficiência dos processos de redução, facilitando a penetração dos gases redutores em regiões do interior do aglomerado. De acordo com Taheri (42), o aumento da porosidade tende a favorecer a redutibilidade do aglomerado segundo a equação 2.29.

$$\psi = (0,75 \Lambda) + 8,0 \quad (2.29)$$

Onde ψ é a redutibilidade relativa e Λ representa a porosidade do aglomerado.

Os diversos fenômenos que descrevem o processo de autorredução são representados na figura 23.

Figura 23 – Etapas do fenômeno de autorredução.



Fonte: NOLDIN JR. (2007) (47).

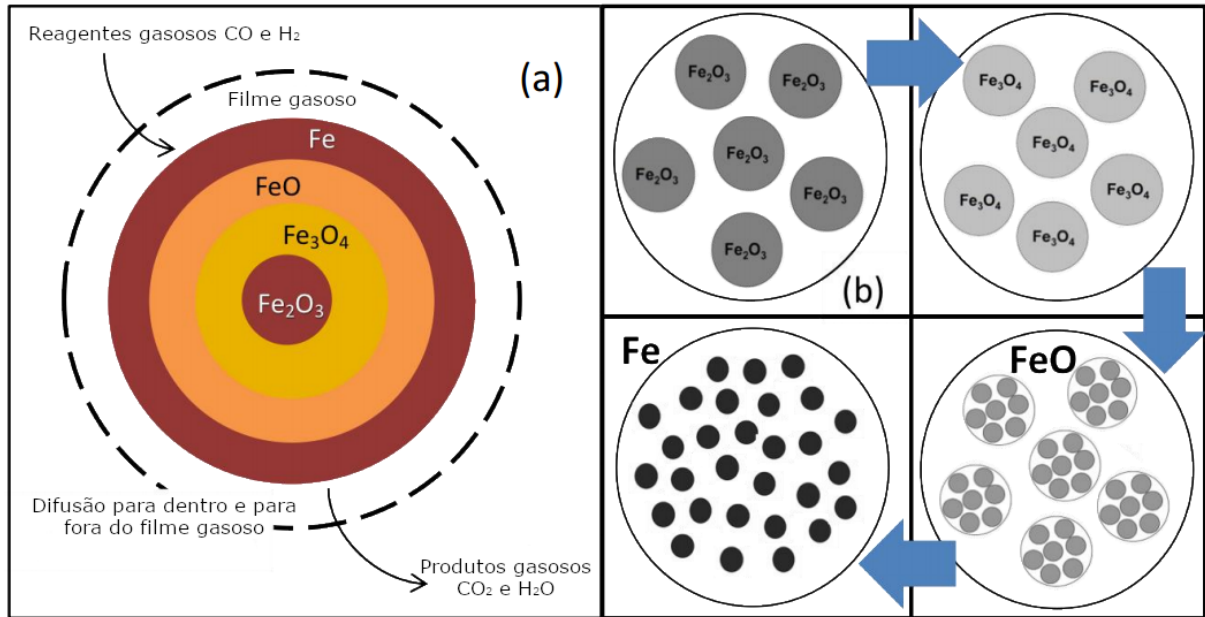
Segundo Noldin Jr. (47), tais etapas podem ser definidas respectivamente como:

- (1) Difusão de CO através da camada porosa de ferro metálico;
- (2) Reação de redução dos óxidos Fe_xO_y pelo CO;
- (3) Difusão de CO_2 através da camada porosa de ferro metálico;
- (4) Difusão de CO_2 pelos poros
- (5) Reação de Boudouard;
- (6) Difusão de CO pelos poros;
- (7) Início da redução sólido-sólido.

2.2.2.1 Modelo do Núcleo Não-reagido

Entre os diversos modelos para descrição da cinética de redução disponíveis, dois deles objetivam ilustrar o comportamento de um único aglomerado redutor ou autorredutor durante a redução: o modelo de conversão progressiva e o modelo do núcleo não-reagido. O modelo do núcleo não-reagido, mostrado em detalhes na figura 24a e 24b, tem demonstrado considerável concordância com resultados experimentais e, portanto, possui satisfatória aceitação da comunidade científica (62).

Figura 24 – (a) Modelo do núcleo não-reagido. (b) Evolução do processo de redução e surgimento de porosidades.



Fonte: Adaptado de BÉCHARA et al (2018) (70).

O modelo do núcleo não-reagido pode ser classificado em três diferentes formas de desenvolvimento a depender da etapa controladora da cinética do processo. Esta pode ser controlada pela difusão gás-filme, difusão através da camada reagida, reação química ou uma combinação destes fatores (71).

2.2.2.1.1 Controle por Difusão Gás-filme

Quando a difusão dos gases redutores através da camada limite na interface gás-partícula é a etapa controladora, o grau de conversão da partícula (X , adimensional) pode ser descrito como função do tempo de reação (t , segundos) segundo a equação 2.30.

$$k_F t = X \quad (2.30)$$

Onde k_F é a constante de taxa de reação aparente (s^{-1}) para o mecanismo de controle por difusão gás-filme. O tempo característico para o mecanismo (τ_F) é relacionado pela equação 2.31.

$$\tau_F = \frac{1}{k_F} = \frac{\rho_B R}{3bk_e C_{Ag}} \quad (2.31)$$

Onde ρ_B é a densidade molar das partículas, R é o raio das partículas, k_e é o coeficiente de transferência de massa, e C_{Ag} é a concentração molar de gás redutor.

2.2.2.1.2 Controle por Difusão Através da Camada Reagida

Quando a etapa controladora da cinética do processo é a difusão gasosa através da camada reagida, a equação governante do mecanismo pode ser definida por meio da equação 2.32.

$$k_D t = [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] \quad (2.32)$$

Onde k_D é a constante de taxa de reação aparente (s^{-1}) para o mecanismo de controle por difusão através da camada reagida. O tempo característico para este mecanismo (τ_D) pode ser definido pela equação 2.33.

$$\tau_D = \frac{1}{k_D} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \quad (2.33)$$

Onde D_e é a difusividade efetiva dos gases redutores através da camada reagida.

2.2.2.1.3 Controle por Reação Química

Se a reação química na fronteira entre as fases é a etapa controladora, a conversão das partículas sólidas pode ser determinada pela equação 2.34.

$$k_c t = [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (2.34)$$

Onde k_c é a constante de taxa de reação aparente (s^{-1}) para o mecanismo de controle por reação química. O tempo característico para este mecanismo pode ser definido pela equação 2.35.

$$\tau_c = \frac{1}{k_c} = \frac{\rho_B R}{bk' C_{Ag}} \quad (2.35)$$

Onde k' é a constante de taxa de primeira ordem para a reação de superfície.

2.2.2.1.4 Controle Combinado e Outras Variações

Embora os mecanismos citados anteriormente possam ser considerados separadamente, o que acontece na realidade é uma variação constante entre as etapas controladoras conforme se prossegue com a redução. Assim, de modo a considerar o efeito de ambas no controle da cinética do processo define-se o tempo característico total (τ_{total}) segundo a equação 2.36.

$$\tau_{total} = \tau_F + \tau_D + \tau_c \quad (2.36)$$

De acordo com Takano (72), o fenômeno de decrepitação pode ser entendido como a degradação dos aglomerados à partículas menores devido à geração de gases durante o aquecimento, sendo este um processo dependente de fatores como a intensidade do aquecimento e a porosidade de tais aglomerados.

De modo a levar em consideração variações geométricas resultantes do processo, alguns parâmetros são introduzidos (71), entre os quais se encontra o fator Z , utilizado na relação descrita pela equação 2.37.

$$t = \tau_D \left[\frac{Z - (Z - (Z - 1)(1 - X))^{2/3}}{(Z - 1)/3} - 3(1 - X)^{2/3} \right] \quad (2.37)$$

Onde o fator Z representa a razão entre o volume do produto sólido obtido e o volume do sólido original (ambos incluindo o volume dos poros).

Outro importante fator, λ , pode ser usado para modificar a conversão (X) conforme o tamanho da partícula (R) se altera no curso da reação (73). Este parâmetro pode ser aplicado conforme demonstrado pela equação 2.38.

$$X = 1 - \int_{\left(\frac{1}{-\lambda}\right)^{\frac{1}{\eta-D}}}^{R_0, \text{máx}} \frac{\left(\frac{t}{\lambda} + R^{\eta-D}\right)^{\frac{\eta}{\eta-D}}}{R^{\eta}} f(R) dR \quad (2.38)$$

Onde D representa a dimensão fractal da área superficial externa de uma partícula. O valor de η é definido pela equação 2.39.

$$\eta = \frac{(4D - 2)}{D} \quad (2.39)$$

2.3 Desenvolvimento de Processos Siderúrgicos de Baixa Emissão de CO₂

A rota que consiste em fornos para coqueificação, plantas de sinterização, altos-fornos convencionais e conversores a oxigênio representa o processo predominante na produção mundial de ferro na atualidade, podendo emitir entre 1,8 e 2,0 toneladas de CO₂ por tonelada de aço produzido (74), conforme apresentado na figura 25. Uma variedade de processos desenvolvidos e atualmente em operação apresentam volumes de emissão consideravelmente inferiores quando comparados à rota convencional. Entre estes processos, pode-se destacar o forno a arco elétrico (EAF), o MIDREX[®] e o FINEX[®].

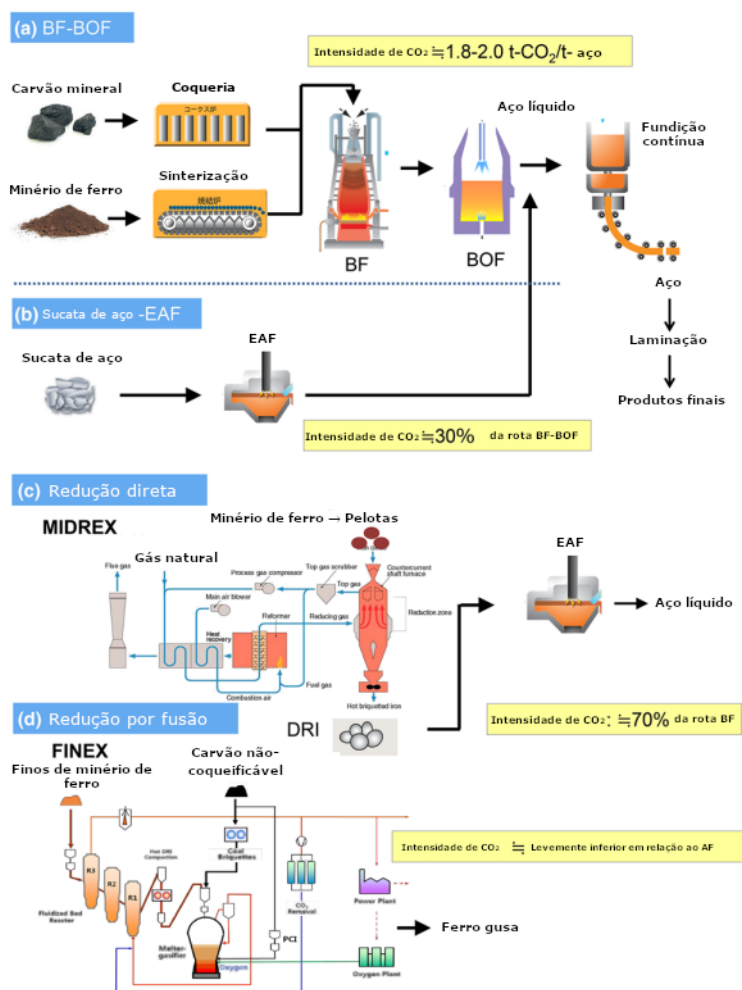
É esperado que os governos de cada país apresentem planos para diminuição das emissões de carbono em 80% em 2050 em relação aos níveis registrados para o ano de 1990, fator chave para a realização dos objetivos determinados no Acordo de Paris para redução dos gases de efeitos estufa na atmosfera (75). No entanto, como relatado anteriormente, emissões de CO₂ são inerentes ao processo convencional em alto-forno e a todos os que envolvem processos carboquímicos devido à utilização de agentes redutores a base de carbono e às reações químicas envolvidas no mesmo. Desta forma, o desenvolvimento de mecanismos que permitam a redução das emissões de CO₂ visando impactos positivos na mudança climática enquanto a indústria siderúrgica global segue em plena atividade e em expansão é um problema crucial a ser resolvido no caminho que leva ao ano de 2050 (76), de modo que soluções imediatas se concentram na redução do *coke rate* (77, 22), possibilitando uma maior eficiência para o processo e consequentemente, resultando em uma mitigação das emissões de CO₂ diretas atreladas a este. Ainda assim, de modo a atingir as *headlines* definidas pela comunidade internacional, um caminho mais concreto se faz necessário que permita a integração de novas tecnologias e competitividade inerente ao mercado.

Portanto, esta seção irá apresentar os principais projetos ligados à inovação em termos de tecnologias para a siderurgia sustentável atualmente em operação, bem como perspectivas para o futuro por meio de novos processos idealizados ou em fase de desenvolvimento para obtenção de processos de baixo, ou ainda zero, CO₂, entre os quais destacam-se projetos para aperfeiçoamento do alto-forno convencional, incluindo processos para reciclagem dos gases de topo; processos para captura e utilização do CO₂ (CO₂ *Capture and Utilization* ou CCU); e processos baseados em redução da carga metálica por hidrogênio para evasão direta à emissões de carbono (*Carbon Direct Avoidance* ou CDA) (74).

No tocante às rotas siderúrgicas utilizadas atualmente, além dos altos-fornos, que constituem cerca de 75% da produção mundial de gusa (78), as emissões de CO₂ resultantes do processo EAF equivalem a apenas cerca de 30% do processo da rota alto-forno/conversor a oxigênio (em diante, BF/BOF), como indicado na figura 25. Isto se deve ao fato de que o processo EAF não se baseia na redução de carga metálica baseada em minério por meio de materiais carbonosos,

sendo somente um reator para fusão baseado em sucata metálica e, conseqüentemente eliminando também a necessidade de unidades de sinterização e coqueificação, reduzindo ainda mais as emissões de CO₂ que, para este processo, ficam limitadas a emissões indiretas devido à energia necessária associada a sua operação (79), sendo estimada em 300-350 kWh por tonelada de aço produzido. Entre as desvantagens da rota baseada em EAF estão a disponibilidade limitada de sucata para reciclagem e a produção de aço com considerável conteúdo de impurezas, resultando em aplicabilidade restrita (74).

Figura 25 – Intensidade das emissões de CO₂ para diferentes processos de produção de ferro gusa atuais.



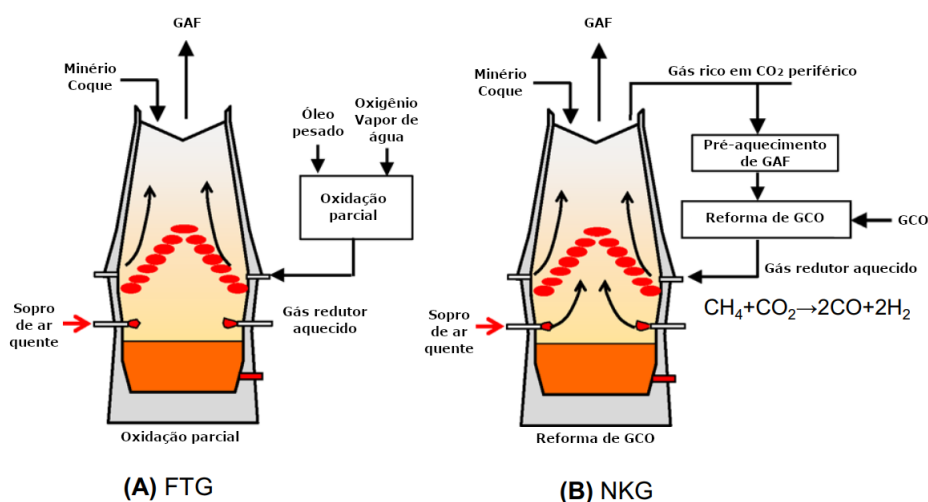
Fonte: Adaptado de Ariyama et al. (74).

Processos baseados na obtenção de ferro diretamente reduzido (DRI) usualmente fazem uso de carvão mineral e gases naturais para obtenção de ferro esponja e emitem carbono em menor proporção se comparados à rota BF/BOF devido aos menores níveis de carbono nos gases naturais. Os processos MIDREX[®] (80, 81) e HYL[®] (82) são processos DRI caracterizados por uma emissão estimada 30% inferior em relação aos processos BF/BOF. A alta dependência de gases naturais, no entanto, inviabiliza a instalação de plantas destes tipos em regiões com baixas concentrações deste recurso.

Processos baseados em fusão como o FINEX[®] (83) são caracterizados por emissões de poluentes em quantidades ligeiramente inferiores às acarretadas pela rota BF/BOF. O processo FINEX[®] é constituído por reatores de leito fluidizado para entrada de finos de minério, seguido da adição de DRI e posterior fusão da carga em reator, concomitantemente com a adição de carvão mineral e injeção de oxigênio. Outro exemplo deste tipo de processo é o COREX[®] (84).

Os primeiros aprimoramentos introduzidos para o alto-forno convencional tiveram seus desenvolvimentos baseados em tecnologias de injeção de gases redutores ou reforma, captura e reinjeção de gases de topo, visando inicialmente uma redução de custo para o processo e não uma atenuação dos níveis de emissão de CO₂ (74). Esta tendência que se iniciou nos EUA, rapidamente reuniu a atenção da indústria siderúrgica mundial, sendo que 2 novos processos do tipo foram introduzidos no Japão: o FTG e o NKG. O processo FTG (85), conforme indicado na figura 26a, é baseado na injeção de gás redutor quente oriundo da oxidação parcial de óleo de alta densidade. Esta injeção altera o equilíbrio entre as reações de redução direta por carbono, redução indireta por CO e redução indireta por H₂, de modo a fazer com que a proporção de redução indireta por CO seja aprimorada. Isto faz aumentar a eficiência do processo e proporciona uma redução do *coke rate* que, conseqüentemente, reduz as emissões de CO₂ na atmosfera.

Figura 26 – Representação esquemática dos processos FTG e NKG.



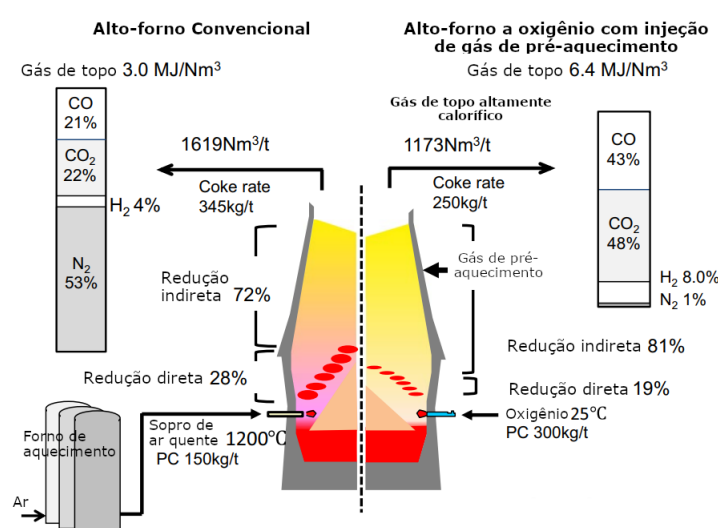
Fonte: Adaptado de Ariyama et al. (86).

O processo NKG (86), apresentado na figura 26b, consiste em etapas de reaquecimento e reforma do gás de topo do alto-forno rico em CO₂ por meio de CO externo. O gás redutor resultante é então injetado através das ventaneiras do alto-forno, promovendo os mecanismos de redução de CO₂ anteriormente discutidos para o processo FTG.

Os processos FTG e NKG podem ser considerados os predecessores dos altos-fornos à oxigênio teorizados a partir de 1980, também conhecidos como altos-fornos de baixo carbono, os quais apresentam uma considerável redução na emissão de CO₂ em comparação aos altos-fornos convencionais, além de fatores econômicos resultantes de sua eficiência otimizada (86).

Estes processos fazem uso de mecanismos como a injeção de oxigênio, carvão pulverizado (*Pulverized Coal Injection* ou PCI), gás natural, além de materiais oriundos de biomassas e resíduos plásticos, de modo a proporcionar avanços tanto sustentável como economicamente (87). Há ainda a injeção de gases redutores pré-aquecidos oriundos da reciclagem dos gases de topo que passam por processo de captura e armazenagem de CO₂ (*CO₂ Capture and Storage* ou CCS). Um comparativo entre a eficiência dos altos-fornos convencionais e de baixo carbono pode ser observado na figura 27.

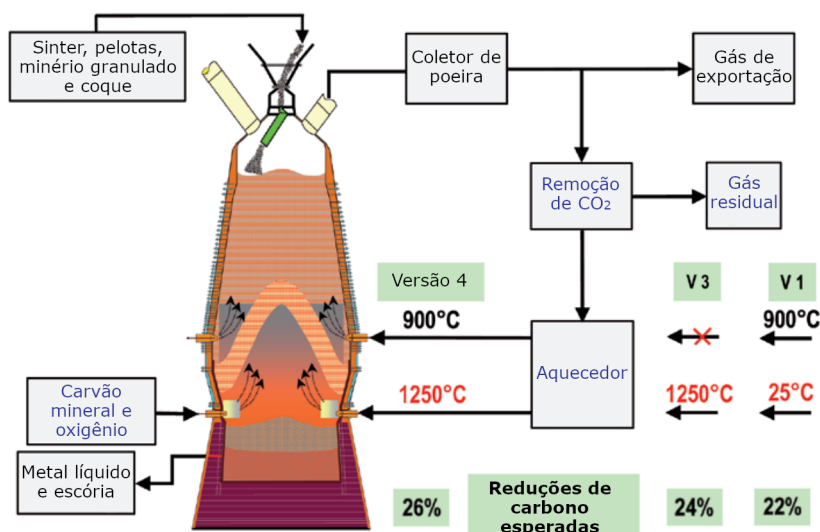
Figura 27 – Representação esquemática comparativa entre as eficiências dos processos em alto-forno convencional e em alto-forno de baixo carbono à oxigênio.



Fonte: Ariyama et al. (74).

Tentativas recentes de desenvolvimento experimental deste tipo avançado de alto-forno incluem processos do tipo ULCOS (*Ultra Low CO₂ Steelmaking*) (88), conforme é mostrado na figura 28. Este processo segue os mesmos mecanismos anteriores de injeção de gás redutor pré-aquecido oriundo do ciclo contínuo do próprio alto-forno, no entanto, ao invés da utilização do CCS como processo periférico para captura de CO₂ dos gases de topo, o subprocesso VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) é utilizado. O gás redutor resultante desta filtragem é então injetado na parte inferior da cuba.

Entre outros processos idealizados, está o Carbon2Chem (89), cujo objetivo é a conversão dos gases resultantes do processo siderúrgico, que são ricos em elementos como o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio, em produtos químicos, como o metanol, combustíveis sintéticos, fertilizantes, álcool, polímeros e outros. A energia utilizada nesse processo de conversão seria renovável, constituindo uma alternativa ainda mais ambientalmente limpa.

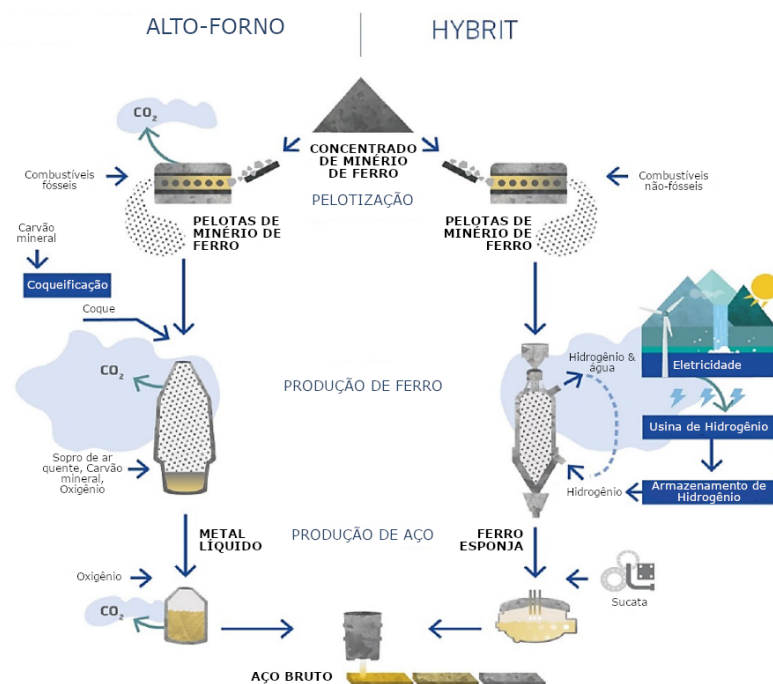
Figura 28 – Representação esquemática do processo ULCOS em alto-forno de baixo CO₂.

Fonte: Adaptado de Van der Stel et al. (90).

Em relação aos processos que visam uma evasão completa de carbono, se encontram os baseados em operações totalmente à base de hidrogênio como os projetos HYBRIT[®] (*Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology*) (91) e H2FUTURE[®] (74), esquematizados nas figuras 29 e 30. O processo HYBRIT[®] consiste na utilização do gás hidrogênio (H₂) como agente redutor da carga de minério de ferro por meio de suas reações de redução indireta. O processo é conduzido em reator de cuba semelhantes ao do processo MIDREX[®], no entanto, os produtos gasosos resultantes do processo são em sua maioria vapor de água. O hidrogênio de entrada no processo é produzido por meio da eletrólise da água utilizando eletricidade de fontes renováveis e portanto, constituindo uma tecnologia de zero emissão de CO₂. Para a etapa de refinamento do aço, o aquecimento e fusão da carga metálica são mantidos por meio de EAF sustentado por energia renovável, possibilitando a adição de sucata. O metal líquido é vazado para uma panela onde sua composição final é ajustada, prosseguindo então para o lingotamento contínuo.

Por sua vez, o processo H2FUTURE[®], igualmente operando em reator de cuba, irá utilizar uma tecnologia denominada Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane* ou PEM) para produção de hidrogênio a partir de eletrólise. Analogamente ao processo HYBRIT[®], este promoverá a redução da carga metálica por meio da redução indireta por H₂, e com o dispositivo PEM sendo alimentado por eletricidade oriunda de fontes renováveis. A etapa de refinamento do aço e posteriores se dá de forma similar ao processo HYBRIT[®].

Figura 29 – Representação esquemática do processo HYBRIT com operação totalmente a base de hidrogênio produzido por eletrólise.

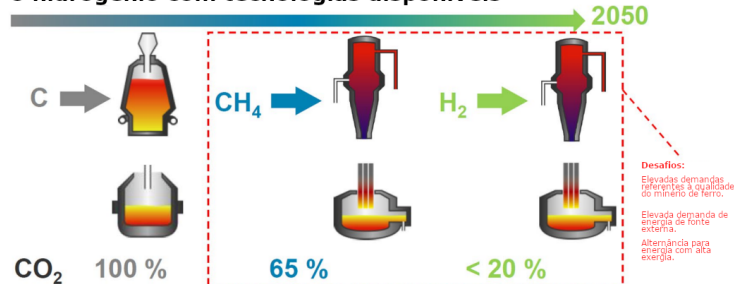


Fonte: Adaptado de Pei et al. (91).

Figura 30 – Representação esquemática do processo H2FUTURE com operação totalmente a base de hidrogênio produzido em membrana trocadora de prótons por meio de eletrólise.



Potencial de transferência de CO₂ do carbono para o hidrogênio com tecnologias disponíveis



Fonte: Adaptado de Ariyama et al. (74).

2.4 Biomassas: Uma Alternativa Sustentável

2.4.1 Um Overview da Matriz Energética Global e Perspectivas

A matriz energética global atual consiste em sua maioria na utilização de combustíveis fósseis, entre os quais destacam-se o petróleo, o carvão mineral e o gás natural, contando com uma pequena parcela de energias ditas renováveis como relaciona a figura 31 que exibe o consubio energético global. As fontes de energias renováveis consideradas incluem a eólica, a solar, a geotérmica e a bioenergia. No entanto, indicadores do setor de energia apontam para grandes transformações nas próximas décadas. O Conselho Mundial de Energia (*World Energy Council* ou WEC) prevê que nos próximos 40 anos o consumo global mais que dobrará, o que, na realidade, representa uma considerável tendência de desaceleração em comparação ao passado (92). Ainda, o WEC afirma que a crescente na demanda será suprida contando com um aumento na participação de energias renováveis em relação à matriz energética global, embora estudos de órgãos como a Administração para Informação em Energia dos EUA (*U.S. Energy Information Administration* ou EIA) e a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency* ou IEA) indiquem o grande desafio que poderá se tornar a tentativa de alcançar os termos definidos no Acordo Climático de Paris, acordado pela comunidade internacional e que limitou o aumento na temperatura global para menos de 2°C comparado aos níveis do período pré-industrial, até 2015 (93).

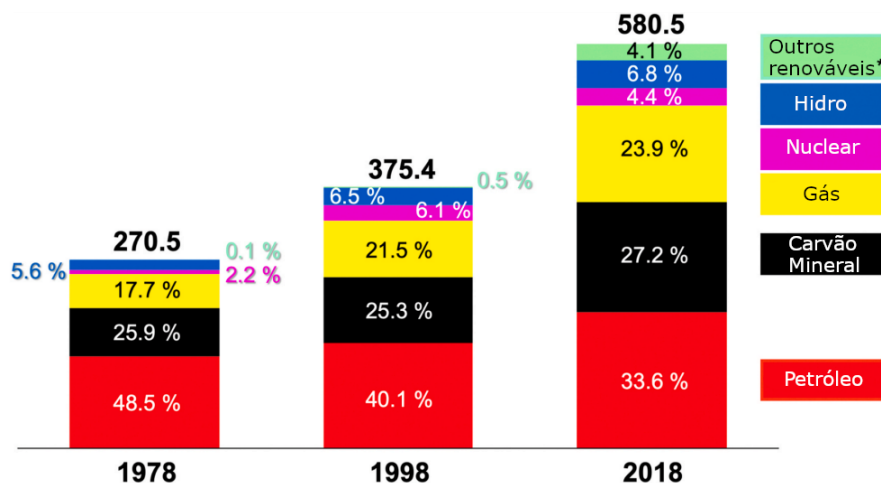
Gielen et al. (94) discutiram as características técnicas e econômicas de uma transição energética acelerada até o ano de 2050, prevendo cenários para as fontes renováveis de energia. As investigações indicaram que, embora a conquista de tecnologias que eliminem totalmente as emissões de gases de efeito estufa requeiram ainda consideráveis desenvolvimento e inovação, o aumento da eficiência energética de processos existentes bem como a maior utilização de fontes de energia renováveis podem ser considerados como os elementos centrais dessa transição, com uma sinergia entre estes sendo de vital importância. No melhor dos cenários, uma redução de cerca de dois terços nos níveis atuais de emissão de carbono poderia ser alcançada.

De acordo com Antar et al. (95), tecnologias verdes disruptivas, incluindo biocombustíveis e bioprodutos, estão entre as principais estratégias a serem abordadas para uma efetiva redução dos gases de efeito estufa, entre os quais destacam-se o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O). No entanto, embora tecnologias como as de produção de biomassa caracterizem rotas possíveis para muitos países incluindo o Brasil, estas são subutilizadas devido à inviabilidade principalmente econômica de tecnologias adjacentes inerentes à sua produção, que por sua vez resultam em baixo retorno para os produtores.

Biomassa são materiais orgânicos de origem não-fóssil que podem ser encontrados na natureza e possuem energia química intrínseca com potencial de reduzir emissões oriundas dos combustíveis fósseis (96). Quando empregados para obtenção de energia, os combustíveis baseados em biomassa, a depender do tipo desta, podem apresentar um valor calorífico de cerca

de $3,0 \times 10^6$ kcal Mg⁻¹ e um valor combustível de $18,6 \times 10^9$ J Mg⁻¹ (equivalente a cerca de 50% dos valores obtidos para biocombustíveis e 33% dos obtidos para o diesel (95)).

Figura 31 – Consumo energético global (Exajoules).



Fonte: Adaptado de British Petroleum (97).

Antar et al. (95), ainda, sinaliza as principais razões por trás do crescente interesse em avaliações de viabilidade econômica de rotas energéticas baseadas em biomassas, que perduram desde 1970, sendo estas: i) redução de emissões de GEEs (Gases de Efeito Estufa), de modo minimizar a mudança climática atrelada a estes; ii) minimizar a exploração da reserva finita de combustíveis fósseis e; iii) reduzir a dependência de importações de energia por meio da substituição destas por alternativas sustentáveis.

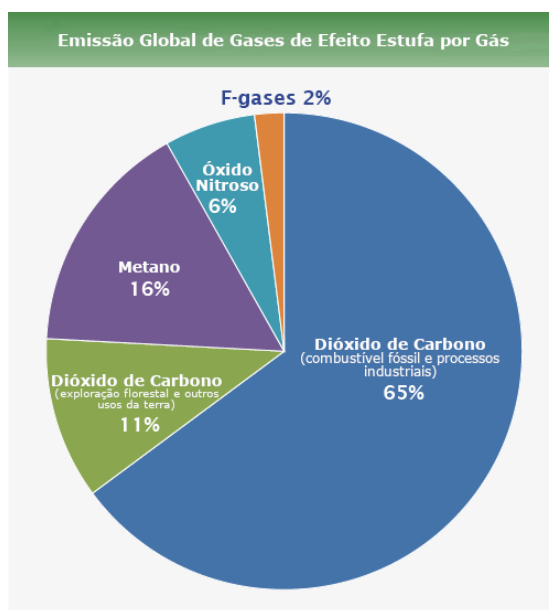
A tabela 5 lista os valores do indicador conhecido como Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential* ou GWP) para os principais GEEs. A unidade básica é dada em função do GWP para o dióxido de carbono, desta forma, o metano possui GWP 21 vezes superior a este; o óxido nitroso, por sua vez, apresenta GWP 310 maior, e assim por diante. Embora o GWP do CO₂ seja inferior aos dos demais GEEs, este é considerado o principal contribuinte para o aquecimento global, devido ao volume das emissões globais (figura 32).

Tabela 5 – Potenciais de aquecimento global (GWPs) dos principais gases de efeito estufa.

Gases de Efeito Estufa	Fórmula Química	Potencial de Aquecimento Global (GWP)
Dióxido de Carbono	CO ₂	1
Metano	CH ₄	21
Óxido Nitroso	N ₂ O	310
Clorofluorcarbonetos	CFCs	<2000
Hidrofluorcarbonetos	HFCs	140 - 11700
Perfluorcarbonetos	PFCs	6500 - 9200
Hexafluoreto de Enxofre	SF ₆	23900

Fonte: Adaptado de *Greenhouse Gas Protocol* (98).

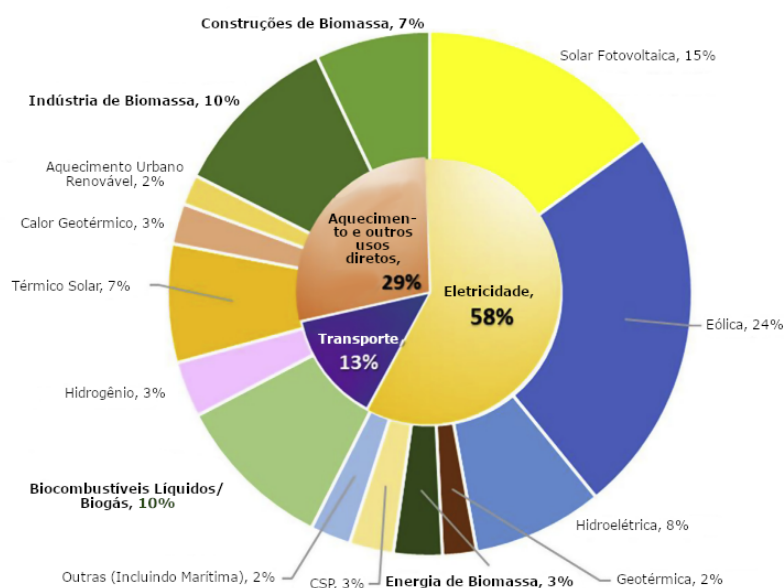
Figura 32 – Proporção relativa entre os volumes de gases de efeito estufa emitidos a nível global.



Fonte: Adaptado de *United States Environmental Protection Agency* (99).

Previsões para 2050 (94) apontam ainda que a utilização de biomassa poderia chegar a contabilizar dois terços do uso direto de energias renováveis, isto é, das aplicações relacionadas a aquecimento e combustíveis líquidos, conforme indicado na figura 33. Em relação à cadeia anual de bioenergia primária, a geração chegaria à níveis da ordem de 116 EJ em 2050, o que representaria uma tendência de mudança nas aplicações modernas para biomassas. Desta forma, combustíveis líquidos representariam cerca de um terço do uso direto da produção total, seguido de aplicações industriais, conversão em eletricidade e aquecimento urbano.

Figura 33 – Previsões para a utilização de fontes renováveis de energia em 2050.



Fonte: Adaptado de *Gielen et al.* (94).

Atualmente, recursos renováveis constituem considerável parte da matriz energética brasileira. Dados para o ano de 2015 indicaram que os recursos renováveis já correspondiam a cerca de 41,2% da matriz energética total do país. Entre as principais fontes renováveis utilizadas diretamente na geração de eletricidade por meio de estações termoeletricas estão as biomassas, entre as quais a cana de açúcar corresponde a 16,9% do total de recursos renováveis. A produção de cana de açúcar, por si só, corresponde à 751,1 Mt/ano, resultando em 405,6 Mt/ano de biomassa à base de cana de açúcar, abrangendo cerca de 61,7% da produção total de biomassas do país (cerca de 657,1 Mt/ano) e proporcionando um potencial energético de $1,803 \times 10^6$ GWh (100).

A produção de biocombustíveis a partir da cana de açúcar tem voltado a atenção internacional para a bioeconomia brasileira, especialmente para o estado de São Paulo, que é o maior produtor de cana de açúcar e bioetanol no país, contando com 56,3% da produção total de cana de açúcar nacional (101).

Expectativas para o setor de cana de açúcar e bioetanol estimam um impacto positivo no PIB de até US\$2,6 bilhões em 2030, com a produção deste biocombustível atingindo cerca de 54 bilhões de litros anualmente, fazendo com que o governo incentive a expansão deste tipo de recurso, com uma produção estimada de 28 bilhões de litros em 2013 (100, 101).

2.4.2 Utilização de Biomassas no Processo Siderúrgico

Ao analisar o cenário mundial, nota-se que a siderurgia está entre os setores de energia intensiva da indústria que representam os maiores desafios rumo a transição para biomassa, juntamente com as indústrias químicas e petroquímicas, de produção de cimento e as de transporte aéreo, naval e terrestre. Uma transição energética pode levar décadas, de modo que o setor siderúrgico irá depender do aprimoramento de tecnologias existentes ou ainda da introdução de processos completamente novos para aproveitamento de fontes renováveis em larga escala. A utilização de biomassas é especialmente atraente para as instalações integradas de produção de aço em rota BF/BOF, podendo ser empregada não somente como fator energético, mas como suplente químico do coque metalúrgico, possibilitando uma substituição de até 100%, a depender do caso. No entanto, esta transição pode não ser tão facilitada quando possa parecer. Estudos indicam que o volume de biomassa necessário para atender estes setores específicos, de acordo com a produção atual, poderia chegar a 1 bilhão de toneladas em armazenamento. Este valor equivale à produção mundial de biomassa atualmente destinada à aquecimento, transporte e eletricidade (94, 102).

A utilização de biomassa florestal no processo siderúrgico foi investigada por Nwachukwu et al. (103) com foco no suprimento disponível de biomassa, as tecnologias disponíveis para sua conversão (pirólise, gaseificação, etc.) e a distribuição de produção baseados em biomassa visando a redução da emissão do CO₂. Os autores descobriram que máxima utilização de recursos oriundos de biomassa resultaria em até 43% de redução nas emissões de CO₂,

considerando os diversos equipamentos inerentes à rota integrada convencional atual. O estudo ainda indicou que as vantagens atreladas ao incentivo a utilização de biomassas na indústria siderúrgica seriam substancialmente mais efetivos em relação aos mecanismos de aumento de preço do coque. No entanto, a utilização destas fontes renováveis podem levar a um aumento de até 27% nos custos relacionados à energia.

Em outro estudo (104), a utilização de biomassas em altos-fornos de baixo carbono é abordada. O conceito de reforma aprimorada por sorção baseado em biomassa, juntamente com a combustão de oxcombustível constitui uma rota para separação seletiva do CO₂ presente nos gases de topo. Os resultados da investigação apontaram que os gases resultantes deste tratamento a base de biomassa atendem a todos os requisitos para sua utilização em plantas de redução direta, sendo que esta presenciaria níveis de emissão de CO₂ até 80% menores em comparação aos altos-fornos convencionais.

Suopajarvi et al. analisaram as oportunidades de diversificação da inclusão de materiais baseados em biomassa em diversos pontos da rota integrada do alto-forno convencional, entre os quais estão a utilização de biocoque, injeção no alto-forno, sinterização de minério de ferro e produção de aglomerados autorredutores. Os autores sinalizaram que a aplicação de biomassas na produção de coque, sinterização e produção de aglomerados atualmente oferece oportunidades limitadas de redução da utilização de materiais de origem fóssil. Todavia, a injeção de biomassa no alto-forno representa a tecnologia mais viável para reduzir as emissões de CO₂ de origem fóssil. Foi proposto que o PCI poderia ser totalmente substituído por carvão de biomassa de alto teor de carbono, contribuindo assim com até 44% da taxa de utilização de agente redutor.

Mathieson et al. (105) listaram as principais oportunidades de substituição dos materiais atuais a base de carvão mineral por variações baseadas em biomassa para as diversas etapas da rota integrada do alto-forno, conforme exige a tabela 6.

Tabela 6 – Potenciais substituições de matérias-primas comumente aplicadas na cadeia siderúrgica por materiais baseados em biomassa e *offsets* de carbono resultantes.

Aplicações	Condições	Potencial Redução de Emissões de CO ₂	
		t CO ₂ / t Aço Bruto	% de Emissões de CO ₂
Combustível sólido para sinterização.	50%-100% de substituição do coke breeze ou antracito com 45-60 kg de coque ou antracito/t sinter (1,7 t sinter/t HM).	0,12-0,32	5-15
Componente do <i>blend</i> para coqueificação	2-10% de inclusão na mistura de carvões para coqueificação com 300-350 kg coque/t HM.	0,02-0,11	1-5
Injeção de combustível através das ventaneiras do alto-forno.	100% de substituição do carvão injetado (PCI) com 150-200 kg carvão/t HM.	0,41-0,55	19-25
Componente da carga para o alto-forno.	50-100% de substituição ao coque com 45 kg coque/t HM.	0,08-0,16	3-7
Compósitos carbono/minério para o alto-forno ou carga pré-reduzida para o conversor a oxigênio.	5-10% de substituição do ferro em pelotas de carvão vegetal/minério para o alto-forno ou carga pré-reduzida baseada em carvão vegetal para o alto-forno ou conversor a oxigênio.	0,08-0,15	4-7
Recarburação de aço.	100% de substituição com 0,25 kg carvão/t aço bruto.	0,001	0,04

Fonte: Adaptado de Mathieson (105).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho visa a obtenção de modelos cinéticos e computacionais que descrevam de forma satisfatória o comportamento fenomenológico do processo de autorredução, desta forma, abordando a cinética interna de um único aglomerado. Enquanto o modelo cinético está relacionado ao mecanismo de perda de massa ou conversão da amostra analisada, o modelo computacional envolve uma descrição detalhada das principais reações a serem consideradas no fenômeno de redução, bem como os principais parâmetros que descrevem as propriedades de cada fase envolvida e como estas se relacionam no decorrer do processo.

Para efeitos de comparação e aperfeiçoamento dos modelos a partir da obtenção de constantes cinéticas, ensaios e procedimentos experimentais foram realizados, sendo estes de caráter cinético e de caracterização, de modo a se obter as principais variáveis cinéticas consideradas no modelo computacional. Para este propósito, foram produzidas pelotas autorredutoras compostas basicamente por finos de minério, finos de biomassa e cimento *Portland*, cedidos por Caldas (41).

3.1 Procedimento Experimental

3.1.1 Caracterização dos Finos

O minério de ferro teve sua moagem e caracterização química via raios-X obtida por Caldas (41). A composição química obtida pode ser visualizada na tabela 7.

Tabela 7 – Fases presentes nos finos de minério de ferro obtidas por análise de DRX.

Fase	Fórmula Química	Teor (% peso)
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1, 8
Quartzo	SiO_2	9, 5
Gohetita	$\text{FeO}(\text{OH})$	3, 7
Magnetita	Fe_3O_4	0, 9
Hematita	Fe_2O_3	82, 0
Maghemita	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1, 8
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0, 3

Fonte: Adaptado de CALDAS (2019) (41).

A biomassa de campim elefante utilizada bem como suas cinzas passaram por análise química imediata, apontando uma composição química conforme exibida nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Composição química dos finos de biomassa utilizados.

Fase	Teor (% peso)
Carbono Fixo	56,00
Voláteis	27,00
Cinzas	17,00
Enxofre	0,22

Fonte: Adaptado de CALDAS (2019) (41).

Tabela 9 – Composição química das cinzas contidas na biomassa utilizada.

Fase	Teor (% peso)
SiO ₂	9,21
Al ₂ O ₃	0,51
CaO	0,47
MgO	0,47
Fe ₂ O ₃	0,24
Fósforo	0,19

Fonte: Adaptado de CALDAS (2019) (41).

O cimento *Portland* comum, de amostra retirada de lote comercial, foi adicionado como ligante (106) e sua composição química típica pode ser observada na tabela 10.

Tabela 10 – Composição química típica do cimento *Portland* comum.

Fase	Teor (% peso)
CaO	65,0
SiO ₂	21,2
Al ₂ O ₃	6,2
Fe ₂ O ₃	2,9
SO ₃	2,0
Outros	2,7

Fonte: Adaptado de CALDAS (2019) (41).

Como partículas de tamanho inferior favorecem o processo de aglomeração e a cinética de autorredução, segundo estudo conduzido por Ajersch (107), e como a caracterização granulométrica das amostras de minério de ferro demonstrou uma concentração de partículas de tamanhos inferiores a 53 μm , a moagem, citada anteriormente, foi feita para obter partículas nes-

sas dimensões também para a biomassa. A figura 34 mostra os materiais utilizados na fabricação das pelotas.

Figura 34 – Matérias-primas utilizadas na confecção das pelotas autorredutoras.



3.1.2 Design de Experimentos Rotacional Composto Central

O planejamento experimental fatorial 2^k aliado ao design rotacional composto central consiste em uma ferramenta de importância no design e execução de experimentos, permitindo alto nível de confiabilidade na realização destes (108). Este método é usualmente empregado quando se deseja avaliar o potencial de influência individual ou conjunto de k variáveis ou fatores, independentes ou não, cada uma consistindo de 2 níveis, sobre um determinado parâmetro de interesse, sendo que estes níveis podem ser fracionados em pontos axiais de modo a resultar em um maior intervalo de valores para as variáveis de entrada e consequentemente, em resultados mais representativos do fenômeno estudado. Desta forma, a teoria de experimentos fatoriais determina o número de experimentos, bem como os níveis de cada fator a serem utilizados em cada experimento, que devem ser conduzidos de maneira aleatória.

Para o estudo da cinética de autorredução através de ensaios termogravimétricos serão considerados 3 fatores, sendo estes a temperatura, tempo de reação, e o teor de biomassa contida no aglomerado, todos em 2 níveis fracionados em pontos axiais de modo a permitir um intervalo de 5 valores de entrada para cada variável citada. Desta forma o número de experimentos necessários é obtido pela equação 3.1.

$$n = 2^k + Ax + PC \quad (3.1)$$

Onde Ax representa o número de pontos axiais e PC é o número de repetições do ponto central.

Logo, o número de experimentos necessários para verificação da influência dos fatores temperatura, tempo e composição sobre o grau de redução, será de 20, contando com 6 pontos axiais e 6 repetições do ponto central. Os valores inferiores de cada fator, ditos baixos, são definidos como $(-1, 68)$. De forma análoga, os superiores, ditos altos, são definidos como $(+1, 68)$ e desta forma, um planejamento generalizado dos ensaios cinéticos a serem realizados pode ser desenvolvido, conforme exposto na tabela 11.

Tabela 11 – Intervalos de variáveis para os ensaios termogravimétricos a serem realizados conforme design rotacional composto central.

Variável/nível (k)	-1, 68	-1	0	+1	+1, 68
Tempo (min.)	3	6	9	12	15
Temperatura (°C)	900	950	1000	1050	1100
Biomassa (% peso)	25	30	35	40	45

Assim, com temperaturas, tempos de reação e composições dispostos na tabela 11, uma descrição específica dos experimentos a serem conduzidos pode ser visualizada na tabela 12. A composição listada diz respeito apenas à relação minério de ferro/biomassa, sendo o cimento *Portland* adicionado em 10% em peso à mistura destes componentes.

Os dados obtidos foram tratados por meio do *software* STATISTICA® para obtenção de superfícies de resposta e mapas de contorno que permitam a avaliação dos efeitos do teor de biomassa, temperatura de ensaio e tempo de reação na fração reduzida obtida.

Tabela 12 – Planejamento fatorial 2^k do tipo rotacional composto central para os ensaios termogravimétricos a serem realizados.

Ensaio (n)	Fator de Controle (X_i):			Fator de Controle:			Resultado (Y_i):
	Tempo (X_1)	Biomassa (X_2)	Temperatura (X_3)	Tempo (min.)	Biomassa (% peso)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Grau de Redução
1	-1	-1	-1	6	30	950	% R_1
2	+1	-1	-1	12	30	950	% R_2
3	-1	+1	-1	6	40	950	% R_3
4	+1	+1	-1	12	40	950	% R_4
5	-1	-1	+1	6	30	1050	% R_5
6	+1	-1	+1	12	30	1050	% R_6
7	-1	+1	+1	6	40	1050	% R_7
8	+1	+1	+1	12	40	1050	% R_8
9	-1,68	0	0	3	35	1000	% R_9
10	+1,68	0	0	15	35	1000	% R_{10}
11	0	-1,68	0	9	25	1000	% R_{11}
12	0	+1,68	0	9	45	1000	% R_{12}
13	0	0	-1,68	9	35	900	% R_{13}
14	0	0	+1,68	9	35	1100	% R_{14}
15	0	0	0	9	35	1000	% R_{15}
16	0	0	0	9	35	1000	% R_{16}
17	0	0	0	9	35	1000	% R_{17}
18	0	0	0	9	35	1000	% R_{18}
19	0	0	0	9	35	1000	% R_{19}
20	0	0	0	9	35	1000	% R_{20}

3.1.3 Pelotização

De posse da composição das misturas descritas no planejamento fatorial, os finos foram então combinados e homogeneizados na proporção definida por meio de quarteamento e aglomeração com água. Para isso, a quantidade de mistura utilizada em cada pelota foi definida em 5 g, e então entre 15 e 20 gotas de água foram adicionadas de forma a iniciar a ação do ligante, que deverá proporcionar maior resistência. Uma por vez, as quantidades já umidificadas foram utilizadas para confeccionar as pelotas por meio de pelotização manual, obtendo pelotas de cerca de 15 mm.

Antes de prosseguir para os ensaios de redução, deu-se a secagem comum ao ar por pelo menos 7 dias, seguida de secagem em estufa à 60°C por 4h. As pelotas resultantes podem ser visualizadas na figura 35.

Figura 35 – Pelotas autorredutoras produzidas a partir de misturas com diferentes teores de biomassa para os ensaios termogravimétricos.



3.1.4 Ensaios Termogravimétricos

Os ensaios termogravimétricos para avaliação do fenômeno de autorredução foram conduzidos em forno horizontal tubular JUNG LT31C13, com aplicação de uma atmosfera controlada inerte de argônio, como exposto na figura 36.

Figura 36 – Aparato constituído por forno tubular, vazão de gás inerte (argônio) e analisador de gases de saída utilizado para realização dos ensaios termogravimétricos.



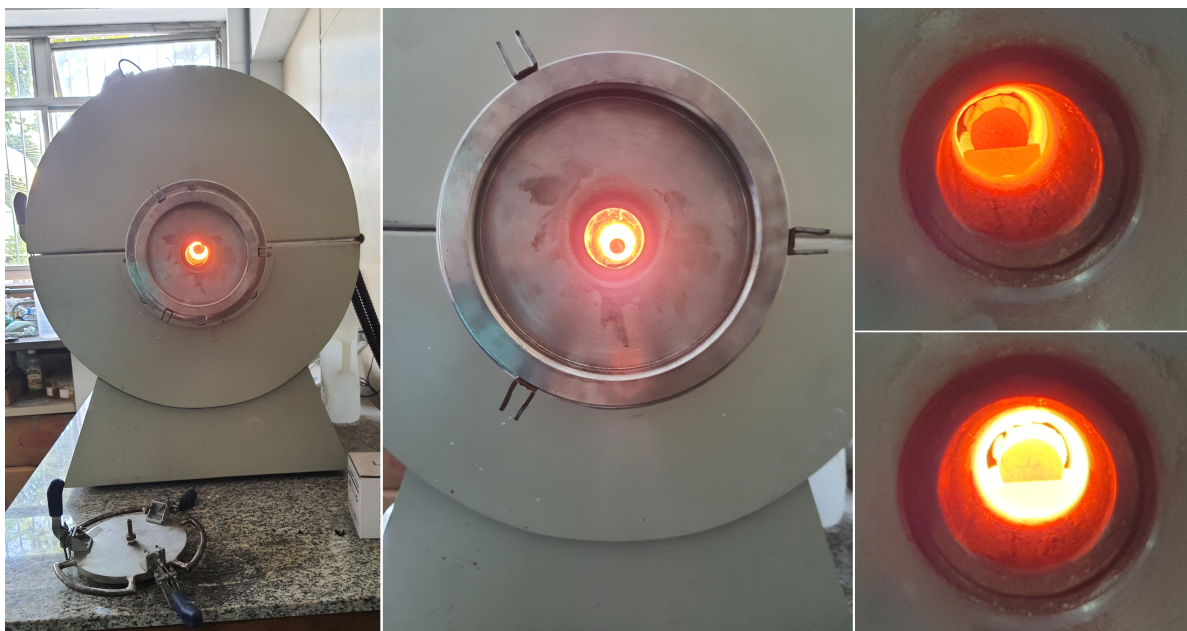
De modo a garantir baixa pressão de oxigênio do interior do forno, evitando assim efeitos de reoxidação e/ou reações de gaseificação do carbono que não tenham origem nos componentes próprios do aglomerado autorredutor, um analisador de gás KANE258 (figura 37) foi utilizado para definir a vazão de argônio na qual o teor de oxigênio na atmosfera interna do forno se manteria desprezível, sendo então regulada em 1 l/min.

Figura 37 – Analisador de gases CO/CO₂ e oxigênio, indicando baixa pressão deste último na atmosfera.



As pelotas foram inseridas no interior do canal do forno tubular (figura 38) utilizando suportes construídos a partir de material refratário e foram tratadas em diferentes temperaturas e tempos de reação conforme descrito no planejamento fatorial. Decorrido o tempo de ensaio, o suporte refratário contendo a amostra foi então deslocado para a região de baixa temperatura do forno ($T < 300^{\circ}\text{C}$), onde permaneceu por cerca de 5 minutos para resfriar sob atmosfera inerte e então removido do canal do forno. O processo se repetiu para todas as amostras. Todas as pelotas foram pesadas imediatamente antes e após os ensaios utilizando uma balança eletrônica.

Figura 38 – Pelotas imediatamente após inserção no forno tubular.



3.1.5 Cálculo do grau de redução

Para a determinação do grau de redução (α), as amostras foram pesadas anteriormente e posteriormente ao ensaio, de modo a permitir a aplicação da equação 3.2 (106, 109, 110).

$$\alpha = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_t} \quad (3.2)$$

Onde m_i representa a massa inicial da amostra, m_f é a massa final da amostra e m_t representa a massa obtida em ensaio no qual o ferro tenha sido totalmente desoxidado, obtendo máximo grau de metalização.

Este nível de conversão de massa no qual ocorre o máximo grau de redução pode ser obtido através de ensaios em tempos prolongados ou de forma teórica segundo a equação 3.3.

$$m_t = M \{f_{\text{minério}} (1 - f_{O_{\text{minério}}}) + f_{\text{biomassa}} (1 - f_{\text{volat}_{\text{biomassa}}} - f_{C_{\text{biomassa}}}) + f_{\text{cimento}}\} \quad (3.3)$$

Onde M é a massa da amostra a ser ensaiada, $f_{\text{minério}}$ é o teor de minério da mistura utilizada na fabricação da pelota, $f_{O_{\text{minério}}}$ é o teor de oxigênio contido no minério, f_{biomassa} é o teor de biomassa na pelota, $f_{\text{volat}_{\text{biomassa}}}$ e $f_{C_{\text{biomassa}}}$ são respectivamente, a fração de voláteis e carbono fixo na biomassa e, f_{cimento} é o teor de cimento *Portland* na pelota.

Ambos os métodos, experimental (ensaio realizado a 1100°C por 1 hora) e teórico, retornaram o valor de cerca de 41% (111) como o máximo grau de perda de massa para a composição central segundo o planejamento experimental, preferindo-se abordar somente o método teórico para as demais composições.

3.1.6 Análise Cinética

Para o estudo cinético, experimentos adicionais foram realizados de modo a completar aqueles dispostos na tabela 12. De modo a reduzir o número de experimentos necessários, somente a composição central nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C foram utilizados. As pelotas foram então tratadas em forno tubular seguindo os mesmo procedimentos anteriormente citados. Os experimentos realizados para o estudo da cinética de redução das pelotas podem ser visualizados na tabela 13. Duas amostras foram ensaiadas por vez em cada uma das condições descritas na tabela 13, de modo a garantir um maior grau de confiabilidade para os resultados.

Tabela 13 – Experimentos necessários para desenvolvimento do estudo cinético do fenômeno de autorredução.

Ensaio	Tempo (min.)	Biomassa (% peso)	Temperatura (°C)
1	3	35	900
2	6	35	900
3	9	35	900
4	12	35	900
5	15	35	900
6	3	35	1000
7	6	35	1000
8	9	35	1000
9	12	35	1000
10	15	35	1000
11	3	35	1100
12	6	35	1100
13	9	35	1100
14	12	35	1100
15	15	35	1100

Os valores obtidos para o grau de redução podem ser utilizados para obter parâmetros cinéticos para as reações envolvidas no processo de autorredução, incluindo a energia de ativação das composições utilizadas. A taxa de conversão isotérmica pode ser definida como descrito na equação 3.4 (112).

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (3.4)$$

Onde $k(T)$ é a taxa de reação e $f(\alpha)$ é uma função que representa o mecanismo de reação em sua forma diferencial. A variável k introduz os efeitos da temperatura na cinética de reação química, sendo usualmente definida pela equação de Arrhenius (equação 3.5), como segue:

$$k(T) = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (3.5)$$

Onde A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), E_a é a energia de ativação aparente (kJ mol^{-1}) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Substituindo a equação 3.5 na equação 3.4, obtém-se a equação 3.6.

$$d\alpha/dt = Ae^{(-E_a/RT)} f(\alpha) \quad (3.6)$$

Rearranjando os termos da equação 3.6 e integrando ambos os lados, tem-se a equação que descreve o mecanismo de reação em sua forma integral (3.7).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha/f(\alpha) = A \int_0^t e^{(-E_a/RT)} dt \quad (3.7)$$

Que de forma trivial pode ser resumido como (113):

$$g(\alpha) = k(T) t \quad (3.8)$$

Para cada nível de temperatura, todas as funções que descrevem o mecanismo de cinética de reação listadas na tabela 14 (114) foram testadas utilizando ajustes lineares para os pontos da plotagem de $g(\alpha)$ por t . A qualidade de cada ajuste foi determinada pelo fator R^2 ajustado.

Tabela 14 – Diferentes modelos cinéticos de reação em estado sólido em suas formas diferenciais e integrais.

Modelo Cinético	Forma Diferencial $f(\alpha) = d\alpha/k(T) dt$	Forma Integral $g(\alpha) = k(T) t$
Modelos de Nucleação		
Power-Law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power-Law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Avrami-Erofeev (A1.5)	$2/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Modelos de Contração Geométrica		
Contração de Área (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Contração de Volume (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Modelos Difusionais		
Difusão 1 (D1)	$1/(2\alpha)$	α^2
Difusão 2 (D2)	$[- \ln(1-\alpha)] - 1$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusão 3 - Eq. de Jander (D3)	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$
Modelos de Ordem de Reação		
Ordem Zero (F0/R1)	1	α
Primeira Ordem (F1)	$1 - \alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda Ordem (F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Terceira Ordem (F3)	$(1-\alpha)^3$	$0,5[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

Fonte: Adaptado de Pourghahramani (114).

Após a determinação dos modelos cinéticos que apresentam melhor ajuste em relação aos dados experimentais, estes foram utilizados para obter um valor médio para a taxa de reação. Desta forma, as equações dos modelos cinéticos em sua forma integral, juntamente com as taxas

médias de reação obtidas foram combinadas de modo a obter modelos que descrevem a extensão de redução para cada temperatura analisada em função do tempo.

A energia de ativação aparente foi então determinada pelo método de Friedman segundo a equação 3.9 (115) utilizando os dados dos modelos cinéticos obtidos. Esta pode ser obtida através da inclinação da reta ajustada aos pontos da plotagem de $\ln(d\alpha/dt)$ por $1/T$ (116).

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln(A) + \ln[f(\alpha)] - E_a/RT \quad (3.9)$$

Os resultados dos ensaios foram tratados utilizando o *software* Origin[®] de modo a obter visualizações e análises dos resultados.

3.1.7 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

Como um estudo adicional para obtenção de informações a respeito da microestrutura de aglomerados autorredutores após os ensaios termogravimétricos de redução, a caracterização microestrutural foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10, operando com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e auxiliado pelo software SmartSEM e o espectrômetro de raios-X EDAX, todos encontrados nas instalações da UFF/PPGEM.

Figura 39 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado na caracterização microestrutural dos aglomerados.



Devido a impossibilidade de preparação metalográfica padrão das amostras, após os ensaios cinéticos, estas seguiram diretamente para o equipamento EMITECH modelo K550 (figura 40), para serem recobertas por ouro, gerando uma superfície de amostra com as características geométricas originais, mas que no entanto favorece a sua condutividade, resultando em imagens adequadas à análise.

A obtenção das imagens se deu através do modo de varredura de elétron secundário (SE), com tensão de 20 kV, distância de trabalho WD (*Working Distance*) variando entre 12 e 17,5 mm e *spot size* variando entre 520 e 540, nas quais analisou-se as morfologias formadas para cada nível de temperatura.

De modo a determinar a composição química local das microestruturas observadas, conduziu-se a análise química por meio de espectroscopia de raios-X (EDS) nas amostras analisadas.

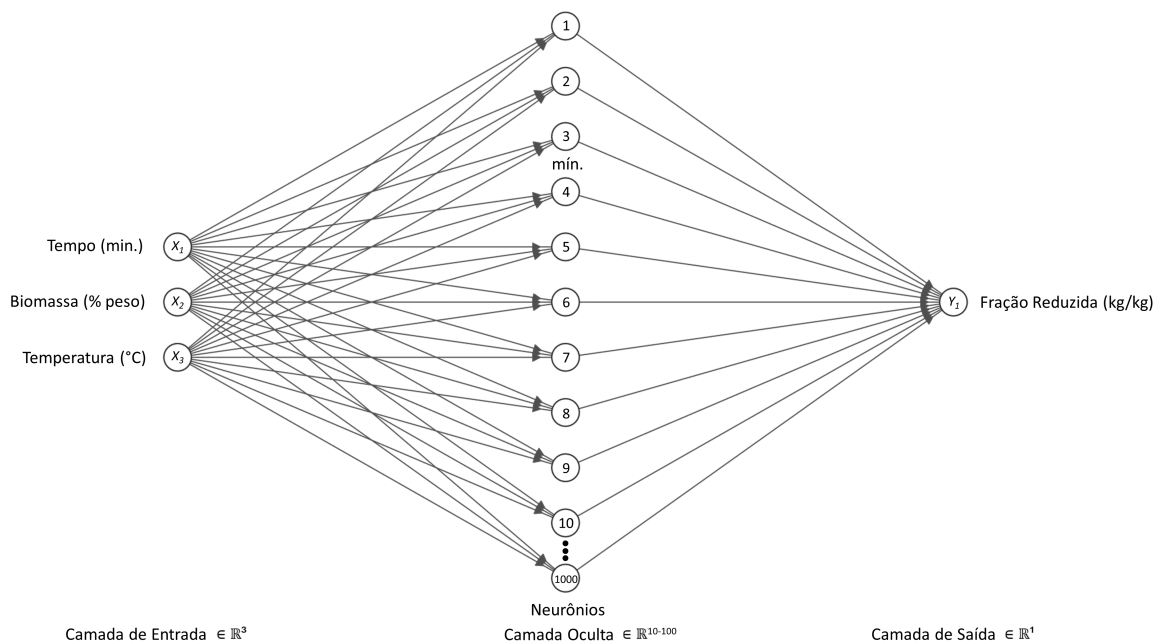
Figura 40 – Equipamento EMITECH K550 utilizado na metalização da superfície das amostras.



3.2 Desenvolvimento de Modelos por Redes Neurais Perceptron Multicamadas

Através dos dados obtidos por meio do planejamento experimental, pode-se ainda aumentar as variáveis independentes como dados de entrada (tempo de reação, teor de biomassa e temperatura de ensaio) e a variável dependente como dados de saída (fração de redução) para treinar redes neurais do tipo perceptron multicamadas (*Multi-Layer Perceptron* ou MLP), por meio do *software* STATISTICA®, com o objetivo de obter uma regressão sobre os dados experimentais. Ao todo 200 redes foram treinadas para cada caso, com estas contendo ao menos 3 e no máximo 1000 unidades ocultas (neurônios) por rede. O número final de neurônios é usualmente definido por tentativa e erro através da qualidade dos ajustes dos valores previstos pelos modelos em relação aos dados de entrada, no entanto o que se observa é que frequentemente o melhor desempenho é obtido para redes contendo um maior número de unidades ocultas, ainda que em muitos casos um número de neurônios igual ou inferior ao número de entradas seja suficientes para a obtenção de boa correlação. Seguindo esta lógica, avaliou-se o desempenho de redes neurais construídas contendo 100 e 1000 neurônios fixos, assim como redes variáveis contendo entre 3 e 100 e, entre 10 e 1000 neurônios construídas através do algoritmo de otimização Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS), disponível no *software*. A figura 41 exibe a configuração utilizada para as redes neurais obtidas.

Figura 41 – Representação esquemática da configuração inicial variável das redes neurais perceptron multicamadas utilizadas.



As funções de ativação utilizadas na construção automatizada das redes foram a identidade, logística, tangente hiperbólica, exponencial e seno.

As 5 redes que obtiveram melhor precisão na previsão dos dados de entrada para cada caso analisado foram então salvas em linguagem de programação C++ de modo a possibilitar posterior implementação.

3.3 Modelo Computacional Baseado no Método dos Volumes Finitos

O modelo foi desenvolvido em linguagem FORTRAN 90 utilizando o *software* Microsoft Visual Studio®, por meio dos conceitos apresentados nesta seção.

3.3.1 Equação Geral de Transporte

O modelo computacional para a simulação do fenômeno interno da autorredução de aglomerados autorredutores foi desenvolvido com base no método dos volumes finitos aplicado na obtenção dos balanços de momento, massa, energia e espécies químicas por meio da implementação de variantes da equação geral de transporte (equação 3.10) que descreve a conservação da variável analisada Φ_j .

$$\frac{\partial (\rho_i \varepsilon_i \Phi_j)}{\partial t} + \text{div} (\rho_i \varepsilon_i \vec{U}_i \Phi_j) = \text{div} (\varepsilon_i \Gamma_{\Phi_j} \text{grad} (\Phi_j)) + S_{\Phi_j} \quad (3.10)$$

Seus termos são, respectivamente, o termo transiente, que caracteriza variações de Φ_j com o tempo; o termo convectivo, que determina o grau parcial do fluxo das espécies químicas associado ao campo de velocidades $\rho_i \vec{U}_i$; o termo difusivo, que compõe o fluxo de difusão inerente aos materiais a depender da presença de gradientes de concentração, potencial, pressão e temperatura, em intensidade determinada pelo coeficiente de difusão Γ_{Φ_j} e; o termo fonte que descreve interferências exteriores como radiação, convecção, etc. e/ou oriundas do próprio processo a ser simulado como reações exotérmicas, endotérmicas e transformações de fases.

Adaptações da equação geral de transporte para o momento, massa, energia e espécies químicas podem ser observadas nas equações 3.11 à 3.14.

$$\frac{\partial (\rho_i \varepsilon_i u_j)}{\partial t} + \text{div} (\rho_i \varepsilon_i \vec{U}_i u_j) = \text{div} (\varepsilon_i \mu_i \text{grad} (u_j)) - \text{grad} (\varepsilon_i P_i) - F_i^k \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial (\rho_i \varepsilon_i)}{\partial t} + \text{div} (\rho_i \varepsilon_i \vec{U}_j) = \sum_{n=1}^{\text{nreac}} R_n^i \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial (\rho_i \varepsilon_i h_i)}{\partial t} + \text{div} (\rho_i \varepsilon_i \vec{U}_i h_i) = \text{div} \left(\frac{k_i}{C_{P_i}} \text{grad} (h_i) \right) + \sum_{n=1}^{\text{nreac}} R_n^i \Delta H_n^i + \dot{E}_i^j \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial (\rho_i \varepsilon_i \phi_{i, \text{ispecies}})}{\partial t} + \text{div} (\rho_i \varepsilon_i \vec{U}_i \phi_{i, \text{ispecies}}) = \text{div} (\varepsilon_i D_{\text{ispecies}}^{\text{bulk}} \text{grad} (\phi_{i, \text{ispecies}})) + \sum_{n=1}^{\text{nreac}} M_{\phi_{i, \text{ispecies}}} R_n^i \quad (3.14)$$

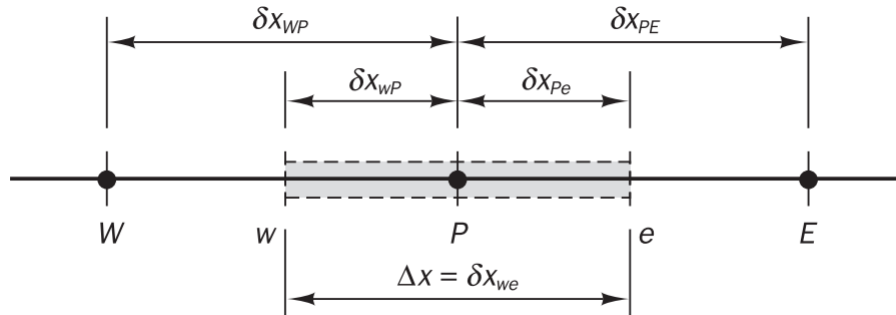
3.3.2 Método dos Volumes Finitos

3.3.2.1 Desenvolvimento dos Termos Condutivo, Convectivo, Fonte e Transiente

O método dos volumes finitos, cujo desenvolvimento direcionado à fluidodinâmica computacional se deu a partir da década de 1980 (117), tem sido aplicado em diversos campos devido a relativamente fácil convergência garantida pela continuidade das propriedades analisadas entre os vários volumes discretizados.

O equacionamento utilizado na discretização dos volumes pode ser obtido a partir da equação geral de transporte (equação 3.10), na qual torna-se mais prático a apresentação inicial dos casos unidimensionais convectivo-difusivo, condutivo com fonte e condutivo transiente, com desenvolvimento posterior de um caso generalizado baseado nestes primeiros. O volume de controle unidimensional pode ser visualizado na figura 42.

Figura 42 – Representação do volume de controle unidimensional discretizado utilizado no equacionamento.



Fonte: Versteeg e Malalasekera (2007) (118).

Para o caso convectivo-difusivo analisado em um sistema com apenas uma fase têm-se:

$$\text{div} (\rho \vec{u} \Phi) = \text{div} (\Gamma_{\Phi} \text{grad} \Phi) \quad (3.15)$$

Integrando em um volume de controle discretizado, obtêm-se:

$$\int_{\delta V} \text{div} (\rho \vec{u} \Phi) dV = \int_{\delta V} \text{div} (\Gamma_{\Phi} \text{grad} \Phi) dV \quad (3.16)$$

Aplicando o Teorema da Divergência de Gauss:

$$\int_{\delta A} \hat{\mathbf{n}} (\rho \vec{u} \Phi) dA = \int_{\delta A} \hat{\mathbf{n}} (\Gamma_{\Phi} \text{grad } \Phi) dA \quad (3.17)$$

Resolvendo a integral no volume de controle:

$$(\rho \vec{u} \Phi) A \Big|_w^e = (\Gamma_{\Phi} \text{grad } \Phi) A \Big|_w^e \quad (3.18)$$

$$(\rho \vec{u} \Phi)_e A_e - (\rho \vec{u} \Phi)_w A_w = (\Gamma_{\Phi} \text{grad } \Phi)_e A_e - (\Gamma_{\Phi} \text{grad } \Phi)_w A_w \quad (3.19)$$

Utilizando algumas simples interpolações:

$$\frac{\rho_e \vec{u}_e A_e}{2} [\Phi_E + \Phi_P] - \frac{\rho_w \vec{u}_w A_w}{2} [\Phi_W + \Phi_P] = \frac{\Gamma_{\Phi_e}}{\delta x_e} A_e [\Phi_E - \Phi_P] - \frac{\Gamma_{\Phi_w}}{\delta x_w} A_w [\Phi_P - \Phi_W] \quad (3.20)$$

Isolando os termos que estão em função de Φ_P , comparando com $a_P \Phi_P = a_W \Phi_W + a_E \Phi_E$ e fazendo $D = \frac{\Gamma_{\Phi}}{\delta x} A$ e $F = \rho \vec{u} A$:

$$a_W = D_w + \frac{F_w}{2} \quad (3.21)$$

$$a_E = D_e - \frac{F_e}{2} \quad (3.22)$$

$$a_P = A_W + A_E + (F_e - F_w) \quad (3.23)$$

Ainda que naturalmente obtidos através do desenvolvimento demonstrado, as equações apresentadas para a_W e a_E nem sempre demonstraram boa conformidade com a realidade e portanto outros esquemas de diferenciação foram introduzidos com o tempo. O esquema abordado neste trabalho será o de Power-Law (equações 3.24 e 3.25), que possibilita a obtenção de soluções bastante próximas às exatas do esquema exponencial.

$$a_W = \left\{ D_w \left[\left[0, \left(1 - \frac{0,1 \|F_w\|}{D_w} \right)^5 \right] \right] + [[F_w, 0]] \right\} A_x \quad (3.24)$$

$$a_E = \left\{ D_e \left[\left[0, \left(1 - \frac{0,1 \|F_e\|}{D_e} \right)^5 \right] \right] + [[-F_e, 0]] \right\} A_x \quad (3.25)$$

Desenvolvendo o caso condutivo com fonte de maneira análoga, têm-se:

$$\text{div} (\Gamma_{\Phi} \text{grad } \Phi) + S_{\Phi} = 0 \quad (3.26)$$

Integrando a equação 3.26 no volume de controle, define-se a linearização do termo fonte como descrito na equação 3.27.

$$\int_{\delta V} S_{\Phi} dV = S_c \Delta V + S_p \Phi_p \Delta V \quad (3.27)$$

De forma análoga ao primeiro caso, retornando a equação 3.27 para a equação 3.26, desenvolvendo-a e comparando com $a_P \Phi_P = a_W \Phi_W + a_E \Phi_E + b$, vêm:

$$a_W = \frac{\Gamma_{\Phi_w}}{\delta x_w} A_w \quad (3.28)$$

$$a_E = \frac{\Gamma_{\Phi_e}}{\delta x_e} A_e \quad (3.29)$$

$$b = S_c \Delta V \quad (3.30)$$

$$a_P = a_W + a_E - S_p \Delta V \quad (3.31)$$

O caso condutivo transiente totalmente implícito pode ser desenvolvido a partir da integração destes termos em relação ao tempo e ao volume discretizado. A equação 3.32 representa este caso.

$$\frac{\partial (\rho \Phi)}{\partial t} = \text{div} (\Gamma_{\Phi} \text{grad } \Phi) \quad (3.32)$$

Integrando o termo transiente no volume de controle e no tempo:

$$\int_{\delta t} \int_{\delta V} \frac{\partial (\rho \Phi)}{\partial t} dV dt = \rho_P^0 \frac{[\Phi_P - \Phi_P^0]}{\Delta t} \Delta V = a_P^0 \frac{[\Phi_P - \Phi_P^0]}{\Delta t} \quad (3.33)$$

Logo,

$$a_P^0 = \rho_P^0 \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3.34)$$

Procedendo como no caso anterior, obtemos:

$$a_P = a_W + a_E + a_P^0 \quad (3.35)$$

$$b = a_P^0 \Phi_P^0 \quad (3.36)$$

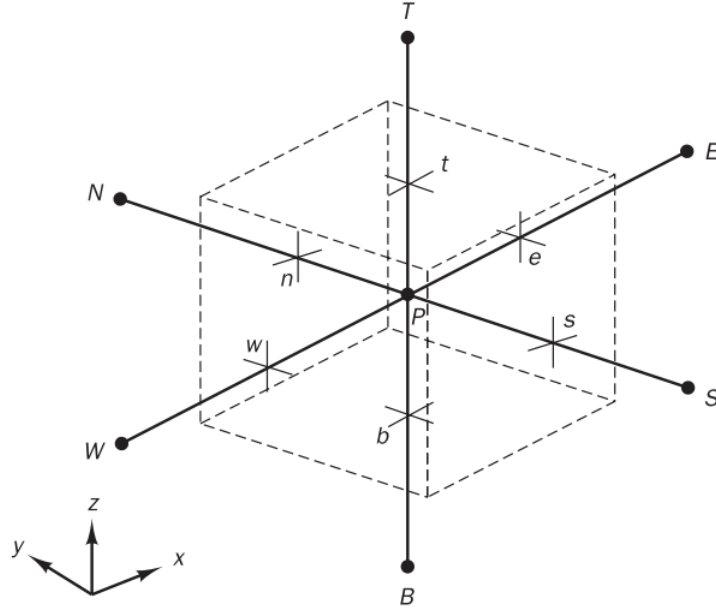
3.3.2.2 Caso Geral Tridimensional

Tendo o conhecimento do desenvolvimento individual dos casos considerados anteriormente, pode-se definir analogamente um método de resolução para o caso tridimensional geral no qual todos os termos da equação geral de transporte são considerados. A figura 43 exemplifica este caso e as equações 3.37 à 3.47 definem o modelo para simulação computacional deste caso segundo Patankar (117).

$$a_P \Phi_P = a_W \Phi_W + a_E \Phi_E + a_S \Phi_S + a_N \Phi_N + a_B \Phi_B + a_T \Phi_T + b \quad (3.37)$$

$$a_P = a_W + a_E + a_S + a_N + a_B + a_T + a_P^0 - S_p \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.38)$$

Figura 43 – Representação do volume de controle tridimensional discretizado utilizado no equacionamento.



Fonte: Versteeg e Malalasekera (2007) (118).

$$a_P^0 = \rho_P^0 \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.39)$$

$$b = S_c \Delta x \Delta y \Delta z + a_P^0 \Phi_P^0 \quad (3.40)$$

Definindo os coeficientes por Power-Law:

$$a_W = \{D_w [[0, (1 - 0, 1 \|P_w\|)^5]] + [[F_w, 0]]\} A_x \quad (3.41)$$

$$a_E = \{D_e [[0, (1 - 0, 1 \|P_e\|)^5]] + [[-F_e, 0]]\} A_x \quad (3.42)$$

$$a_S = \{D_s [[0, (1 - 0, 1 \|P_s\|)^5]] + [[F_s, 0]]\} A_y \quad (3.43)$$

$$a_N = \{D_n [[0, (1 - 0, 1 \|P_n\|)^5]] + [[-F_n, 0]]\} A_y \quad (3.44)$$

$$a_B = \{D_b [[0, (1 - 0, 1 \|P_b\|)^5]] + [[F_b, 0]]\} A_z \quad (3.45)$$

$$a_T = \{D_t [[0, (1 - 0, 1 \|P_t\|)^5]] + [[-F_t, 0]]\} A_z \quad (3.46)$$

Onde P_i é o número de Peclet definido pela equação 3.47.

$$P_i = \frac{F_i}{D_i} \quad (3.47)$$

Os coeficientes de condutividade (D) e taxa de fluxo (F) são definidos na tabela.

Tabela 15 – Coeficientes de condutividade e taxa de fluxo para o caso geral tridimensional.

Condutividade	Taxa de Fluxo
$D_w = \Gamma_w \frac{\Delta y \Delta z}{\delta x_w}$	$F_w = (\rho u)_w \Delta y \Delta z$
$D_e = \Gamma_e \frac{\Delta y \Delta z}{\delta x_e}$	$F_e = (\rho u)_e \Delta y \Delta z$
$D_s = \Gamma_s \frac{\Delta x \Delta z}{\delta y_s}$	$F_s = (\rho u)_s \Delta x \Delta z$
$D_n = \Gamma_n \frac{\Delta x \Delta z}{\delta y_n}$	$F_n = (\rho u)_n \Delta x \Delta z$
$D_b = \Gamma_b \frac{\Delta x \Delta y}{\delta z_b}$	$F_b = (\rho u)_b \Delta x \Delta y$
$D_t = \Gamma_t \frac{\Delta x \Delta y}{\delta z_t}$	$F_t = (\rho u)_t \Delta x \Delta y$

Fonte: Patankar (1980) (117).

O sistema de equações característico resultante, devido à sua configuração, é usualmente resolvido através do Algoritmo de Thomas, também conhecido como TDMA (**Tri-Diagonal Matrix Algorithm**).

3.3.2.3 Fator de Relaxação

Devido ao caráter iterativo do método que por sua vez se deve à não-linearidade observada com a introdução de variáveis cujas funções dependem do valor atual da propriedade analisada, torna-se essencial à convergência a aplicação de um fator de correção na solução obtida ao final de uma iteração, fator este conhecido como relaxação (α).

Partindo da solução do sistema de equações definida pela equação 3.48, têm-se:

$$a_P \Phi_P = \sum a_{nb} \Phi_{nb} + b \quad (3.48)$$

$$\Phi_P = \frac{\sum a_{nb} \Phi_{nb} + b}{a_P}$$

Inserindo a solução da iteração anterior Φ_P^* em ambos os lados da equação:

$$\Phi_P - \Phi_P^* = \frac{\sum a_{nb} \Phi_{nb} + b}{a_P} - \Phi_P^*$$

Introduzindo o fator de relaxação:

$$\begin{aligned}
 \Phi_P - \Phi_P^* &= \alpha \left[\frac{\sum a_{nb} \Phi_{nb} + b}{a_P} - \Phi_P^* \right] \\
 \Phi_P - \Phi_P^* &= \frac{\alpha}{a_P} \left[\sum a_{nb} \Phi_{nb} + b - a_P \Phi_P^* \right] \\
 \frac{a_P \Phi_P}{\alpha} - \frac{a_P \Phi_P^*}{\alpha} &= \sum a_{nb} \Phi_{nb} + b - a_P \Phi_P^* \\
 \frac{a_P \Phi_P}{\alpha} &= \sum a_{nb} \Phi_{nb} + b - a_P \Phi_P^* + \frac{a_P \Phi_P^*}{\alpha} \\
 \frac{a_P \Phi_P}{\alpha} &= \sum a_{nb} \Phi_{nb} + b + (1 - \alpha) \frac{a_P \Phi_P^*}{\alpha}
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

A equação 3.49 consiste na solução sob relaxação da presente iteração.

3.3.2.4 Solução do Campo de Velocidade Acoplado à Pressão pelo Algoritmo SIMPLE

Tentativas de resolução dos campos de velocidade e pressão nos mesmos pontos de uma malha definida demonstram-se imprecisos, tendendo à divergência. Desta forma, faz-se necessário a utilização de malhas deslocadas cujos nós para solução do campo de velocidade encontram-se deslocados em relação aos nós do campo de pressão, tomando posições nas interfaces entre os volumes de controle discretizados. Esta disposição é denominada *grid staggered* (figura 44). Ainda assim, estes campos, como o título desta seção sugere, não podem ser solucionados separadamente e, por isso faz-se uso de uma estratégia de solução conjunta conhecida como Algoritmo SIMPLE (**S**emi-**I**mplicit **M**ethod for **P**ressure-**L**inked **E**quations), que através de correções suscetivas a cada iteração das soluções encontradas para velocidade e pressão, possibilita a convergência.

A sequência lógica de aplicação do algoritmo SIMPLE é descrita a seguir tendo como ponto de partida a equação 3.11.

- a) Definem-se valores iniciais para os campos de pressão e velocidade (u^* , P^*).
- b) Resolve-se a equação de momento (eq. 3.50) e obtêm-se novos valores de velocidade (u^*).

$$a_P u_P^* = \sum a_{nb} u_{nb}^* + (P_E^* - P_P^*) A \tag{3.50}$$

- c) Resolve-se a equação de correção de pressão (eq. 3.51) e obtêm-se (P').

$$a_P P' = \sum a_{nb} P'_{nb} + b \tag{3.51}$$

- d) Obtêm-se a correção de velocidade (eqs. 3.52 e 3.53).

$$u'_P = d_P (P'_E - P'_P) \tag{3.52}$$

Onde

$$d_P = \frac{A_P}{a_P} \tag{3.53}$$

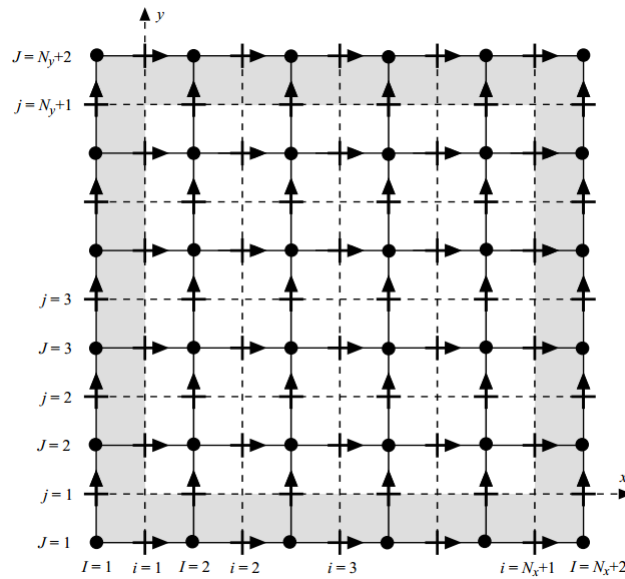
e) Obtêm-se as pressões e velocidades corrigidas.

$$P_P = P^* + P'_P \quad (3.54)$$

$$u_P = u^* + u'_P \quad (3.55)$$

f) Faz-se $u^* = u_P$ e $P^* = P_P$ e retorna-se ao passo b até que $P_P \rightarrow 0$.

Figura 44 – Representação de um grid staggered bidimensional.



Fonte: Versteeg e Malalasekera (2007) (118).

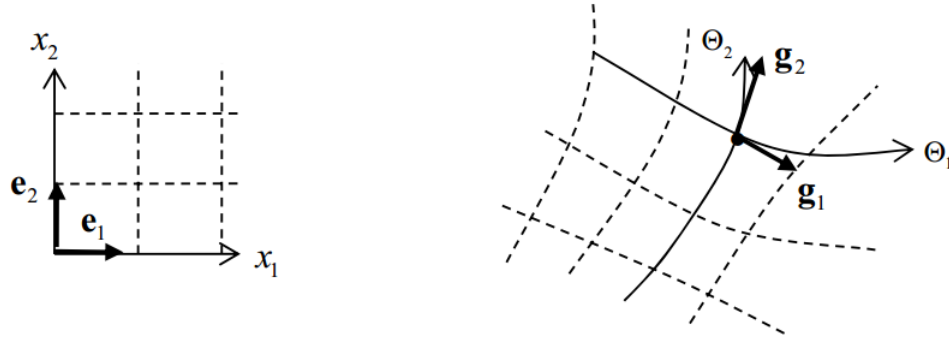
3.3.3 Método dos Volumes Finitos para Malhas Não-ortogonais

3.3.3.1 Coordenadas Generalizadas

Embora o equacionamento formal anteriormente desenvolvido tenha tratado de geometrias e malhas regulares, fenômenos físicos e problemas de engenharia reais, em sua maioria, não exibem tal perfil. Desta forma, a obtenção de um método para lidar com essas geometrias se tornou alvo de inúmeros estudos a partir da década de 1970 (119), o que resultou no surgimento das coordenadas generalizadas curvilíneas que serão exploradas nesta seção. Uma exemplificação da transformação das coordenadas cartesianas do domínio computacional para coordenadas generalizadas do domínio físico pode ser visualizada na figura 45.

Ainda que o sistema de coordenadas seja alterado, devido ao seu embasamento nas leis de conservação, os desenvolvimentos anteriores apresentados para o método permanecem válidos, requerendo apenas a inerente transformação para o novo sistema de coordenadas.

Figura 45 – Representação do sistema de coordenadas cartesiano (domínio computacional) e de um sistema curvilíneo generalizado (domínio físico).



Fonte: Maliska (2017) (119).

Em três dimensões, esse sistema coordenado é criado assumindo que o domínio computacional (ξ^1, ξ^2, ξ^3) pode ser definido por uma transformação do domínio físico (x^1, x^2, x^3) (equação 3.56) (120).

$$\begin{aligned}\xi^1 &= \xi^1(x^1, x^2, x^3) \\ \xi^2 &= \xi^2(x^1, x^2, x^3) \\ \xi^3 &= \xi^3(x^1, x^2, x^3)\end{aligned}\tag{3.56}$$

Nesse sistema de coordenadas, duas bases de vetores diferentes podem ser usadas para descrever qualquer vetor no espaço em componentes: a base covariante e a base contravariante (121).

A base covariante segue as linhas coordenadas, ou seja, é tangente a estas, sendo definida pela equação 3.57.

$$\mathbf{e}_{(i)} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \xi^i} = \frac{\partial x^k}{\partial \xi^i} \mathbf{i}_k = J_i^k \mathbf{i}_k\tag{3.57}$$

Por sua vez, os vetores da base contravariante são normais à superfície coordenada, conforme indica a equação 3.58.

$$\mathbf{e}^{(i)} = \nabla \xi^i = \frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} = \frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} \mathbf{i}_k = \bar{J}_k^i \mathbf{i}_k\tag{3.58}$$

Esses vetores são paralelos somente se a transformação de coordenadas é ortogonal e, no geral, não são unitários. Seus equivalentes unitários são dados pela equação 3.59.

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_i &= \frac{\mathbf{e}_{(i)}}{|\mathbf{e}_{(i)}|} \\ \mathbf{e}^i &= \frac{\mathbf{e}^{(i)}}{|\mathbf{e}^{(i)}|}\end{aligned}\tag{3.59}$$

Estes são respectivamente denominados vetor covariante unitário ($\mathbf{e}_i$) e vetor contravariante unitário ($\mathbf{e}^i$).

Uma relação entre os sistemas de coordenadas cartesiano e curvilíneo generalizado pode ser obtida pela regra da cadeia segundo as equações 3.60 e 3.61.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi^i} = \frac{\partial x^j}{\partial \xi^i} \frac{\partial \Phi}{\partial x^j} = J_i^j \frac{\partial \Phi}{\partial x^j} \quad (3.60)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x^i} = \frac{\partial \xi^j}{\partial x^i} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^j} = \bar{J}_i^j \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^j} \quad (3.61)$$

Os componentes covariante e contravariante do tensor métrico são dados respectivamente por:

$$g_{ij} = \mathbf{e}_{(i)} \cdot \mathbf{e}_{(j)} = J_i^k J_j^k \quad (3.62)$$

$$g^{ij} = \mathbf{e}^{(i)} \cdot \mathbf{e}^{(j)} = \bar{J}_k^i \bar{J}_k^j \quad (3.63)$$

O componente misto do tensor métrico resulta no delta de Kronecker:

$$g_j^i = \mathbf{e}^{(i)} \cdot \mathbf{e}_{(j)} = \bar{J}_k^i J_j^k = \delta_j^i \quad (3.64)$$

A área da face de um volume de controle gerado por dois dos três vetores da base covariante ($\mathbf{e}_{(1)}$, $\mathbf{e}_{(2)}$ e $\mathbf{e}_{(3)}$) é dada por:

$$A^{(i)} = \mathbf{e}_{(j)} \times \mathbf{e}_{(k)} \quad (3.65)$$

Onde i, j e k são cíclicos.

O determinante Jacobiano da transformação de coordenadas é definido pela equação 3.66.

$$J = \det(J_j^i) = \begin{vmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial \xi^1} & \frac{\partial x^1}{\partial \xi^2} & \frac{\partial x^1}{\partial \xi^3} \\ \frac{\partial x^2}{\partial \xi^1} & \frac{\partial x^2}{\partial \xi^2} & \frac{\partial x^2}{\partial \xi^3} \\ \frac{\partial x^3}{\partial \xi^1} & \frac{\partial x^3}{\partial \xi^2} & \frac{\partial x^3}{\partial \xi^3} \end{vmatrix} = \delta V \quad (3.66)$$

Os componentes cartesianos da base contravariante são dados por:

$$\mathbf{e}^i = \frac{1}{J} (\mathbf{e}_j \times \mathbf{e}_k) \quad (3.67)$$

Onde i, j e k são cíclicos.

O coeficiente de difusão geométrico é definido pela equação.

$$G^{ij} = \frac{A_k^i A_k^j}{J} \quad (3.68)$$

3.3.3.2 Transformação de Coordenadas para a Equação Geral de Transporte

Partindo do caso difusivo-convectivo, pode-se definir um tensor de fluxo (F) como descrito por Castro (122) na equação 3.69.

$$F = \rho \vec{U} \Phi - \Gamma_{\Psi} \nabla \Phi \quad (3.69)$$

Removendo o termo transiente da equação 3.10 que será tratado separadamente e considerando somente os termos condutivo, convectivo e fonte, define-se:

$$F \cdot A \Big|_e - F \cdot A \Big|_w + F \cdot A \Big|_n - F \cdot A \Big|_s + F \cdot A \Big|_t - F \cdot A \Big|_b = S_c + S_p \Phi_P \quad (3.70)$$

Onde

$$F \cdot A \Big|_e = \int_{A_e} F \cdot dA = (\rho U \cdot A^{(1)} \Phi - \Gamma A^{(1)} \cdot \nabla \Phi) \Big|_{A_e} = F^1 \Big|_e \quad (3.71)$$

$$F \cdot A \Big|_n = \int_{A_n} F \cdot dA = (\rho U \cdot A^{(2)} \Phi - \Gamma A^{(2)} \cdot \nabla \Phi) \Big|_{A_n} = F^2 \Big|_n \quad (3.72)$$

$$F \cdot A \Big|_t = \int_{A_t} F \cdot dA = (\rho U \cdot A^{(3)} \Phi - \Gamma A^{(3)} \cdot \nabla \Phi) \Big|_{A_t} = F^3 \Big|_t \quad (3.73)$$

E

$$F^1 \Big|_e = \left[\rho U^1 \Phi - \Gamma \left(G^{11} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^1} + G^{12} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^2} + G^{13} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^3} \right) \right]_{A_e} \quad (3.74)$$

$$F^2 \Big|_n = \left[\rho U^2 \Phi - \Gamma \left(G^{21} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^1} + G^{22} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^2} + G^{23} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^3} \right) \right]_{A_n} \quad (3.75)$$

$$F^3 \Big|_t = \left[\rho U^3 \Phi - \Gamma \left(G^{31} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^1} + G^{32} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^2} + G^{33} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^3} \right) \right]_{A_t} \quad (3.76)$$

Devido à lei de conservação, equações idênticas são obtidas para as faces w, s e b.

O termo transiente é tratado de forma semelhante à apresentada anteriormente, como indicado na equação 3.77.

$$\int_{\delta V} \frac{\partial(\rho \varepsilon \Phi)}{\partial t} dV = J \frac{\rho^0 \varepsilon^0 (\Phi_P - \Phi_P^0)}{\Delta t} = a_P^0 (\Phi_P - \Phi_P^0) \quad (3.77)$$

Logo,

$$a_P^0 = J \frac{\rho^0 \varepsilon^0}{\Delta t} \quad (3.78)$$

Neste ponto, as equações 3.37 e 3.38 podem ser utilizadas sem modificações. No entanto, o vetor fonte (b) e os coeficientes de Power-Law sofrem consideráveis alterações como definido nas equações 3.79 à 3.84 e na tabela 16.

$$b = b_{NO} + S_c + a_P^0 \Phi_P^0 \quad (3.79)$$

Onde

$$b_{NO} = \left[\Gamma G^{12} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^2} + \Gamma G^{13} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^3} \right]_w^e + \left[\Gamma G^{21} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^1} + \Gamma G^{23} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^3} \right]_s^n + \left[\Gamma G^{31} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^1} + \Gamma G^{32} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi^2} \right]_b^t \quad (3.80)$$

Tabela 16 – Coeficientes de Power-Law para a discretização.

Coeficientes de Power-Law	
$a_E = \Gamma G^{11} \Big _e ([[0, (1 - 0, 1 P_e)^5]] + [[0, -P_e]])$	$a_W = \Gamma G^{11} \Big _w ([[0, (1 - 0, 1 P_w)^5]] + [[0, P_w]])$
$a_N = \Gamma G^{22} \Big _n ([[0, (1 - 0, 1 P_n)^5]] + [[0, -P_n]])$	$a_S = \Gamma G^{22} \Big _s ([[0, (1 - 0, 1 P_s)^5]] + [[0, P_s]])$
$a_T = \Gamma G^{33} \Big _t ([[0, (1 - 0, 1 P_t)^5]] + [[0, -P_t]])$	$a_B = \Gamma G^{33} \Big _b ([[0, (1 - 0, 1 P_b)^5]] + [[0, P_b]])$

Fonte: Adaptado de Castro (2001) (122).

Onde

$$P_i = \frac{C_i^j}{D_i} \quad (3.81)$$

$$D_i = \Gamma G^{jj} \Big|_i \quad (3.82)$$

Com $i = (e, w, n, s, t, b)$ e $j = (1, se i = e, w; 2, se i = n, s; e 3, se i = t, b)$.

E

$$V_i = U \cdot \mathbf{e}_i = \frac{u_k}{\sqrt{g_{ii}}} J_i^k \quad (3.83)$$

$$C^i = \rho \varepsilon J g^{ij} \sqrt{g_{jj}} V_j \quad (3.84)$$

V_i e C^i são, respectivamente, a projeção covariante do vetor velocidade normal às faces do volume ($\vec{U}$) e o fluxo normal através de uma face do volume discretizado.

As componentes cartesianas da velocidade são dadas por:

$$u_j = \frac{\sqrt{g_{ii}}}{J} A_j^i V_i \quad (3.85)$$

3.3.3.3 Transformação de Coordenadas para a Solução do Campo de Velocidade Acoplado à Pressão

A maior parte das equações de momento baseadas nas componentes cartesianas da velocidade são tratadas como equações escalares, com excessão do termo de gradiente de pressão, sendo este integrado adicionalmente (equação 3.86).

$$\int_{\delta V} -\frac{\partial P}{\partial x^k} dV = - \left[J \frac{\partial P}{\partial x^k} \right]_P = - \left[A_k^j \frac{\partial P}{\partial \xi^j} \right]_P \quad (3.86)$$

O que resulta em uma variação da equação 3.50 que pode ser definida por:

$$a_P u_{kP} = \sum_{nb} a_{nb} u_{k_{nb}} + b_{u_k} - \left[A_k^j \frac{\partial P}{\partial \xi^j} \right]_P \quad (3.87)$$

Multiplicando a equação 3.87 por:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{g_{ii}}} \frac{\partial x^k}{\partial \xi^i} \right)_P \quad (3.88)$$

e aplicando a equação 3.83, surge a equação 3.89.

$$a_P V_{iP} = \sum_{nb} a_{nb} V'_{i_{nb}} + \left(\frac{1}{\sqrt{g_{ii}}} \right)_P \left[b_{u_j} \left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^i} \right)_P \right] - \left[\frac{J}{\sqrt{g_{ii}}} \frac{\partial P}{\partial \xi^i} \right]_P \quad (3.89)$$

Onde

$$V'_{i_{nb}} = \left(\frac{1}{\sqrt{g_{ii}}} \right)_P \left[u_{j_{nb}} \left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^i} \right)_P \right] \quad (3.90)$$

E

$$b'_{i_{nb}} = \left(\frac{1}{\sqrt{g_{ii}}} \right)_P \left[b_{u_j} \left(\frac{\partial x^j}{\partial \xi^i} \right)_P \right] \quad (3.91)$$

São as projeções das velocidades vizinhas e dos termos fonte na direção covariante fixado no ponto P .

Reescreve-se, então, a equação 3.89 de forma a obter uma solução de campo para V_i :

$$a_P V_{iP} = \sum_{nb} a_{nb} V_{i_{nb}} + \sum_{nb} a_{nb} (V'_{i_{nb}} - V_{i_{nb}}) + b'_{i_{nb}} - \left[\frac{J}{\sqrt{g_{ii}}} \frac{\partial P}{\partial \xi^i} \right]_P \quad (3.92)$$

Com os últimos três termos sendo incorporados ao termo fonte.

Para a obtenção das correções dos campos de pressão e velocidade, adapta-se a equação 3.87 como demonstrado a seguir:

$$a_P u_{kP}^* = \sum_{nb} a_{nb} u_{k_{nb}}^* + b_{u_k} - \left[A_k^j \frac{\partial P^*}{\partial \xi^j} \right]_P \quad (3.93)$$

Onde u_k^* e P^* indicam a última atualização dos campos de velocidade e pressão, respectivamente, obtidos pelas equações de momento.

Se a equação 3.93 é subtraída da equação 3.87, a relação entre as correções de pressão e velocidade passa a ser definida pela equação 3.94.

$$a_P u'_{kP} = \sum_{nb} a_{nb} u'_{k_{nb}} - \left[A_k^j \frac{\partial P'}{\partial \xi^j} \right]_P \quad (3.94)$$

O termo somatório da equação 3.94 é omitido no algoritmo SIMPLE, o que acaba por gerar valores muito altos para a correção de pressão, podendo causar a divergência do programa.

O fator de relaxação para a correção de pressão é então introduzido e a fórmula da correção de velocidade resultante se torna:

$$u_{kP} = u_{kP}^* - \left[\frac{A_k^j}{a_P} \frac{\partial P'}{\partial \xi^i} \right]_P \quad (3.95)$$

$\hat{U}^i = A_k^i u_k$ descreve o fluxo normal de velocidade através das faces do volume de controle. Esses fluxos devem ser corrigidos de modo a atingir a continuidade segundo as equações 3.96 e 3.97.

$$\hat{U}^i = \hat{U}^{i*} - C^{ij} \left[\frac{\partial P'}{\partial \xi^j} \right] \quad (3.96)$$

Onde

$$C_{ij} = \frac{A_k^i A_k^j}{a_P} \quad (3.97)$$

A continuidade pode ser descrita de forma discretizada pela equação 3.98.

$$[C^1]_w^e + [C^2]_s^n + [C^3]_b^t = S_m + S_{mt} \quad (3.98)$$

Onde

$$S_{mt} = \frac{J[\rho\varepsilon - \rho^0\varepsilon^0]}{\Delta t} \quad (3.99)$$

Se a equação 3.96 é inserida na equação 3.98 e os gradientes de correção de pressão são discretizados, a equação geral de correção de pressão é obtida (equação 3.100).

$$a_P P'_P = \sum_{nb} a_{nb} P'_{nb} + b \quad (3.100)$$

Onde

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + a_T + a_B \quad (3.101)$$

E

$$b = S_m - ([C^1]_w^e + [C^2]_s^n + [C^3]_b^t)^* \quad (3.102)$$

Os coeficientes para a equação de correção de pressão são dados na tabela 17.

Se a equação 3.95 é substituída na equação 3.83, uma equação para a correção de pressão da projeção de velocidade da covariante física pode ser introduzida por:

$$V_i = V_i^* - \left[\frac{J}{a_P \sqrt{g_{ii}}} \frac{\partial P'}{\partial \xi^i} \right] \quad (3.103)$$

Tabela 17 – Coeficientes para a Equação de Correção de Pressão.

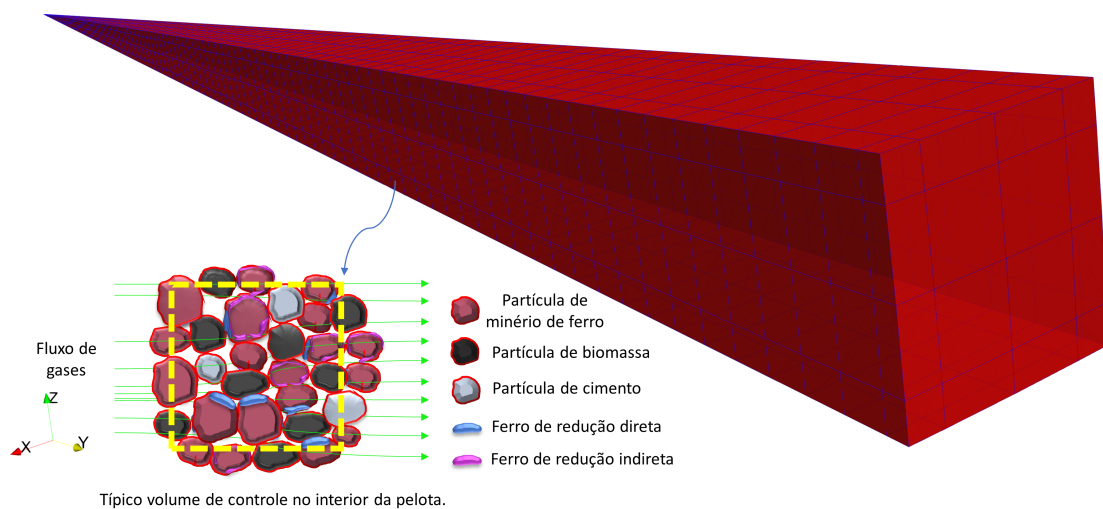
Coeficientes para Correção de Pressão	
$a_E = \frac{\rho \varepsilon}{a_P} A_k^1 A_k^1 \Big _e$	$a_W = \frac{\rho \varepsilon}{a_P} A_k^1 A_k^1 \Big _w$
$a_N = \frac{\rho \varepsilon}{a_P} A_k^2 A_k^2 \Big _n$	$a_S = \frac{\rho \varepsilon}{a_P} A_k^2 A_k^2 \Big _s$
$a_T = \frac{\rho \varepsilon}{a_P} A_k^3 A_k^3 \Big _t$	$a_B = \frac{\rho \varepsilon}{a_P} A_k^3 A_k^3 \Big _b$

Fonte: Adaptado de Castro (2001) (122).

3.3.4 Fases, Compostos e Reações Químicas Associados ao Modelo Computacional

As fases consideradas no desenvolvimento do modelo computacional, bem como seus respectivos componentes, estão listadas na tabela 18 de acordo com a composição inicial da pelota e compostos sólidos e gasosos formados durante o fenômeno de autorredução.

Figura 46 – Representação esquemática da estrutura interna de uma pelota autorredutora.



Considerando que as temperaturas alcançadas nos ensaios cinéticos não sejam suficientes para se obter uma etapa com carga ferrífera líquida nos aglomerados, esta foi omitida no modelo computacional de modo a obter uma representação geral simplificada e simular de forma efetiva os efeitos finais no grau de redução para quaisquer parâmetros iniciais considerados no procedimento experimental.

A figura 46 mostra uma representação esquemática da seção esférica de uma pelota autorredutora, bem como a representação de sua estrutura interna. A fase sólida é descrita através de modelos numéricos que simulam o empacotamento de um leito de partículas de tamanho especificado ao programa e, juntamente com a fase gasosa são campos contínuos, característica

esta própria de simulações em fluidodinâmica computacional. Cada volume da malha definida é composto por uma fração de sólido e de gás, cada um destes tendo suas propriedades definidas por seus componentes particulares através de modelos numéricos próprios que serão introduzidos adiante.

Tabela 18 – Fases constituintes dos aglomerados considerados no modelo e seus respectivos componentes.

Fase	Compostos Químicos
Gás	CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ , H ₂ O, N ₂ , SiO, CH ₄
Sólido	Minério: Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO, Fe, CaO, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , H ₂ O, ganga Biomassa: C, Voláteis, Cinzas, S, SiO ₂ , SiC, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, P, Fe ₂ O ₃ , ganga Cimento Portland (Ligante): CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SO ₃ Redução: Fe, C, Si, P, S, Mg

As principais reações entre as fases do modelo podem ser observadas na tabela 19 e parâmetros adicionais necessários ao modelo estão listados no anexo A.

Tabela 19 – Principais reações químicas presentes no fenômeno de autorredução considerado no modelo.

Reações Químicas para o Modelo do Fenômeno de Autorredução
$3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ ①
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow 3\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ ②
$\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ ③
$3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ④
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow 3\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ⑤
$3\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ⑥
$\text{Fe}_w\text{O}_{(s)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$ ⑦
$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ ⑧
$\text{MgCO}_{3(s)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ ⑨
$\text{Voláteis (biomassa)} + \beta_1\text{O}_{2(g)} \rightarrow \beta_2\text{CO}_{2(g)} + \beta_3\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \beta_4\text{N}_{2(g)}$ ⑩
$\text{Voláteis (biomassa)} + \gamma_1\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \gamma_2\text{CO}_{(g)} + \gamma_3\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \gamma_4\text{N}_{2(g)}$ ⑪
$\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ ⑫
$\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ ⑬
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ⑭
$\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$ ⑮
$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$ ⑯
$\text{H}_2\text{O}_{(i)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ⑰

Durante a redução de aglomerados autorredutores, os óxidos de ferro são reduzidos por reações de redução direta (a partir do contato com o agente redutor) e indireta (devido a formação de gases redutores com a elevação da temperatura). As reações de redução indireta pelo CO

ou H₂ e de redução direta por carbono, bem como suas taxas cinéticas de redução podem ser observados nas tabelas 20 à 22.

Tabela 20 – Reações de redução indireta pelo CO e taxa cinética de redução.

Redução Indireta pelo CO		
①	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(i)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(i)} + \text{CO}_{2(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
②	$\frac{w}{4w-3}\text{Fe}_3\text{O}_{4(i)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \frac{3}{4w-3}\text{Fe}_w\text{O}_{(i)} + \text{CO}_{2(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
③	$\text{Fe}_w\text{O}_{(i)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow w\text{Fe}_{(i)} + \text{CO}_{2(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
$R_{n_i} = A_i \frac{\rho_g}{W} \sum_{m=1,3} \alpha_{n_i, m} \left(K_m \frac{\omega_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} - \frac{\omega_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right)$		

Tabela 21 – Reações de redução indireta pelo H₂ e taxa cinética de redução.

Redução Indireta pelo H ₂		
④	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(i)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(i)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
⑤	$\frac{w}{4w-3}\text{Fe}_3\text{O}_{4(i)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \frac{3}{4w-3}\text{Fe}_w\text{O}_{(i)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
⑥	$\text{Fe}_w\text{O}_{(i)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow w\text{Fe}_{(i)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
$R_{n_i} = A_i \frac{\rho_g}{W} \sum_{m=4,6} \alpha_{n_i, m} \left(K_m \frac{\omega_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} - \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$		

Tabela 22 – Reações de redução direta por carbono e taxa cinética de redução.

Redução Direta por Carbono		
⑦	$\text{Fe}_w\text{O}_{(s)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
$R_{7_i} = k_{7_i} \left(\frac{\rho_{slg} \varepsilon_{slg} \omega_{FeOslg}}{M_{FeO}} \right)^2 (0,078 A_i)$		

Os carbonatos, presentes na composição do minério de ferro e de ligantes como o cimento *Portland* utilizado, passam por decomposição fortemente endotérmica que se inicia a partir de temperaturas de 100 °C até cerca de 950 °C (9). As reações de decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio (calcinação) podem ser visualizadas na tabela 23 acompanhadas da taxa cinética das reações.

Tabela 23 – Reações de calcinação do CaCO₃ e MgCO₃ e taxa cinética das reações.

Reações de Calcinação do CaCO ₃ e MgCO ₃		
⑧	$\text{CaCO}_{3(i)} \rightarrow \text{CaO}_{(i)} + \text{CO}_{2(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
⑨	$\text{MgCO}_{3(i)} \rightarrow \text{MgO}_{(i)} + \text{CO}_{2(g)}$	$i = \text{minério, finos de minério.}$
$R_{n_i} = k'_{n_i} k_{film, CO_2} A_i$		

A partir de temperaturas da ordem de 600°C ocorre a carbonização de matéria volátil (V.M.) retida nos materiais carbonáceos, em sua maioria, carbono e H₂ (123). As reações que descrevem este fenômeno, bem como as taxas cinéticas destas, estão dispostas na tabela 24.

Tabela 24 – Reações de volatilização e taxas cinéticas das reações.

Reações de Volatilização	
(10)	Voláteis (i) + $\alpha_1 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \alpha_2 \text{CO}_{2(g)} + \alpha_3 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \alpha_4 \text{N}_{2(g)}$ $i = \text{biomassa, finos de biomassa.}$
(11)	Voláteis (i) + $\alpha_5 \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \alpha_6 \text{CO}_{(g)} + \alpha_7 \text{H}_{2(g)} + \alpha_8 \text{N}_{2(g)}$ $i = \text{biomassa, finos de biomassa.}$
$R_{10_i} = 23,6 \left(\frac{\mu_g \varepsilon_t}{\rho_g k_t} \right)^{1/4} \left(\frac{\varepsilon_t}{k_t} \right) \min \left(\varepsilon_i \rho_i \omega_{VM_i}, \varepsilon_g \rho_g \omega_{VM_{O_2}} \frac{M_{VM}}{\alpha_1 M_{O_2}} \right)$	
$R_{11_i} = 23,6 \left(\frac{\mu_g \varepsilon_t}{\rho_g k_t} \right)^{1/4} \left(\frac{\varepsilon_t}{k_t} \right) \min \left(\varepsilon_i \rho_i \omega_{VM_i}, \varepsilon_g \rho_g \omega_{VM_{CO_2}} \frac{M_{VM}}{\alpha_5 M_{CO_2}} \right)$	

A reação solution loss, outra designação para a tão conhecida reação de Boudouard (9, 29, 19), é de extrema importância para a manutenção da atmosfera redutora constituída por CO, gerando este a partir de CO₂, oriundo, dentre outras, das reações de redução do minério de ferro. A reação para este processo está disposta na tabela 25, ao lado de sua taxa cinética.

Tabela 25 – Reação solution loss e taxa cinética da reação.

Reação Solution Loss	
(12)	$\text{C}_{(i)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ $i = \text{biomassa, finos de biomassa.}$
$R_{12_i} = \frac{\rho_g \omega_{CO_2(g)}}{M_{CO_2}} \left(\frac{1}{A_i k_{film, CO_2}} + \frac{1}{\eta k_{12_i}} \right)^{-1}$	

As reações water-gas e water-gas shift, como os nomes sugerem, tratam-se de reações de remoção da água retida de diferentes formas - como a forma cristalina - nos materiais carbonáceos e, da posterior reação do H₂ gerado pela primeira reação, com o CO₂, resultando em vapor de água e gás redutor CO adicional para o sistema. Estas reações estão dispostas nas tabelas 26 e 27, junto de suas taxas cinéticas de reação.

Tabela 26 – Reação water-gas e taxa cinética da reação.

Reação Water-Gas	
(13)	$\text{C}_{(i)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ $i = \text{biomassa, finos de biomassa.}$
$R_{13_i} = \frac{\rho_g \omega_{H_2O(g)}}{M_{H_2O}} \left[\frac{1}{A_i k_{film, H_2O}} + \frac{1}{\eta k_{13_i}} \right]$	

Tabela 27 – Reação water-gas shift e taxa cinética da reação.

Reação Water-Gas Shift	
(14)	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$R_{14} = \frac{1000}{(101325)^2} \varepsilon_s(f_{pelota}) k_{14} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{14}} \right)$	

As reações de combustão tratam-se da oxidação do carbono contido em materiais como o coque, o carvão e biomassas, sendo portanto, extremamente exotérmicas (ΔH negativo), fornecendo energia ao sistema e assim, favorecendo o progresso das reações do fenômeno de autorredução. Estas reações e suas taxas cinéticas podem ser visualizadas na tabela 28.

Tabela 28 – Reações de combustão do carbono e taxas cinéticas das reações.

Reações de Combustão	
(15)	$\text{C}_{(i)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} \text{ (Parcial)} \quad i = \text{biomassa, finos de biomassa.}$
(16)	$\text{C}_{(i)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \text{ (Completa)} \quad i = \text{biomassa, finos de biomassa.}$
$R_{15_i} = \frac{a}{1+a} R_{ave}$	
$R_{16_i} = \frac{1}{1+a} R_{ave}$	

As reações de evaporação da água, disponíveis na tabela 29 juntamente com suas taxas cinéticas, se referem a remoção da umidade contida no minério, coque, carvão, biomassa, etc., com a elevação da temperatura.

Tabela 29 – Reação de evaporação e taxa cinética da reação.

Reação de Evaporação	
(17)	$\text{H}_2\text{O}_{(i)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad i = \text{minério, biomassa, finos de minério/biomassa.}$
$R_{22_i} = \left\langle A_i \frac{D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}}}{d_i} Sh_i \left(\frac{\rho_g \omega_{H_2O(g)}}{M_{H_2O}} - \frac{P_{H_2O, sat}}{RT_g} \right) \right\rangle_{-\infty}^{\dot{m}_{H_2O(i)}}$	

3.3.5 Termos Fonte de Energia, Momento e Massa

Os termos fontes inerentes aos balanços de energia, momento e massa para apropriada simulação do fenômeno seguem nas tabelas e equações desta seção, seguidos de relações e parâmetros intra e interfases, obtidas de literaturas de elevada confiabilidade (37, 38, 39, 40, 122, 124, 125).

Onde

$$\dot{E}_i^j = h_{i-j} A_{i-j} [T_i - T_j] \quad (3.104)$$

Tabela 30 – Termos fonte de energia considerados no modelo computacional.

Termos Fonte de Energia	
Fase	Termo Fonte
Gás	$S_\phi = -\dot{E}_g^s + \sum R_n \Delta H_n$
Sólido	$S_\phi = -\dot{E}_s^g + \sum R_n \Delta H_n$

As trocas de calor entre a pelota e os gases do interior do forno (Q_s^g) são dadas pela correlação de Ranz-Marshall (126) para transferência de calor convectiva (equação 3.106) e pela lei de Stefan-Boltzmann para transferência de calor por radiação, resultando na equação 3.105 (127, 128).

$$Q_s^g = h_{g-s} A (T_s - T_f) - \varepsilon \sigma A (T_s^4 - T_f^4) \quad (3.105)$$

$$h_{g-s} = \frac{k_g}{d_p} [2, 0 + 0, 39 (Re_{g-s})^{0,5} (Pr_g)^{1/3}] \quad (3.106)$$

Tabela 31 – Termos fonte de momento considerados no modelo computacional.

Termos Fonte de Momento	
Fase	Termo Fonte
Gás	$S_\phi = -\text{grad}[P_g] - \vec{F}_g^s$
Sólido	$S_\phi = -\text{grad}[P_s] - \vec{F}_s^g$

A transferência de momento entre as fases pode ser descrita pela equação 3.107, conforme definido por Ergun (129).

$$\vec{F}_g^p = -\vec{F}_p^g = \left[\sum_i f_i F_i \right] |\vec{U}_g - \vec{U}_p| (\vec{U}_g - \vec{U}_p) \quad (3.107)$$

Onde f_i é a fração volumétrica e F_i é a força de resistência da fase sólida em questão, representada por F_m (equação 3.108), em relação ao fluxo de gases.

$$F_m = 150 \mu_g \frac{1}{|\vec{U}_g - \vec{U}_s|} \left(\frac{\varepsilon_m}{(1 - \varepsilon_m) d_m \varphi_m} \right)^2 + 1,75 \rho_g \left(\frac{\varepsilon_m}{(1 - \varepsilon_m) d_m \varphi_m} \right) \quad (3.108)$$

Os termos fonte de massa para cada composto considerado no modelo numérico se encontram listados na tabela 32.

Tabela 32 – Termos fonte de massa considerados no modelo computacional.

Termos Fonte de Massa	
Composto Químico	Termo Fonte
CO	$S_{CO} = M_{CO} \sum R_{CO}$
CO ₂	$S_{CO_2} = M_{CO_2} \sum R_{CO_2}$
H ₂	$S_{H_2} = M_{H_2} \sum R_{H_2}$
H ₂ O	$S_{H_2O} = M_{H_2O} \sum R_{H_2O}$
N ₂	$S_{N_2} = M_{N_2} \sum R_{N_2}$
O ₂	$S_{O_2} = M_{O_2} \sum R_{O_2}$
SiO	$S_{SiO} = M_{SiO} \sum R_{SiO}$
SiO ₂	$S_{SiO_2} = M_{SiO_2} \sum R_{SiO_2}$
Fe _(i)	$S_{Fe(i)} = M_{Fe(i)} \sum R_{Fe(i)}$
Fe _w O _(i)	$S_{Fe_wO(i)} = M_{Fe_wO(i)} \sum R_{Fe_wO(i)}$
Fe ₃ O _{4(i)}	$S_{Fe_3O_4(i)} = M_{Fe_3O_4(i)} \sum R_{Fe_3O_4(i)}$
Fe ₂ O _{3(i)}	$S_{Fe_2O_3(i)} = M_{Fe_2O_3(i)} \sum R_{Fe_2O_3(i)}$
Al ₂ O _{3(i)}	$S_{Al_2O_3(i)} = -M_{Al_2O_3(i)} \sum R_{Al_2O_3(i)}$
CaO _(i)	$S_{CaO(i)} = -M_{CaO(i)} \sum R_{CaO(i)}$
MgO _(i)	$S_{MgO(i)} = -M_{MgO(i)} \sum R_{MgO(i)}$
H ₂ O _(i)	$S_{H_2O(i)} = -M_{H_2O(i)} \sum R_{H_2O(i)}$
Ganga _(i)	$S_{ganga(i)} = -M_{ganga(i)} \sum R_{ganga(i)}$
Voláteis	$S_{voláteis(i)} = -M_{voláteis(i)} \sum R_{voláteis(i)}$
C _(i)	$S_{C(i)} = M_{C(i)} \sum R_{C(i)}$
SiC _(biomassa)	$S_{SiC(biomassa)} = M_{SiC(biomassa)} \sum R_{SiC(biomassa)}$

3.3.6 Propriedades e Parâmetros para o Modelo Computacional

3.3.6.1 Propriedades das Fases Gasosas

A densidade da fase gás é definida conforme a lei dos gases ideias, segundo a equação 3.109, onde j se refere às espécies gasosas.

$$\rho_g = \frac{P_g}{RT_g} \sum \omega_{j,g} M_j \quad (3.109)$$

A viscosidade é calculada em função de parâmetros como a temperatura, $\Omega_{\mu,j}$ e T^* , de acordo com a equação 3.110.

$$\mu_g = 2,6693 \times 10^{-6} \frac{1}{\Omega_{\mu,j}} \sqrt{\frac{M_j T_g}{\sigma_j}} \quad (3.110)$$

Onde

$$\Omega_{\mu,j} = \frac{1,16145}{(T^*)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)} \quad (3.111)$$

e

$$T^* = \frac{k_{Boltzmann} T_g}{\epsilon_j} \quad (3.112)$$

As condutividades térmicas para gases poliatômicos são obtidas por meio da equação 3.113.

$$k_j = M_j \left(C_{P,j} + \frac{5R}{4M_j} \right) \quad (3.113)$$

A viscosidade pode ser calculada por meio do método de Wilke (130), conforme a equação 3.114.

$$\lambda_g = \sum_{j \in g} \left[\frac{\gamma_{j,g} \lambda_j}{\sum_{jj \in g} (\gamma_{jj,g} \chi_{j,jj})} \right] \quad (3.114)$$

Com $(\lambda = \mu, k)$.

Onde

$$\gamma_{j,g} = \frac{(\omega_{j,g}/M_j)}{\sum_{jj \in g} (\omega_{jj,g}/M_j)} \quad (3.115)$$

e

$$\chi_{j,jj} = \{1 + (\lambda_j/\lambda_{jj})(M_{jj}/M_j)^{1/4}\}^2 \quad (3.116)$$

A difusividade binária para gases pode ser determinada pela equação 3.117.

$$D_{j,k}^T = 0,0018583 \times 10^{-4} \frac{T^{1/2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_j}\right) + \left(\frac{1}{M_k}\right)}}{(P_g/101325) \sigma_{ave}^2 \Omega_{ave}} \quad (3.117)$$

Onde

$$\sigma_{ave} = 0,5 (\sigma_j + \sigma_k) \quad (3.118)$$

$$\Omega_{ave} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,5299T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} \quad (3.119)$$

$$T^* = \frac{k_{Boltzmann} T_g}{\epsilon_{ave}} ; \epsilon_{ave} = \sqrt{\epsilon_j \epsilon_k} \quad (3.120)$$

A entalpia é calculada em função da capacidade calorífica, conforme explicitado pela equação 3.121.

$$H_g = \sum_{j \in g} \omega_{j,g} \left[\Delta H_{j,g}^{298K} + \int_{298K}^{T_g} C_{P,j}(T) dT \right] \quad (3.121)$$

A capacidade calorífica, por sua vez, é escrita em função da temperatura, segundo a equação 3.122.

$$C_{P,j}(T) = a_j + b_j T + c_j T^{-2} \quad (3.122)$$

A condutividade térmica efetiva é calculada de acordo com a literatura (122), por meio da equação 3.123.

$$\frac{1}{Pe_{g-s,d}} = \frac{C_{1,d}}{Re_{g-s} Pr_g} + \frac{C_{2,d}}{1 + \frac{C_{3,d}}{Re_{g-s} Pr_g}} \quad (3.123)$$

Onde

$$Pe_{g-s,d} = \frac{d_s \varphi_s |\vec{U}_g - \vec{U}_s| (\rho_g C_{P,g})}{k_{g,d}^*} \quad (3.124)$$

Os coeficientes de transferência axial e radial para a equação de entalpia, podem ser determinados a partir da equação 3.125.

$$\Gamma_{H_g,Z} = \frac{\Delta W k_{g,1}^* + \Delta V k_{g,2}^*}{\sqrt{\Delta W^2 + \Delta V^2}} ; \Gamma_{H_g,r} = \frac{\Delta W k_{g,2}^* + \Delta V k_{g,1}^*}{\sqrt{\Delta W^2 + \Delta V^2}} \quad (3.125)$$

Onde ΔW e ΔV são, respectivamente, as diferenças de velocidade entre gás e sólido para as direções axial e radial.

3.3.6.2 Propriedades das Fases Sólidas

De forma aproximada em relação aos gases, a capacidade calorífica para sólidos é obtida pela equação 3.126, para elementos puros.

$$C_{P,k} = a_k + b_k T_s + \frac{c_k}{T_s^2} \quad (3.126)$$

Por meio da qual obtem-se a capacidade calorífica efetiva, dada pelo somatório das capacidades caloríficas para o elemento puro ponderadas pela fração mássica da espécie, conforme a equação 3.127.

$$C_{P,s} = \sum_{k \in s} C_{P,k} \omega_{k,s} \quad (3.127)$$

Novamente, de forma análoga aos gases, a entalpia é fornecida em função da capacidade calorífica, por meio da equação 3.128.

$$H_s = \sum_{k \in s} \omega_k \left[\Delta H_k^{298\text{ K}} + \int_{298\text{ K}}^{T_s} C_{P,k}(T) dT \right] \quad (3.128)$$

A condutividade térmica efetiva do sólido é obtida a partir da equação 3.129.

$$k_{s,eff} = (1 - \varepsilon_s)(k_g + a) + \varepsilon_s \left[\frac{2}{3k_s} + \left(\frac{k_g}{0,274} + b \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (3.129)$$

Na qual

$$a = \alpha \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1 - e_s}{2e_s} \right) \right]^{-1} \quad (3.130)$$

$$b = \alpha \left(\frac{e_s}{2 - e_s} \right) \quad (3.131)$$

$$\alpha = 0,1952 d_s \left(\frac{T_s}{100} \right)^3 \left(\frac{4,184}{3600} \right) \quad (3.132)$$

Os resultados foram tratados para a obtenção de gráficos e análises por meio do *software* Origin® e geração de visualizações vetoriais através do *software* ParaView.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Procedimentos Experimentais

4.1.1 Planejamento Experimental

Os resultados obtidos por meio do planejamento experimental podem ser visualizados na tabela 33.

Tabela 33 – Planejamento fatorial 2^k do tipo rotacional composto central para os ensaios termogravimétricos realizados.

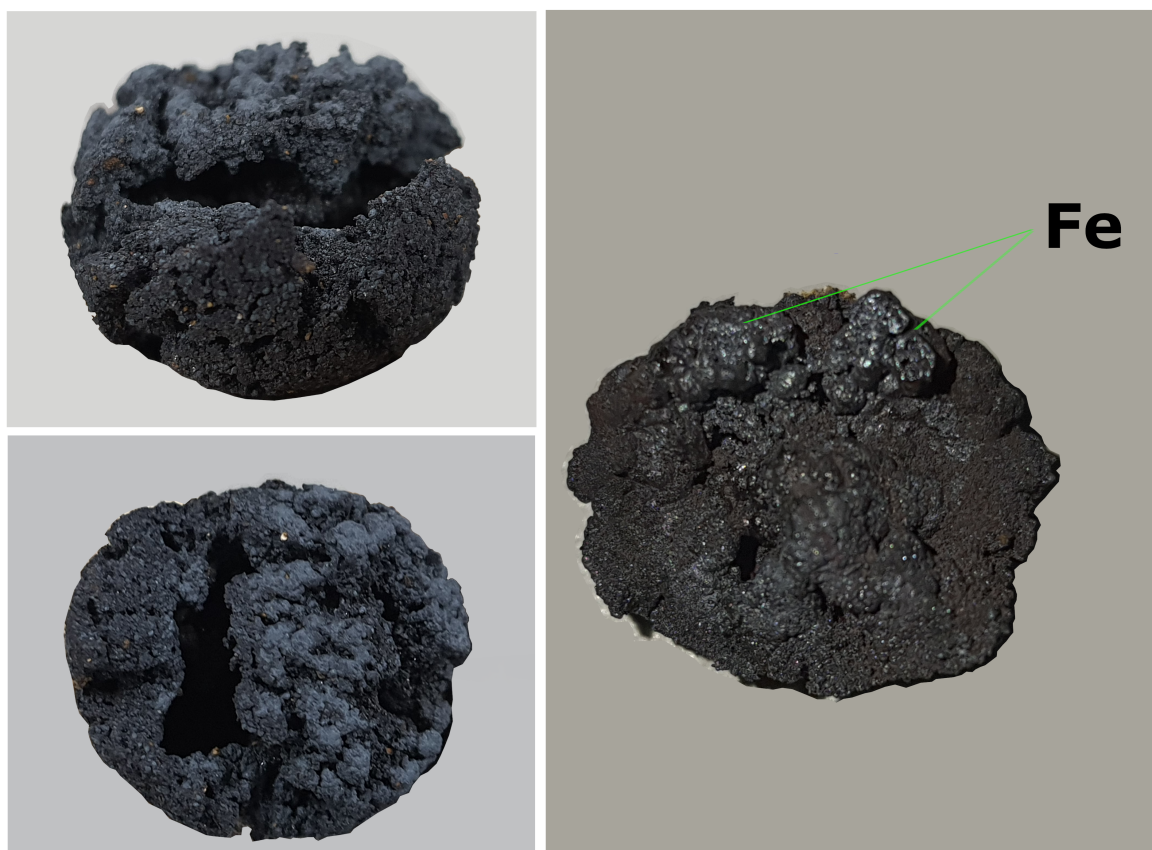
Ensaio (<i>n</i>)	Fator de Controle (X_i):			Resultado (Y_i):
	Tempo (min.)	Biomassa (% peso)	Temperatura (°C)	Fração Reduzida (kg/kg)
1	6	30	950	0,559
2	12	30	950	0,639
3	6	40	950	0,571
4	12	40	950	0,701
5	6	30	1050	0,571
6	12	30	1050	0,830
7	6	40	1050	0,690
8	12	40	1050	0,797
9	3	35	1000	0,485
10	15	35	1000	0,660
11	9	25	1000	0,604
12	9	45	1000	0,750
13	9	35	900	0,626
14	9	35	1100	0,984
15	9	35	1000	0,718
16	9	35	1000	0,859
17	9	35	1000	0,712
18	9	35	1000	0,857
19	9	35	1000	0,704
20	9	35	1000	0,683

As figuras 47 e 48 mostram, respectivamente, a aparência típica das pelotas após os ensaios de redução e a casca metálica regularmente obtida para pelotas tratadas à 1100°C durante 12 ou 15 minutos.

Figura 47 – Aparência superficial típica das pelotas autorredutoras após os ensaios de redução.



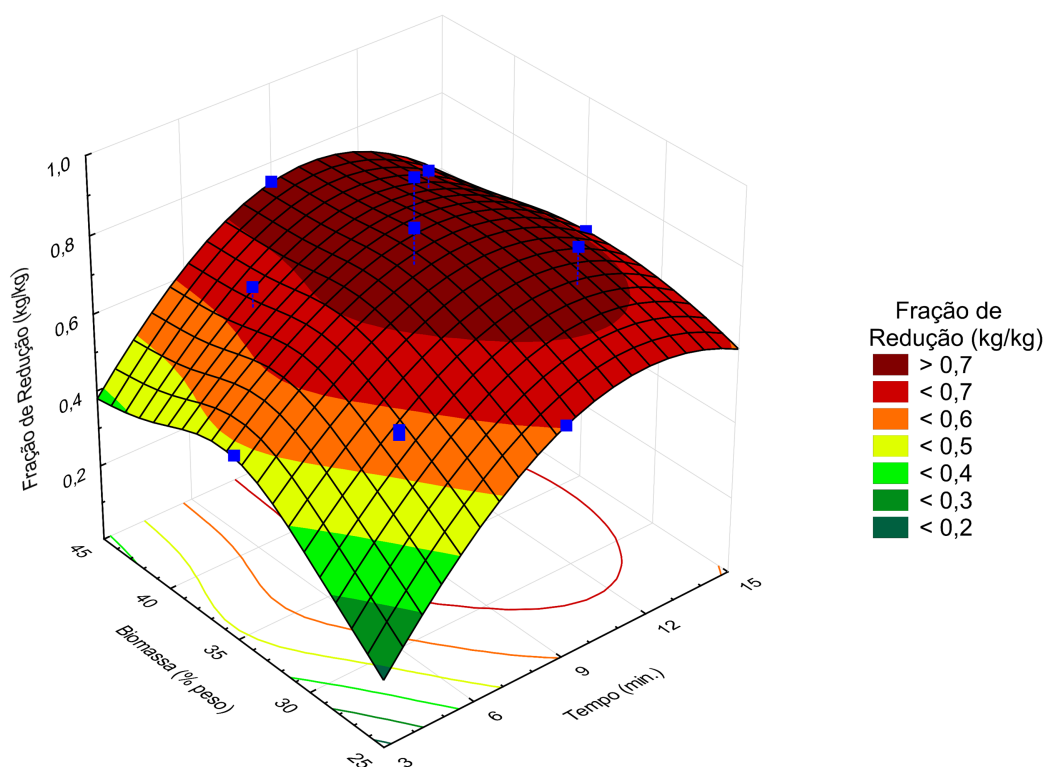
Figura 48 – Casca metálica formada para pelotas tratadas à 1100°C durante 12 ou 15 minutos.



Observa-se que consideráveis frações de redução foram obtidas, com máxima da ordem de 0,984 para amostras contendo 35% em peso de biomassa quando ensaiadas à 1100°C durante 9 minutos e mínima de 0,485 para amostras com o mesmo teor de biomassa porém testadas à 1000°C por 3 minutos. A fração reduzida média foi de 0,779.

De posse dos resultados do planejamento fatorial, a plotagem de uma superfície de reposta, bem como um gráfico de contorno foram realizados por meio da técnica de mínimos quadrados ponderados por distância entre pontos utilizando o *software* STATISTICA®, permitindo uma simulação interpolada de todo um perfil dos efeitos das variáveis independentes (tempo de reação, teor de biomassa e temperatura) sobre a variável dependente (fração de redução). O gráfico da figura 49 elucida os efeitos do teor de biomassa utilizado na confecção das misturas autorredutoras para fabricação das pelotas e do tempo de ensaio sobre a extensão de reação. Os marcadores em azul indicam os pontos experimentais dos quais as curvas se originaram.

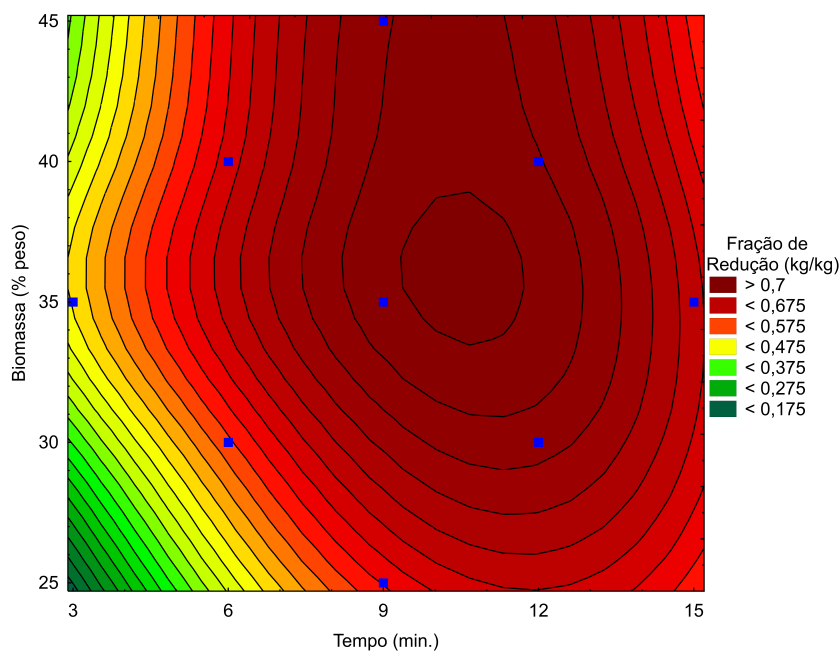
Figura 49 – Superfície de resposta obtida através do planejamento experimental para os efeitos do teor de biomassa e tempo de reação.



Pode-se notar, através da superfície exibida na figura 49 e mapa de contorno na figura 50 que teores crescentes de biomassa na composição da pelota influenciam positivamente as reações de redução dos óxidos de ferro até o teor da composição central do planejamento experimental (35% em peso). Níveis de teor de biomassa superiores a este último citado tendem a produzir resultados semelhantes a este ou ligeiramente defasados negativamente, indicando ser esta a

composição otimizada, na qual o agente redutor não está presente em excesso ou deficiência no aglomerado autorredutor, mas sim nas corretas proporções. Observou-se ainda, que tempos de ensaio crescentes tem efeito benéfico para todas as composições analisadas, resultando em maiores níveis de redução.

Figura 50 – Contorno obtido através do planejamento experimental para os efeitos do teor de biomassa e tempo de reação.



As figuras 51 e 52 exibem, respectivamente, a superfície de resposta e mapa de contorno para os efeitos da temperatura de ensaio sobre a extensão de reação, onde pode-se observar que dois perfis de redução ligeiramente diferentes foram obtidos. O primeiro, que ocorre para ensaios de até 9 minutos de duração, indica que a fração de redução obtida é crescente com a temperatura até 1000°C, se mantém relativamente constante entre 1000°C e 1050°C e tem o perfil crescente reestabelecido entre 1050°C e 1100°C. Já para o segundo perfil, a tendência de obtenção de frações de redução crescentes com a temperatura se mantém para todos os tempos de ensaio entre 9 e 15 minutos. Novamente, o tempo de reação afetou positivamente os níveis de redução obtidos, indicando que efeitos adversos como reoxidação das amostras não ocorreram durante os ensaios termogravimétricos.

Figura 51 – Superfície de resposta obtida através do planejamento experimental para os efeitos de temperatura de ensaio e tempo de reação.

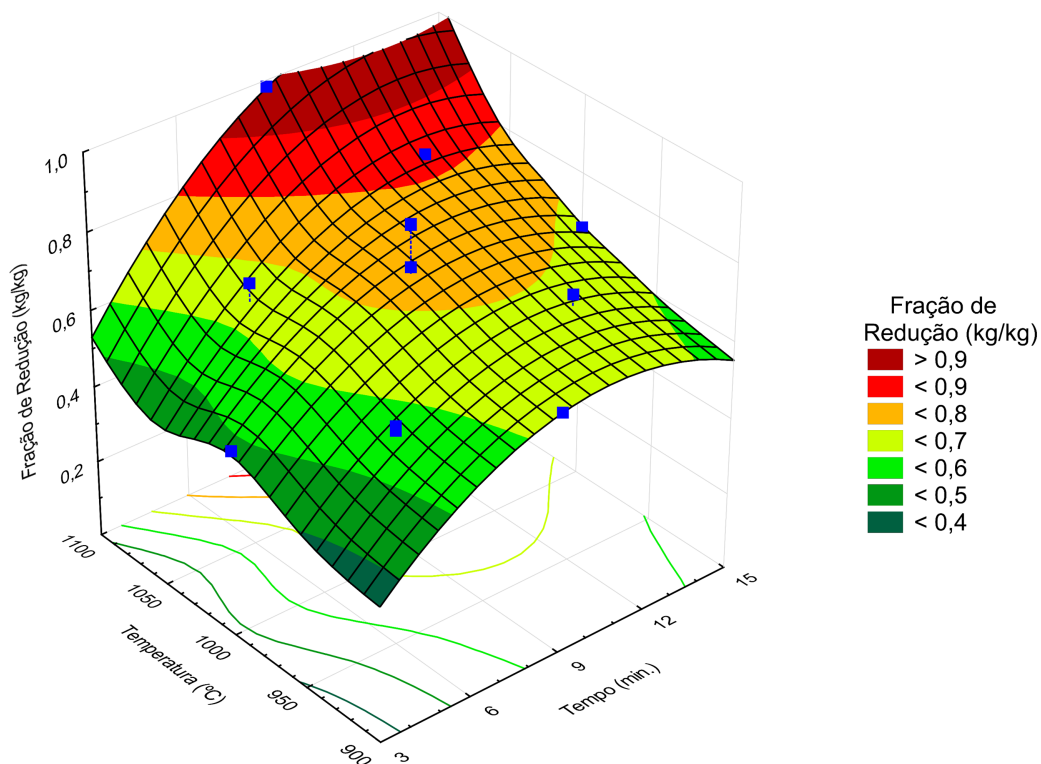
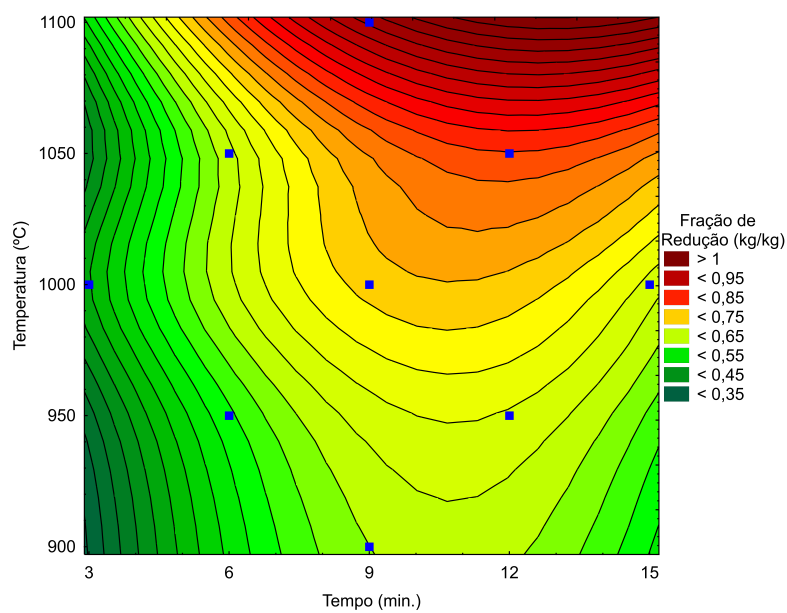
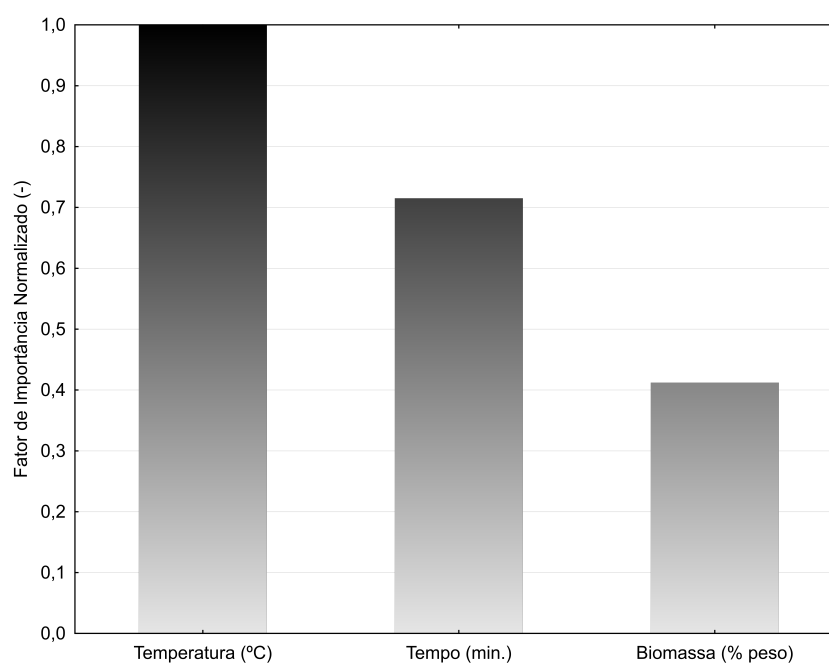


Figura 52 – Contorno obtido através do planejamento experimental para os efeitos de temperatura de ensaio e tempo de reação.



De modo a caracterizar a importância de cada efeito individual (variáveis independentes) sobre os resultados finais para a fração de redução, obteve-se o fator normalizado de importância destes para o processo, podendo ser visualizados na figura 53 onde verificou-se que a temperatura de ensaio é o fator de influência preponderante para o fenômeno de autorredução utilizando biomassa como agente redutor. Isto, por consequência, indica que entre os fatores que influem na cinética de reação, como a concentração dos reagentes e a temperatura, esta última, cujo efeito é explicitado pela equação de Arrhenius, causa maior impacto no processo. Como segunda variável independente mais influente, o tempo de reação apresenta impactos cerca de 30% menores no sistema quando comparado à temperatura. Por fim, o teor de biomassa contido nas pelotas autorredutoras causa efeitos cerca de 60% inferiores em comparação com os efeitos gerados pela temperatura.

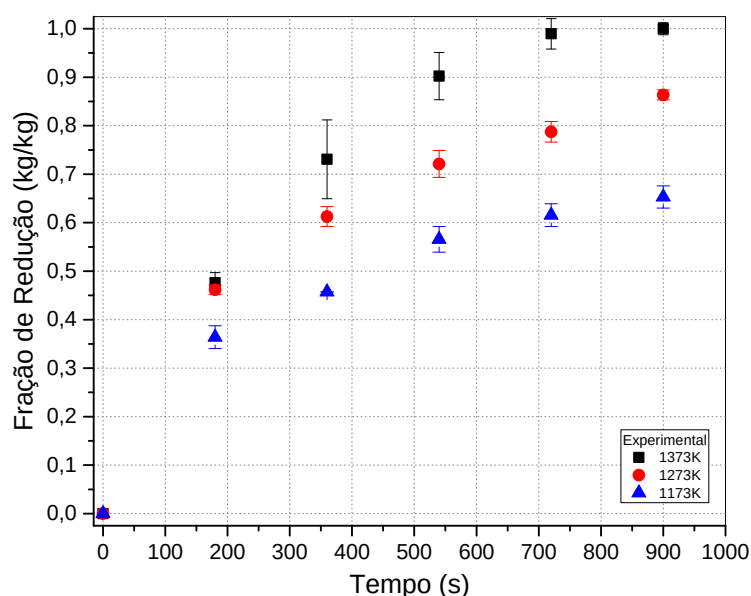
Figura 53 – Fator de importância normalizado para os efeitos das variáveis independentes temperatura, tempo e teor de biomassa sobre a extensão de redução.



4.1.2 Estudo da Cinética de Autorredução

Os resultados dos ensaios termogravimétricos conduzidos de forma adicional conforme dispostos na tabela 13 para o estudo cinético do fenômeno de autorredução utilizando biomassa como agente redutor são mostrados no gráfico da figura 54. Estes ensaios foram conduzidos somente para a composição central do planejamento experimental e possuem um teor de biomassa de 35% em peso, composição esta que por meio dos resultados anteriormente discutidos foi esclarecida como sendo a composição ótima para os ensaios em questão.

Figura 54 – Perfil de fração de redução em função do tempo obtido para cada nível de temperatura aplicado nos ensaios termogravimétricos adicionais conduzidos para o estudo cinético.

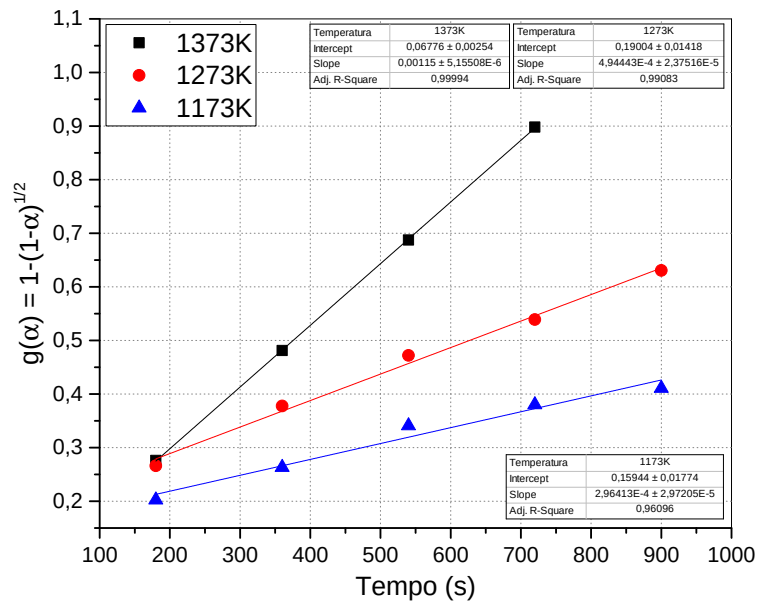


Como anteriormente elucidado por meio do planejamento experimental, maiores níveis de temperatura produziram perfis com maiores graus de redução para um mesmo tempo de reação, novamente corroborando os dados obtidos e também como era esperado de acordo com a equação de Arrhenius. Amostras ensaiadas à 1100°C por 12 min. ou 15 min. alcançaram a totalidade da reação. As menores frações de redução obtidas foram para amostras ensaiadas à 900°C por 3 min., como esperado, exibindo uma fração de redução de cerca de 0,370.

De posse dos dados experimentais, ainda, uma variedade de modelos cinéticos do estado sólido, conforme descrito na tabela 14 foram testados com o objetivo de obter o modelo que melhor descreve o perfil de fração de redução para cada nível de temperatura analisada. Os ajustes das retas geradas por regressão linear para os modelos cinéticos na forma integral que melhor descrevem o processo de autorredução para cada um dos casos expostos podem ser visualizados nas figuras de 55 à 57. Ainda que destinados à descrever o processo de redução para temperaturas distintas, todos os valores de temperatura tiveram seus ajustes lineares aos modelos realizados de modo a conceber um comparativo entre estes.

Para ensaios conduzidos à 1100°C, o modelo cinético do estado sólido que descreve os resultados experimentais de maneira precisa é o modelo de contração de área ($R^2 = 0,999$), conforme mostra a figura 55. Para este mesmo modelo, a qualidade do ajuste (R^2) para as temperaturas de 1000°C e 900°C foi de 0,991 e 0,961, respectivamente.

Figura 55 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de contração de área (R2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.



Para descrever os ensaios conduzidos à 1000°C, o modelo cinético mais adequado é o de difusão 2 (D2), obtendo uma qualidade de ajuste linear aos dados experimentais de 0,997, conforme indicado na figura 56. As demais temperaturas obtiveram um coeficiente de ajuste de 0,998 e 0,979 para as temperaturas de 1100°C e 900°C, respectivamente.

Já para os ensaios conduzidos à temperatura de 900°C, o modelo de terceira ordem de reação se mostrou o mais adequado para descrever a extensão de redução das pelotas autorredutoras, como mostra a figura 57, com um coeficiente de ajuste de 0,989. As temperaturas de 1100°C e 1000°C obtiveram coeficientes de 0,649 e 0,759, respectivamente.

Com exceção do modelo cinético de terceira ordem de reação, que se restringe a descrever a fração reduzida para a temperatura de 900°C, os modelos acima mostrados exibiram excelente ajuste para os dados experimentais obtidos para todas as temperaturas analisadas.

Figura 56 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 2 (D2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

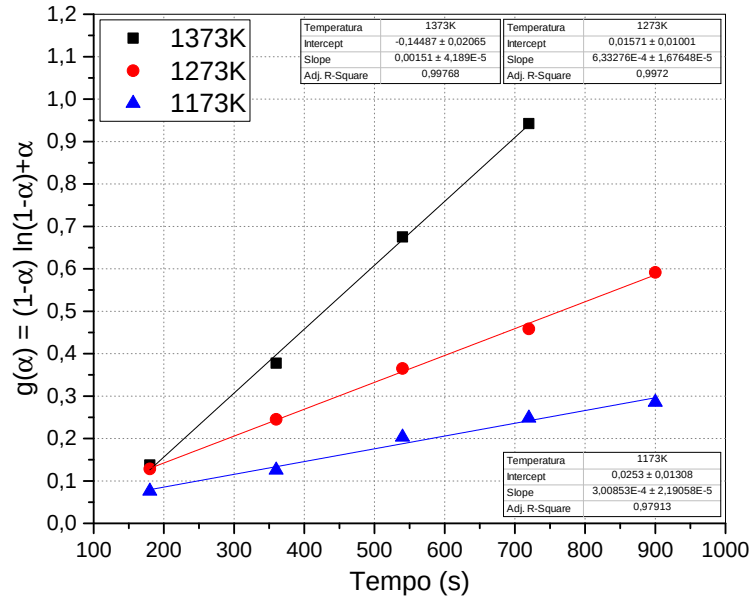
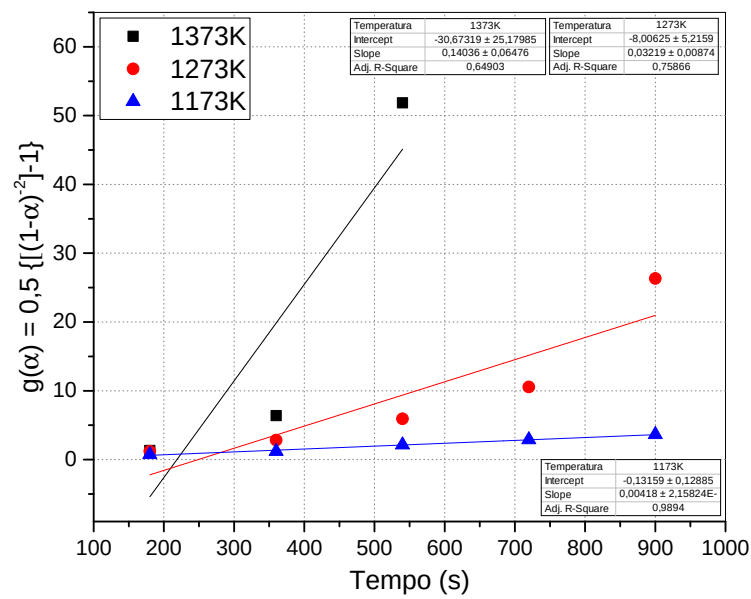
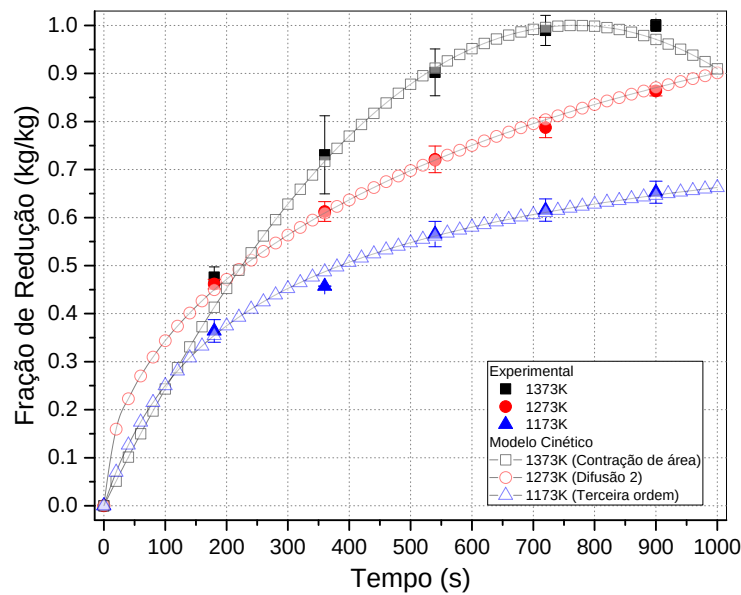


Figura 57 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de terceira ordem (F3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.



A figura 58 mostra o nível de concordância entre os dados experimentais e os modelos cinéticos de melhor ajuste encontrados entre os investigados para descrever o processo de autorredução das pelotas. Como indicado anteriormente pelos coeficientes de ajuste, os modelos encontrados exibiram elevada capacidade de previsão para a fração de redução.

Figura 58 – Plotagem comparativa entre o perfil de fração de redução para os modelos que apresentaram os melhores ajustes lineares para cada temperatura de ensaio e seus respectivos pontos experimentais.



O gráfico da figura 58 foi feito através da manipulação da equação 3.8, obtendo-se uma equação descritiva do processo para as temperaturas de 1100°C e 900°C, no entanto, o mesmo não é possível para o modelo cinético difusional D2 devido à complexidade de sua forma integral, sendo necessário a definição individual dos pontos a serem plotados de forma analítica por meio da taxa de reação e dos tempos de ensaio desejados. Em vista do exposto, e com o objetivo de obter equações individuais que descrevam o perfil de fração de redução para cada temperatura, utilizou-se então o modelo subsequente que melhor representa o processo de redução à 1000°C segundo o coeficiente de ajuste linear. O modelo cinético encontrado foi o de contração volumétrica, cujo ajuste linear ($R^2 = 0,995$) e plotagem comparativa aos dados experimentais podem ser observados, respectivamente, nas figuras 59 e 60.

Figura 59 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de contração volumétrica (R3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

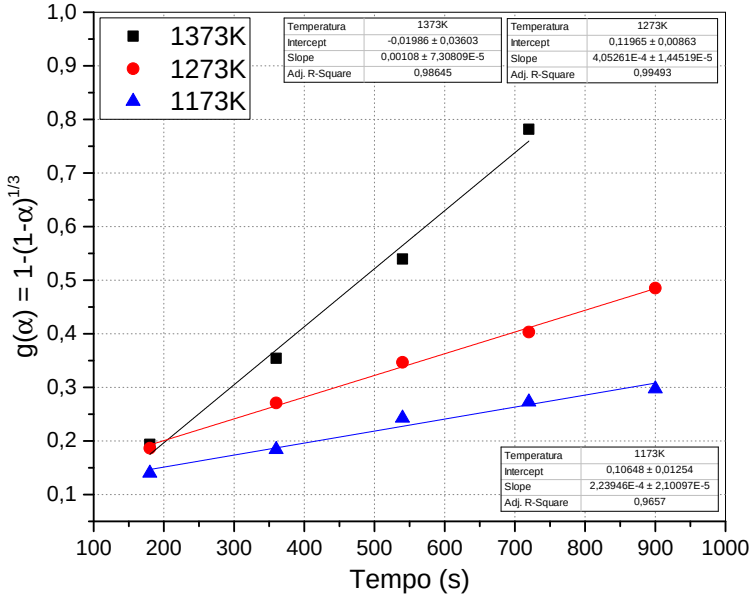
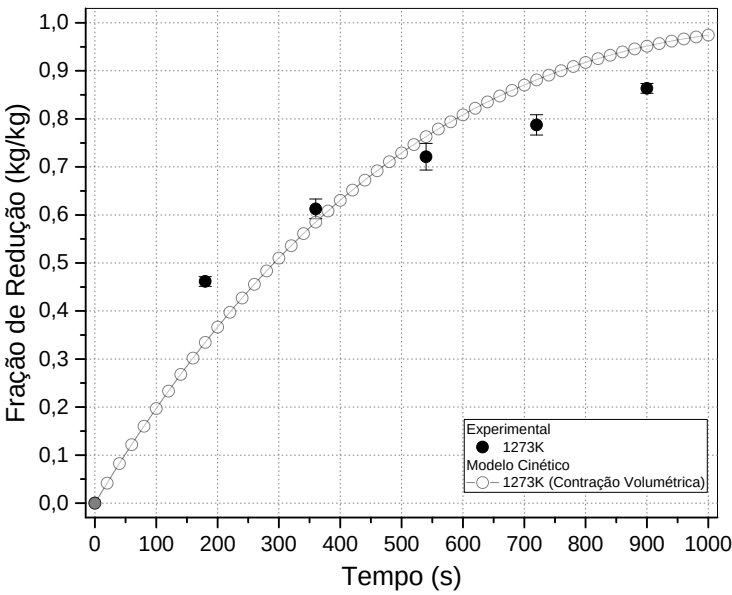


Figura 60 – Plotagem comparativa entre o perfil de fração de redução para o modelo de contração volumétrica (R3) na temperatura de 1273 K e seus respectivos pontos experimentais.



A taxa de reação média (k_{avg}) para cada temperatura foi obtida por meio de uma média das taxas encontradas para cada ponto experimental, enquanto estas últimas, por sua vez, foram obtidas a partir da equação do modelo cinético de melhor ajuste para cada temperatura aliado à equação 3.8. Para o modelo de contração de área, que descreve a redução de pelotas autorredutoras à 1100°C, o perfil de redução (α_k) encontrado como função de k_{avg} e do tempo de reação foi conforme expõe a equação 4.1.

$$\alpha_k = 1 - (1 - k_{avg} t)^2 \quad (4.1)$$

O perfil de redução das pelotas à 1000°C, teve sua equação obtida através da manipulação da equação do modelo cinético de contração volumétrica, novamente em função de k_{avg} e do tempo de reação, conforme exhibe a equação 4.2.

$$\alpha_k = 1 - (1 - k_{avg} t)^3 \quad (4.2)$$

O perfil de redução das pelotas à 900°C, foi obtido de forma análoga utilizando o modelo cinético de terceira ordem de reação e a taxa média de reação, resultando na equação 4.3.

$$\alpha_k = 1 - \frac{1}{\sqrt{2k_{avg} t + 1}} \quad (4.3)$$

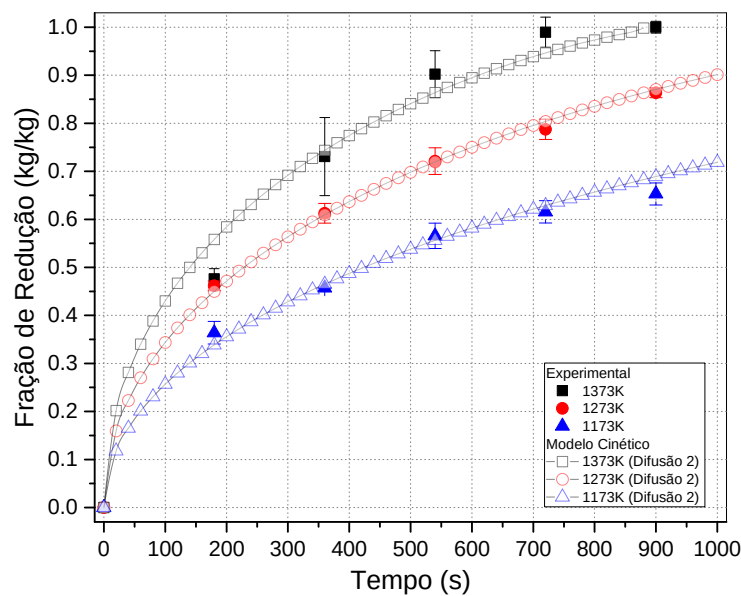
Os valores encontrados para k_{avg} em cada temperatura analisada bem como a equação resultante que descreve a fração de redução para cada caso encontram-se expostos na tabela 34. A plotagem das equações concebidas se encontram nos gráficos das figuras 58 e 60, anteriormente utilizadas para ilustrar a qualidade de ajuste dos dados aos modelos.

Tabela 34 – Taxas médias de reação e equação cinética do perfil de redução das pelotas autorredutoras para cada temperatura analisada.

Temperatura (°C)	Taxa Média de Reação - k_{avg} (s ⁻¹)	Modelo Cinético Resultante
900°C	$3,890 \times 10^{-3}$	$\alpha_k = 1 - \frac{1}{\sqrt{7,780 \times 10^{-3} t + 1}}$
1000°C	$7,059 \times 10^{-4}$	$\alpha_k = 1 - (1 - 7,059 \times 10^{-4} t)^3$
1100°C	$1,300 \times 10^{-3}$	$\alpha_k = 1 - (1 - 1,300 \times 10^{-3} t)^2$

Para determinação de parâmetros cinéticos como a variação da energia de ativação aparente, um modelo cinético de estado sólido comum deve ser ajustado aos dados que compõem cada um dos níveis de temperatura. Para isso, foi determinado um coeficiente de ajuste linear (R^2) médio entre os diferentes perfis para cada um dos 16 modelos cinéticos investigados. O modelo cinético de difusão D2 se mostrou ser o de melhor ajuste global aos dados experimentais ($R^2_{avg} = 0,991$), podendo ter sua performance visualizada no gráfico da figura 61.

Figura 61 – Plotagem comparativa entre o perfil de fração de redução para o modelo que apresentou o melhor ajuste linear médio para todas as temperaturas analisadas (modelo difusional D2) e seus respectivos pontos experimentais.



Uma vez obtido o perfil exibido na figura 61, os valores de diferenciais de fração de redução no tempo ($d\alpha/dt$) foram obtidos para todos os pontos do modelo cinético. As taxas de reação se encontram plotadas em função do tempo e da fração de redução nos gráficos das figuras 62 e 63, respectivamente. As curvas obtidas demonstraram perfil decrescente com o tempo de reação e, conseqüente, com a fração de redução, com as maiores taxas localizadas nos primeiros minutos de ensaio. Este resultado evidencia que os mecanismos controladores das reações de redução se deram principalmente pelas concentrações ou quantidades dos reagentes participantes destas, indicando que as pelotas autorredutoras ensaiadas atingiram elevadas temperaturas em poucos minutos, sendo que este fator influencia a taxa de redução somente nos primeiros minutos do processo, adquirindo perfis e níveis semelhantes conforme este avança.

Figura 62 – Perfil de taxa de reação para a fração de redução das pelotas autorredutoras em função do tempo de reação obtido a partir do modelo cinético de melhor ajuste linear médio (difusão D2).

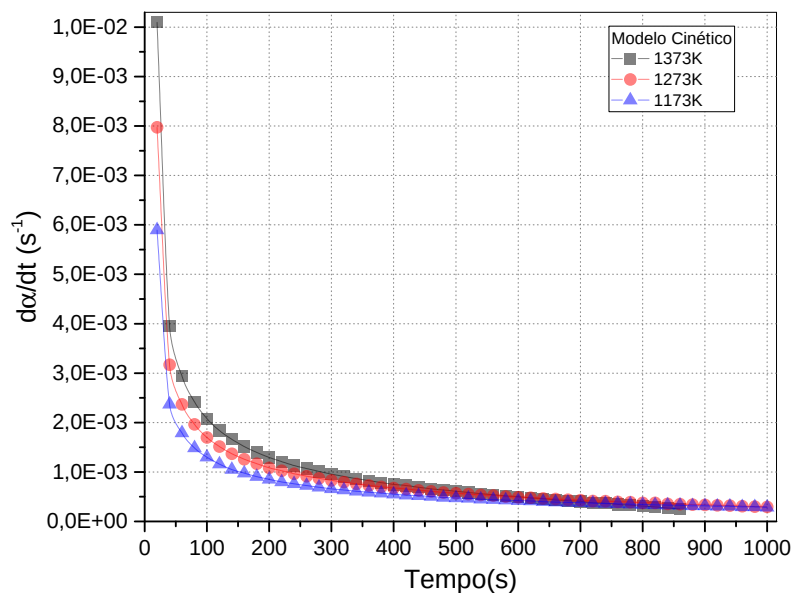
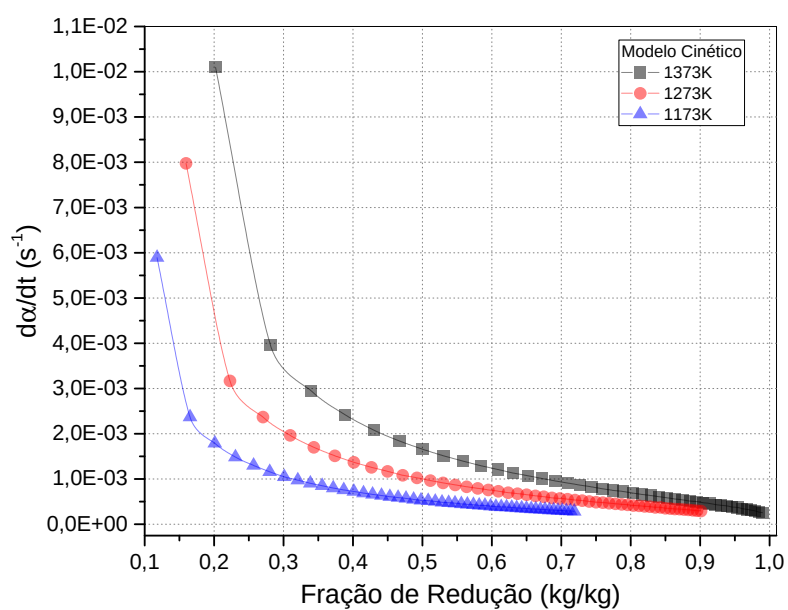
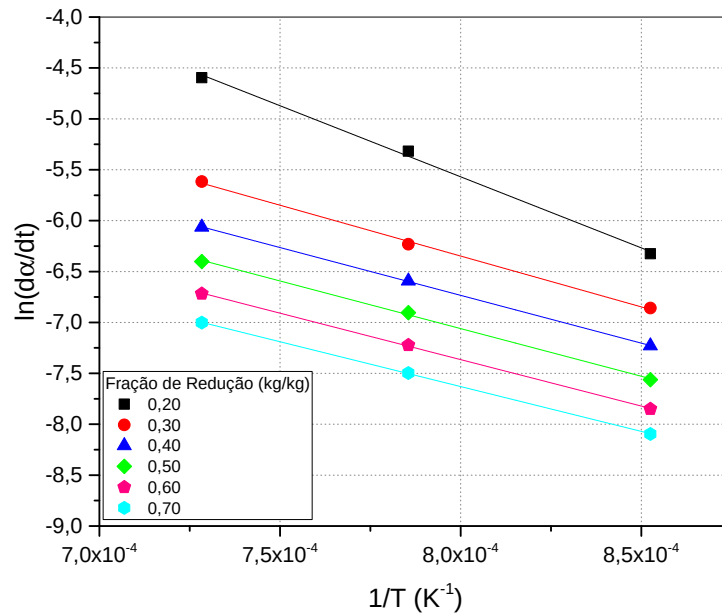


Figura 63 – Perfil de taxa de reação para a fração de redução das pelotas autorredutoras em função da extensão de reação obtido a partir do modelo cinético de melhor ajuste linear médio (difusão D2).



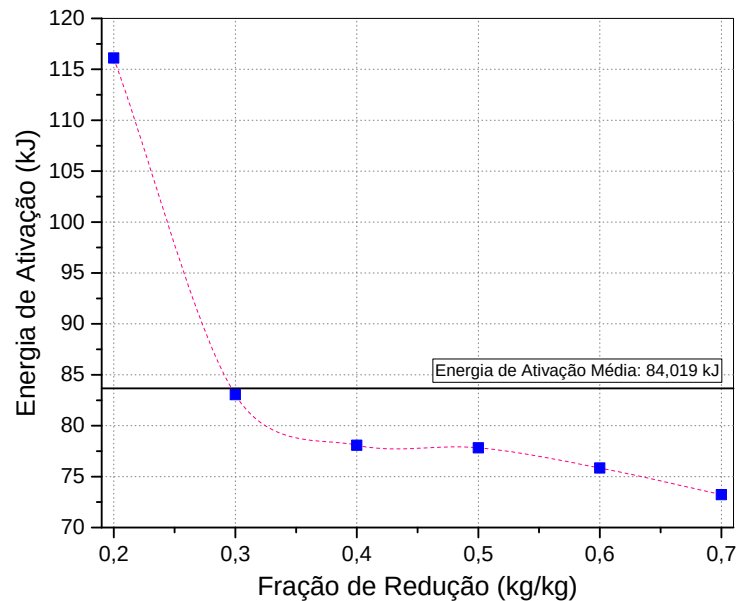
As curvas do modelo cinético para as taxas de reação em função da fração reduzida exibidas na figura 63 foram utilizadas para obter um perfil da variação da energia de ativação aparente (E_a) com a fração de redução. Com este objetivo, valores da taxa de reação para frações de redução específicas foram selecionadas para cada nível de temperatura e plotou-se então o logaritmo natural destes ($\ln(d\alpha/dt)$) por $1/T$. Ainda, para cada grupo de pontos que representa um determinado grau de redução nas 3 temperaturas analisadas, ajustes lineares foram realizados, formando assim 6 grupos de pontos e ajustes lineares para as frações de redução de 0,20 à 0,70, conforme exibido na figura 64.

Figura 64 – Ajuste linear de $\ln(d\alpha/dt)$ por $1/T$ para os dados experimentais, aliados ao modelo cinético de difusão D2 para diversos níveis de fração de redução das pelotas autorredutoras.



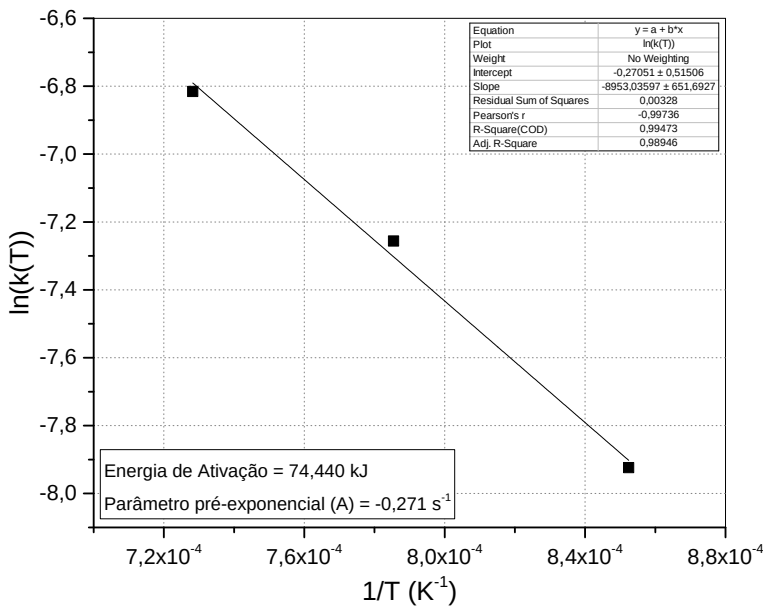
As inclinações das retas ajustadas aos pontos obtidos a partir do modelo, foram então multiplicadas pela constante universal dos gases ($R = -8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$), resultando nas energias de ativação aparentes equivalentes para cada nível de fração de redução. O gráfico da figura 65 mostra a variação da energia de ativação com o grau de redução, indicando inicialmente um nível mais elevado da mesma e posteriormente níveis mais baixos e regulares. Como anteriormente mencionado, a energia de ativação aparente se mostra em níveis superiores no início das reações devido a difusão energética ao longo da pelota no início do processo, no entanto, esta rapidamente atinge elevadas temperaturas na maior parte de seu volume, facilitando a cinética de reação e, conseqüentemente, reduzindo a energia de ativação aparente do processo. O valor médio obtido para a energia de ativação aparente foi de $84,019 \text{ kJ/mol}$.

Figura 65 – Perfil de variação da energia de ativação aparente em função da fração de redução obtido por meio dos dados experimentais aliados ao modelo cinético de difusão D2.



Como meio de verificação destes resultados, uma única energia de ativação aparente pode ser obtida para todo o processo por meio da plotagem do logaritmo natural de $k(T)$ por $1/T$, onde este primeiro é substituído pela taxa média de reação (k_{avg}) para o modelo cinético de difusão bidimensional para cada temperatura analisada. Traçou-se então uma reta ajustada aos pontos obtidos para cada temperatura e multiplicou-se sua inclinação pela constante universal dos gases, conforme mostra a figura 66. O valor encontrado para a energia de ativação aparente do processo foi de $74,440 \text{ kJ/mol}$, suficientemente próximo da média encontrada para a variação da energia de ativação aparente por fração reduzida e de acordo com valores encontrados por outros autores (131). O valor se torna ainda mais relevante se descartado o ponto inicial de elevada energia durante o período de difusão de calor, e considerar-se apenas os pontos encontrados no patamar de energia de ativação existente conforme o processo avança, resultando em uma energia de ativação aparente média de $77,600 \text{ kJ/mol}$.

Figura 66 – Ajuste linear de $\ln(k(T))$ por $1/T$ para os dados experimentais, aliados ao modelo cinético de difusão D2.



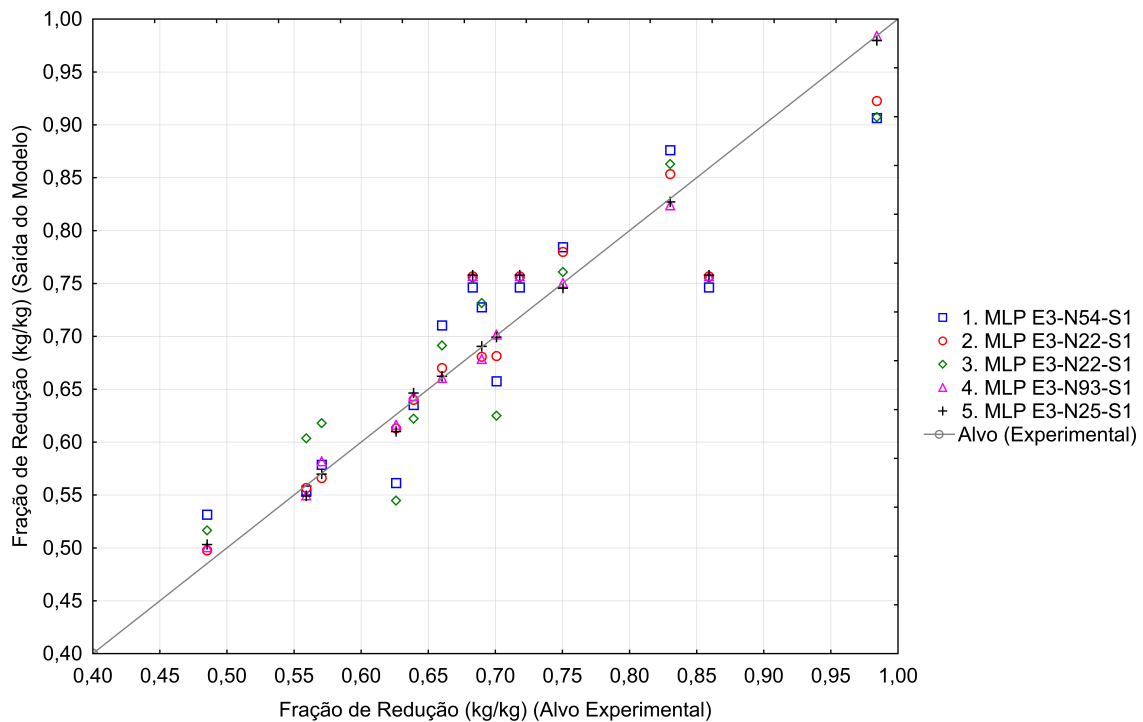
4.1.3 Previsão da Fração Reduzida por Redes Neurais Perceptron Multicamadas

O desempenho das 5 redes com melhor capacidade de previsão dos resultados para a variável de saída, isto é, as redes cujas saídas exibiram valores que mais se aproximaram dos alvos experimentais para cada caso proposto, pode ser examinado por meio das figuras 67 à 70.

Observa-se que a elevada concordância entre os valores experimentais e previstos pelas redes treinadas caracteriza uma elevada performance deste método para previsão da extensão de redução em casos em que a alteração dos parâmetros de entrada se faça necessária, podendo ser empregado juntamente com os resultados diretos do planejamento fatorial para um maior controle do fenômeno de autorredução com a utilização de biomassa como agente redutor, além de poder ser satisfatoriamente empregado em uma enorme gama de outros processos siderúrgicos.

Traçando um comparativo entre as redes com número de neurônios variáveis e fixos, ambas as redes neurais contruídas, ou seja, as redes projetadas contendo 100 ou 1000 neurônios, exibiram um nível de correlação aos dados experimentais bastante aproximado, com ambas as redes de tamanho fixo em sua capacidade máxima de neurônios demonstrando performance ligeiramente superior às redes de tamanho variável.

Figura 67 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de número variável de 3 à 100 neurônios.



A performance comparativa entre as redes neurais baseadas em 100 e 1000 neurônios, no entanto, se mostrou considerável, com os pontos previstos pelas redes de 1000 neurônios bem

mais próximos aos experimentais em relação às redes de 100 neurônios.

Figura 68 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de 100 neurônios.

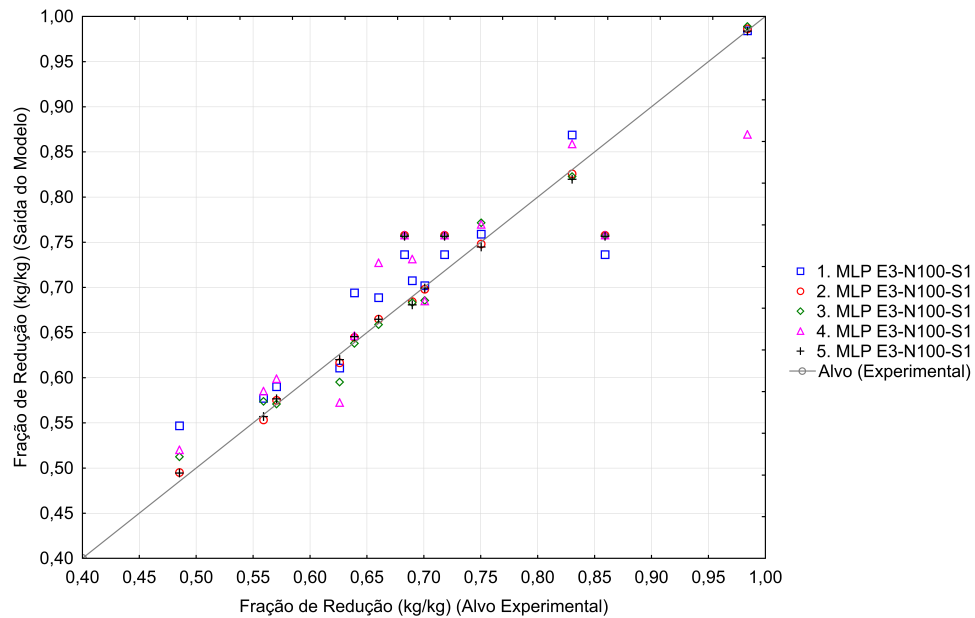


Figura 69 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de número variável de 10 à 1000 neurônios.

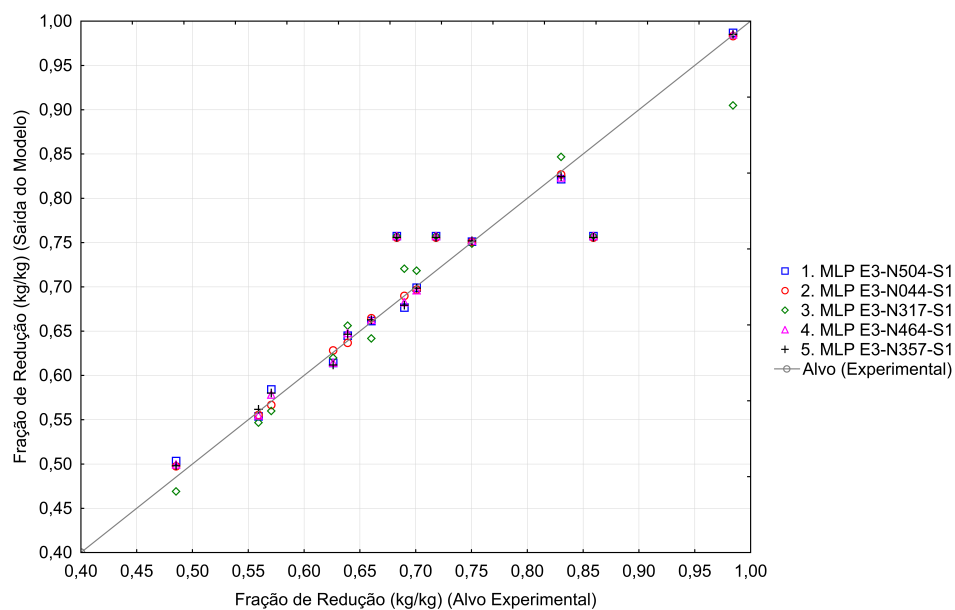
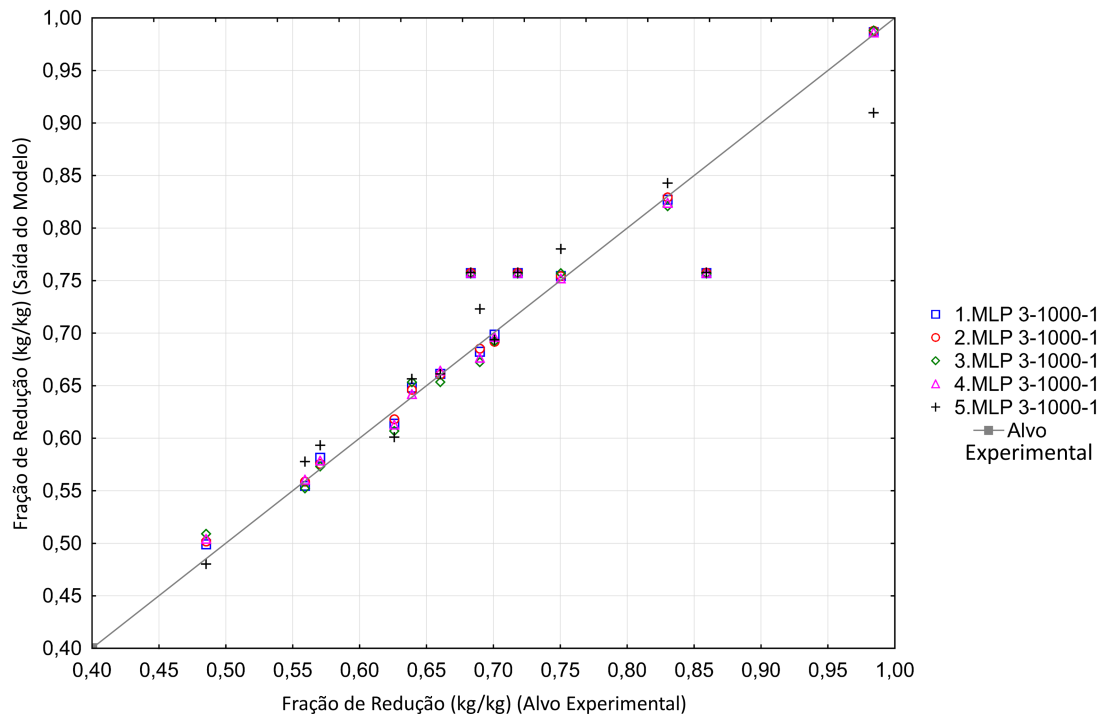


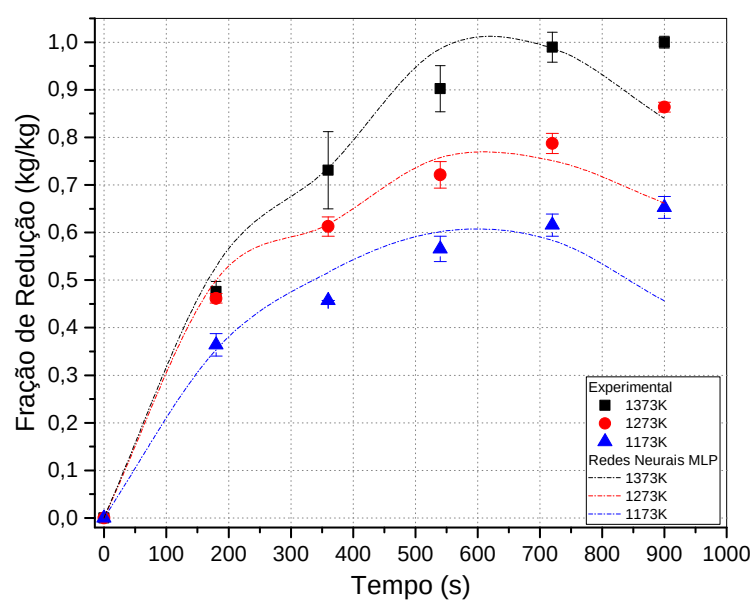
Figura 70 – Correlação entre os dados experimentais e as previsões obtidas através do modelo gerado por redes neurais perceptron multicamadas para redes de 1000 neurônios.



Os dados experimentais obtidos foram utilizados para verificar a performance do modelo de redes neurais perceptron multicamadas obtidas na etapa do planejamento fatorial na previsão dos resultados obtidos experimentalmente na etapa do estudo cinético. Os parâmetros de temperatura de ensaio, tempo de reação e teor de biomassa foram inseridos como dados de entrada no modelo e os dados de saída para a fração de redução podem ser observados no gráfico da figura 71. A rede utilizada foi a de melhor performance entre as analisadas, neste caso, a rede de 1000 neurônios.

O modelo obtido pelas redes neurais demonstrou bom ajuste aos dados experimentais para ensaios com até 12 minutos de duração para todas as temperaturas de ensaio analisadas, com um considerável decaimento da performance para ensaios com maiores tempos de reação. Isto pode ser acarretado por uma variedade de fatores, incluindo uma dificuldade de adequação dos modelos de redes neurais às regiões de diminuição da cinética de reação devido à totalidade de conversão, escassez de dados de entrada e saída para treinamento das redes na cobertura de tais pontos, ou ainda efeitos oriundos do delineamento composto central utilizado como ferramenta estatística na etapa de planejamento fatorial, sendo caracterizada por uma maior repetição de experimentos conforme os dados de entrada se aproximam dos pontos ditos centrais e, portanto, resultando em melhor performance para tempos de reação e temperaturas intermediários.

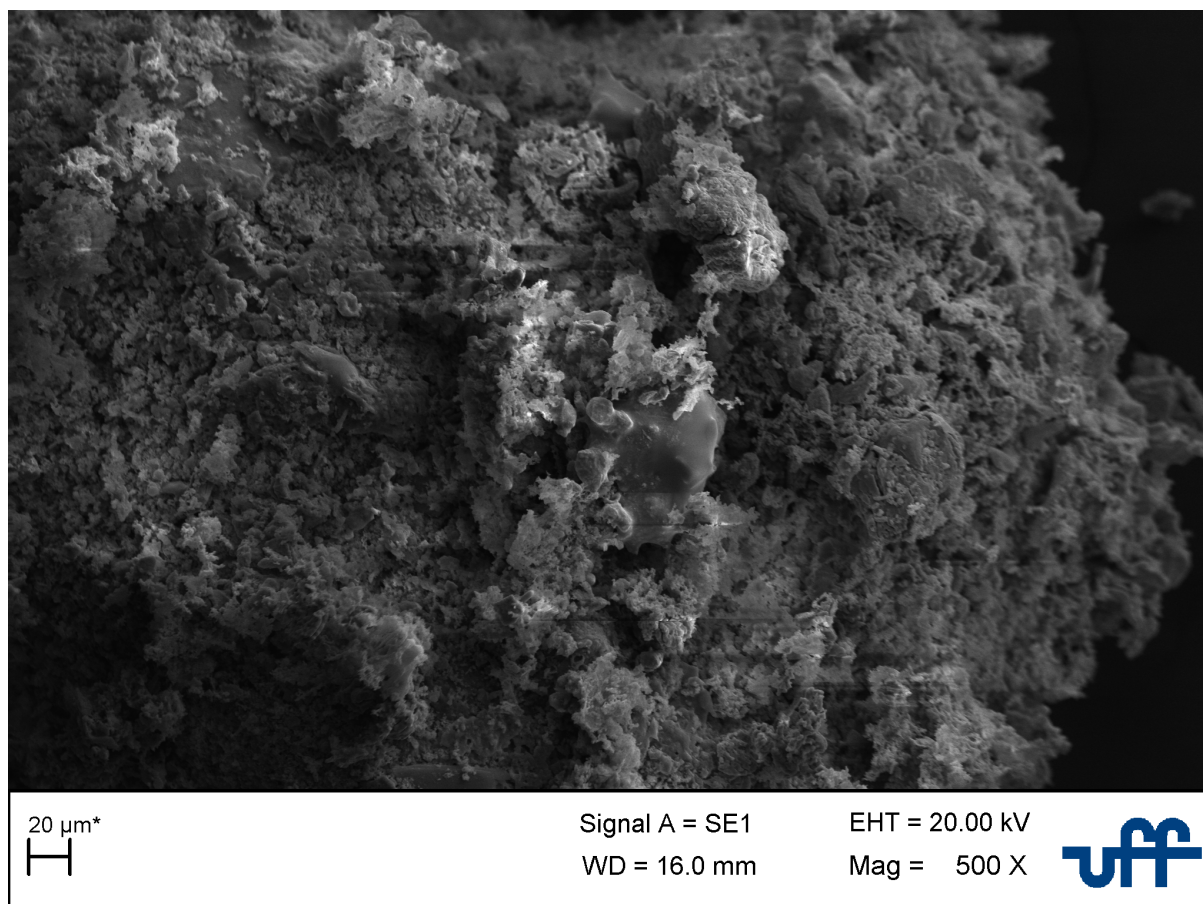
Figura 71 – Perfil de fração de redução em função do tempo obtido para cada nível de temperatura pelo modelo de redes neurais perceptron multicamadas em comparação com os dados experimentais do estudo cinético.



4.1.4 Análises Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Química por Espectroscopia de Raios-X

As amostras oriundas do planejamento experimental e estudo cinético tiveram sua microestrutura analisada. A formação de uma casca metálica porosa para amostras ensaiadas em todas as temperaturas era visível mesmo sem o auxílio de qualquer equipamento, sendo que a espessura dessa variava conforme a temperatura e o tempo de ensaio a que a pelota foi submetida. A partir da investigação das amostras ensaiadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), encontrou-se 4 tipos predominantes de microestrutura, presentes a depender dos níveis de temperatura de tratamento aplicados. A primeira delas, caracterizada por uma estrutura porosa e sinterizada formada sobre as partículas originais conforme apresentado na figura 72, apareceu em maior frequência para as amostras cujo tempo de reação foi de 3 minutos, para 1000°C ou 1100°C, ou durante todo o tempo de residência para amostras tratadas à 900°C, indicando que a temperatura tem papel chave nas morfologias obtidas.

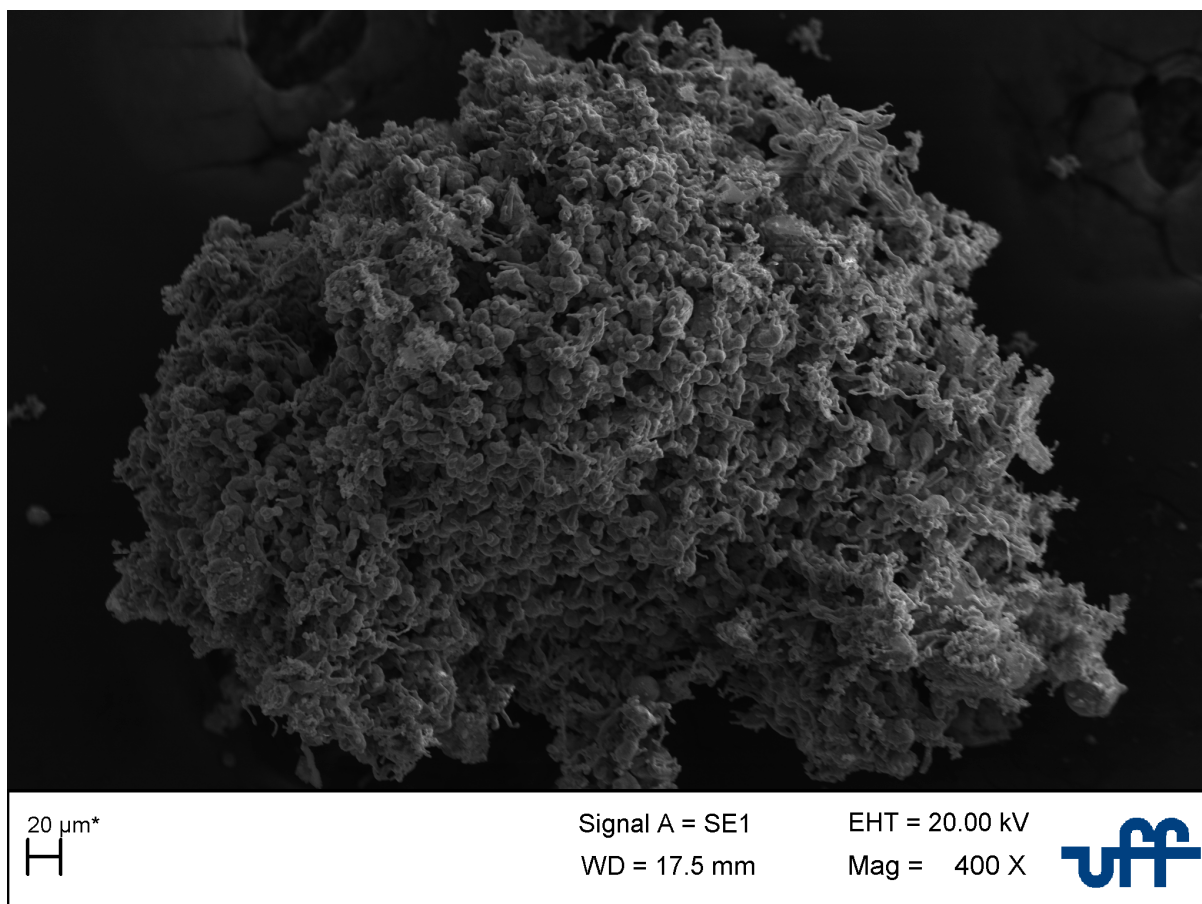
Figura 72 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 900°C com formação de uma morfologia porosa composta por óxidos de ferro, caracterizando baixa taxa de reação durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 500x.



Tal microestrutura, foi igualmente reportada por Caldas (41), que estudou a microestrutura de briquetes autorredutores contendo pó de aciaria de alto zinco utilizando biomassa como agente redutor, que após análise química identificou que esta se tratava de óxidos de ferro em estruturas resultantes da formação de ferro metálico.

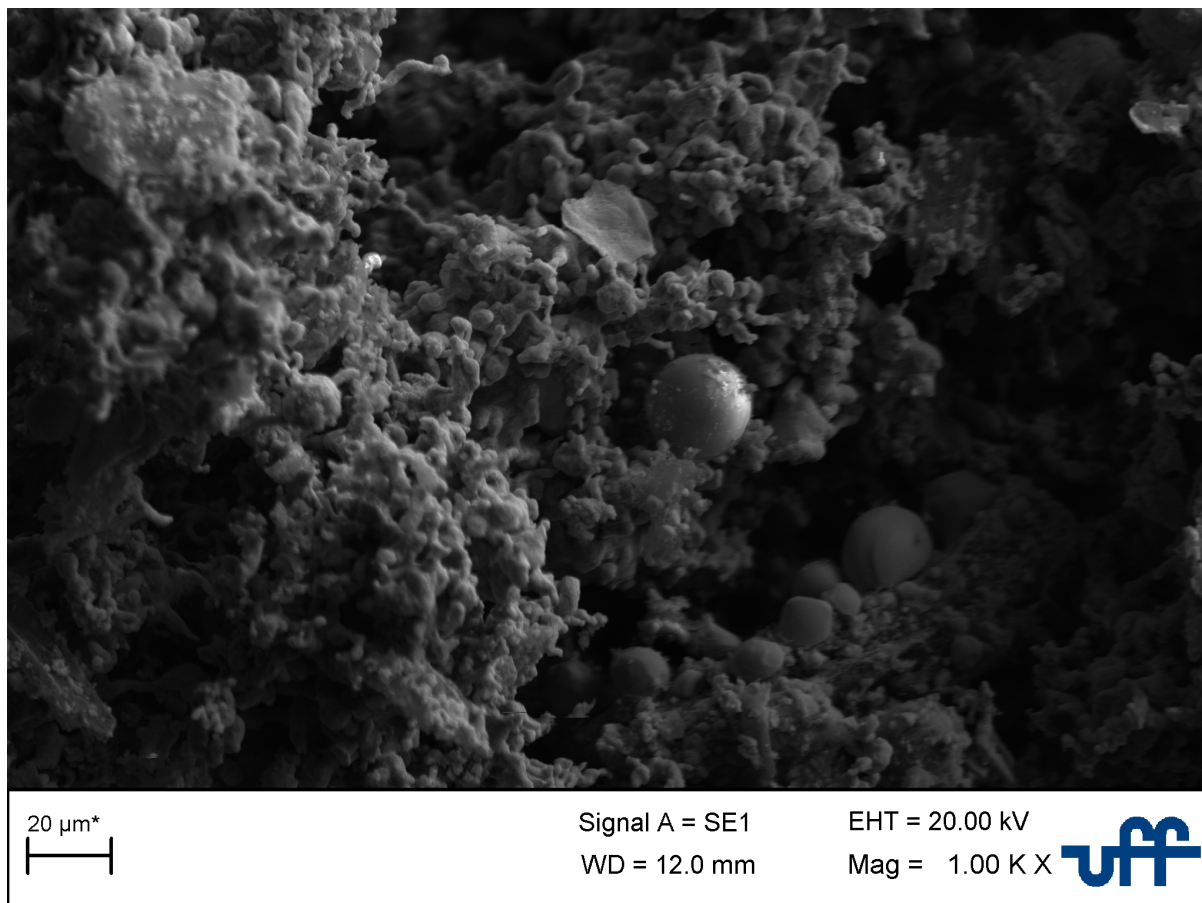
A segunda microestrutura característica encontrada é da forma exibida na figura 73 em ampliações reduzidas e na figura 74 em maiores detalhes e ampliação, e foi observada para as amostras tratadas à 1000°C e 1100°C. Esta aparenta consistir de uma microestrutura porosa formada por grupos de filamentos. Nascimento e Mourão (132) encontraram microestruturas semelhantes para ensaios conduzidos à 1423 K (1150°C) ao investigarem as morfologias obtidas para cada uma das etapas de redução ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ e $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) de pelotas autorredutoras entre 1223 K e 1423 K (950°C-1150°C), apontando esta como se tratando de ferro metálico resultante da etapa final das reações de redução ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) e sendo caracterizada como *clusters* de *whiskers* de forma cônica compactados em morfologia densa. *Whiskers* são morfologias filamentosas alongadas ou cônicas comumente obtidas para a redução em estado sólido de óxidos de ferro.

Figura 73 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 1000°C com formação de ferro em morfologia filamentar compactada, caracterizando a etapa final de redução ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 400x.



Ainda na figura 74, além da microestrutura porosa de *whiskers* cônicos compactados, pode-se verificar a presença de partículas globulares esféricas ou quasi-esféricas, constituindo uma outra microestrutura típica obtida, neste caso, somente para as pelotas submetidas às temperaturas de 1100°C. Partículas semelhantes foram encontradas por Mantovani e Takano (133) ao investigar o comportamento mecânico a quente e a frio de pelotas autorredutoras contendo pó de aciaria elétrica (EAF), no entanto estas se mostraram oriundas do próprio pó de aciaria, tratando-se de óxidos de ferro que passaram por processo de fusão e nova solidificação, mais tarde sendo reafirmado por outros autores (41, 134). No entanto, para o presente trabalho, as pelotas foram confeccionadas a partir de finos de minério de ferro e biomassa como fonte de carbono. Além disso, avaliações da microestrutura das partículas de minério e biomassa, separadamente realizadas anteriormente ao ensaios, não apontou a presença de tais formações, indicando que estas se formaram durante o processo. Li (135), em contrapartida, em seus estudos acerca dos processos de crescimento de partículas de ferro metálico na autorredução de briquetes compostos por hematita oolítica e carvão mineral como agente redutor, observou a formação de particulados quasi-esféricos de ferro metálico no decorrer do processo de redução a partir de 1423 K.

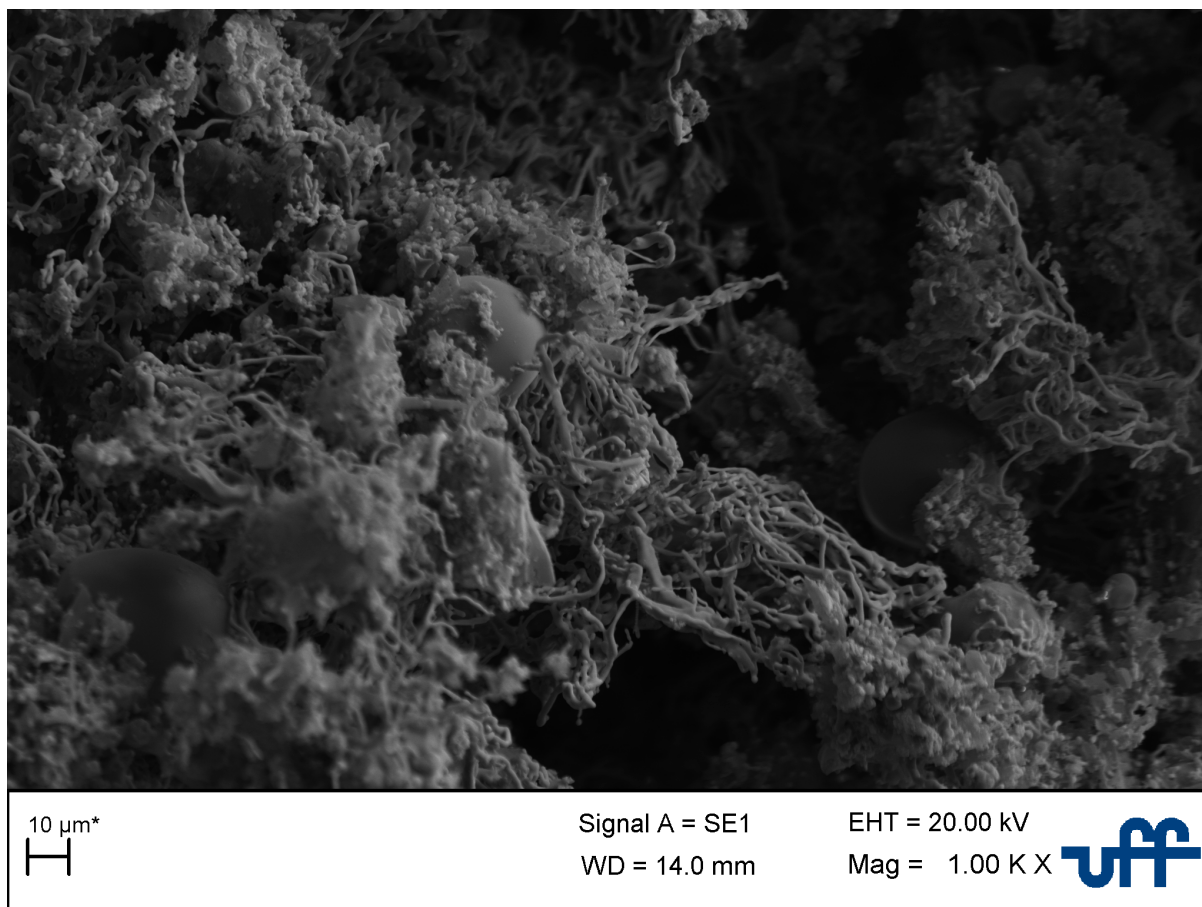
Figura 74 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 1000 °C com formação de ferro em morfologia filamentar compactada e esférica, caracterizando taxas intermediárias de reação durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 1000x.



Com o avanço da redução, as partículas esféricas tenderam a se agrupar em *clusters*, fenômeno que também pode ser verificado na figura 74. Contudo, a formação destes particulados exige temperaturas da ordem de 1423 K (1150°C), indicando que algum fator pode ter propiciado a obtenção de temperaturas superiores as das condições de contorno aplicadas, como por exemplo as reações de combustão do carbono influenciadas por concentrações localizadas deste e as próprias reações de redução, reações estas que são exotérmicas no caso do carbono, no entanto, de natureza endotérmica no caso da redução baseada em hidrogênio (136, 137).

Todavia, a principal característica observada, surgindo em análises utilizando ampliações da ordem de 500x a 1500x, independente da temperatura de ensaio aplicada, foi a formação de uma estrutura filamentosa alongada (*whiskers*) e agrupada em *clusters*, como apresentado pela figura 75. Essa microestrutura pode ser observada em várias regiões das amostras. Segundo Takano e Mourão (17), *whiskers* são formados por ferro metálico resultante da fase final de redução $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ em temperaturas entre 800°C e 1150°C e, portanto, elucidando a sua formação em quantidades superiores as das microestruturas anteriormente apresentadas.

Figura 75 – Micrografia de uma região de uma amostra ensaiada à 1100°C evidenciando a predominância da formação de ferro em morfologia filamentar alongada (*whiskers*), caracterizando altas taxas de reação durante os ensaios termogravimétricos. Ampliação: 1000x.



De acordo com Nascimento (138), a reação de Boudouard exibe taxa cinética inferior a da etapa de transformação $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, com a nucleação e crescimento do ferro metálico ocorrendo em limiares muito próximos àqueles das condições de equilíbrio do diagrama de Choudron, indicando que a difusão dos cátions de ferro na estrutura cristalina do FeO obteve maiores taxas cinéticas de reação do que reação de Boudouard, evidenciando que, de fato, o processo foi quimicamente controlado pela etapa de gaseificação do agente redutor (biomassa). De acordo com Nicolle e Rist (139), o mecanismo de controle químico favorece a formação de *whiskers* de ferro metálico a partir de partículas de wustita (FeO) supersaturadas, promovendo a ocorrência de acúmulo uniforme de ferro nestas. Ademais, a granulometria das matérias-primas utilizadas ($<53 \mu\text{m}$) pode desempenhar um papel importante na formação dos *whiskers*, de modo que quanto menor for a distribuição granulométrica dos finos, maior a formação de *whiskers*.

A micrografia apresentada na figura 76 mostra em detalhes *clusters* de *whiskers* na ampliação de 1500x, obtidas para amostra ensaiada à 1100°C . A marcação na imagem indica a região na qual a análise por espectroscopia de raios-X foi realizada. Os resultados indicaram alta concentração de ferro, com carbono em menores proporções, apontando que estes são, de fato, constituídos de ferro metálico.

Figura 76 – Micrografia de uma amostra ensaiada à 1100°C evidenciando a formação de ferro metálico de microestrutura filamentar alongada (*whiskers*). A marcação no centro da imagem indica a região analisada por espectroscopia de raios-X. Ampliação: 1500x.

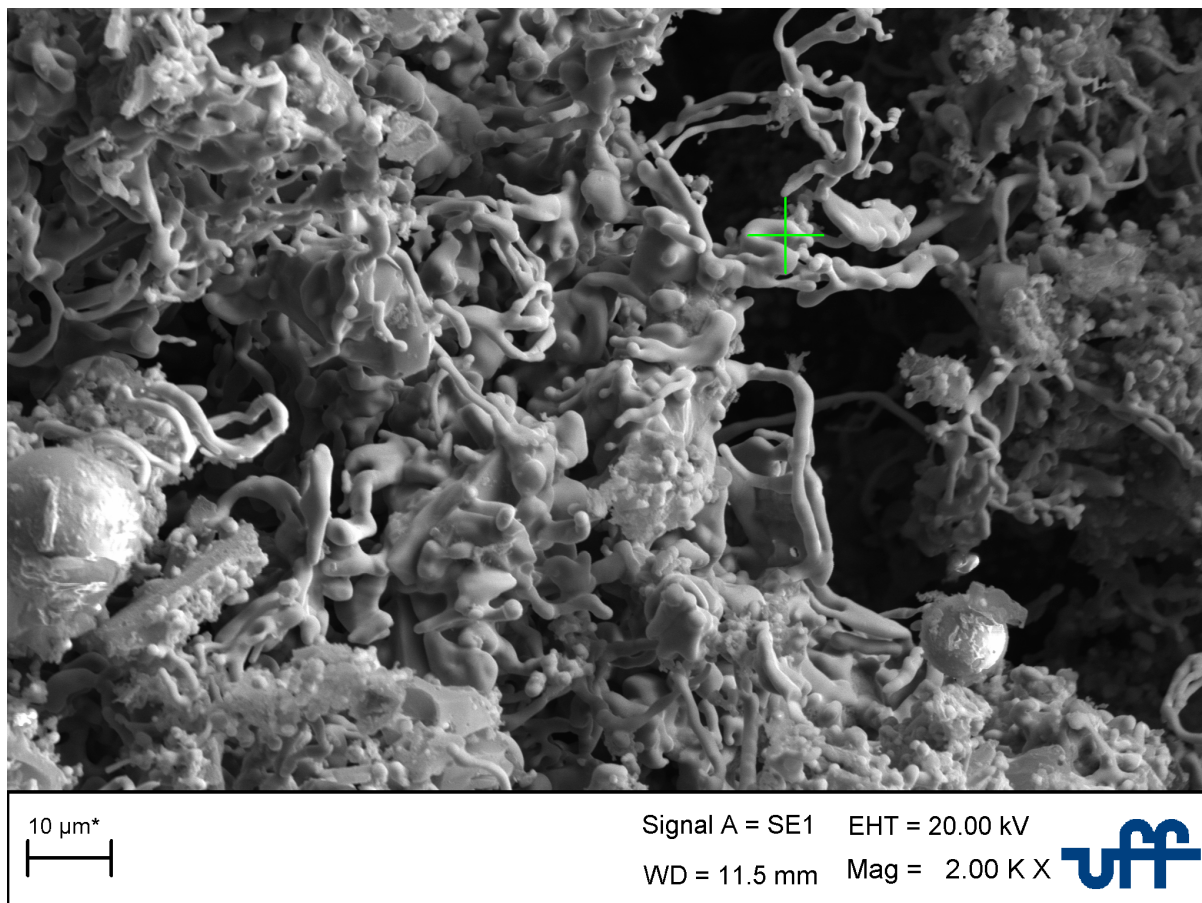
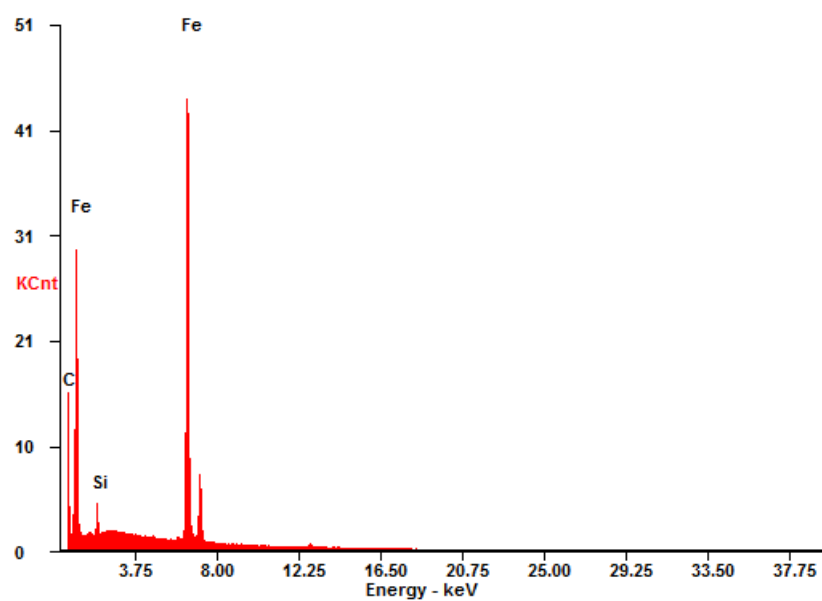


Figura 77 – Perfil da análise por espectroscopia de raios-X do ponto indicado na figura 76 indicando a presença de elevados teores de ferro, com carbono em menores proporções.

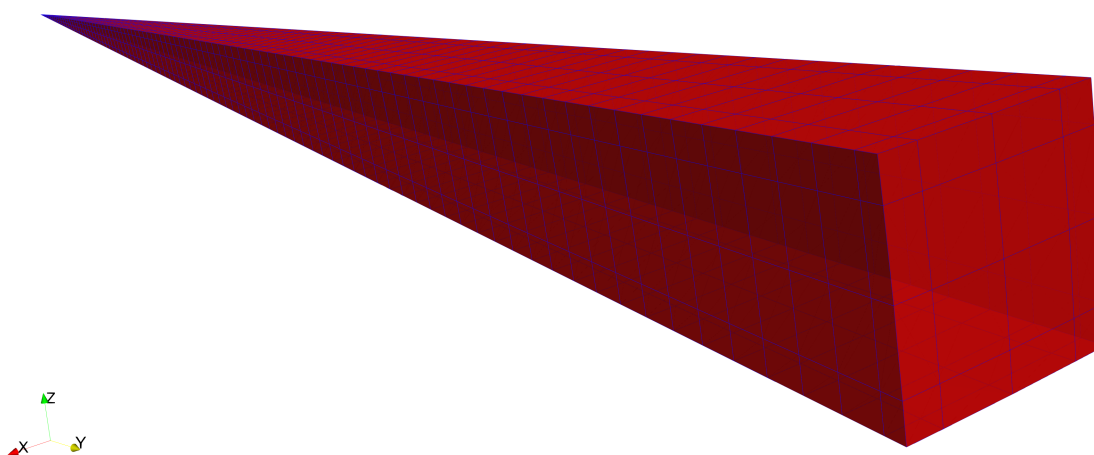


4.2 Simulação Computacional

A simulação computacional foi realizada por meio de programa elaborado em linguagem FORTRAN 90 para cálculo multifase multicomponente dos balanços de energia, momento e massa do fenômeno de autorredução para pelotas contendo biomassa como agente redutor utilizando o método dos volumes finitos. Cada volume discretizado tem suas propriedades estimadas pelas frações volumétricas de cada fase envolvida. No presente estudo considerou-se que o sistema era formado pelas fases gás e sólido. A geometria da malha utilizada pode ser visualizada na figura 78, sendo esta formada por 2350 volumes discretizados.

A tabela 35 mostra a configuração de entrada dos principais parâmetros do modelo computacional, englobando a geometria da pelota e dos constituintes, propriedades e composições destes, ajustes de parâmetros do processo, além de parâmetros computacionais.

Figura 78 – Geometria da malha da seção esférica gerada para a simulação computacional do fenômeno de autorredução por volumes finitos.



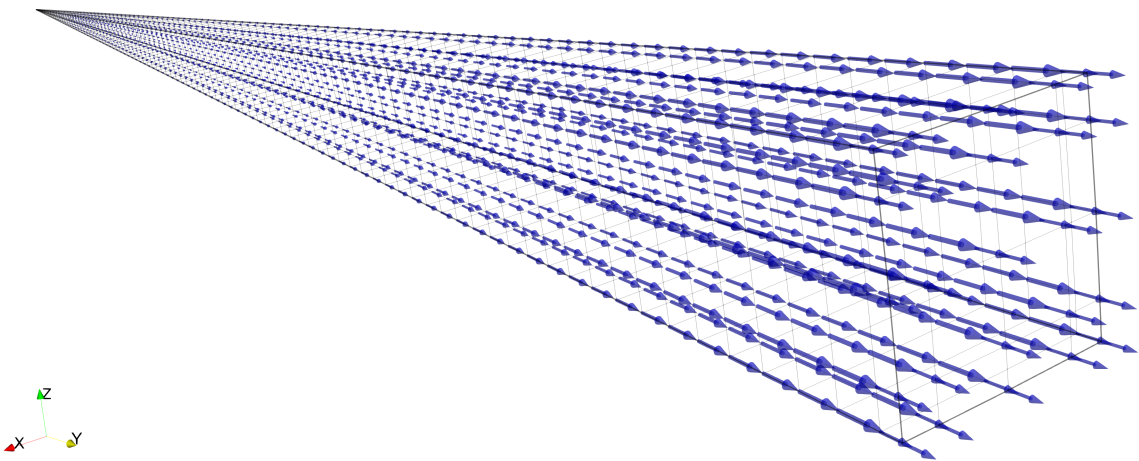
As simulações numéricas realizadas tiveram como objetivo obter perfis de fração de redução em função do tempo semelhantes àqueles encontrados no estudo cinético, ao imputar variáveis de entrada conforme realizado nos ensaios experimentais.

O mecanismo de fluxo de gás encontrado para todas as temperaturas foi conforme mostra a figura 79. O balanço de momento foi realizado somente para a fase gás, enquanto manteve-se a fase sólida estática, ou seja, desconsiderou-se os efeitos de arraste (*drag forces*) dos gases sobre as partículas sólidas.

Tabela 35 – Parâmetros de entrada utilizados no modelo computacional de balanço de energia, momento e massa para o fenômeno de autorredução.

Condições de Simulação		
Geometria	Malha:	$5 \times 94 \times 5$ (x, y, z) = 2350 volumes de controle discretizados $3^\circ \times 3^\circ$ (θ, φ) – abertura da seção esférica
	Diâmetro da pelota:	15 mm
	Diâmetro do sólido:	$53 \mu m$ (minério de ferro, biomassa, cimento <i>Portland</i>)
	Fator de forma:	0,85 (minério de ferro, biomassa, cimento <i>Portland</i>)
Propriedades dos Materiais	Densidades dos sólidos: (kg/m^3)	minério de ferro: 2270, biomassa: 800, cimento <i>Portland</i> : 1645
	Frações sólidas:	minério de ferro: 0,585, biomassa: 0,315, cimento <i>Portland</i> : 0,100
	Composições (kg/kg):	
	· minério de ferro	Fe_2O_3 : 0,820, Fe_3O_4 : 0,009, H_2O : 0,030, outros: conforme tabela 7.
	· biomassa	C-fix: 0,600, voláteis: 0,300, H_2O : 0,030, outros: conforme tabelas 8 e 9.
	· voláteis (biomassa)	C: 0,990, O: 0,008, H: 0,001, N: 0,001
	· cimento <i>Portland</i>	CaO: 0,650, SiO_2 : 0,212, Al_2O_3 : 0,062, Fe_2O_3 : 0,029, outros: conforme tabela 10.
Parâmetros do Processo	Valor calorífico (biomassa): ($kcal/kg$)	6850 [Calculado a partir da composição conforme (140).]
	Fator de porosidade (-): (biomassa)	0,80
	Composição do gás externo (%)	Argônio: 100
Parâmetros Computacionais	Vazão de gás (m^3/s):	0,001
	Temperatura ($^\circ C$):	900, 1000, 1100
	Tempo de residência (min.):	15
Parâmetros Computacionais	Fases resolvidas: pelo modelo	2 (gás/sólido)
	Número de iterações: por time-step	min: 5/ máx: 10000
	Erro para convergência:	$< 1,0 \times 10^{-12}$
	Time-step (s):	30,0
	Resolução de momento:	gás: sim/ sólido: não

Figura 79 – Fluxo de gases típico obtido para as 3 temperaturas analisadas por simulação numérica do balanço de momento por volumes finitos. Os vetores do campo de velocidade da fase gás estão representados em azul para cada volume discretizado.



O fluxo de gás indicado pela figura 79 representa, em sua maioria, liberação de CO_2 conforme se avançam as reações envolvidas no processo, com este sendo expelido da pelota devido à diferença de pressão gerada pela conversão de parte do sólido em gás (reações de gaseificação da biomassa, evaporação e redução) e pela expansão deste último causada pela rápida elevação da temperatura.

Através do balanço de energia obteve-se o perfil térmico de aquecimento das pelotas autorredutoras sob o efeito das 3 temperaturas analisadas. Para cada condição de contorno de temperatura, foram obtidos perfis de aquecimento para as fases gás e sólido individualmente, nas regiões superficiais, intermediárias e centrais da pelota. Um perfil de média volumétrica da temperatura também foi calculado. Os resultados podem ser visualizados nas figuras 80, 81 e 82, respectivamente para as temperaturas de 1100°C , 1000°C e 900°C .

As curvas médias de aquecimento encontradas se mostraram condizentes com outros resultados da literatura (127), atingido temperaturas próximas à condição de contorno já nos primeiros minutos e posteriormente mantendo baixa taxa de aquecimento até o fim do tempo de residência. No geral, os perfis de aquecimento dos gases e dos sólidos se mantiveram quase idênticos para as mesmas regiões analisadas. As simulações indicaram que o perfil de temperatura na superfície das pelotas atinge rapidamente o valor máximo para todas as condições de contorno de energia. Para regiões intermediárias ao longo da seção esférica da pelota, o perfil de temperaturas se mostra ligeiramente defasado em relação àquele da temperatura média volumétrica para pelotas ensaiadas à 1100°C e 1000°C . Para a região central, em todas as temperaturas de contorno, o perfil de aquecimento demonstra taxas excessivamente lentas em comparação aos demais perfis obtidos, devido às características difusivas da pelota autorredutora, atingindo uma temperatura máxima da ordem de 450°C , 400°C e 200°C , respectivamente para as condições de contorno de 1100°C , 1000°C e 900°C . Para a condição de contorno de 900°C , o perfil intermediário de temperatura, bem como o perfil médio demonstraram formato irregular provavelmente relacionado às taxas mais baixas de aquecimento, exibindo uma forma de transição entre aquela encontrada para a região de superfície e aquela do núcleo da amostra.

Os resultados encontrados por meio da simulação numérica para o balanço de energia condizem com aqueles conjecturados durante o estudo cinético, onde assumiu-se a possibilidade de um perfil térmico com altas taxas iniciais de aquecimento, permitindo a rápida obtenção de temperaturas próximas às das condições de contorno.

Figura 80 – Perfil térmico de aquecimento para as regiões central, intermediária e superficial das pelotas autorredutoras ensaiadas à 1100°C, obtido através de simulação computacional do balanço de energia por volumes finitos.

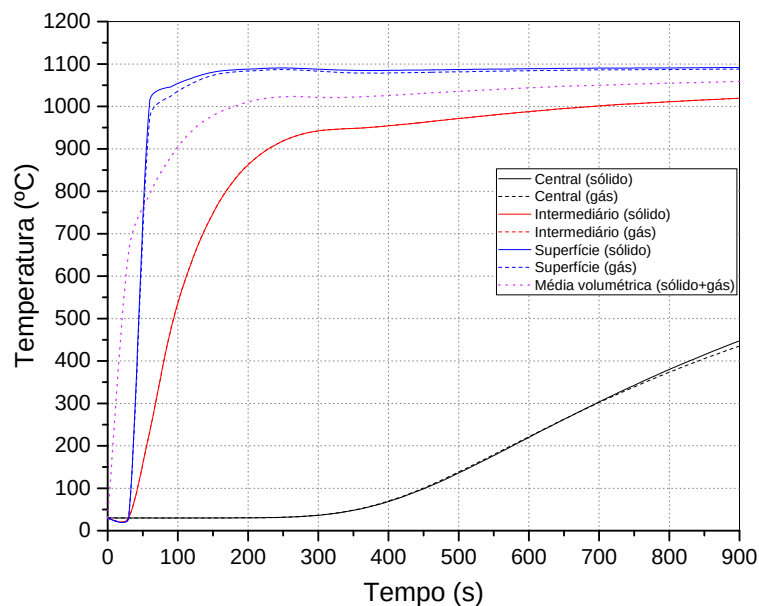


Figura 81 – Perfil térmico de aquecimento para as regiões central, intermediária e superficial das pelotas autorredutoras ensaiadas à 1000°C, obtido através de simulação computacional do balanço de energia por volumes finitos.

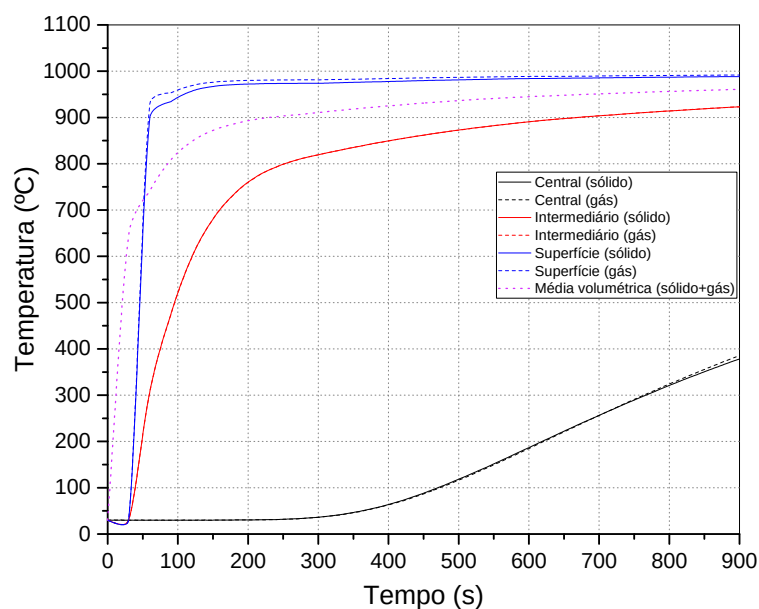
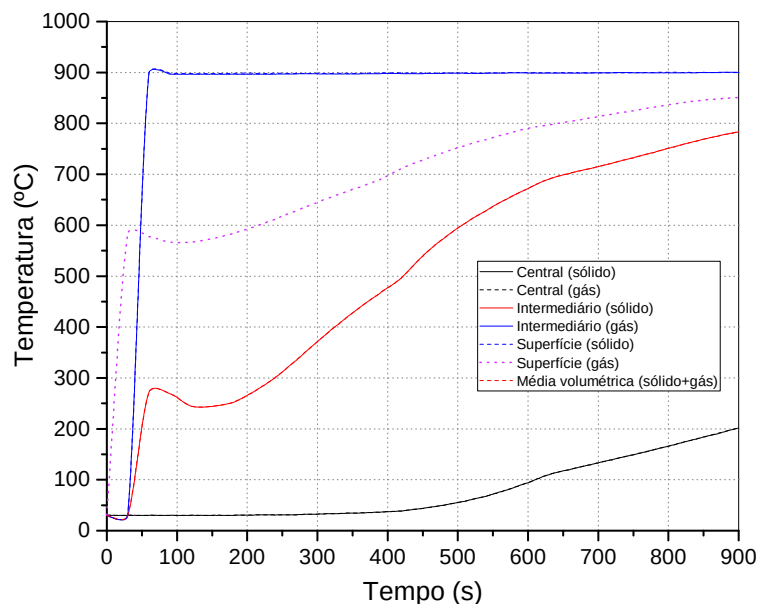


Figura 82 – Perfil térmico de aquecimento para as regiões central, intermediária e superficial das pelotas autorredutoras ensaiadas à 900°C, obtido através de simulação computacional do balanço de energia por volumes finitos.



As figuras 83, 84 e 85 mostram, respectivamente, os perfis de evolução da fração reduzida em função do tempo para 1100°C, 1000°C e 900°C, obtidos através da simulação numérica para o balanço de massa, em comparação aos resultados experimentais dos ensaios conduzidos em laboratório. O modelo numérico mostrou considerável capacidade de previsão dos resultados para todos os níveis de temperatura investigados, mantendo certa proximidade aos pontos experimentais ou ao intervalo de erros destes (representados pelas barras de erros). O modelo exibiu performance superior àquela obtida por meio dos modelos baseados em redes neurais MLP, e desempenho inferior ao obtido pelos modelos cinéticos na previsão dos resultados experimentais. No entanto, modelos cinéticos e experimentais exigem experimentação prévia para obtenção de dados que possibilitem o cálculo de parâmetros cinéticos, no caso deste primeiro, e para alimentar as entradas e alvos das redes, no caso do último, tornando a simulação computacional uma ferramenta indispensável na previsão e compreensão de fenômenos como o de autorredução.

Figura 83 – Perfil de evolução da fração reduzida para as pelotas autorredutoras ensaiadas à 1100°C, obtido através de simulação computacional do balanço de massa por volumes finitos.

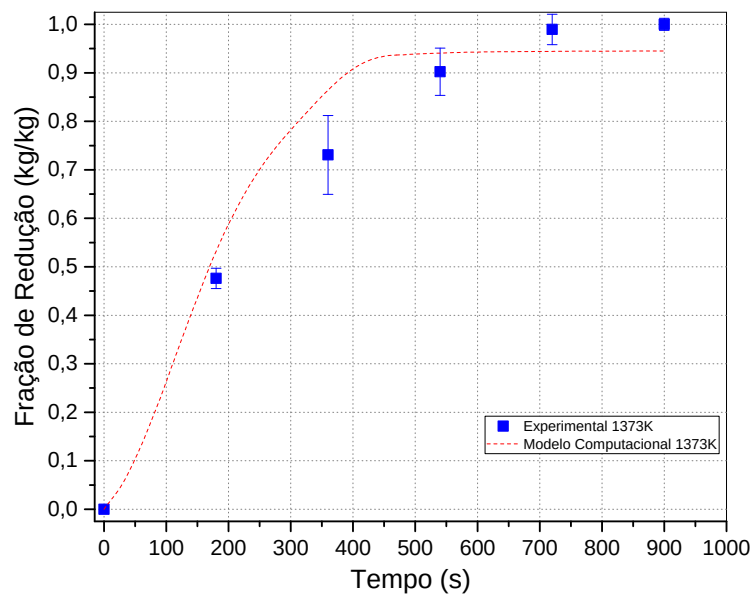


Figura 84 – Perfil de evolução da fração reduzida para as pelotas autorredutoras ensaiadas à 1000°C, obtido através de simulação computacional do balanço de massa por volumes finitos.

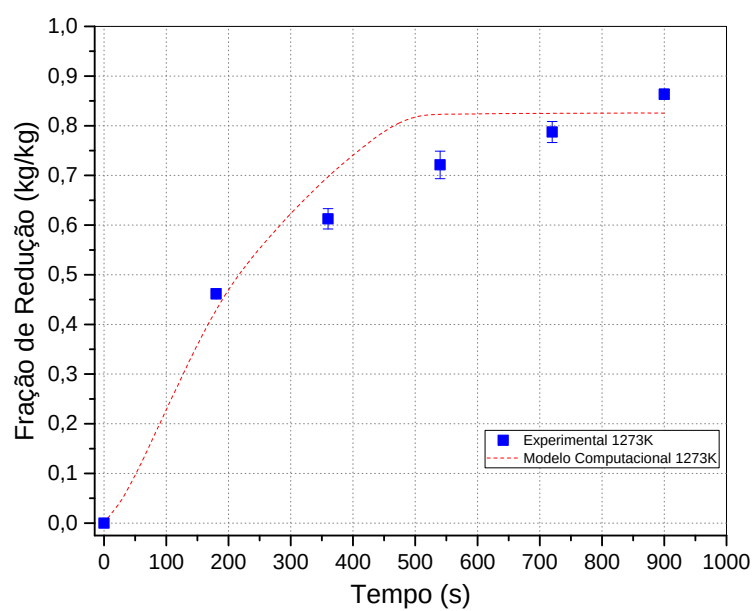
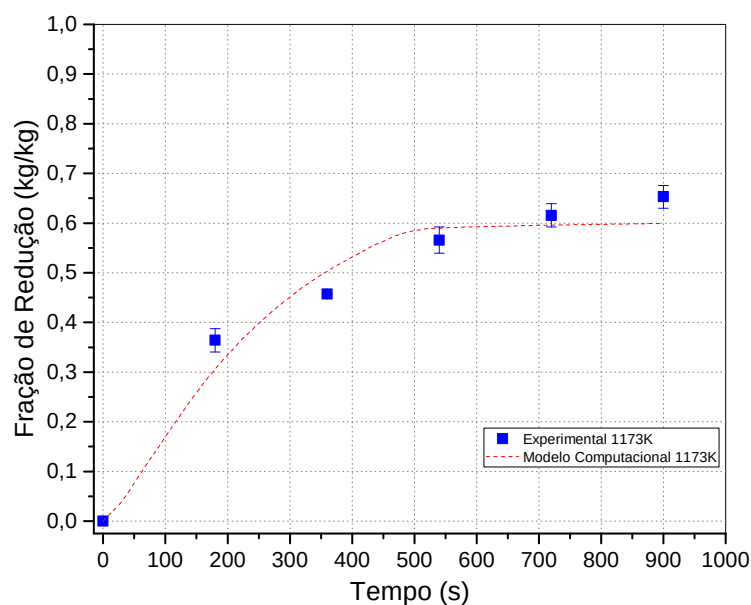


Figura 85 – Perfil de evolução da fração reduzida para as pelotas autorredutoras ensaiadas à 900°C, obtido através de simulação computacional do balanço de massa por volumes finitos.



A tabela 36 sumariza os resultados obtidos para os ensaios experimentais e simulações numéricas, bem como os erros relativos entre estes. A coluna Erro A indica a discrepância entre os perfis de simulação computacional e os pontos experimentais exatos obtidos, enquanto a coluna Erro B se trata da distância relativa das curvas de simulação em relação aos intervalos de erro de cada ponto obtido experimentalmente, caracterizando uma forma mais sólida de aferição da precisão do modelo numérico.

Em relação ao Erro A, o valor absoluto máximo foi de 16,20%, enquanto o mínimo absoluto foi de 3,24%, exibindo uma média de 8,09% de desvio dos resultados computacionais em relação aos experimentais. Para os desvios em relação aos intervalos de erros dos pontos experimentais (Erro B), os valores absolutos das discrepâncias diminuem consideravelmente, com 10,41% como máximo absoluto e 0,00% de mínimo absoluto para pontos cuja curva de simulação caíram dentro dos intervalos de erro dos pontos experimentais. A média absoluta foi de 4,81%, indicando notável precisão para o modelo computacional.

Tabela 36 – Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e através de simulação computacional e seus respectivos erros relativos nominais (Erro A) e em relação ao intervalo de erros experimentais (Erro B), para cada temperatura de ensaio.

Resultados do Modelo Computacional					
Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Fração de Redução Experimental (kg/kg)	Fração de Redução Computacional (kg/kg)	Erro A (%)	Erro B (%)
900	3	0,364	0,305	-16,20	-10,41
	6	0,457	0,502	+8,96	+8,92
	9	0,566	0,589	+3,90	0,00
	12	0,616	0,596	-3,24	0,00
	15	0,653	0,599	-8,26	-4,92
1000	3	0,462	0,428	-7,35	-5,29
	6	0,613	0,697	+12,05	+9,11
	9	0,721	0,823	+12,39	+9,02
	12	0,787	0,825	+4,60	+2,03
	15	0,863	0,825	-4,40	-3,25
1100	3	0,476	0,532	+10,52	+6,57
	6	0,731	0,864	+15,39	+5,98
	9	0,902	0,941	+4,14	+1,03
	12	0,989	0,944	-4,55	-1,42
	15	1,000	0,945	-5,50	-4,31

5 Conclusões

Neste trabalho, a cinética global de redução para pelotas autorredutoras contendo biomassa como fonte de carbono foi analisada por meio da construção de um modelo numérico computacional, de modelos de redes neurais perceptron multicamadas e de ensaios cinéticos experimentais. Deste modo, as principais conclusões obtidas foram:

- a) Os resultados do planejamento fatorial e ensaios interrompidos indicaram que elevados níveis de redução fracionária podem ser alcançados utilizando biomassa como agente redutor.
- b) As superfícies de resposta obtidas para a fração de redução elucidaram os efeitos do tempo de reação, temperatura de ensaio e teor de biomassa contido nas pelotas. O teor de biomassa exerceu o efeito de promover maiores frações reduzidas até o nível de 35% em peso em relação à porcentagem de minério de ferro, efeito este que se manteve estável para teores superiores, indicando que esta é a composição otimizada para a mistura autorredutora.
- c) Uma análise estatística do fator de importância normalizado indicou a temperatura como a variável independente de maior impacto na fração de redução final, seguida do tempo de reação e do teor de biomassa.
- d) A análise cinética realizada por meio dos ensaios interrompidos indicou que para a redução isotérmica à 1373 K, o mecanismo cinético controlador é o de contração de área. Analogamente, os mecanismos de difusão e de reação de terceira ordem foram definidos como os mecanismos controladores para ensaios isotérmicos à 1273 K e 1173 K, respectivamente. O modelo cinético de melhor ajuste global às 3 temperaturas analisadas foi o modelo difusional.
- e) A energia de ativação aparente obtida foi de 74,440 kJ/mol, valor próximo à média obtida para a variação ao longo do processo.
- f) A previsão da fração reduzida por meio de redes neurais demonstrou considerável desempenho para ensaios de até 12 minutos. A rede fixa de 1000 neurônios apresentou a melhor precisão na previsão da extensão de redução.
- g) A análise microestrutural indicou que para as amostras analisadas, independentemente da temperatura, o ferro metálico resultante da etapa final das reações de redução ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) se apresenta na forma de morfologias filamentosas e alongadas conhecidas como *whiskers*, geralmente encontrada agrupada em *clusters*. *Whiskers* mais robustos, ditos cônicos na literatura, também foram encontrados agrupados de modo a formar uma estrutura porosa. Outra microestrutura observada para o ferro metálico foi a de glóbulos aglomerados ou não em *clusters*.

h) O modelo computacional concebido baseado no Método dos Volumes Finitos apresentou boa performance na previsão do perfil de fração reduzida em função do tempo para a pelota autorredutora em todos os níveis de temperatura analisados. O erro absoluto máximo dos dados obtidos numericamente em relação aos dados experimentais foi de 10,41%, enquanto o mínimo foi de 0% para regiões da curva simulada que atingiram o intervalo de erros experimental. O erro absoluto médio foi de 4,81%.

6 Contribuição Científica

Primeiro Autor:

- 1 · **MEDEIROS, G. A.**; CALDAS, R. S. ; SILVA, L. M. ; MATTOS, G. A. ; CASTRO, J. A. . Avaliação da Influência do Teor de Pó de Aciaria Elétrica na Autorredução de Briquetes Produzidos com Biomassa de Capim Elefante. In: 7º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minérios, 2019, São Paulo. Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração. São Paulo: Blucher, 2019. v. 7. p. 173-182.
- 2 · **MEDEIROS, G. A.**; SILVA, L. M. ; FERNANDES, M. T. ; SANTOS, D. G. S. ; CASTRO, J. A. . Analysis of the Carbothermic Reduction of Iron Ore-Coke Composite Mixtures by Microwave Heating. MATERIALS RESEARCH, v. 24, 2021.
- 3 · **MEDEIROS, G. A.**; SILVA, L. M. ; CASTRO, J. A. . Kinetics of Volatilization/Gasification of Coke Fines using Heating by Microwave Energy. In: VI Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2021, Porto Alegre - Rio Grande do S. Anais do VI Congresso Brasileiro de Carvão Mineral.. Campinas: Galoá, 2021.
- 4 · **MEDEIROS, G. A.**; SILVA, L. M. ; CASTRO, J. A. . Avaliação da Utilização de Energia de Micro-ondas na Redução de Briquetes Autorredutores. In: XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2021, Rio de Janeiro - RJ.

Coautor:

- 1 · CASTRO, J. A. ; CAMPOS, M. F. ; OLIVEIRA, E. M. ; **MEDEIROS, G. A.** . Mathematical Modeling of the Shaft Furnace Process for Producing DRI Using Self-Reducing Pellets. In: SIPS 2019 - Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition, 2019, Paphos, Cyprus. Proceedings of SIPS 2019 - Vol. 8 - Usui International Symposium. Québec, Canada: Flogen, 2019. v. 8.
- 2 · CASTRO, J. A. ; **MEDEIROS, G. A.** ; MADEIRA, J. G. F. ; OLIVEIRA, E. M. ; CAMPOS, M. F. . Hydrogen Shaft Furnace Process Using Bio-Self-Reducing Agglomerates. In: SIPS 2019 - Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition, 2019, Paphos, Cyprus. Proceedings of SIPS 2019 - Vol. 8 - Usui International Symposium. Québec, Canada: Flogen, 2019. v. 8.
- 3 · ADILSON DE CASTRO, JOSE ; **MEDEIROS, GIULIO ANTUNES DE** ; OLIVEIRA, ELIZABETH MENDES DE ; DE CAMPOS, MARCOS FLAVIO ; NOGAMI, HIROSHI . The Mini Blast Furnace Process: An Efficient Reactor for Green Pig Iron Production Using Charcoal

and Hydrogen-Rich Gas: A Study of Cases. *Metals*, v. 10, p. 1501, 2020.

4 · DE CASTRO, JOSE ADILSON ; DE MEDEIROS, GIULIO ANTUNES ; DE OLIVEIRA, ELIZABETH MENDES ; NOGAMI, HIROSHI . A Comprehensive Modeling as a Tool for Developing New Mini Blast Furnace Technologies Based on Biomass and Hydrogen Operation. *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 6, p. 281-293, 2020.

5 · CASTRO, JOSE ADILSON DE ; SILVA, LEONARDO MARTINS DA ; MEDEIROS, GIULIO ANTUNES DE ; OLIVEIRA, ELIZABETH MENDES DE ; NOGAMI, HIROSHI . Analysis of a compact iron ore sintering process based on agglomerated biochar and gaseous fuels using a 3D multiphase multicomponent mathematical model. *Journal of Materials Research and Technology-JMRT*, v. 9, p. 6001-6013, 2020.

6 · SILVA, LEONARDO MARTINS DA ; GIESE, ELLEN CRISTINE ; MEDEIROS, GIULIO ANTUNES DE ; FERNANDES, MARCIO TEODORO ; CASTRO, JOSÉ ADILSON DE . Evaluation of the Use of *Burkholderia Caribensis* Bacteria for the Reduction of Phosphorus Content in Iron Ore Particles. *MATERIALS RESEARCH*, v. 25, 2022.

7 · SILVA, LEONARDO MARTINS DA ; EUGÊNIO, TAMARA FERNANDES ; MEDEIROS, GIULIO ANTUNES DE ; MEDEIROS, RONALDO GOMES DE CASTRO ; FREITAS, PATRÍCIA GUIMARÃES MONTEIRO DE ; CASTRO, JOSÉ ADILSON DE . Evaluation of the Use of Microwave Energy on The Reduction of Iron Ore and Steelmaking Mill Scale Composite Self-Reducing Mixtures. *MATERIALS RESEARCH*, v. 25, 2022.

Referências

- [1] NASSARALLA, C. L. Iron production. *Encyclopedia of Material: Science and Technology*, p. 4296–4302, 2001.
- [2] DUTTA, S. K.; SAH, R. Direct reduced iron: Production. *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*, p. 1082–1108, 2016.
- [3] KUMAR, P. P.; GUPTA, P. K.; RANJAN, M. Operating experiences with corex and blast furnace at jsw steel ltd. *Ironmaking Steelmaking*, v. 35, p. 260–263, 05 2008.
- [4] BÖHM, C. et al. Corex® - an alternative for hot metal production in a challenging environment. *7th European Coke and Ironmaking Congress*, 2016.
- [5] SHIBU, J. et al. Finex® - an innovative and environment friendly ironmaking process. *7th European Coke and Ironmaking Congress*, 2016.
- [6] ROSS, H. U. The fundamental aspects of iron ore reduction. *Symposium on Science and Technology of Sponge Iron and its Conversion to Steel*, p. 134–142, 1973.
- [7] CAVALIERE, P. *Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction*. 1. ed. Lecce, Itália: Springer International Publishing, 2016.
- [8] KUMAR, D.; KUMAR, D. Chapter 2 - coal usage and control of co2 emissions. In: KUMAR, D.; KUMAR, D. (Ed.). *Sustainable Management of Coal Preparation*. Woodhead Publishing, 2018. p. 15 – 33. ISBN 978-0-12-812632-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128126325000021>>.
- [9] YANG, Y.; RAIPALA, K.; HOLAPPA, L. Chapter 1.1. ironmaking. In: _____. [S.l.: s.n.], 2013. p. 2–88. ISBN 978-0-08-096951-0.
- [10] SMALL, M. Direct reduction of iron ore. *JOM*, v. 33, n. 4, p. 67–75, Apr 1981. ISSN 1543-1851. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF03354411>>.
- [11] MORRIS, A. E. Iron resources and direct iron production. *Encyclopedia of Material: Science and Technology*, p. 4302–4310, 2001.
- [12] BATTLE, T. et al. The direct reduction of iron. *Treatise on Process Metallurgy*, v. 3, p. 89–176, 12 2014.
- [13] GORDON, Y. et al. The modern technology of iron and steel production and possible ways of their development. *Steel in Translation*, Springer, v. 45, n. 9, p. 627–634, 2015.
- [14] WORLD STEEL ASSOCIATION et al. Global crude steel output decreases by 0.9% in 2020. *World Steel Association*, 2021.
- [15] BATAILLE, C. et al. A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the paris agreement. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 187, p. 960–973, 2018.
- [16] ARENS, M.; VOGL, V. Can we find a market for green steel? *Steel Times International*, Quartz Business Media Ltd, v. 43, n. 4, p. 59–63, 2019.

- [17] TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior. *Mineral Processing Extractive Metall. Rev.*, Taylor & Francis, v. 24, n. 3-4, p. 233–252, 2003.
- [18] KOVALEV, D.; VANUKOVA, N. The production and usage of self-reducing pellets in the blast furnace operation using pulverized coal. *Metallurgical and Mining Industry*, -, v. 4, n. 4, p. 22, 2012.
- [19] BABICH, A. et al. *Ironmaking*. 1. ed. Aachen: Verlag Mainz, 2008.
- [20] AHMED, H. New trends in the application of carbon-bearing materials in blast furnace iron-making. *Minerals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 12, p. 561, 2018.
- [21] CASTRO, J. A. de. Development of mini blast furnace technology based on biomass injection and self-reducing agglomerates new trends on the biomass utilization. *Momentum*, v. 1, p. 2.
- [22] MOUSA, E.; AHMED, H. Utilization of biomass as an alternative fuel in iron and steel making. In: *Iron Ore*. [S.l.]: Elsevier, 2022. p. 665–690.
- [23] CASTRO, J. D.; D'ABREU, J.; SILVA, A. da. Modelamento bifásico e simulação computacional da auto-redução em forno de cuba. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 2, p. 45–50, 01 2006.
- [24] ROCHA, E. et al. Kinetic of self-reducing mixtures of iron ore and biomass of elephant grass. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2016. v. 869, p. 1007–1012.
- [25] SUN, S.; LU, W.-K. Mathematical modelling of reactions in iron ore/coal composites. *ISIJ International*, v. 33, n. 10, p. 1062–1069, 1993.
- [26] SUN, S.; LU, W.-K. A theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite. *ISIJ International*, v. 39, n. 2, p. 123–129, 1999.
- [27] SUN, K.; LU, W.-K. Mathematical modeling of the kinetics of carbothermic reduction of iron oxides in ore-coal composite pellets. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Springer, v. 40, n. 1, p. 91–103, 2009.
- [28] KOWITWARANGKUL, P.; BABICH, A.; SENK, D. Reduction kinetics of self reducing pellet (srp) of iron ore. In: . [S.l.: s.n.], 2014.
- [29] BISWAS, A. K. *Ironmaking: Theory and Practice*. 1. ed. Brisbane: Cootha Publishing House, 1981.
- [30] PEACEY, J. G.; DAVENPORT, W. G. *The iron blast furnace: theory and practice*. [S.l.]: Elsevier, 2016.
- [31] KARDAS, E. The analysis of quality of ferrous burden materials and its effect on the parameters of blast furnace process. *Metalurgija -Sisak then Zagreb-*, v. 52, p. 149–152, 04 2013.
- [32] FU, D. et al. Integration of tuyere, raceway and shaft models for predicting blast furnace process. *JOM*, 10 2017.
- [33] SPANLANG, A.; WUKOVITS, W.; WEISS, B. Development of a blast furnace model with thermodynamic process depiction by means of the rist operating diagram. *Chemical Engineering Transactions*, v. 52, p. 973–978, 2016.

- [34] GHANBARI, H.; PETTERSSON, F.; SAXÉN, H. Sustainable development of primary steelmaking under novel blast furnace operation and injection of different reducing agents. *Chemical Engineering Science*, v. 129, p. 208 – 222, 2015. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925091500158X>>.
- [35] ARIYAMA, T. et al. Evolution of blast furnace process toward reductant flexibility and carbon dioxide mitigation in steel works. *ISIJ International*, v. 56, n. 10, p. 1681–1696, 2016.
- [36] KIM, D. et al. Waste plastics as supplemental fuel in the blast furnace process: Improving combustion efficiencies. *Journal of hazardous materials*, v. 94, p. 213–22, 11 2002.
- [37] NOGAMI, H.; CHU, M.; YAGI, J.-I. Multidimensional transient mathematical simulator of blast furnace process based on multi-fluid and kinetic theories. *Computers Chemical Engineering*, v. 29, p. 2438–2448, 10 2005.
- [38] AUSTIN, P. R.; NOGAMI, H.; YAGI, J. ichiro. A mathematical model for blast furnace reaction analysis based on the four fluid model. *ISIJ International*, v. 37, n. 8, p. 748–755, 1997.
- [39] CASTRO, J. A. de; NOGAMI, H.; YAGI, J. ichiro. Transient mathematical model of blast furnace based on multi-fluid concept, with application to high pci operation. *ISIJ International*, v. 40, n. 7, p. 637–646, 2000.
- [40] CASTRO, J. A. de et al. A six-phases 3-d model to study simultaneous injection of high rates of pulverized coal and charcoal into the blast furnace with oxygen enrichment. *ISIJ International*, v. 51, n. 5, p. 748–758, 2011.
- [41] CALDAS, R. de S. Redução de briquetes de alto zinco produzidos com pó de aciaria elétrica. *Dissertação de Mestrado*, Volta Redonda, RJ: Universidade Federal Fluminense, 2019.
- [42] TAHERI, S. K. Direct reduction of iron ore in a rotary kiln. *Tese de Doutorado*, Grã-Bretanha: Brunel University, 1982.
- [43] AGRAWAL, B. et al. Cold bonded ore–coal composite pellets for sponge ironmaking part 1 laboratory scale development. *Ironmaking & steelmaking*, Taylor & Francis, v. 27, n. 6, p. 421–425, 2000.
- [44] AGRAWAL, B. et al. Cold bonded ore–coal composite pellets for sponge ironmaking part 2 plant trials in rotary kiln. *Ironmaking & steelmaking*, Taylor & Francis, v. 28, n. 1, p. 23–26, 2001.
- [45] QUINTANILLA, J. E. A. Reciclagem dos pós do despoeiramento a seco de aciaria ld e de alto forno na refrigeração de aço líquido e nos processos de autorredução. *Tese de Doutorado*, Rio de Janeiro, RJ: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
- [46] NOLDIN JÚNIOR, J. H. Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes autorredutores. *Dissertação de Mestrado*, Rio de Janeiro, RJ: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.
- [47] NOLDIN JR., J. H. Modelo termoquímico da autoredução em fornos de cuba. *Tese de Doutorado*, Rio de Janeiro, RJ: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- [48] FRUEHAN, R. New steelmaking processes: Drivers, requirements and potential impact. *Ironmaking Steelmaking*, v. 32, p. 3–8, 02 2005.

- [49] ANAMERIC, B.; KAWATRA, S. K. The microstructure of the pig iron nuggets. *ISIJ International*, v. 47, n. 1, p. 53–61, 2007.
- [50] 田中英年; 清水正賢. 「環境調和的な石炭利用」 石炭ベース還元鉄製造技術による環境負荷軽減の試み. *Journal of MMIJ*, The Mining and Materials Processing Institute of Japan, v. 125, n. 12, p. 630–634, 2009.
- [51] TSUTSUMI, H.; YOSHIDA, S.; TETSUMOTO, M. *Features of FASTMET® Process*. [S.l.]: KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW, 2010.
- [52] HUITU, K. et al. Optimization of steelmaking using fastmet direct reduced iron in the blast furnace. *ISIJ International*, v. 53, n. 12, p. 2038–2046, 2013.
- [53] KIKUCHI, S. et al. *ITmk3® Process*. [S.l.]: KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW, 2010.
- [54] HARADA, T.; TANAKA, H. Future steelmaking model by direct reduction technologies. *ISIJ International*, v. 51, n. 8, p. 1301–1307, 2011.
- [55] HANEWALD, R.; MUNSON, W.; SCHWEYER, D. Processing eaf dusts and other nickel-chromium waste materials pyrometallurgically at inmetco. *Mining, Metallurgy & Exploration*, Springer, v. 9, n. 4, p. 169–173, 1992.
- [56] 英男関原. インメトコ法製鉄ダスト還元処理プロセス. *電気製鋼*, v. 71, n. 1, p. 103–106, 2000.
- [57] GREENE, L. *Ironmaking Process Alternative Screening Study, Volume 1*. [S.l.], 2005.
- [58] JÚNIOR, J. H. N.; COX, I. J.; D’ABREU, J. C. The tecnored ironmaking process part 1 – competitiveness and pilot development work. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor Francis, v. 35, n. 4, p. 245–250, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/174328108X301705>>.
- [59] JÚNIOR, J. H. N.; CONTRUCCI, M. d. A.; D’ABREU, J. C. Tecnored process-high potential in using different kinds of solid fuels. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 8, n. 4, p. 447–451, 2005.
- [60] GUDENAU, H. W. et al. Research in the reduction of iron ore agglomerates including coal and c-containing dust. *ISIJ International*, v. 45, n. 4, p. 603–608, 2005.
- [61] LU, L. *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.
- [62] ROCHA, E. P. Avaliação numérica e experimental da redução em forno de cuba utilizando pelotas convencionais e autorredutoras produzidas com biomassa de capim elefante (*pennisetum purpureum schmach*). *Tese de Doutorado*, Volta Redonda, RJ: Universidade Federal Fluminense, 2016.
- [63] KNEER, R. et al. Oxycoal-ac: Towards an integrated coal-fired power plant process with ion transport membrane-based oxygen supply. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 198–207, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B908501G>>.
- [64] HASEGAWA, M. Ellingham diagram. In: *Treatise on Process Metallurgy*. [S.l.]: Elsevier, 2014. p. 507–516.

- [65] YU, D. et al. Tg/dta study on the carbon monoxide and graphite thermal reduction of a high-grade iron nickel oxide residue with the presence of siliceous gangue. *Thermochimica Acta*, v. 575, p. 1–11, 01 2014.
- [66] JOZWIAK, W. K. et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN*, v. 326, p. 17–27, 06 2007.
- [67] LIN, Y. et al. Effects of oxygen atmosphere, fe_o_x and basicity on mineralogical phases of $cao-sio_2-mgo-al_2o_3-fe_t o-p_2 o_5$ steelmaking slag. *Ironmaking Steelmaking*, p. 1–11, 05 2018.
- [68] MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Self-reducing pellets for ironmaking: Reaction rate and processing. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Taylor Francis, v. 24, n. 3-4, p. 183–202, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/714856821>>.
- [69] REIS, W. L. da C. Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica. *Tese de Doutorado*, São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [70] BECHARA, R. et al. Optimization of the iron ore direct reduction process through multiscale process modeling. *Materials*, v. 11, p. 1094, 06 2018.
- [71] PAN, S.-Y. et al. An overview: Reaction mechanisms and modelling of co_2 utilization via mineralization. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 18, n. 4, p. 829–848, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0093>>.
- [72] TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Self-reducing pellets for ironmaking: Mechanical behavior. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Taylor Francis, v. 24, n. 3-4, p. 233–252, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/714856823>>.
- [73] LI, X. et al. A modified shrinking core model for the reaction between acid and hetero-granular rough mineral particles. *Hydrometallurgy*, v. 153, n. Complete, p. 114–120, 2015.
- [74] ARIYAMA, T. et al. Diversification of the ironmaking process toward the long-term global goal for carbon dioxide mitigation. *Journal of Sustainable Metallurgy*, Springer, v. 5, n. 3, p. 276–294, 2019.
- [75] RAMMER, B.; MILLNER, R.; BOEHM, C. Comparing the co_2 emissions of different steelmaking routes. *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, Springer, v. 162, n. 1, p. 7–13, 2017.
- [76] HE, H. et al. Assessment on the energy flow and carbon emissions of integrated steelmaking plants. *Energy Reports*, Elsevier, v. 3, p. 29–36, 2017.
- [77] JIANG, K. et al. Emission scenario analysis for china under the global 1.5° c target. *Carbon Management*, Taylor & Francis, v. 9, n. 5, p. 481–491, 2018.
- [78] WORLD STEEL ASSOCIATION AND OTHERS. World steel in figures 2021. *World Steel Association*, 2021.
- [79] YUNOS, N. F. M. et al. Transforming waste materials as resources for eaf steel making. *Int. J. Mater. Eng*, v. 4, p. 167–170, 2014.

- [80] ATSUSHI, M.; UEMURA, H.; SAKAGUCHI, T. Midrex processes. *Kobelco Technology Review*, v. 29, p. 50–57, 2010.
- [81] JIANG, X.; WANG, L.; SHEN, F. M. Shaft furnace direct reduction technology-midrex and energiron. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2013. v. 805, p. 654–659.
- [82] STARRATT, F. W. Sponge iron by the hyl process. *JOM*, Springer, v. 11, n. 5, p. 315–318, 1959.
- [83] YI, S.-H. et al. Finex® as an environmentally sustainable ironmaking process. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor & Francis, v. 46, n. 7, p. 625–631, 2019.
- [84] DELPORT, H. M. The corex process. *Ironmaking and Steelmaking*; (United Kingdom), v. 19, n. 3, 1992.
- [85] TAKAMATSU, N. et al. Development of iron-making technology. *Nippon Steel Technical Report*, v. 101, p. 79–88, 2012.
- [86] ARIYAMA, T. et al. Evolution of blast furnace process toward reductant flexibility and carbon dioxide mitigation in steel works. *ISIJ International*, The Iron and Steel Institute of Japan, p. ISIJINT–2016, 2016.
- [87] ZHANG, W. et al. A review on explorations of the oxygen blast furnace process. *steel research international*, Wiley Online Library, v. 92, n. 1, p. 2000326, 2021.
- [88] DANLOY, G. et al. Ulcos-pilot testing of the low-co2 blast furnace process at the experimental bf in luleå. *Metallurgical Research & Technology*, EDP Sciences, v. 106, n. 1, p. 1–8, 2009.
- [89] WICH, T. et al. Carbon2chem®-ccu as a step toward a circular economy. *Frontiers in Energy Research*, Frontiers, p. 162, 2020.
- [90] STEL, J. Van der et al. Top gas recycling blast furnace developments for ‘green’ and sustainable ironmaking. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor & Francis, v. 40, n. 7, p. 483–489, 2013.
- [91] PEI, M. et al. Toward a fossil free future with hybrit: Development of iron and steelmaking technology in sweden and finland. *Metals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 7, p. 972, 2020.
- [92] WORLD ENERGY COUNCIL. World energy scenarios 2019: Exploring innovation pathways to 2040. World Energy Council London, UK, 2019.
- [93] KOBER, T. et al. Global energy perspectives to 2060–wec’s world energy scenarios 2019. *Energy Strategy Reviews*, Elsevier, v. 31, p. 100523, 2020.
- [94] GIELEN, D. et al. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, Elsevier, v. 24, p. 38–50, 2019.
- [95] ANTAR, M. et al. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 139, p. 110691, 2021.

- [96] ROZZI, E. et al. Green synthetic fuels: renewable routes for the conversion of non-fossil feedstocks into gaseous fuels and their end uses. *Energies*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 2, p. 420, 2020.
- [97] BP, B. P. *BP statistical review of world energy June 2019*. [S.l.]: BP London, 2019.
- [98] GREENHOUSE GAS PROTOCOL. Global warming potential values. *Greenhouse Gas Protocol*, Washington, 2014.
- [99] AGENCY, U. Global greenhouse gas emissions data. 2017.
- [100] FERREIRA, L. et al. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 94, p. 440–455, 2018.
- [101] BRINKMAN, M. L. et al. Interregional assessment of socio-economic effects of sugarcane ethanol production in brazil. *Renewable and sustainable energy reviews*, Elsevier, v. 88, p. 347–362, 2018.
- [102] CAMPOS, A.; ASSIS, P.; NOVACK, K. Biomass utilization in iron and steelmaking processes. In: . [S.l.: s.n.], 2021.
- [103] NWACHUKWU, C. M.; WANG, C.; WETTERLUND, E. Exploring the role of forest biomass in abating fossil co2 emissions in the iron and steel industry—the case of sweden. *Applied Energy*, Elsevier, v. 288, p. 116558, 2021.
- [104] HAMMERSCHMID, M. et al. Evaluation of biomass-based production of below zero emission reducing gas for the iron and steel industry. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Springer, v. 11, n. 1, p. 169–187, 2021.
- [105] MATHIESON, J. et al. Use of biomass in the iron and steel industry - an australian perspective. In: . [S.l.: s.n.], 2011.
- [106] SANTOS, D. d.; MOURÃO, M.; TAKANO, C. Reaction rate and product morphology in carbon composite iron ore pellets with and without portland cement. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor & Francis, v. 37, n. 5, p. 334–340, 2010.
- [107] AJERSCH, F. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Taylor & Francis, v. 26, n. 2, p. 137–144, 1987.
- [108] RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Experimental design and process optimization*. [S.l.]: CRC Press, 2014.
- [109] CASTRO, E. de et al. Microwave oven selection for carbothermic reduction of iron ore. In: IEEE. *2019 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)*. [S.l.], 2019. p. 1–3.
- [110] MEDEIROS, G. A. de et al. Avaliação da influência do teor de pó de aciaria elétrica na autorredução de briquetes produzidos com biomassa de capim elefante.
- [111] ISHIZAKI, K.; NAGATA, K.; HAYASHI, T. Production of pig iron from magnetite ore–coal composite pellets by microwave heating. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 46, n. 10, p. 1403–1409, 2006.

- [112] ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 288, p. 121485, 2019.
- [113] SHEN, Z. et al. A kinetic study on the reduction of single magnetite particle with melting products at high temperature based on visual and surface analytical techniques. *Metals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 8, p. 1268, 2021.
- [114] POURGHAHRAMANI, P.; FORSSBERG, E. Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 454, n. 2, p. 69–77, 2007.
- [115] FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to a phenolic plastic. In: WILEY ONLINE LIBRARY. *Journal of polymer science part C: polymer symposia*. [S.l.], 1964. v. 6, n. 1, p. 183–195.
- [116] CARRARO, C. d. F. F. et al. Characterization of cassava biomass using differential scanning calorimetry and thermogravimetry for energy purposes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 138, n. 5, p. 3811–3823, 2019.
- [117] PATANKAR, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. 1. ed. [S.l.]: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [118] VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. 2. ed. Glasgow: Pearson Education Limited, 2007.
- [119] MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2017.
- [120] HUNSAKER, D. F. Application of a coordinate transformation and discretization method for computational fluid dynamics. *Rocky Mountain Space Grant Consortium Meeting Proceedings*, 2009.
- [121] MELAAEN, M. C. Calculation of fluid flows with staggered and nonstaggered curvilinear nonorthogonal grids-the theory. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals: An International Journal of Computation and Methodology*, v. 21, n. 1, p. 1–19, 1992.
- [122] CASTRO, J. A. A multi-dimensional transient mathematical model of blast furnace based on multi-fluid model. *Tese de Doutorado*, Tohoku University, Japão, 2001.
- [123] KONISHI, H.; ICHIKAWA, K.; USUI, T. Effect of residual volatile matter on reduction of iron oxide in semi-charcoal composite pellets. *ISIJ International*, v. 50, n. 3, p. 386–389, 2010.
- [124] CASTRO, J. A. de; NOGAMI, H.; YAGI, J. ichiro. Three-dimensional multiphase mathematical modeling of the blast furnace based on the multifluid model. *ISIJ International*, v. 42, n. 1, p. 44–52, 2002.
- [125] CASTRO, J. A. de; NOGAMI, H.; YAGI, J. ichiro. Transient mathematical model of blast furnace based on multi-fluid concept, with application to high pci operation. *ISIJ International*, v. 40, n. 7, p. 637–646, 2000.
- [126] RANZ, W.; MARSHALL, W. R. et al. Evaporation from drops. *Chem. eng. prog.*, v. 48, n. 3, p. 141–146, 1952.

- [127] VITORETTI, F.; CASTRO, J. A. Study of the induration phenomena in single pellet to traveling grate furnace. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 2, p. 315–322, 10 2013.
- [128] CASTRO, J. A. et al. A six-phases 3-d model to study simultaneous injection of high rates of pulverized coal and charcoal into the blast furnace with oxygen enrichment. *ISIJ International*, v. 51, n. 5, p. 748–758, 2011.
- [129] ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, p. 89–94, 1952.
- [130] WILKE, C. A viscosity equation for gas mixtures. *The journal of chemical physics*, AIP, v. 18, n. 4, p. 517–519, 1950.
- [131] SANTOS, D. M.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Effect of the binder and of the type of reductant on the high temperature carbothermic reduction of iron oxides in the form of composite pellets. In: . [S.l.: s.n.], 2001.
- [132] NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Microstructures of self-reducing pellets bearing iron ore and carbon. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 37, n. 11, p. 1050–1056, 1997.
- [133] MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C. The strength and the high temperature behaviors of self-reducing pellets containing eaf dust. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 40, n. 3, p. 224–230, 2000.
- [134] ROCHA, E. P. da et al. Characterization of bof dust for pellets production used in blast furnace. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2014. v. 798, p. 611–616.
- [135] LI, Y. et al. Growth behavior and size characterization of metallic iron particles in coal-based reduction of oolitic hematite–coal composite briquettes. *Minerals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 5, p. 177, 2018.
- [136] KAWANARI, M. et al. Enhancement of reduction rate of iron ore by utilizing iron ore/carbon composite consisting of fine iron ore particles and highly thermoplastic carbon material. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 51, n. 8, p. 1227–1233, 2011.
- [137] SPREITZER, D.; SCHENK, J. Reduction of iron oxides with hydrogen—a review. *steel research international*, Wiley Online Library, v. 90, n. 10, p. 1900108, 2019.
- [138] NASCIMENTO, R. C.; MOURATILDE;O, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Microstructures of self-reducing pellets bearing iron ore and carbon. *ISIJ International*, v. 37, n. 11, p. 1050–1056, 1997.
- [139] NICOLLE, R.; RIST, A. The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite. *Metallurgical Transactions B*, Springer, v. 10, n. 3, p. 429–438, 1979.
- [140] OZTURK, M.; DINCER, I. 4.10 integrated gasification combined cycles. In: DINCER, I. (Ed.). *Comprehensive Energy Systems*. Oxford: Elsevier, 2018. p. 364–473. ISBN 978-0-12-814925-6. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128095973004120>>.

Apêndices

APÊNDICE A – Ajustes dos Dados Experimentais aos Modelos Cinéticos de Reação em Estado Sólido

Os gráficos exibidos nas figuras de 86 à 97 consistem nos modelos cinéticos de estado sólido na forma integral restantes entre os 16 modelos que foram testados nas investigações conduzidas neste trabalho.

Figura 86 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Power-Law (P2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

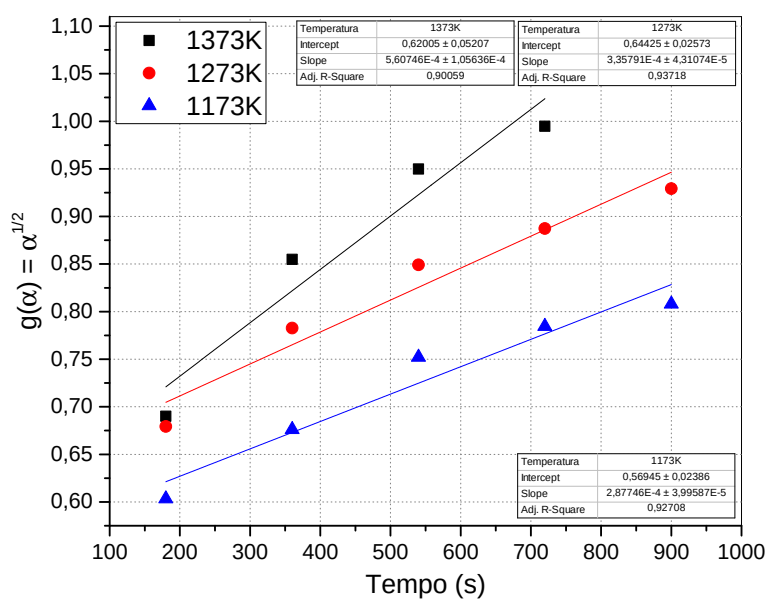


Figura 87 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Power-Law (P3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

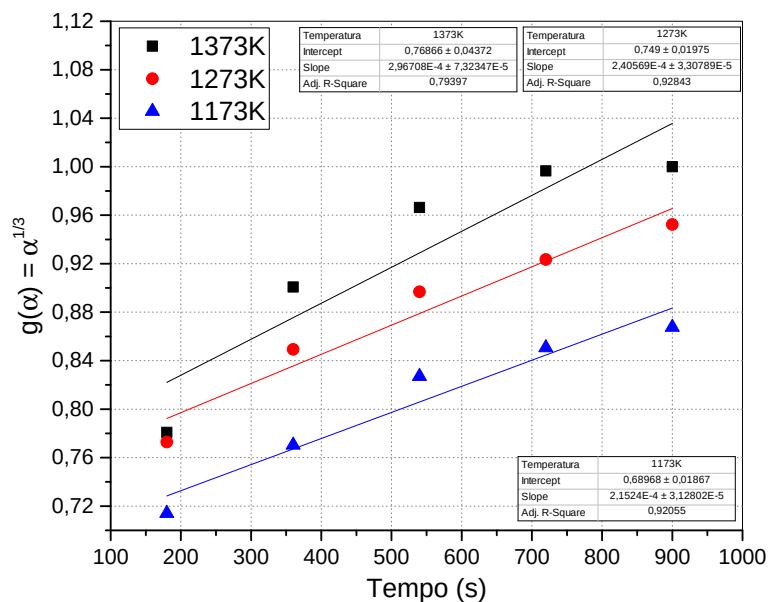


Figura 88 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A1.5) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

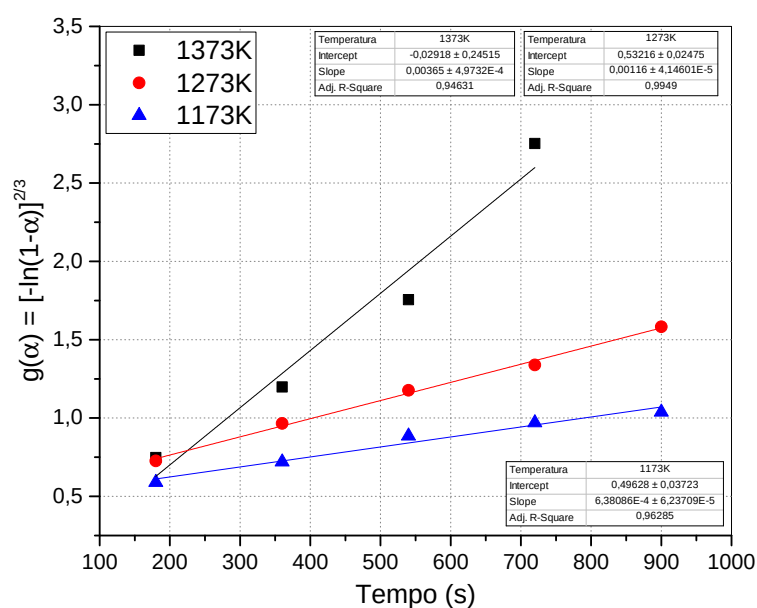


Figura 89 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

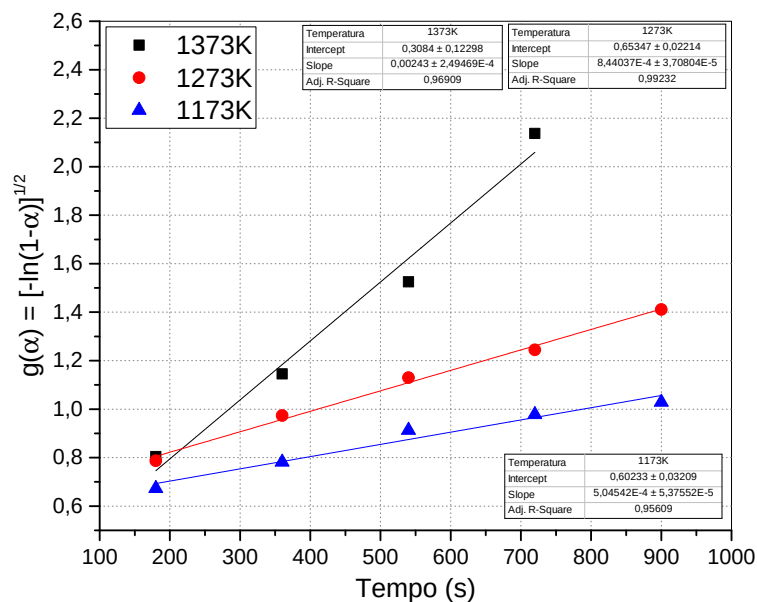


Figura 90 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

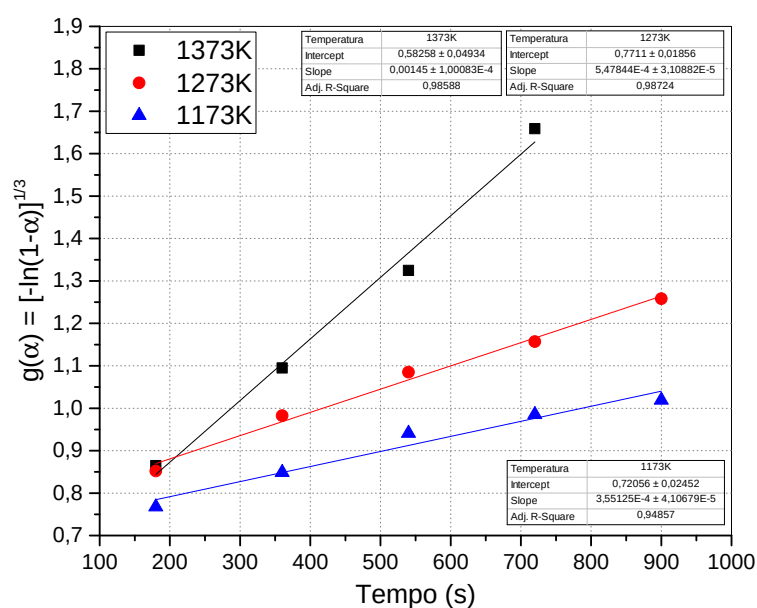


Figura 91 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de Avrami-Erofeev (A4) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

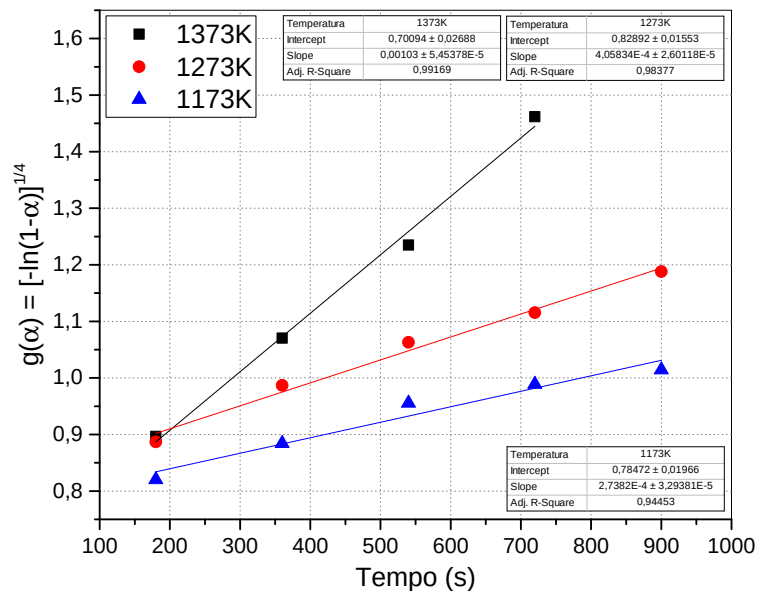


Figura 92 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 1 (D1) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

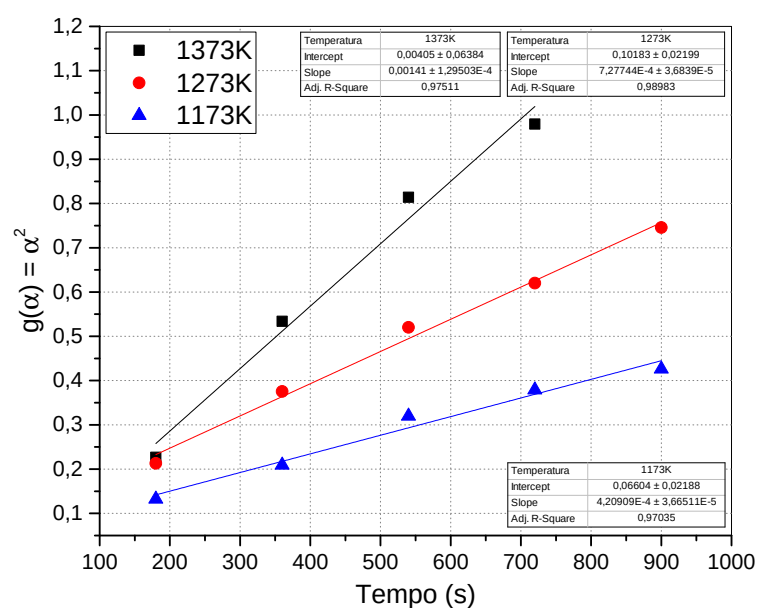


Figura 93 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 3 (D3) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

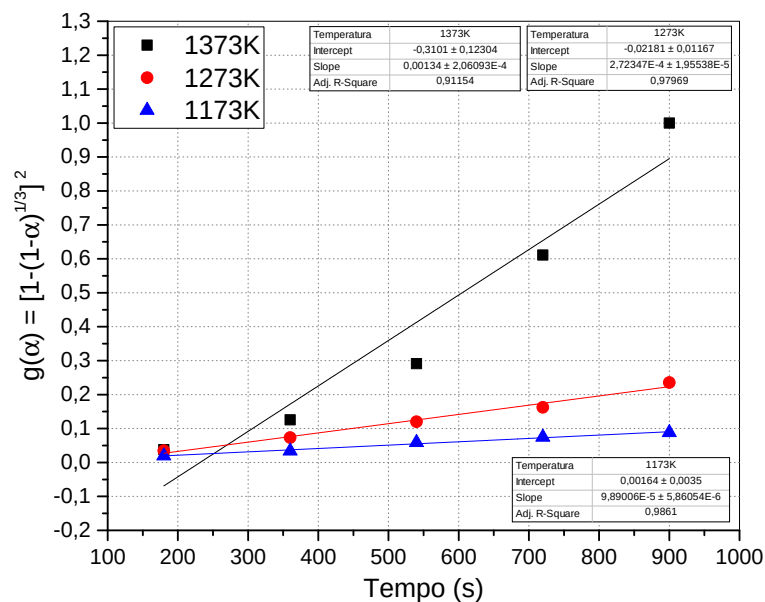


Figura 94 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de difusão 4 (D4) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

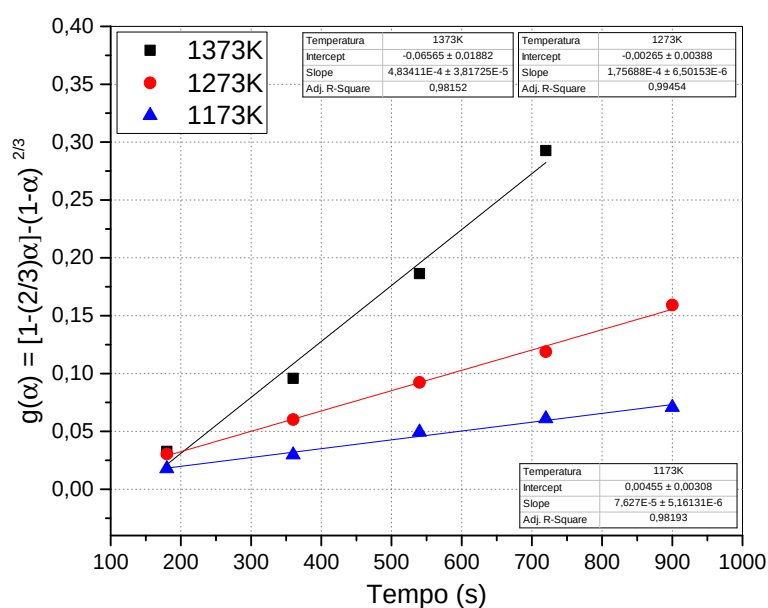


Figura 95 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de ordem zero (F0) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

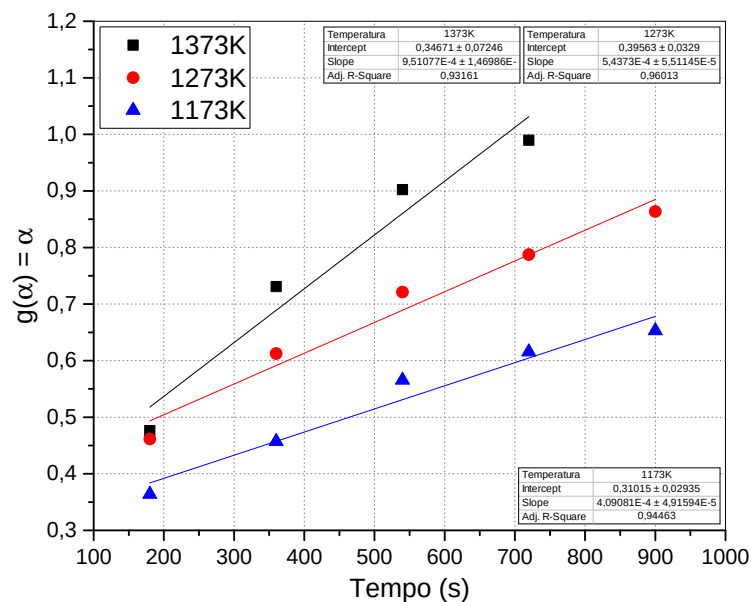


Figura 96 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de primeira ordem (F1) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.

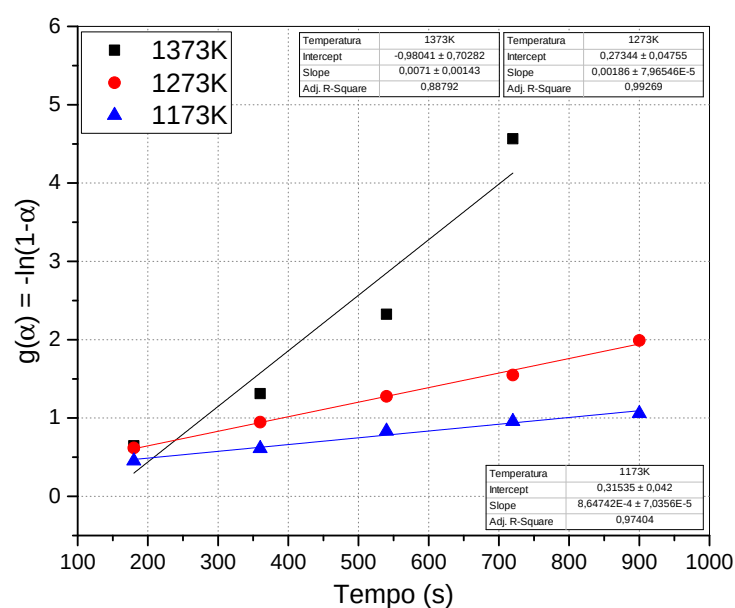
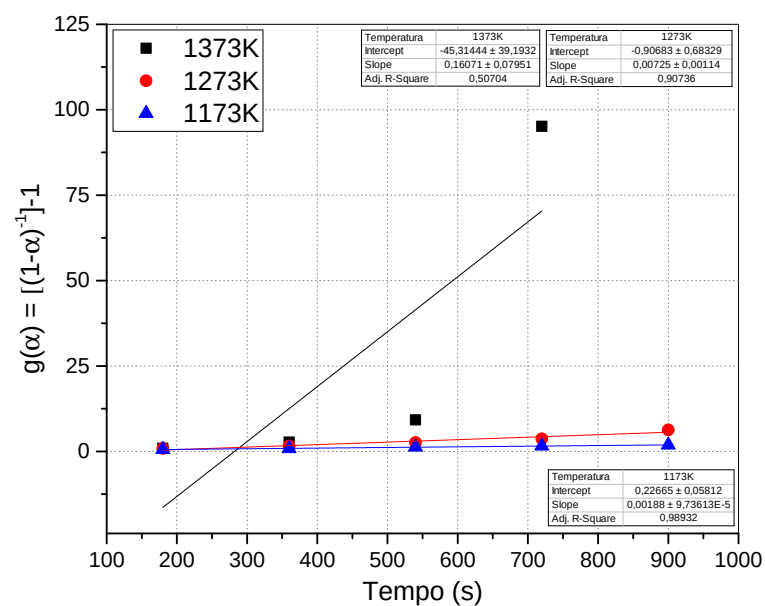


Figura 97 – Ajuste linear da forma integral ($g(\alpha)$) do modelo cinético de segunda ordem (F2) no estado sólido obtido para os dados experimentais do estudo cinético.



Anexos

ANEXO A – Parâmetros das Reações Químicas do Modelo Computacional

① ② ③ Redução Indireta pelo CO

$$\alpha_{1,1} = a_3(a_2 + b_2 + \dot{b}_3) + \dot{b}_3(a_2 + b_2) \quad (\text{A.1a}) \quad \alpha_{1,2} = \alpha_{2,1} = -a_3(b_2 + \dot{b}_3) - b_2\dot{b}_3 \quad (\text{A.1b})$$

$$\alpha_{2,2} = (a_1 + b_1 + b_2)(a_3 + \dot{b}_3) + a_3\dot{b}_3 \quad (\text{A.1c}) \quad \alpha_{2,3} = \alpha_{3,2} = -(a_1 + b_1)\dot{b}_3 \quad (\text{A.1d})$$

$$\alpha_{3,3} = (a_1 + b_1)(a_2 + b_2 + \dot{b}_3) + a_2(b_2 + \dot{b}_3) \quad (\text{A.1e}) \quad \alpha_{3,1} = \alpha_{1,3} = -a_2\dot{b}_3 \quad (\text{A.1f})$$

$$W = \alpha_{1,1}(a_1 + b_1) - \alpha_{1,2}a_2 \quad (\text{A.2}) \quad A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i\varphi_i} \quad (\text{A.3})$$

$$a_1 = \frac{1}{x_1^2} \frac{1}{k_1(1 + 1/k_1)} \quad (\text{A.4a}) \quad a_2 = \frac{1}{x_2^2} \frac{1}{k_2(1 + 1/k_2)} \quad (\text{A.4b}) \quad a_3 = \frac{1}{x_3^2} \frac{1}{k_3(1 + 1/k_3)} \quad (\text{A.4c})$$

$$b_1 = \frac{(x_2 - x_1)}{x_2 x_1} \frac{d_i}{2D_1} \quad (\text{A.5a}) \quad b_2 = \frac{(x_3 - x_2)}{x_3 x_2} \frac{d_i}{2D_2} \quad (\text{A.5b}) \quad b_3 = \frac{(x_4 - x_3)}{x_4 x_3} \frac{d_i}{2D_3} \quad (\text{A.5c}) \quad \dot{b}_3 = b_3 + \frac{1}{k_{film, CO_2}} \quad (\text{A.5d})$$

$$x_1 = \frac{d_{Fe_2O_3,i}}{d_i} \quad (\text{A.6a}) \quad x_2 = \frac{d_{Fe_3O_4,i}}{d_i} \quad (\text{A.6b}) \quad x_3 = \frac{d_{Fe_2O,i}}{d_i} \quad (\text{A.6c}) \quad x_4 = 1 \quad (\text{A.6d})$$

$$K_1 = \exp\left(7,255 + \frac{3720}{T_i}\right) \quad (\text{A.7a}) \quad k_1 = 10^{-2} \exp\left(3,16 - \frac{50,2}{8,3146 \times 10^{-3} T_i}\right) \quad (\text{A.7b})$$

$$K_2 = \exp\left(5,289 + \frac{4711}{T_i}\right) \quad (\text{A.8a}) \quad k_2 = 10^{-2} \exp\left(2,09 - \frac{40}{8,3146 \times 10^{-3} T_i}\right) \quad (\text{A.8b})$$

$$K_3 = \exp\left(-3,127 + \frac{2879}{T_i}\right) \quad (\text{A.9a}) \quad k_3 = 10^{-2} \exp\left(5,42 - \frac{61,4}{8,3146 \times 10^{-3} T_i}\right) \quad (\text{A.9b})$$

$$D_1 = 10^{-4} \exp\left(8,76 - \frac{14100}{T_i}\right) \quad (\text{A.10a}) \quad D_2 = 10^{-4} \exp\left(2,77 - \frac{7200}{T_i}\right) \quad (\text{A.10b}) \quad D_3 = 10^{-4} \exp\left(5,09 - \frac{8800}{T_i}\right) \quad (\text{A.10c})$$

$$k_{film, CO_2} = D_{CO_2, N_2}^{T_{ave}} \frac{Sh_i}{d_i} \quad (\text{A.11}) \quad Sh_i = 2 + 0,39 Re_i^{0,5} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_{CO_2, N_2}^{T_{ave}}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.12}) \quad T_{ave} = \frac{T_g + T_i}{2} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{d_{Fe_2O_3(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.14a}) \quad \frac{d_{Fe_3O_4(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} + \frac{3\omega_{Fe_3O_4(i)}}{M_{Fe_3O_4}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.14b})$$

$$\frac{d_{Fe_2O(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} + \frac{3\omega_{Fe_3O_4(i)}}{M_{Fe_3O_4}} + \frac{w\omega_{Fe_2O(i)}}{M_{Fe_2O}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.14c})$$

$$\sigma^3 = \frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} + \frac{3\omega_{Fe_3O_4(i)}}{M_{Fe_3O_4}} + \frac{w\omega_{Fe_2O(i)}}{M_{Fe_2O}} + \frac{1}{\rho_i \varepsilon_i} \left(\rho_{slg} \varepsilon_{slg} \frac{w\omega_{Fe_2O(slg)}}{M_{Fe_2O}} + \rho_{hm} \varepsilon_{hm} \frac{\omega_{Fe(hm)}}{M_{Fe}} \right) \quad (\text{A.15})$$

④ ⑤ ⑥ Redução Indireta pelo H₂

$$\alpha_{1,1} = a_3(a_2 + b_2 + \dot{b}_3) + \dot{b}_3(a_2 + b_2) \quad (\text{A.16a}) \quad \alpha_{1,2} = \alpha_{2,1} = -a_3(b_2 + \dot{b}_3) - b_2\dot{b}_3 \quad (\text{A.16b})$$

$$\alpha_{2,2} = (a_1 + b_1 + b_2)(a_3 + \dot{b}_3) + a_3\dot{b}_3 \quad (\text{A.16c}) \quad \alpha_{2,3} = \alpha_{3,2} = -(a_1 + b_1)\dot{b}_3 \quad (\text{A.16d})$$

$$\alpha_{3,3} = (a_1 + b_1)(a_2 + b_2 + \dot{b}_3) + a_2(b_2 + \dot{b}_3) \quad (\text{A.16e}) \quad \alpha_{3,1} = \alpha_{1,3} = -a_2\dot{b}_3 \quad (\text{A.16f})$$

$$W = \alpha_{1,1}(a_1 + b_1) - \alpha_{1,2}a_2 \quad (\text{A.17}) \quad A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i\varphi_i} \quad (\text{A.18})$$

$$a_1 = \frac{1}{x_1^2} \frac{1}{k_4(1 + 1/k_4)} \quad (\text{A.19a}) \quad a_2 = \frac{1}{x_2^2} \frac{1}{k_5(1 + 1/k_5)} \quad (\text{A.19b}) \quad a_3 = \frac{1}{x_3^2} \frac{1}{k_6(1 + 1/k_6)} \quad (\text{A.19c})$$

$$b_1 = \frac{(x_2 - x_1)}{x_2x_1} \frac{d_i}{2D_4} \quad (\text{A.20a}) \quad b_2 = \frac{(x_3 - x_2)}{x_3x_2} \frac{d_i}{2D_5} \quad (\text{A.20b}) \quad b_3 = \frac{(x_4 - x_3)}{x_4x_3} \frac{d_i}{2D_6} \quad (\text{A.20c}) \quad \dot{b}_3 = b_3 + \frac{1}{k_{film, H_2}} \quad (\text{A.20d})$$

$$x_1 = \frac{d_{Fe_2O_3,i}}{d_i} \quad (\text{A.21a}) \quad x_2 = \frac{d_{Fe_3O_4,i}}{d_i} \quad (\text{A.21b}) \quad x_3 = \frac{d_{Fe_wO,i}}{d_i} \quad (\text{A.21c}) \quad x_4 = 1 \quad (\text{A.21d})$$

$$K_4 = \exp\left(10, 32 + \frac{362}{T_i}\right) \quad (\text{A.22a}) \quad k_4 = 10^{-2} \exp\left(4, 49 - \frac{33, 4}{8, 3146 \times 10^{-3}T_i}\right) \quad (\text{A.22b})$$

$$K_5 = \exp\left(8, 98 + \frac{8580}{T_i}\right) \quad (\text{A.23a}) \quad k_5 = 10^{-2} \exp\left(6, 70 - \frac{58, 2}{8, 3146 \times 10^{-3}T_i}\right) \quad (\text{A.23b})$$

$$K_6 = \exp\left(1, 30 + \frac{2070}{T_i}\right) \quad (\text{A.24a}) \quad k_6 = 10^{-2} \exp\left(6, 97 - \frac{57, 1}{8, 3146 \times 10^{-3}T_i}\right) \quad (\text{A.24b})$$

$$D_4 = 10^{-4} \exp\left(3, 43 - \frac{4200}{T_i}\right) \quad (\text{A.25a}) \quad D_5 = 10^{-4} \exp\left(5, 64 - \frac{6800}{T_i}\right) \quad (\text{A.25b}) \quad D_6 = 10^{-4} \exp\left(4, 77 - \frac{5900}{T_i}\right) \quad (\text{A.25c})$$

$$k_{film, H_2O} = D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}} \frac{Sh_i}{d_i} \quad (\text{A.26}) \quad Sh_i = 2 + 0.39Re_i^{0.5} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.27}) \quad T_{ave} = \frac{T_g + T_i}{2} \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{d_{Fe_2O_3(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.29a}) \quad \frac{d_{Fe_3O_4(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} + \frac{3\omega_{Fe_3O_4(i)}}{M_{Fe_3O_4}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.29b})$$

$$\frac{d_{Fe_wO(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} + \frac{3\omega_{Fe_3O_4(i)}}{M_{Fe_3O_4}} + \frac{w\omega_{Fe_wO(i)}}{M_{Fe_wO}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.29c})$$

$$\sigma^3 = \frac{2\omega_{Fe_2O_3(i)}}{M_{Fe_2O_3}} + \frac{3\omega_{Fe_3O_4(i)}}{M_{Fe_3O_4}} + \frac{w\omega_{Fe_wO(i)}}{M_{Fe_wO}} + \frac{1}{\rho_i \varepsilon_i} \left(\rho_{slg} \varepsilon_{slg} \frac{w\omega_{Fe_wO(slg)}}{M_{Fe_wO}} + \rho_{hm} \varepsilon_{hm} \frac{\omega_{Fe(hm)}}{M_{Fe}} \right) \quad (\text{A.30})$$

⑦ Redução Direta por Carbono

$$A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i\varphi_i} \quad (\text{A.31}) \quad k_{7i} = \frac{4, 66 \times 10^4}{3600} \exp\left(\frac{-53300}{82, 056T_{min}}\right) \quad (\text{A.32}) \quad T_{min} = \min(T_i, T_{slg}) \quad (\text{A.33})$$

⑧ ⑨ Reações de Calcinação do CaCO_3 e MgCO_3

$$A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i\varphi_i} \quad (\text{A.34}) \quad k'_{n_i} = 0,1 \exp\left(\frac{-\Delta G}{T}\right) \quad (\text{A.35}) \quad \Delta G = \frac{168406 - 143,93T}{8,314} \quad (\text{A.36})$$

⑩ ⑪ Reações de Volatilização

$$k_t = (0,03|\vec{U}_g|)^2 \quad (\text{A.37}) \quad \varepsilon_t = \frac{k_t^{0,5}}{0,01} \quad (\text{A.38})$$

$$\delta = \frac{\omega_{CVM}}{M_C} + \frac{\omega_{HVM}}{M_H} + \frac{\omega_{OVM}}{M_O} + \frac{\omega_{NVM}}{M_N} \quad (\text{A.39})$$

$$\alpha_1 = \frac{\omega_{CVM}}{\delta M_C} + \frac{\omega_{HVM}}{4\delta M_H} - \frac{\omega_{OVM}}{2\delta M_O} \quad (\text{A.40a}) \quad \alpha_2 = \frac{\omega_{CVM}}{\delta M_C} \quad (\text{A.40b}) \quad \alpha_3 = \frac{\omega_{HVM}}{4\delta M_H} \quad (\text{A.40c}) \quad \alpha_4 = \frac{\omega_{OVM}}{2\delta M_O} \quad (\text{A.40d})$$

$$\alpha_5 = \frac{\omega_{CVM}}{\delta M_C} - \frac{\omega_{OVM}}{2\delta M_O} \quad (\text{A.40e}) \quad \alpha_6 = \frac{\omega_{CVM}}{\delta M_C} + \alpha_5 \quad (\text{A.40f}) \quad \alpha_7 = \frac{\omega_{HVM}}{\delta M_H} \quad (\text{A.40g}) \quad \alpha_8 = \frac{\omega_{NVM}}{2\delta M_N} \quad (\text{A.40h})$$

⑫ Reação Solution Loss

$$k_{12_i} = \frac{k_1}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \rho_i \varepsilon_i \omega_i \cdot 82,056 \times 10^{-3} T_g \quad (\text{A.41})$$

$$k_1 = \frac{1}{60} \exp\left(19,875 - \frac{66350}{1,987T_i}\right) \quad (\text{A.42a}) \quad k_2 = \exp\left(-6,688 - \frac{21421}{1,987T_i}\right) \quad (\text{A.42b}) \quad k_3 = \exp\left(31,615 - \frac{88168}{1,987T_i}\right) \quad (\text{A.42c})$$

$$P_{\omega_j} = \frac{82,056 \times 10^{-3} \rho_g T_g \omega_j}{M_{\omega_j}}; \quad (j = CO, CO_2) \quad (\text{A.43})$$

$$k_{film, CO_2} = D_{CO_2, N_2}^{T_{ave}} \frac{Sh_i}{d_i \varphi_i} \quad (\text{A.44}) \quad A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i \varphi_i} \quad (\text{A.45})$$

$$\eta = \left[\frac{d_i}{6} \sqrt{\frac{k_{12_i} \delta_i}{\zeta_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}}} \right]^{-1} \left\{ \left[\tanh\left(\frac{d_i}{6} \sqrt{\frac{k_{12_i} \delta_i}{\zeta_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}}} \right) \right]^{-1} - \left[\frac{d_i}{2} \sqrt{\frac{k_{12_i} \delta_i}{\zeta_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}}} \right]^{-1} \right\} \quad (\text{A.46})$$

$$T_{ave} = \frac{T_g + T_i}{2} \quad (\text{A.47})$$

$$\delta_{biomassa} = 0,8 \quad (\text{A.48})$$

(13) Reação Water Gas

$$k_{13i} = \frac{k_4}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2} + k_5 P_{H_2O}} \omega_{C(i)} \rho_i \varepsilon_i \cdot 82,056 \times 10^{-3} T_g \quad (A.49)$$

$$k_{film, H_2O} = D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}} \frac{Sh_i}{d_i \varphi_i} \quad (A.50) \quad Sh_i = 1,5 Re_g^{0,55} \quad (A.51) \quad A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i \varphi_i} \quad (A.52)$$

$$P_{\omega_j} = \frac{82,056 \times 10^{-3} \rho_g T_g \omega_j}{M_{\omega_j}} \quad (A.53)$$

$$k_2 = 10,3 \frac{M_{H_2O}}{M_{CO}} \quad (A.54a) \quad k_3 = \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \exp \left(14,24 - \frac{18350}{T_i} \right) \quad (A.54b)$$

$$k_4 = \frac{1}{3600 M_C} \exp \left(22,35 - \frac{26320}{T_i} \right) \quad (A.54c) \quad k_5 = \exp \left(29,59 - \frac{36760}{T_i} \right) \quad (A.54d)$$

$$\eta = \left[\frac{d_i}{6} \sqrt{\frac{k_{13i} \delta_i}{\zeta_i D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}}}} \right]^{-1} \left\{ \left[\tanh \left(\frac{d_i}{6} \sqrt{\frac{k_{13i} \delta_i}{\zeta_i D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}}}} \right) \right]^{-1} - \left[\frac{d_i}{2} \sqrt{\frac{k_{13i} \delta_i}{\zeta_i D_{H_2O, N_2}^{T_{ave}}}} \right]^{-1} \right\} \quad (A.55)$$

$$\delta_{biomassa} = 0,8 \quad (A.56)$$

(14) Reação Water Gas Shift

$$P_{\omega_j} = \frac{82,056 \times 10^{-3} \rho_g T_g \omega_j}{M_{\omega_j}} \quad (A.57) \quad k_{14} = \exp \left(-3,5414 + \frac{3863,7}{T_i} \right) \quad (A.58)$$

$$k_{14} = \alpha k_1 + (1 - \alpha) k_3 \quad \text{para} \quad \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{14}} \right) \geq 0 \quad (A.59a)$$

e

$$k_{14} = [\alpha k_2 + (1 - \alpha) k_4] K_{14} \quad \text{para} \quad \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{14}} \right) < 0 \quad (A.59b)$$

$$k_1 = 93,3 \exp \left(\frac{-7,32}{8,3146 \times 10^{-3} T_g} \right) \quad (A.60a) \quad k_2 = 136 \exp \left(\frac{-7,75}{8,3146 \times 10^{-3} T_g} \right) \quad (A.60b)$$

$$k_3 = 1,83 \times 10^{-5} \exp \left(\frac{7,84 \times 10^{-3}}{8,3146 \times 10^{-3} T_g} \right) \quad (A.60c) \quad k_4 = 8,83 \times 10^{-2} \exp \left(\frac{4,56}{8,3146 \times 10^{-3} T_g} \right) \quad (A.60d)$$

15 16 Reações de Combustão

$$R_{ave} = \left(\frac{\varepsilon_g \rho_g \omega_{O_2(g)}}{M_{O_2}} \right) \left\{ \frac{d_i \varphi_i}{A_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}} Sh_i + \frac{1}{\eta k_{ave}} \right\}^{-1} \quad (A.61)$$

$$a = 2500 \exp \left(- \frac{12400}{1,987 T_i} \right) \quad (A.62) \quad k_{ave} = 7260 R T_g \exp \left(- \frac{17980}{T_{ave}} \right) \quad (A.63)$$

$$T_{ave} = \frac{T_g + T_i}{2} \quad (A.64) \quad A_i = \frac{6 \varepsilon_i}{d_i \varphi_i} \quad (A.65)$$

$$\eta = \left[\frac{d_i}{6} \sqrt{\frac{k_{ave} \delta_i}{\zeta_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}}} \right]^{-1} \left\{ \left[\tanh \left(\frac{d_i}{6} \sqrt{\frac{k_{ave} \delta_i}{\zeta_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}}} \right) \right]^{-1} - \left[\frac{d_i}{2} \sqrt{\frac{k_{ave} \delta_i}{\zeta_i D_{O_2, N_2}^{T_{ave}}}} \right]^{-1} \right\} \quad (A.66)$$

$$\delta_{biomassa} = 0,8 \quad (A.67)$$