



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

Estudos analítico e numérico das propriedades e da cinética de redução em aglomerados autorredutores

Rafael Carvalho Furtado

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Coorientador: José da Rocha Miranda Pontes

Rio de Janeiro

Janeiro 2015

ESTUDOS ANALÍTICO E NUMÉRICO DAS PROPRIEDADES E DA CINÉTICA DE
REDUÇÃO EM AGLOMERADOS AUTORREDUTORES

Rafael Carvalho Furtado

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

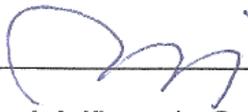
Examinado por:



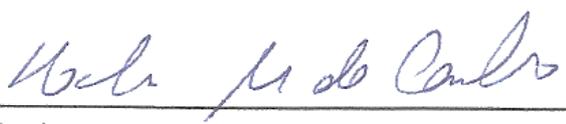
Profa. Giselle de Mattos Araújo, D.Sc-Orientadora
PEMM/Escola Politécnica/UFRJ



Prof. José da Rocha Miranda Pontes, D.Sc
GESAR/UERJ



Prof. José Adílson de Castro, Ph.D.
EEIMVR/UFF



Prof. Rodrigo Magalhães de Carvalho, D.Sc.
PEMM/Escola Politécnica/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

Janeiro de 2015

Furtado, Rafael Carvalho

Estudos analítico e numérico das propriedades e da cinética de redução em aglomerados autorredutores/ Rafael Carvalho Furtado. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2015.

IX, 69, p.: i1. ; 29,7 cm.

Orientador: Giselle de Mattos Araújo

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2015.

Referências Bibliográficas: p 66-69.

1. Autorredução. 2. Modelamento Numérico. 3. Cinética de Redução. I. Araújo, Giselle de Mattos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Estudos analítico e numérico das propriedades e da cinética de redução em aglomerados autorredutores.

Aos meus pais, familiares e amigos.

Agradecimentos

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer aos meus pais, Leandro e Maria, um pai atencioso e presente e uma mãe carinhosa e afetuosa, por terem servido sempre de exemplo em minha vida e por todo o apoio que já me deram e que ainda darão. Neste contexto, também gostaria de agradecer o apoio do meu pai como revisor deste trabalho.

Aos familiares e amigos queridos, que sempre estiveram presentes em minha vida e sempre me proporcionaram boas risadas e histórias para contar. Impossível seria listar um a um, pois Graças a Deus, vocês são muitos, porém espero que cada um saiba a importância que tem em minha vida.

Agradecer também ao apoio acadêmico de orientação em meu trabalho do amigo Eduardo Vitral.

Ao professor José Pontes, por toda paciência e orientação dedicada.

À professora Giselle Araújo pela confiança que teve em mim.

E a todos os meus professores pelo conhecimento transmitido e pela boa vontade em ensinar.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Estudos analítico e numérico das propriedades e da cinética de redução em aglomerados autorredutores

Rafael Carvalho Furtado

Janeiro/ 2015

Orientador: Giselle de Mattos Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

Ao longo das últimas décadas, o processo de produção de aço vem recebendo contínua atenção da comunidade científica no intuito de adequar as técnicas de produção as novas demandas por eficiência e responsabilidade socioambiental.

É nesse contexto que a técnica da autorredução vem ganhando espaço em substituição e integração a forma tradicional de redução do ferro.

Vem-se buscando o entendimento qualitativo e quantitativo da cinética da autorredução intensamente a partir da década de 70, porém os estudiosos ainda não chegaram a um consenso quanto aos parâmetros do modelo matemático da cinética.

O presente estudo objetiva dar contribuição aos modelos matemáticos desenvolvidos, propondo a aplicação do mesmo modelo para aglomerados com diferentes características físicas, unificando parâmetros cinéticos para diferentes corpos redutores de mesma composição.

Palavras-chave: autorredução, cinética, método numérico, energia de ativação.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Metallurgical Engineer.

Analytical and numerical studies of the properties and reduction kinetics in self-reduction clusters

Rafael Carvalho Furtado

January/ 2015

Advisor: Giselle de Mattos Araújo

Course: Metallurgical engineering

Over the past decades, the steel production process has undergone numerous studies to suit the production techniques the new demands for efficiency and environmental responsibility.

It is in this context that the self-reduction technique has been gaining relevance in order to substitute and integrate the traditional form of iron reduction.

The qualitative and quantitative understanding of the self-reduction kinetic has been studied intensely from the 70's, but researchers have not yet reached a consensus on the parameters of the mathematical model of kinetics.

This study aims to contribute for the developed mathematical models by proposing a single model for clusters with different physical properties, unifying kinetic parameters for different reducing bodies of the same composition.

Keywords: self-reduction, kinetics, numerical method, activation energy.

Sumário

1.Introdução.....	1
2.Objetivo	3
3.Revisão Bibliográfica	5
3.1. Reações Químicas	5
3.2.Processos de Redução.....	6
3.3. Termodinâmica da Redução.....	12
3.3.1.Calor Específico à Pressão Constante (Cp)	12
3.3.2.Entalpia (ΔH).....	12
3.3.3.Entropia (S).....	13
3.3.4.Energia Livre de Gibbs (G)	14
3.4. Estado da Arte.....	15
3.4.1.Rao.....	15
3.4.2.Noldin Jr. e D`Abreu	16
3.4.3.Sohn e Szekely.....	16
3.4.4.Abraham e Ghosh.....	17
3.4.5.Fruehan	17
3.4.6.Mourão	19
3.4.7.Seaton	20
3.4.8.José Carvalho e D`Abreu.....	21
3.5.Comentários	24
3.6.Dados Experimentais.....	25
3.7.Métodos Numéricos.....	27
3.7.1.Diferenças Finitas	28
3.7.2.Equação do Calor	30
3.7.3.Convergência e Estabilidade.....	32
3.7.4.Condição de Contorno de Robin	32
3.7.5.Coefficiente Convectivo	33

4.Desenvolvimento	35
4.1.Aplicação do Método Numérico	35
4.2.Condição Inicial e Condições de Contorno.....	36
4.3.Taxa de Geração Interna de Calor	37
4.4.Constante da Equação de Arrhenius (C).....	42
4.5.Propriedades Termofísicas	44
4.5.1.Densidade.....	44
4.5.2.Condutividade Térmica	45
4.5.3.Calor Específico.....	45
4.5.4.Coefficiente Convectivo	45
4.6.O Software.....	46
4.7.Resumo do Modelo Aplicado	48
4.7.1.O Sólido	48
4.7.2.Transmissão de Calor	48
4.7.3.Reações Químicas.....	48
5.Resultados.....	49
5.1.Constantes.....	49
5.1.1.Constantes Termofísicas do Sólido.....	50
5.1.1.1.Densidade.....	50
5.1.1.2.Condutividade Térmica	50
5.1.1.3.Calor Específico	50
5.1.2.Constantes Físicas do Sólido.....	51
5.1.3.Constantes Termofísicas do Gás	52
5.1.4.Constantes Cinéticas	53
5.1.5.Coefficientes do Calor Específico	54
5.1.6.Constantes Arbitradas.....	54
5.1.6.1.Passo Espacial	54
5.1.6.2.Passo Temporal.....	55
5.2.Perfil Térmico.....	58

5.3.Fração Reagida	59
5.4.Calor de Reação Química.....	61
6.Conclusões.....	64
7.Discussões e Trabalhos Futuros.....	65
8.Referências Bibliográficas.....	66

1. Introdução

O aço é o metal de maior utilização em todo o mundo. Constituído resumidamente de matriz férrea e carbono como elemento secundário (0,008% a 2,11% em massa), o aço vem sendo amplamente empregado na indústria civil, automotiva, aeronáutica, bélica, nuclear, etc.

Neste contexto, o Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo [1]. O minério de ferro se apresenta na forma de um óxido (hematita) e necessita passar por um processo pirometalúrgico de redução (óxido→metal livre) para que possa se obter o aço.

Apesar de o Brasil possuir uma reserva de minério abundante, este recurso é finito e não renovável, e devido a sua enorme importância para a indústria, tem havido nas últimas décadas uma corrida tecnológica por melhores técnicas para o uso dos recursos naturais, melhor eficiência energética do processo de redução e a reutilização do aço como sucata, contemplando também em um cenário de maiores restrições socioambientais. Sob este ponto de vista, diversas opções têm surgido ao longo das últimas décadas, explorando três vertentes de desenvolvimento: uso mais eficiente de minérios de menor qualidade, otimização das práticas operacionais visando a melhoria produtiva e ambiental dos processos já existentes, e também novas técnicas de obtenção do ferro primário.

Dentro desses estudos, encontra-se o desenvolvimento de técnicas que usem aglomerados autorredutores, que são a mistura do minério com o seu material redutor, no caso, o carvão em partículas finamente dispersas, formando um material, em geral, na forma de pelotas ou briquetes, aglomerados graças à ação de um agente aglomerante.

Estes aglomerados autorredutores permitem a exploração de novas matérias-primas, tanto utilizando resíduo de plantas siderúrgicas como fonte férrea, como fontes de carbono alternativas ao coque, que é um material não presente em solo brasileiro, e que encarece o processo e nos deixa dependentes de fornecedores externos. Sendo assim, a autorredução não se configura apenas como uma alternativa mais eficiente do ponto de vista energético como também do ponto de vista das matérias-primas, ao possibilitar a utilização de materiais de uso inadequado nos Altos Fornos.

A redução de aglomerados autorredutores é distintamente mais rápida do que em formas tradicionais de redução, devido ao contato direto do redutor com o óxido de ferro, minimizando etapas de transporte de gases redutores à cinética e aumentando a área de contato entre o óxido e redutor.

Diversas investigações foram feitas acerca da cinética da autorredução, analisando os principais parâmetros tais como temperatura, composição da matéria-prima, porosidade, aglomerantes, etc. Modelos matemáticos buscam associar tais parâmetros à estudos de troca de calor, de forma a descrever da forma mais realística possível o fenômeno da autorredução. Dentro deste cenário, um modelo que permita a associação entre medidas experimentais e a simulação se torna um importante ponto de desenvolvimento.

2. Objetivo

A cinética do processo de autorredução é tema de diversos trabalhos científicos desde décadas atrás. Porém, os principais estudiosos obtiveram resultados diversos quantitativamente quanto aos parâmetros cinéticos. Isso se deve ao fato de que a cinética de autorredução sofre influências múltiplas, como dos tamanhos de partículas, temperaturas, atmosfera gasosa, fluxo gasoso, tipo de matérias primas, entre outros. A literatura apresenta diversos modelos, com abordagens variadas de condições e formas de modelamento.

Uma importante característica que afeta diretamente a cinética da autorredução é a composição da mistura autorredutora, tanto do ponto de vista físico quanto químico. Estudos experimentais termogravimétricos de misturas autorredutoras são amplamente utilizados e consistem em uma técnica bem definida e de baixo custo quando comparada aos ensaios de aglomerados autorredutores.

O presente trabalho visa buscar meios de se associar os resultados gerados nos ensaios de misturas autorredutoras, com modelos analíticos de comportamento térmico e cinético, estabelecendo assim um modelo capaz de descrever o comportamento individual de uma pelota autorredutora quando submetida às condições pré-definidas de processamento. Desta forma os parâmetros de escala micro associados às características da mistura autorredutora servem de base e/ou condição de contorno para simulações que buscam descrever comportamentos do aglomerado propriamente dito.

Desta forma este estudo pretende propor um modelo base inicial, de forma a unificar os parâmetros para corpos com diferentes propriedades físicas que possuam a mesma composição química, desta maneira incorporando tamanho, porosidade, condutividade, etc ao modelo numérico, que fornecerá previsões acerca da cinética e

dos perfis térmicos ao se variar estas propriedades, porém mantendo-se a composição.

Através do modelo numérico pretende-se quantificar a importância da energia térmica gerada/absorvida pelas principais reações químicas que envolvem o processo da autorredução para a troca térmica em uma pelota de aglomerado autorredutor.

O estudo também pretende avaliar a eficácia do método numérico proposto sobre o problema em questão, avaliando a estabilidade do método utilizado, bem como as variáveis que lhe proporcionam estabilidade.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Reações Químicas

Redução de um metal é o processo de transformação pelo qual a matéria-prima passa para se transformar em metal livre.

O ferro se encontra naturalmente na forma de óxido (hematita). Para converter-se em ferro metálico é preciso reagir com monóxido de carbono (CO) que irá remover o oxigênio que está ligado ao ferro, formando dióxido de carbono (CO₂). Esta reação é fracamente exotérmica, porém para se obter o CO se faz necessária a reação de Boudouard, que é altamente endotérmica.

Seguem as reações de Redução e Boudouard, respectivamente:



A reação de Boudouard é a etapa controladora até temperaturas da casa de 1200°C, onde passa haver controle misto [2], ou seja, a transferência de calor passa também a controlar o avanço do processo.

A reação de Boudouard é fortemente endotérmica, como dito anteriormente, e precisa de temperaturas da ordem de 1000°C para que comece a ocorrer com cinética relevante ao processo de redução.

[3] Será visto mais adiante, que o modelo construído para prever a cinética da reação de Redução tem uma boa convergência com os dados experimentais até temperaturas em torno de 1200°C.

3.2. Processos de Redução

Existem basicamente duas formas de obtenção de ferro metálico (ou ferro primário) na indústria: redução indireta e direta.

Processos de redução indireta são processos onde a carga metálica é submetida a temperaturas muito elevadas, passando para o estado líquido (ferro-gusa líquido), um material com elevado teor de carbono (cerca de 4% em carbono), necessitando posteriores processos de refino para se alcançar a composição ideal de ferro-carbono e remoção de impurezas oriundas tanto do minério quanto da fonte de carbono (coque) [4].

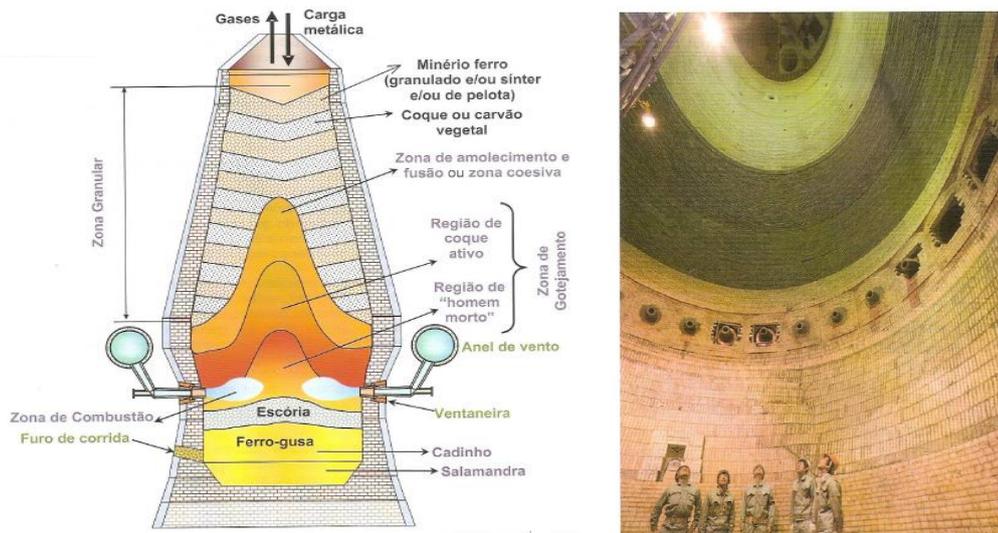


Figura 1: Esquema ilustrativo de um alto-forno e suas principais zonas de operação à esquerda e uma foto tirada de dentro de um alto-forno à direita

Altos-fornos são a rota mais tradicional e empregada hoje mundialmente (aproximadamente 95% da produção mundial [1]), para a produção de ferro primário. Baseando-se na técnica da redução indireta, altos-fornos são estruturas de grandes dimensões, onde o minério é posto sobre uma pilha de coque, em elevadas temperaturas, formando uma carga de gases redutores ascendente e uma carga de minério descendente.

Apesar de possuírem grandes vantagens técnicas e econômicas, os altos-fornos têm sofrido o impacto da modernização da indústria siderúrgica, levando parte dos estudiosos a desenvolverem formas de se prevenirem contra uma possível “morte do alto-forno”. Como exemplo disso, o número de altos-fornos em operação na década de 80 nos Estados Unidos era de 217 e hoje são apenas 30 [5].

Mudanças no cenário econômico e novas preocupações ambientais levaram o processo de redução indireta a ser cada vez menos lucrativo, dando margem ao surgimento de técnicas alternativas de redução, buscando:

- Maior compatibilidade ambiental
- Flexibilidade de produção/escala
- Custos fixos menores
- Baixo custo de instalação
- Controle de emissões de gases
- Reaproveitamento de sucata e escória

Houve uma evolução na forma de se produzir aço, com o incremento da redução direta, que vem sendo uma fração cada vez mais participativa para a produção siderúrgica.

A redução direta é a técnica em que o minério oxidado se reduz a forma primária sem a transformação física de estado sólido para o líquido (tudo acontece no estado sólido).

Este processo ocorre em uma faixa mais branda de temperaturas e produz o que chamamos de DRI (Direct Reduced Iron) ou ferro-esponja, um produto com menor

fração de impurezas e com teor de carbono médio bem inferior à redução indireta, usualmente produzida por fornos elétricos.

A matéria-prima para processos diretos sofre um processo diferente de aglomeração: o minério é misturado à fonte de redutor (carvão), formando um aglomerado autorredutor.

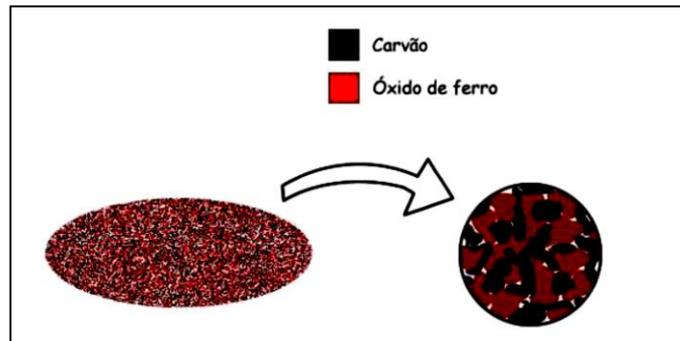


Figura 2: Representação de um aglomerado autorredutor

Aglomerados autorredutores geram um contato direto entre fonte de redutor e óxido de ferro, promovem maior área de contato e menos tempo de transporte de gases redutores e também uma maior pressão parcial de gás redutor. Estes fatores fazem com que a redução direta seja sensivelmente mais rápida quando comparada aos processos convencionais, que utilizam altos-fornos.

Os aglomerados autorredutores são produzidos majoritariamente por duas técnicas: pelletização e briquetagem.

Na pelletização, a mistura é dosada continuamente em discos ou tambores rotativos. Durante a rotação, a mistura nucleia e forma esferas, que são destacadas quando atingem certo diâmetro ou tempo de residência.



Figura 3: Processo de Pelotização

A briquetagem consiste em controlar continuamente a dosagem de mistura por meio de equipamentos especiais ou simplesmente por ação da gravidade, onde a mistura passa por rolos compressores com a forma do briquete a ser produzido.

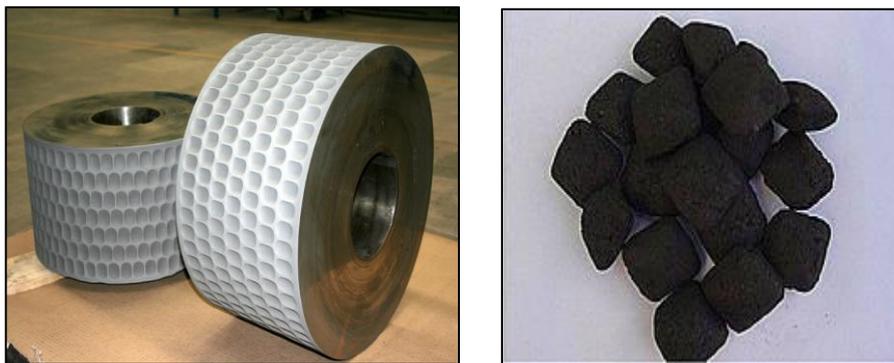


Figura 4: Rolo para briquetagem à esquerda e briquetes de minério à direita

No presente estudo, um modelo para o cálculo do perfil de temperaturas e frações reagidas será desenvolvido com foco na forma de pelota, pois esta tem um formato melhor definido (esférico) e por ser um produto bastante usado na indústria siderúrgica e de grande volume de exportações no país.

A composição média dessas pelotas é de 68% em massa de hematita e 15% em carbono. A Tabela 1, apresentada a seguir, mostra um exemplo de composição de pelotas.

Tabela 1: Frações mássicas de constituintes em pelotas autorredutoras.

Adaptado da Tabela 2 de [3].

Constituinte	Pelota I	Pelota B-13
Fe ₂ O ₃	67,83%	69,00%
FeO	0,67%	0,66%
C	14,94%	15,18%
CaO	4,47%	2,78%
SiO ₂	5,55%	1,70%
Al ₂ O ₃	4,44%	1,61%
MgO	0,14%	1,82%
MnO	0,00%	1,45%
P	0,01%	0,00%
S	0,00%	0,00%
Voláteis	0,99%	2,16%
Cinzas	0,41%	2,87%
Outros	0,51%	0,44%

Os tipos de técnicas para a produção de ferro-esponja através da redução direta podem ser divididos de acordo com diferentes tipos de fornos utilizados: fornos de soleira rotativa e fornos de cuba. Sendo que estes grupos ainda podem se dividir em diversos subtipos de fornos, porém como não é alvo deste trabalho o estudo dos diferentes tipos de fornos, apenas os dois métodos principais serão explicados:

[6] Fornos de Soleira Rotativa (RHF) foram primariamente desenvolvidos em 1965, porém o baixíssimo preço do gás natural da época fez com que o projeto de desenvolvimento do RHF fosse paralisado até meados da década de 90.

O RHF produz DRI sólido, com índices de metalização entre 60 e 95 por cento, para serem posteriormente levados a reatores que fundem a carga metálica, removendo impurezas e gerando ganga. As principais características dos fornos de soleiras são:

- Alta complexidade

- Pequena produtividade
- Baixa eficiência energética
- Custos de instalação medianos
- Eficaz na reciclagem de resíduos da siderurgia, tais como pós e lamas

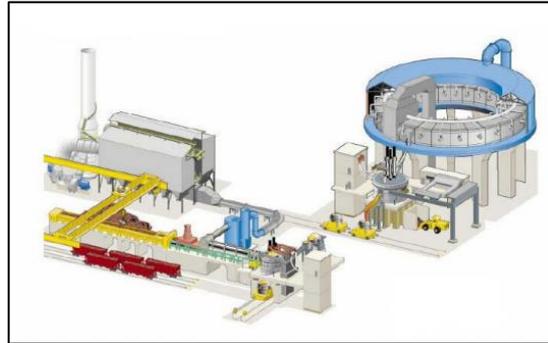


Figura 5: Representação de um RHF integrado à uma planta siderúrgica

Fornos de cuba são equipamentos que produzem metal no estado líquido e possuem apenas um reator para o processo completo.

Promovem pouca geração de finos e custos baixos de instalação. Os processos mais comumente utilizados nesta categoria de fornos são: Oxocup e Tecnored, sendo o último, desenvolvido no Brasil pela empresa de mesmo nome.

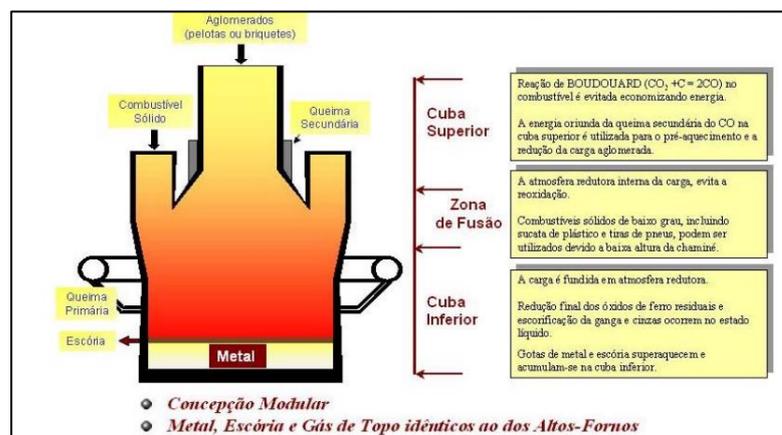


Figura 6: Forno de Cuba - Tecnored

3.3. Termodinâmica da Redução

A termodinâmica da reação de redução trata basicamente do equilíbrio entre as fases de óxido de ferro e agentes redutores, ou seja, definindo a possibilidade ou não de ocorrência de uma determinada reação química, sem no entanto, determinar a velocidade desta reação.

Os principais aspectos a serem analisados quanto à termodinâmica do processo seguem:

3.3.1. Calor Específico à Pressão Constante (C_p)

O conceito de calor específico à pressão constante vem da Primeira Lei da Termodinâmica [7]. Para uma troca térmica acontecendo à pressão constante, o calor específico corresponde à parcela de energia necessária para causar variação de temperatura no material.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (3)$$

O calor específico varia de acordo com a substância e as diferentes fases da mesma substância. Seus valores são obtidos através de funções polinomiais em relação à temperatura. Os coeficientes do polinômio para cada substância/fase podem ser obtidos em [8].

3.3.2. Entalpia (ΔH)

Por meio do cálculo da entalpia de uma reação química, é possível saber quanto de energia foi absorvida ou emitida para a ocorrência da reação.

O valor da entalpia pode ser calculado pela integração da equação (3) em relação a T:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4)$$

Sendo:

T1=Temperatura ambiente (298K)

T2=Temperatura dos compostos

O cálculo da entalpia de uma reação se dá pela subtração da entalpia do produto pela entalpia do reagente. Para uma reação genérica, fica:



$$\Delta H_{\text{reação}} = \Delta H_{\text{produto}} - \Delta H_{\text{reagente}} = c\Delta H_C + d\Delta H_D - (a\Delta H_A + b\Delta H_B) \quad (6)$$

3.3.3. Entropia (S)

O conceito de entropia é dado pela Segunda Lei da Termodinâmica [7]. A entropia representa o grau de desordem para um determinado sistema.

A entropia pode ser calculada a partir do calor envolvido em uma reação química reversível:

$$dS = \frac{\partial q_{\text{rev}}}{T} \quad (7)$$

Uma reação química reversível seria aquela que aconteceria sem nunca se desviar do equilíbrio, isto é uma abstração e não ocorre naturalmente, porém tal conceito permite deduzir que, sendo a entropia uma função do estado:

$$dS \geq 0 \quad (8)$$

Pode-se calcular a variação de entropia em função da temperatura através da equação:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (9)$$

Sendo:

T1=Temperatura ambiente (298K)

T2=Temperatura dos compostos

3.3.4. Energia Livre de Gibbs (G)

A Energia Livre de Gibbs é uma importante ferramenta da termodinâmica [9] que permite avaliar a espontaneidade de uma reação química, ou seja, a sua possibilidade de ocorrência para uma determinada condição.

A espontaneidade de uma reação caminha sempre no sentido de diminuir a sua Energia Livre de Gibbs, ou seja: $\Delta G \leq 0$

$$G = H - TS \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

Com auxílio das equações (4) e (9), é possível deduzir uma fórmula para o cálculo da variação da Energia Livre de Gibbs como função da temperatura e das atividades dos compostos envolvidos na reação química.

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (12)$$

Sendo: $T_1=298K$

3.4. Estado da Arte

No intuito de compreender melhor a cinética da transformação do minério de ferro em ferro primário, diversos estudos foram realizados nas últimas décadas, tanto para pesquisar o efeito dos diversos parâmetros de processo, quanto para modelar a físico-química da reação global.

O presente trabalho tem por finalidade o estudo do modelo físico-químico, mais especificamente, para pelotas. Porém, é de grande relevância citar os principais trabalhos feitos sobre o tema, que deram base a este estudo:

3.4.1.Rao

O estudo de Rao [10] se concentrou na redução direta de hematita pelo carbono, no intuito de avaliar o efeito do tamanho de partícula de carbono, a razão hematita/carbono e a temperatura sobre a cinética da reação de redução.

O trabalho de Rao se deu no início da década de 70 e é um dos pioneiros sobre o assunto, sendo seguido por muitos estudiosos ainda na mesma década.

A técnica consistiu em medir a perda de massa em isotermas entre 850 e 1087°C sob atmosfera inerte.

As constatações do autor foram:

- Quanto menor for a partícula de carbono mais rápido ocorrerá a reação.

- Quanto menor for a proporção hematita/carbono mais rápida será a cinética.
- O incremento da temperatura também tem forte efeito positivo na cinética de redução.

3.4.2. Noldin Jr. e D`Abreu

Avaliaram o comportamento da reação para diferentes tipos de fontes de carbono, tais como: carvão vegetal, carvão mineral, coque de madeira, coque comum, coque derivado de petróleo, etc.

Seus estudos focaram no uso dessas diferentes formas de combustíveis no processo TecnoRed [11]. Os autores chegaram à conclusão de que a técnica utilizada no forno TecnoRed (uma categoria de forno de cuba) tem grande flexibilidade quanto ao tipo de fonte carbonácea, inclusive obtendo bons resultados para misturas de combustíveis, o que permite baratear uma matéria-prima de custos importantes.

3.4.3. Sohn e Szekely

Os autores desenvolveram modelos de cinética, considerando que o mecanismo controlador para a reação isotérmica seriam as reações de redução e gaseificação do carbono e também consideraram a composição gasosa uniforme por todo o raio da pelota [12].

O modelo proposto despreza a interação dos gases no interior do material e no exterior, a fim de alcançar a condição de uniformidade do gás.

O pesquisador concluiu que o processo acontece por reações do tipo sólido-sólido via intermediário gasoso, mas que em situações muito próximas ao vácuo poderiam retornar valores que desprezem o transporte de fluido.

3.4.4. Abraham e Ghosh

Analisaram os índices de reação de uma mistura de minério de ferro e pó de grafite para temperaturas entre 900 a 1100°C.

O estudo comprovou que a gaseificação do carbono é a etapa controladora do processo de redução.

Os autores ainda constataram que o ferro tem efeito catalítico na reação de gaseificação do carbono, por meio de experimentos com o minério separado da fonte carbonácea [13].

3.4.5. Fruehan

O estudo de Fruehan foi desenvolvido para a faixa de temperaturas onde a cinética de redução era controlada pela reação de Boudouard [14].

Fruehan analisou amostras cilíndricas, com cerca de 7 milímetros de profundidade e 5 a 7 milímetros de raio.

Em seus experimentos foram utilizados três tipos diferentes de fontes carbonáceas: carvão de coco, char de carvão, grafite e coque.

Os cálculos de cinética desenvolvidos por Fruehan se baseiam na Lei de Fick, e usam como constante cinética a constante de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = C(1 - \alpha) \quad (13)$$

Sendo:

$$\alpha = \frac{m_{reag}}{m_{total}} = \text{Fração reagida}$$

m_{reag} = Massa de ferro reagido (ferro primário)

m_{total} = Massa de ferro total contido no início do processo

$$C = \text{Constante da Equação de Arrhenius} = C_0 \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad (14)$$

C_0 = Fator pré-exponencial (parâmetro de ajuste)

E_0 = Energia de Ativação

R = Constante dos gases ideais

T = Temperatura

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = C dt \quad (15)$$

Integrando ambos os lados, obtemos com solução da equação diferencial:

$$-\ln(1 - \alpha) = Ct + k \quad (16)$$

Sabe-se que no início da reação, a fração de produto que já reagiu é igual a zero, o que implica:

$$-\ln(1 - 0) = 0 + k \quad (17)$$

$$k = -\ln(1) = 0 \quad (18)$$

O resultado de Fruehan para seus experimentos foi uma Energia de Ativação na faixa de 293 a 334 kJ/mol.

O autor também observou mudanças na cinética de redução quando da variação dos gases inertes: Hélio e Argônio. A explicação dada para tal fato, foi de que o raio atômico do Hélio por ser menor, facilitava a sua penetração nos poros da amostra e interferia através da diluição dos gases redutores no interior do material.

A pesquisa observou a importância do tipo de fonte de carbono na cinética da redução do ferro. As fontes carbonáceas seguem em ordem decrescente de reatividade: carvão de coco, char de carvão, coque e grafite.

Ao contrário de diversos estudos, Fruehan não constatou efeito catalítico do ferro na reação de gaseificação.

3.4.6. Mourão

Mourão realizou experimentos com diferentes tipos de fontes de carbono, temperaturas, tamanhos de pelota de minério, e pressões de Argônio. O objetivo de sua pesquisa foi analisar o efeito desses diferentes parâmetros sobre a cinética de autorredução [15].

As conclusões do trabalho foram:

- Existência de gradientes térmicos no interior da pelota.
- Ocorre penetração dos gases externos na pelota, mais intensamente nos últimos estágios da redução.
- A autorredução é controlada quimicamente pela reação de Boudouard.

- O ferro metálico formado atuaria como catalisador da reação de Boudouard.
- Quanto mais reativa for a fonte de carbono, mais rapidamente ocorre a redução.
- O incremento da pressão externa torna a redução mais lenta, pela diluição dos gases redutores.
- Pelotas maiores tendem a levar mais tempo para reagirem, devido a presença de gradientes térmicos em seus interior.

3.4.7. Seaton

Seaton e seus colaboradores realizaram estudos a respeito da cinética de autorredução, por meio de experimentos com pelotas de minério misturadas com char em autoclaves [16].

O mecanismo controlador do processo foi a reação de gaseificação do carbono.

Os valores de Energia de Ativação foram da ordem de 125 a 239 kJ/mol. Os autores concluíram que os valores de Energia de Ativação são menores para temperaturas mais elevadas, pois haveria uma mudança no mecanismo de controle.

Outras conclusões do trabalho foram:

- O mecanismo de controle da reação geral pode ser considerado controle térmico pela reação de Boudouard, altamente endotérmica.
- A adição de CaO à mistura na aglomeração tem efeito sensivelmente positivo na velocidade da reação de redução.

- A queda na velocidade de reação nos estágios finais do processo está intimamente ligada a:
 - Penetração do gás inerte, diluindo o gás redutor.
 - Equilíbrio térmico entre pelota e seu exterior.
 - Diminuição da área de contato entre minério e carbono.

De forma geral, o trabalho de Seaton concorda qualitativamente com os estudos de outros autores acerca do processo de autorredução, tanto quanto aos parâmetros de matéria-prima, quanto operacionais.

3.4.8. José Carvalho e D`Abreu

Experimentos feitos com pelotas de minério e carvão ou coque, investigando o efeito da temperatura sobre a cinética da redução. Foi utilizado fluxo de gás inerte e reativo, respectivamente N_2 e CO . A investigação se deu para a faixa de temperaturas na qual o controle se dá pela reação de Boudouard [3].

O material utilizado no desenvolvimento está descrito na Tabela 1 [3] e os resultados alcançados pelos autores estão representados na Figura 7:

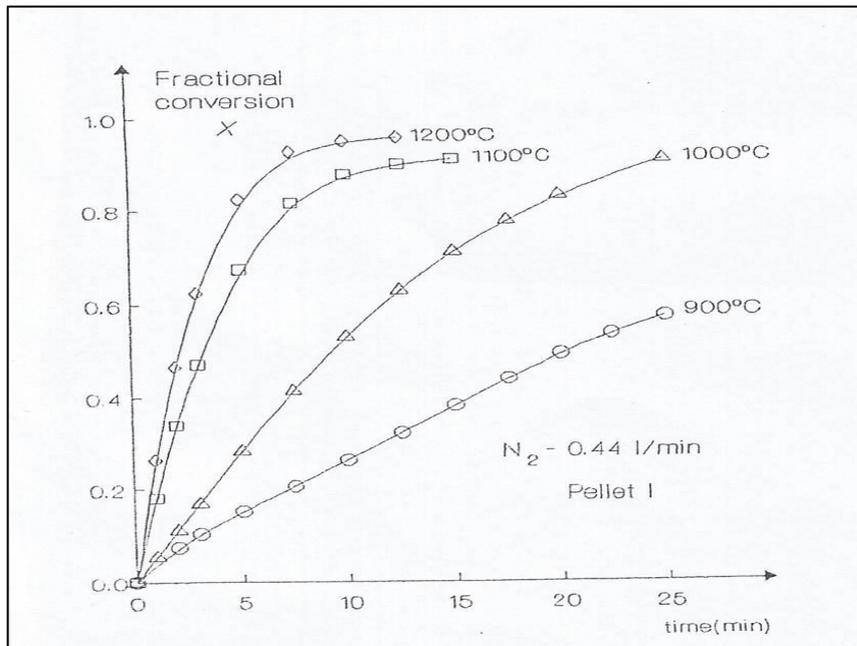


Figura 7: Cinética de redução para Pelota I [3]

A seguir apresentamos uma comparação entre as curvas cinéticas entre a Pelota I e a Pelota B-13, mostrando que a diferença na composição da matéria-prima tem efeito sobre a velocidade da autorredução, porém a discrepância não é intensa a ponto de exigir um modelo diferenciado, sendo necessários alguns ajustes nos parâmetros da equação de Arrhenius (14).

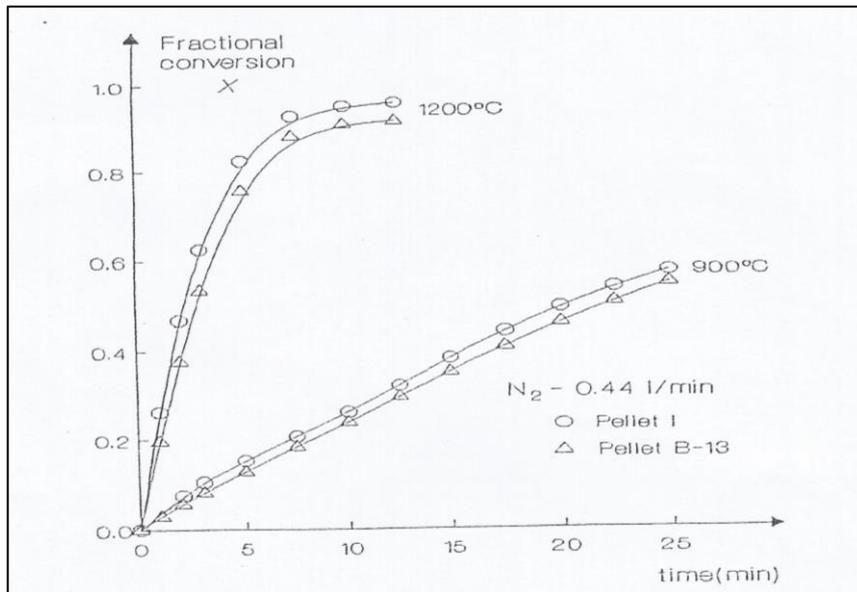


Figura 8: Comparativo entre as cinéticas de redução para Pelota I e B-13 [3]

Os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius são obtidos a partir das curvas de redução acima, pela geração de curvas do tipo $-\ln(1-\alpha)$ x tempo.

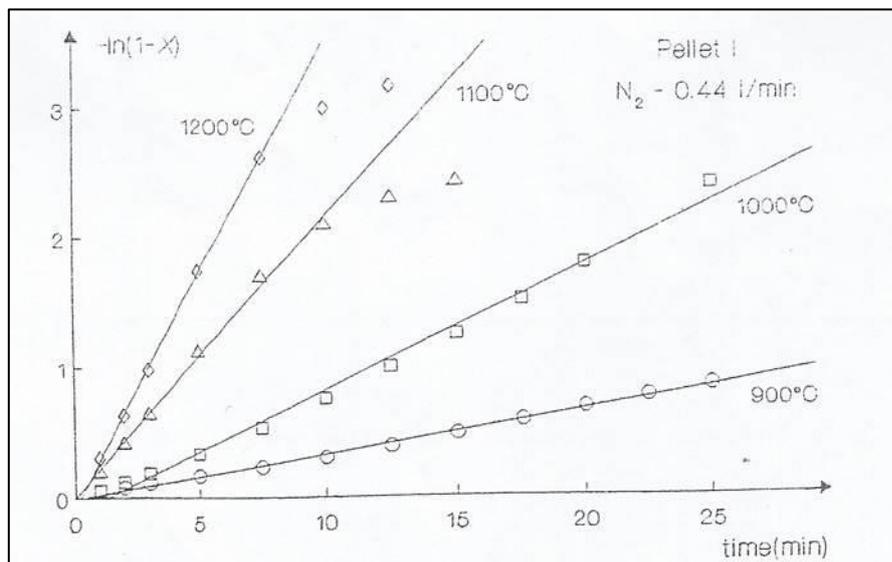


Figura 9: Gráfico de $-\ln(1-\alpha)$ x tempo para Pelota I [3]

Fazendo uso das equações (14) e (15) e do gráfico acima gerado a partir dos valores de fração reagida x tempo, é possível deduzir os valores de E_o e C_o para as diferentes matérias-primas. Os resultados encontrados pelos autores são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros Cinéticos da Equação de Arrhenius. Adaptado de [3]

Parâmetros	Pelota I	Pelota B-13
E_o (kJ/mol)	117	100
C_o (1/s)	83	23

3.5. Comentários

É possível ver grande coesão entre os diferentes autores quanto às suas conclusões qualitativas, porém há grande discrepância quanto aos seus resultados quantitativos a respeito dos parâmetros cinéticos.

Tabela 3: Comparativo entre Energia de Ativação. Adaptado de [2]

Autor	E_o [kJ/mol]
Seaton	125 a 239
Mourão	183,5 a 398,5
José Carvalho e D'Abreu	100 a 117
Fruehan	293 a 334
Abraham e Ghosh	140
Rao	300

Uma possível causa para isto, seria a diferença na reatividade da fonte carbonácea e a existência de gradientes térmicos no material e suas características físicas: tamanho, porosidade e condutividade, para tipos diferentes de pelotas.

O modelo desenvolvido neste trabalho para o cálculo do perfil térmico e a forma de obtenção de dados experimentais foram elaborados a fim de minimizar discrepâncias advindas de gradientes térmicos e propriedades físicas do aglomerado.

3.6. Dados Experimentais

Os dados experimentais do presente estudo foram obtidos em trabalho anteriormente realizado por outro aluno concluinte do curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DMM) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) [17].

A vantagem de se utilizar os dados destes experimentos é a possibilidade de desprezar gradientes térmicos em um tempo muito próximo ao início do aquecimento, pois as amostras têm massas muito reduzidas e grande área de contato com o forno (elevada troca térmica).

As amostras de minério recebidas foram misturadas com o carvão a fim de promover a proporção de 75% em massa de hematita e uma faixa de carbono entre 11,2% e 14,4% para os 4 diferentes tipos de carvão utilizados nos experimentos (80% de minério e 20% de carvão).

As curvas de fração reagida vs tempo foram geradas através de análise termogravimétrica (TGA), um método amplamente utilizado para quantificar e qualificar transformações térmicas que, conseqüentemente, geram perda ou ganho de massa do material ensaiado.



Figura 10: Equipamento TGA à esquerda e haste com material para ensaio à direita.

Adaptado de [17]

É possível ver na imagem acima que a quantidade de amostra utilizada para um ensaio TGA possui pequenas quantidades de material (aproximadamente 0,05g), o que reduz o gradiente térmico no interior do aglomerado, permitindo considerar que a temperatura é uniforme em todo o material.

O gás inerte utilizado foi o N_2 à uma vazão de 100ml/min, que tem a função principal de promover renovação de atmosfera.

O equipamento TGA funciona a partir da combinação de uma balança de precisão, cadinho inerte à reação, forno com controle de temperatura, termopares e um sistema de purga (vazão de gás inerte) [18]. Os ensaios ocorreram no Laboratório de Termociências da UFF de Volta Redonda (RJ).

Os resultados encontrados nos experimentos para os diferentes tipos de carvão (A a D) e para distintas granulometrias de carvão na mistura (1 a 2) são apresentados na figura abaixo:

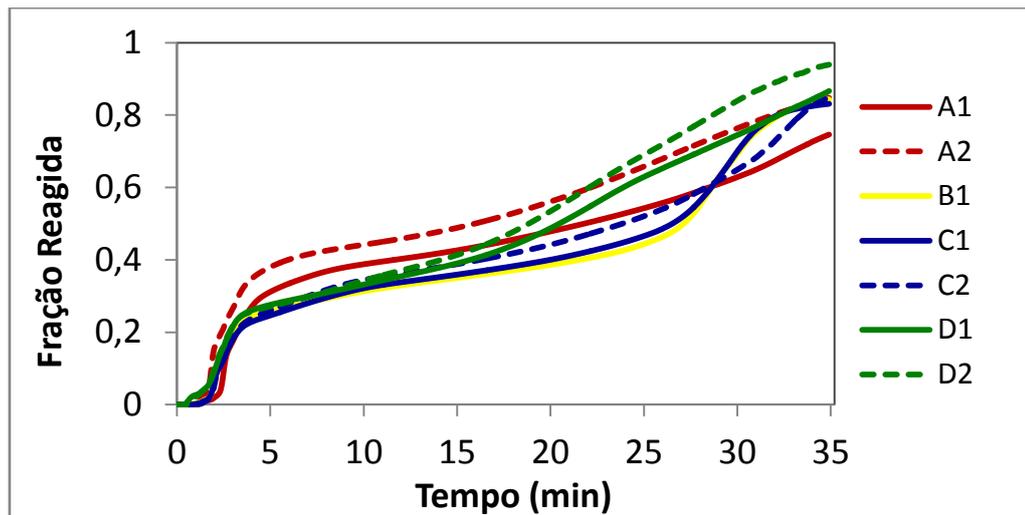


Figura 11: Curvas da cinética de redução de aglomerados autorredutores. Adaptado de [17]

3.7. Métodos Numéricos

Questões envolvendo a troca de energia térmica entre regiões com diferentes temperaturas são fenômenos físicos amplamente estudados por terem diversas aplicações na engenharia.

Este tipo de problema pode ser representado adequadamente por equações diferenciais parciais. As equações que tratam este tipo de problema são denominadas de Equações do Calor [19], estas podem determinar a distribuição espacial de temperaturas em um corpo.

Por meio das equações diferenciais é possível obter informações para um tempo futuro baseando-se nas variações do presente, porém a resolução destas equações pode ser algo complexo ou até mesmo impossível através de métodos analíticos.

Com o avanço tecnológico crescente nas últimas décadas e a necessidade de obter solução para equações diferenciais que permaneciam sem solução analítica, desenvolveram-se os métodos numéricos.

Métodos numéricos baseiam-se na discretização do problema, ou seja, na simplificação de um problema contínuo, com uma infinidade de variáveis, a um problema discreto, que possui um número finito de variáveis, permitindo seu cálculo computacional.

O modelo que será desenvolvido neste trabalho trata o aglomerado autorredutor como sendo uma esfera perfeita, aquecendo radialmente, ou seja, diferentes pontos da esfera que estejam localizados a uma mesma distância do centro possuem a mesma temperatura. Apesar de existirem diferentes métodos numéricos, o que mais se adequa a este tipo de situação é o Método das Diferenças Finitas.

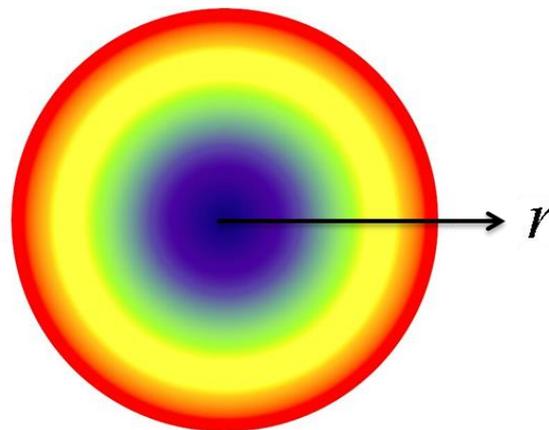


Figura 12: Representação da pelota autorredutora aquecendo de fora para dentro

3.7.1. Diferenças Finitas

[25] O Método das Diferenças Finitas consiste em substituir uma função por sua respectiva expansão de Taylor e simplificar a expansão pela n -ésima derivada.

Para isso, o sólido será dividido em um número de partes (nós) grande o suficiente para considerarmos que a curva entre x e $x + \Delta x$ seja um segmento:

Seja $\Delta x > 0$,

$$u(x_0 + \Delta x) = u(x_0) + \frac{du}{dx}(x_0)\Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2}(x_0)(\Delta x)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3u}{dx^3}(x_0)(\Delta x)^3 + \dots \quad (19)$$

$$u(x_0 - \Delta x) = u(x_0) - \frac{du}{dx}(x_0)\Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2}(x_0)(\Delta x)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3u}{dx^3}(x_0)(\Delta x)^3 + \dots \quad (20)$$

Isolando a primeira derivada nas expressões (19) e (20), obtém-se, respectivamente:

$$\frac{du}{dx}(x_0) = \frac{u(x_0 + \Delta x) - u(x_0)}{\Delta x} - \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2}(x_0)(\Delta x) - \frac{1}{3!} \frac{d^3u}{dx^3}(x_0)(\Delta x)^2 + \dots \quad (21)$$

$$\frac{du}{dx}(x_0) = \frac{u(x_0) - u(x_0 - \Delta x)}{\Delta x} + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dx^2}(x_0)(\Delta x) - \frac{1}{3!} \frac{d^3u}{dx^3}(x_0)(\Delta x)^2 + \dots \quad (22)$$

Reduzindo as expressões (21) e (22) no primeiro termo, obtém-se, respectivamente:

$$\frac{du}{dx}(x_0) = \frac{u(x_0 + \Delta x) - u(x_0)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (23)$$

$$\frac{du}{dx}(x_0) = \frac{u(x_0) - u(x_0 - \Delta x)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (24)$$

As equações acima são denominadas de diferença finita progressiva e regressiva, respectivamente. Somando-se ambas, obtemos o que é denominado de diferença finita centrada:

$$\frac{du}{dx}(x_0) = \frac{u(x_0 + \Delta x) - u(x_0 - \Delta x)}{2\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (25)$$

Para cálculos que envolvam derivada de segunda ordem, subtrai-se a equação (20) de (19), resultando:

$$\frac{d^2u}{dx^2}(x_0) = \frac{u(x_0 + \Delta x) + u(x_0 - \Delta x) - 2u(x_0)}{\Delta x^2} - \frac{2}{4!} \frac{d^4u}{dx^4}(x_0)(\Delta x)^2 - \dots \quad (26)$$

Se reduzirmos a expressão (26) em seu primeiro termo, obtém-se a derivada finita centrada de segunda ordem:

$$\frac{d^2u}{dx^2}(x_0) = \frac{u(x_0 + \Delta x) + u(x_0 - \Delta x) - 2u(x_0)}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (27)$$

3.7.2. Equação do Calor

A equação do calor é uma equação do tipo diferencial parcial de segunda ordem que determina o perfil térmico do meio em função da posição e do tempo [20].

A equação do calor expressa um equilíbrio físico fundamental: a taxa líquida de calor que entra em um material é igual a taxa de absorção de calor daquele material [21].

Para um modelo com difusão de calor unidimensional e considerando as propriedades termofísicas constantes, a equação do calor pode ser representada pela expressão a seguir [22]:

$$s\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \dot{q} \quad (28)$$

Onde:

s = calor específico

ρ = densidade volumétrica

k = condutividade térmica

\dot{q} = taxa volumétrica de geração interna de calor

t = tempo

T = temperatura

Ajustando a equação (28) para coordenadas esféricas, obtém-se a expressão a seguir:

$$s\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{q} \quad (29)$$

Solucionando a derivada do lado direito da expressão (29), obtém-se:

$$s\rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{q} \quad (30)$$

Para um método numérico, a forma como escolhermos substituir as derivadas define se este é um método implícito ou explícito. No caso do método explícito, substitui-se a derivada espacial em um tempo t presente, enquanto que no método implícito, por um tempo t avançado.

As equações implícitas, juntamente com as condições de contorno formam um conjunto de equações lineares algébricas com o mesmo número de incógnitas. Logo, o método se reduz a solução de um conjunto de equações simultâneas em cada ponto de tempo. Este tipo de solução permite o uso de passos espaciais e temporais amplos, porém possuem soluções mais complexas.

Para o problema proposto, onde se supõe a possibilidade de uso de poucos nós, o método explícito pode ser usado adequadamente, necessitando, no entanto, de passos temporais e espaciais menores para manter sua convergência e estabilidade.

3.7.3. Convergência e Estabilidade

A convergência de um método numérico expressa a proximidade entre os valores calculados e os valores experimentais, logo, para um método ser dito convergente os erros devem ser mínimos.

Um método numérico é dito estável, quando os erros não são amplificados com o decorrer da execução do método, mas sim atenuados conforme ocorre a resolução do problema [23].

Para verificar se o método de diferenças finitas explícito é convergente e estável precisa-se examinar a seguinte condição:

$$\Delta t \leq \theta \frac{(\Delta r)^2 s \rho}{k} \quad (31)$$

Quanto menor for o valor de θ , mais estável será o método, porém diminuir excessivamente o valor de θ irá tornar os cálculos muito dispendiosos em termos de consumo de memória e processamento computacional. A faixa onde se espera encontrar resultados estáveis é: $\frac{1}{6} \leq \theta \leq \frac{1}{2}$.

3.7.4. Condição de Contorno de Robin

Para solucionar equações diferenciais se faz necessário o uso de condições iniciais e condições de contorno.

No modelo matemático utilizado no presente estudo, o corpo sólido se encontra envolto por um gás inerte em elevada temperatura, que irá fornecer calor até a conclusão da autorredução.

Neste caso, utiliza-se a Condição de Contorno de 3ª Espécie ou Condição de Contorno de Robin [24], referente à troca térmica superficial por convecção.

$$r = R \Rightarrow -k \frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_{\infty}) \quad (32)$$

Onde:

R = raio da esfera

h = coeficiente convectivo do gás

T_{∞} = temperatura do gás

3.7.5. Coeficiente Convectivo

A convecção natural é aquela onde não existem forças externas incrementando a velocidade de escoamento do gás sobre sólido.

Para o presente estudo, tal modelo será utilizado para o cálculo do coeficiente convectivo (h).

Aplicando as equações de convecção natural em um corpo sólido esférico, obtemos [25]:

$$h = \frac{\overline{N_{UD}} * k_{gás}}{D} \quad (33)$$

Sendo:

\overline{N}_{UD} = número de Nusselt

$k_{gás}$ = condutividade térmica do gás

D = diâmetro da esfera

$$\overline{N}_{UD} = 2 + \frac{0,589 * R_{AD}^{1/4}}{\left[1 + (0,469 / Pr)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (34)$$

Sendo:

R_{AD} = número de Rayleigh

Pr = número de Prandtl

$$R_{AD} = \frac{gB}{\nu\alpha_T} (T - T_{\infty})D^3 \quad (35)$$

Sendo:

g = aceleração da gravidade

B = coeficiente de expansão térmica

ν = viscosidade cinemática

α_T = difusividade térmica

$$B = \left(\frac{T + T_{\infty}}{2}\right)^{-1} \quad (36)$$

4. Desenvolvimento

O presente trabalho pretende desenvolver uma forma de calcular a cinética de redução para diferentes amostras, uma vez conhecida a composição química do material, ou seja, os parâmetros cinéticos (E_o e C_o).

Devido à reduzida porção de material que é aquecido durante o ensaio TGA, podemos desprezar gradientes térmicos. Porém, tais gradientes não devem ser desprezados para cálculos utilizando amostras de maiores dimensões. Por este motivo, tais gradientes serão calculados computacionalmente pelo método numérico.

4.1. Aplicação do Método Numérico

O modelo matemático escolhido para representar o evento físico-químico da redução de uma pelota de aglomerado autorredutor foi o de uma esfera sólida homogênea, inicialmente na temperatura ambiente, sendo aquecida por um gás inerte em elevada temperatura.

O calor é transmitido uniformemente por toda a superfície do material, o que nos permite considerar que o aquecimento se dá unidimensionalmente, dependendo apenas da distância ao centro da pelota (posição r).

Para solucionar a equação do calor aplicada ao modelo matemático proposto, faremos uso das simplificações das expansões de Taylor no primeiro termo, que estão contidas nas expressões (25) e (27) para substituir as derivadas contidas na expressão (30).

Substituindo a derivada de segunda ordem de (30) por (27) e a derivada de primeira ordem de (30) por (25), fazendo uso do método explícito, obtemos:

$$s\rho \frac{(T_i^{j+1} - T_i^j)}{\Delta t} = k \left(\frac{T_{i+1}^j + T_{i-1}^j - 2T_i^j}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{r} \frac{T_{i+1}^j - T_{i-1}^j}{2\Delta r} \right) + \dot{q} \quad (37)$$

Sendo:

T_i^j = temperatura central no presente

T_i^{j+1} = temperatura central no futuro

T_{i+1}^j = temperatura à direita no presente

T_{i-1}^j = temperatura à esquerda no presente

4.2. Condição Inicial e Condições de Contorno

Para o modelo em questão, a pelota autorredutora se encontra inicialmente na temperatura ambiente em todos os pontos do material, assim sendo, pode-se concluir que:

$$t = 0 \Rightarrow T = 298K \quad (38)$$

Devido ao fato do aquecimento ser uniforme por toda a superfície em um material homogêneo, podemos considerar que no centro da esfera as temperaturas vizinhas à esquerda e à direita tenham o mesmo valor:

$$r = 0 \Rightarrow T_{i-1}^j = T_{i+1}^j \quad (39)$$

A partir da expressão (32) podemos deduzir o valor da temperatura futura na superfície externa da pelota.

Substituindo a derivada de primeira ordem da expressão (32) por (25) obtemos que:

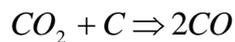
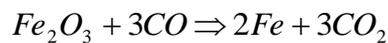
$$r = R \Rightarrow -k \frac{T_{i+1}^j - T_{i-1}^j}{2\Delta r} = h(T_i^j - T_\infty) \quad (40)$$

$$r = R \Rightarrow T_{i+1}^j = \frac{h}{k}(T_\infty - T_i^j)(2\Delta r) + T_{i-1}^j$$

4.3. Taxa de Geração Interna de Calor

Para o modelo proposto neste trabalho, existem três formas de entrada/saída de calor de um nó: difusão, convecção e reação química.

A taxa volumétrica de geração interna de calor (\dot{q}) expressa o calor gerado pela soma das reações químicas que ocorrem no material, o que para o modelo em questão, se expressa pela soma da reação de redução e gaseificação do carbono (Boudouard), representadas pelas expressões (1) e (2), respectivamente.



Para o cálculo de \dot{q} aplicado no método numérico, ou seja, para o seu cálculo em cada instante de tempo t e em cada posição r da pelota será necessário calcular a entalpia das reações e a cinética das reações:

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt} \quad (41)$$

$$q = \frac{Q}{V} \quad (42)$$

Sendo:

Q = calor de reação química (Joules)

V = volume

Para o cálculo de Q é preciso conhecer a entalpia e a cinética da reação, pois a entalpia nos retorna o calor produzido por material reagido e a cinética nos permite dizer quanto de material está reagindo.

Como visto na seção 3.3.2, o cálculo da entalpia de uma reação envolve a subtração da soma da entalpia de formação de cada composto do produto pela soma da entalpia de formação de cada composto do reagente, logo para um determinado composto “m”, levando em conta que compostos do reagente têm sinal negativo, podemos escrever uma expressão para calcular Q :

$$Q = \sum_m \Delta H_m n_m \quad (43)$$

Sendo:

ΔH_m = entalpia de formação do composto m (Joules/mol)

n_m = número de moles reagidos de composto m (mol)

Os valores de entalpia de formação podem ser obtidos por meio da expressão (4), enquanto que o número de moles reagidos necessitará de uma adaptação da expressão (13).

Para obter o número de moles reagidos de um determinado composto é preciso saber a proporção entre ferro reagido e composto reagido, pois, por meio da seguinte adaptação da expressão (13):

$$\alpha = \frac{m_{reag}}{m_{total}} = \text{Fração reagida}$$

$$n_m = \beta_m \frac{m_{reag}}{M_{Fe}} = \alpha * m_{total} \frac{\beta_m}{M_{Fe}} \quad (44)$$

Sendo:

M_{Fe} = massa molar do ferro (kg/mol)

β_m = proporção de moles do composto m reagido em relação ao ferro

A proporção β_m pode ser obtida a partir das reações químicas. Para compostos do reagente, será adotado o sinal negativo em β_m , enquanto que para compostos do produto será utilizado sinal positivo:

Tabela 4: Valores de β_m para os compostos envolvidos nas reações

Composto	Redução	Boudouard	Red.+Boudouard
CO	-3/2	3/2	0
CO ₂	3/2	-3/4	3/4
C	0	-3/4	-3/4
Fe ₂ O ₃	-1/2	0	-1/2
Fe	1	0	1

De posse dos valores de β_m , das constantes m_{total} e M_{Fe} , é possível calcular o valor de n_m através da equação (44), que é um valor necessário para o cálculo da equação (43). Antes, porém é preciso realizar uma adaptação desta equação para adequá-la ao método numérico, onde o cálculo será feito nó a nó, ou seja, apenas uma fração do volume:

$$Q_i = \left(\sum_m \Delta H_m n_m \right) \frac{V_i}{V} \quad (45)$$

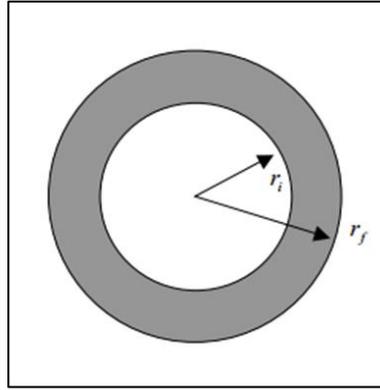


Figura 13: Representação de uma casca esférica (em cinza) limitada por 2 nós

Sendo:

V_i = volume da casca esférica do nó “i”

V = volume total da pelota

Fazendo uso da expressão (42) e adaptando-a para o modelo numérico, podemos substituir , nesta, o termo Q pela expressão (45), obtendo:

$$q_i = \frac{\left(\sum_m \Delta H_m n_m \right) \frac{V_i}{V}}{V_i} \quad (46)$$

$$q_i = \frac{\left(\sum_m \Delta H_m n_m \right)}{V} \quad (47)$$

Substituindo n_m na expressão acima, pela expressão (44), obtemos:

$$q_i = \left(\sum_m \Delta H_m \beta_m \right) \left(\frac{m_{total}}{M_{Fe} V} \right) \alpha \quad (48)$$

Para o cálculo da taxa volumétrica de geração interna de energia \dot{q} , basta aplicar a expressão (41), adaptando-a ao método numérico (indexando-a pelo nó "i") e substituir seu numerador pela equação (48), obtendo:

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad (49)$$

$$\dot{q}_i = \frac{d \left[\left(\sum_m \Delta H_m \beta_m \right) \left(\frac{m_{total}}{M_{Fe} V} \right) \alpha \right]}{dt} = \left(\sum_m \Delta H_m \beta_m \right) \left(\frac{m_{total}}{M_{Fe} V} \right) \frac{d\alpha}{dt} \quad (50)$$

Substituindo a expressão (13) na (50), obtemos:

$$\dot{q}_i = \left(\sum_m \Delta H_m \beta_m \right) \left(\frac{m_{total}}{M_{Fe} V} \right) * [C(1 - \alpha)] \quad (51)$$

Isolando α na equação (16) e substituindo o valor de k na equação por zero, obtemos:

$$\alpha = 1 - \exp(-Ct) \quad (52)$$

Substituindo a expressão (49) em (48), temos que:

$$\dot{q}_i = \left(\sum_m \Delta H_m \beta_m \right) \left(\frac{m_{total}}{M_{Fe} V} \right) * [C(\exp(-Ct))] \quad (53)$$

Onde, segundo a equação (14):

$$C = \text{Constante da Equação de Arrhenius} = C_0 \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right)$$

A partir da expressão (53) é possível calcular a taxa volumétrica de geração interna de calor e com isso, determinar a temperatura futura de um nó do sólido com auxílio da expressão (37).

4.4. Constante da Equação de Arrhenius (C)

A constante da Equação de Arrhenius deve ser calculada experimentalmente para cada composição, variando majoritariamente de acordo com a reatividade e granulometria da fonte de carbono presente na mistura do aglomerado, porém outros fatores como composição de minério de ferro também apresentam influência considerável sobre o valor da constante.

Os dados experimentais adquiridos da TGA fornecem gráficos que representam a fração reagida versus tempo. A partir destas curvas, pode-se utilizar a expressão (16) para calcular o valor da constante da Equação de Arrhenius (C):

$$C = \frac{-\ln(1-\alpha)}{t} \quad (54)$$

Uma vez obtido o valor médio de C para a curva TGA, no trecho em que a temperatura do material é praticamente constante, e com conhecimento da temperatura em que se deu o processo, será preciso utilizar de método numérico para o cálculo das constantes C_0 e E_0 , a partir da expressão (14).

O método iterativo utilizado para o cálculo das constantes C_0 e E_0 se baseou em variar os valores destes parâmetros dentro de uma faixa de valores estipulada com um incremento também estipulado e calcular o erro do valor de C produzido em comparação com C experimental (C da curva gerada pela TGA). O conjunto de valores que obter menor erro será retornado.

Feito este cálculo, gera-se a curva de fração reagida versus tempo utilizando a constante da Equação de Arrhenius obtida pelo cálculo computacional. Esta curva deverá ser comparada com a curva experimental.

Para o presente estudo, o aglomerado autorredutor a ser estudado será o material com fonte carbonácea tipo A2, apresentado em [17], formado por uma mistura com aproximadamente 71% em massa de minério de ferro e com granulometria de carvão inferior a 0,075 mm. As tabelas 6 e 7, apresentadas a seguir, expressam as composições de minério e carvão:

Tabela 6: Composição do minério de ferro. Adaptado de da Tabela 2 de [17]

Constituinte	Fração
Fe ₂ O ₃	93,80%
FeO	1,28%
SiO ₂	1,53%
Al ₂ O ₃	0,42%
CaO	0,12%
MgO	0,05%
P	0,07%
Outros	2,73%

Tabela 7: Composição do carvão de alta fluidez. Adaptado da Tabela 4 de [17]

Constituinte	Fração
C	56,9%
Cinzas	7,97%
Voláteis	35,13%
Umidade	0%
S	0,93%

A curva de fração reagida (α) por tempo está representada na Figura 14, apresentada abaixo:

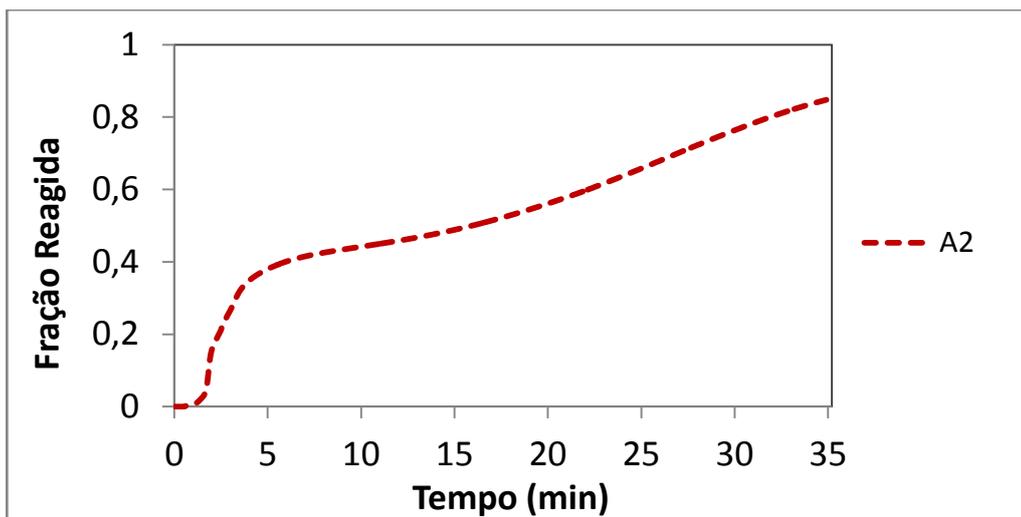


Figura 14: Curva da cinética de redução de A2. Adaptado de [17]

4.5. Propriedades Termofísicas

As propriedades termofísicas do material foram consideradas constantes no modelo apresentado no presente trabalho, com o intuito de solucionar a Equação do Calor.

Para a resolução da expressão (30), é preciso conhecer as propriedades termofísicas do aglomerado autorredutor utilizado nos ensaios TGA. Tais propriedades terão seus valores estimados a partir de bibliografias ou cálculos.

4.5.1. Densidade

A densidade de aglomerados autorredutores foi retirada de [26].

4.5.2. Condutividade Térmica

A condutividade térmica de aglomerados autorredutores sofre pouca influência da temperatura, no entanto varia de acordo com a granulometria da fonte carbonácea, de acordo com o item 4.1 de [27].

O valor da condutividade térmica foi estimado a partir da Figura 24 de [27].

4.5.3. Calor Específico

O calor específico foi calculado a partir da expressão (3), considerando o material composto por 71% em hematita (constituído majoritariamente de hematita) e o restante em carbono (grafite pirolítico):

$$s = 0,71Cp_1 + 0,29Cp_2 \quad (55)$$

Sendo:

Cp_1 = calor específico da hematita

Cp_2 = calor específico do carbono (grafite pirolítico)

4.5.4. Coeficiente Convectivo

O coeficiente convectivo será utilizado para o cálculo da temperatura na superfície da esfera, segundo a Condição de Contorno de Robin, este também sendo considerado constante para o modelo matemático proposto.

O cálculo do coeficiente convectivo será feito mais adiante, conforme equações do item 3.7.5 deste trabalho.

4.6. O Software

O cálculo computacional é um processo que exige grande recurso de memória e processamento da máquina, pois o número de iterações necessário para o cálculo completo do perfil térmico da autorredução de uma pelota se encontra na casa de dezenas de milhões de iterações, visto que o passo de tempo, calculado pela expressão (31), é muito pequeno quando comparado ao tempo que será necessário simular (cerca de 60 minutos).

Para a adequada execução dos cálculos computacionais, é preciso a entrada correta de 31 constantes, indo desde o raio da pelota ensaiada até o coeficiente de calor específico de cada composto/fase.

O intuito da elaboração de um software destinado à execução do método numérico foi:

- Tornar a entrada de variáveis simples e clara, evitando erros.
- Criar uma maneira simples e rápida de visualização gráfica do perfil térmico.
- Desenvolver um mecanismo que permita guardar os dados gerados.

O programa foi construído sobre uma plataforma Labview 8.5 com integração com a linguagem do Matlab, por meio de um módulo MathScript. A máquina utilizada foi um notebook padrão de mercado, levando cerca de duas horas para simular uma hora de processo.

A interface de usuário desenvolvida permite a escolha da unidade de entrada de cada constante, escolher o intervalo temporal de visualização gráfica do perfil térmico e o local de arquivamento dos dados gerados.

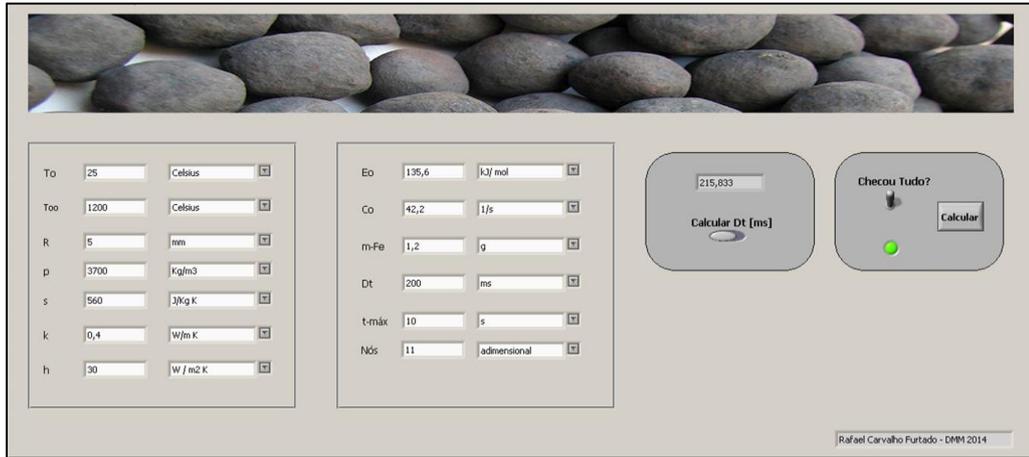


Figura 15: Entrada de constantes no programa

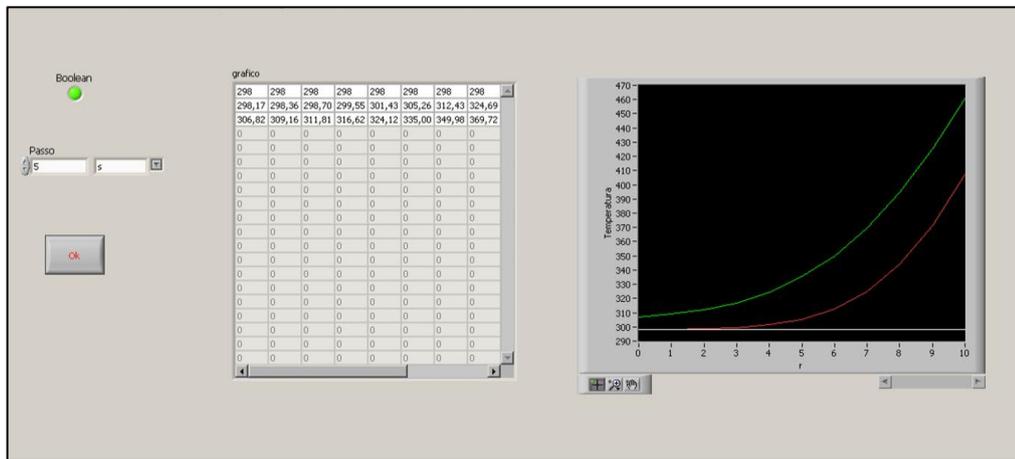


Figura 16: Exemplo de perfil térmico para 10 segundos de simulação

Ao final do cálculo numérico, os dados são arquivados no computador como matrizes bidimensionais na forma de arquivos de textos.

Para o presente estudo, foram arquivadas as matrizes referentes à: perfil térmico, taxa volumétrica de entrada/saída de calor por difusão/convecção e por reação química, bem como o perfil de frações reagidas.

4.7. Resumo do Modelo Aplicado

O modelo empregado para expressar o fenômeno da redução de uma pelota autorredutora neste trabalho possui limitações, devido ao fato de desprezar condições reais do processo a fim de executar um cálculo simples e rápido.

4.7.1.O Sólido

Considerou-se a pelota autorredutora como uma esfera perfeita, de composição homogeneamente distribuída por todo o sólido, composta apenas de minério de ferro e carvão.

As propriedades do sólido são todas consideradas constantes no tempo e temperatura, tanto propriedades físicas como termofísicas.

4.7.2.Transmissão de Calor

O aquecimento do sólido se deu unicamente por convecção (natural), a partir de gás inerte externo ao sólido em elevada temperatura.

A convecção aquece a camada mais externa da esfera, que transmite calor ao restante do corpo sólido por meio de difusão.

4.7.3.Reações Químicas

Foram aplicadas apenas as duas reações principais para a ocorrência do fenômeno: Boudouard e Redução. A soma destas duas reações químicas, dentro da faixa de temperaturas estudada, resulta em absorção de calor.

5. Resultados

Primeiramente serão obtidos os valores de todas as constantes necessárias ao modelo matemático, sendo que algumas precisam ser calculadas e outras são obtidas diretamente de bibliografias.

Conhecidos os valores das constantes, estes serão introduzidos na Equação do Calor adaptada para o método numérico proposto, que contém apenas duas variáveis (temperatura e posição), de onde serão extraídos os valores das taxas volumétricas de entrada/saída de calor por difusão/convecção e por reação química.

Estas taxas serão utilizadas para o cálculo do perfil térmico da pelota, mas também é importante compará-las, no intuito de averiguar a relevância do calor de reação química no aquecimento do aglomerado autorredutor.

De posse do perfil térmico é possível também calcular o perfil de frações reagidas dentro da pelota, a fim de averiguar a dificuldade em reduzir as camadas mais internas de hematita a ferro.

5.1. Constantes

As constantes necessárias ao cálculo numérico proposto neste trabalho serão divididas em:

- Constantes Termofísicas do Sólido
- Constantes Físicas do Sólido
- Constantes Termofísicas do Gás
- Constantes Cinéticas

- Coeficientes do Calor Específico
- Constantes Arbitradas

5.1.1. Constantes Termofísicas do Sólido

As propriedades termofísicas do sólido que serão avaliadas são: densidade, condutividade térmica e calor específico.

5.1.1.1. Densidade

A densidade de um material aglomerado autorredutor é extraída diretamente de [26]:

$$\rho = 2100 \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

5.1.1.2. Condutividade Térmica

A condutividade térmica do sólido é estimada graficamente a partir da Figura 24 de [27], levando-se em conta uma granulometria média de 0,0375 mm.

$$k = 1,5 \text{ [J/s m K]}$$

5.1.1.3. Calor Específico

O calor específico é calculado a partir da expressão (55).

Os valores dos calores específicos da hematita e do grafite pirolítico foram retirados de [28] e [29], respectivamente.

$$s = 0,71Cp_1 + 0,29Cp_2$$

$$s = 0,71 * 670 + 0,29 * 709 \approx 681 [\text{J/kg K}]$$

5.1.2. Constantes Físicas do Sólido

As constantes físicas do sólido podem ser calculadas a partir de duas constantes: raio e densidade da pelota autorredutora.

O raio da pelota é um valor arbitrário, pois o objetivo do método numérico é calcular o perfil térmico para qualquer dimensão de aglomerado. No presente estudo, foi utilizado um valor médio entre a faixa de tamanhos mais utilizada na indústria.

$$R = 0,005 [\text{m}]$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = 5,23E - 7 [\text{m}^3]$$

A partir da densidade e do volume, e com uso da Tabela 6 para saber a fração mássica de ferro contida na massa do aglomerado, e conhecendo as massas molares do ferro e do oxigênio, podemos calcular a massa total de ferro:

$$m_{total} = V * \rho * 0,71 * 0,938 * \frac{2M_{Fe}}{2M_{Fe} + 3M_{O}}$$

$$m_{total} = V * \rho * 0,71 * 0,938 * \frac{2 * 56}{2 * 56 + 3 * 16} = 5,129E - 4 [\text{kg}]$$

5.1.3. Constantes Termofísicas do Gás

As constantes termofísicas do gás serão utilizadas para o cálculo do coeficiente convectivo.

O valor do coeficiente convectivo deverá ser calculado para uma faixa de temperaturas, no intuito de averiguar a influência da temperatura da pelota sobre seu valor.

A obtenção do coeficiente convectivo é descrita no item 3.7.5. Para tal, é preciso substituir a expressão (36) em (35), substituir (35) em (34) e, finalmente, (34) em (33). Os valores das constantes termofísicas do nitrogênio são retirados de [30]. A temperatura do gás aplicada nas equações foi de 1500K.

Tabela 8: Coeficiente convectivo em função de T

Temperatura [K]	h [J/s m K]
300	34,97
600	33,22
900	31,41
1200	29,02
1500	18,54

A partir dos dados obtidos para $h(T)$, obtêm-se o valor médio, que será empregado como o valor da constante h :

$$h = 29,4 \text{ [J/s m K]}$$

5.1.4. Constantes Cinéticas

As constantes cinéticas são calculadas iterativamente, a partir dos dados de fração reagida versus tempo para o material A2, conforme ilustrado da Figura 14 e descrito matematicamente no item 4.4.

Primeiramente, o valor de C médio é calculado a partir da equação (55):

$$C = 8,6E-4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

A partir do valor de C obtido, calcula-se iterativamente os valores de C_0 e E_0 , conforme a expressão (14), considerando a temperatura da amostra como $T=1500K$, de forma a produzir um valor de C o mais próximo possível do experimental:

$$E_0 = 134400 \text{ [J/mol]}$$

$$C_0 = 41,2 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$\text{Erro} = 1,185E-8 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

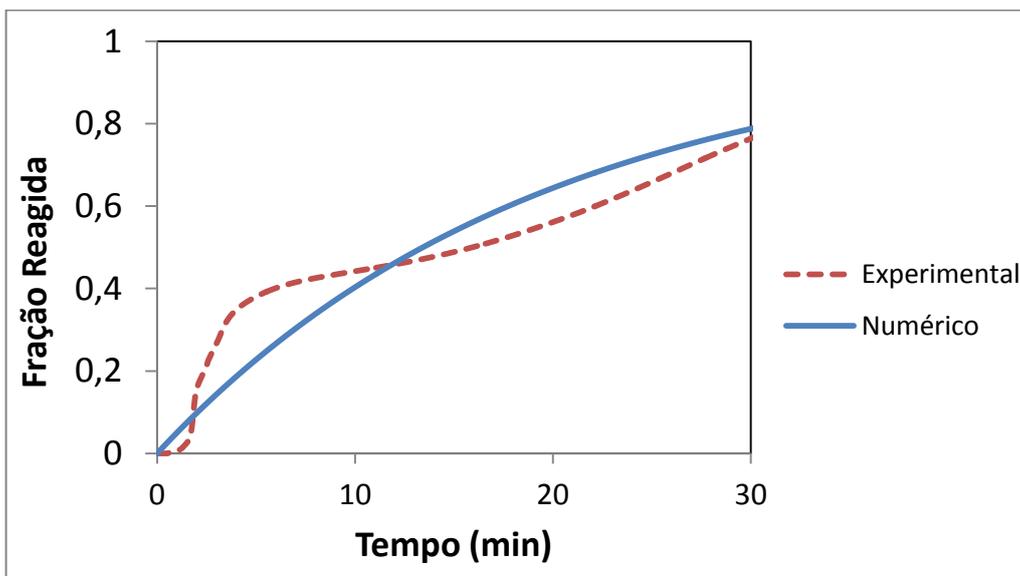


Figura 17: Gráfico comparativo entre resultados experimentais e numéricos

5.1.5. Coeficientes do Calor Específico

Os valores dos coeficientes do calor específico são necessários para o cálculo da entalpia, por meio da equação (4), foram retirados de [8].

5.1.6. Constantes Arbitradas

Constantes arbitradas correspondem aos valores utilizados no passo espacial e temporal, que serão empregados no método numérico, representados por Δr e Δt , na expressão (31), que avalia a estabilidade do cálculo numérico.

Quanto menores forem estes valores, maior o número de cálculos realizados computacionalmente, causando um consumo maior de tempo de processamento e memória da máquina. Porém, valores muito grandes de passo espacial tornam maior o erro em se aproximar a expansão de Taylor no primeiro termo maior e o incremento do passo temporal causa maior instabilidade no método.

5.1.6.1. Passo Espacial

O passo espacial é calculado a partir do número de nós em que iremos dividir o sólido, no caso, número de cascas esféricas em que se dividirá a esfera:

$$\Delta r = \frac{R}{\text{nós} - 1}$$

Foram feitas duas simulações utilizando números distintos de nós, no intuito de averiguar se com o número menor de nós ainda seria possível alcançar resultados de qualidade similar.

Os resultados para a coordenada $r = R/2$ estão representados na Tabela 9, a seguir:

Tabela 9: Comparação entre 11 e 51 nós

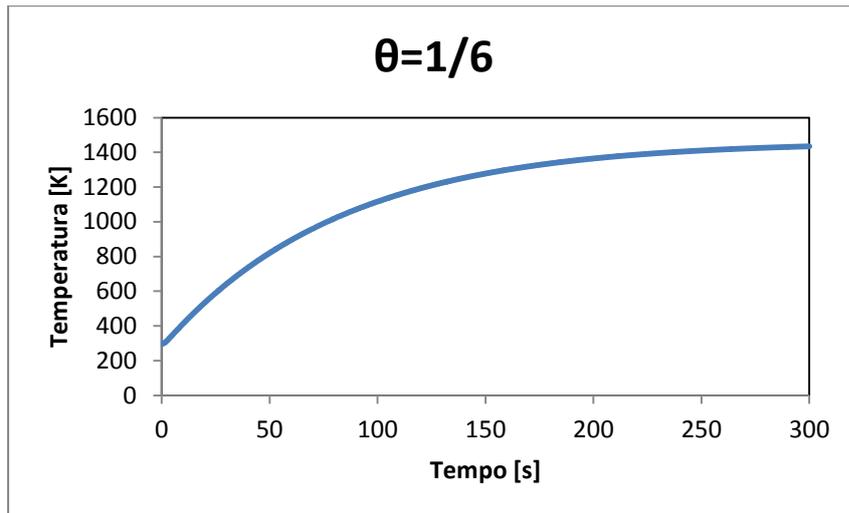
Tempo [s]	Temperatura [K]	
	11 nós	51 nós
15	476,424	476,419
30	641,827	641,784
45	779,778	779,710
60	894,832	894,749

É possível observar que os resultados obtidos para 11 nós são muito similares aos resultados encontrados para 51 nós, mostrando que é possível utilizar um passo espacial maior e ainda assim obter resultados consistentes.

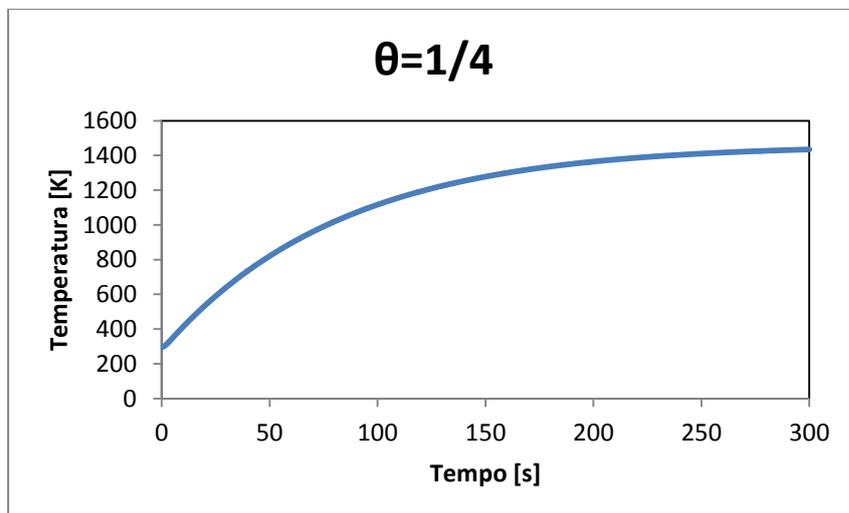
5.1.6.2. Passo Temporal

Avaliou-se o maior valor do passo temporal que mantinha o método numérico estável, a partir da expressão (31), considerando o número de nós igual a 11.

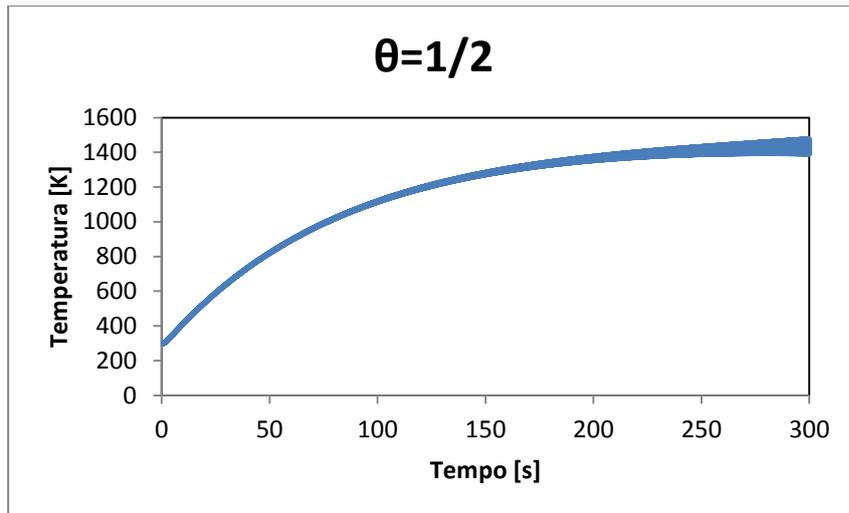
Estão representados a seguir os gráficos de temperatura versus tempo para diferentes valores de passo temporal, avaliados em $r = R/2$:



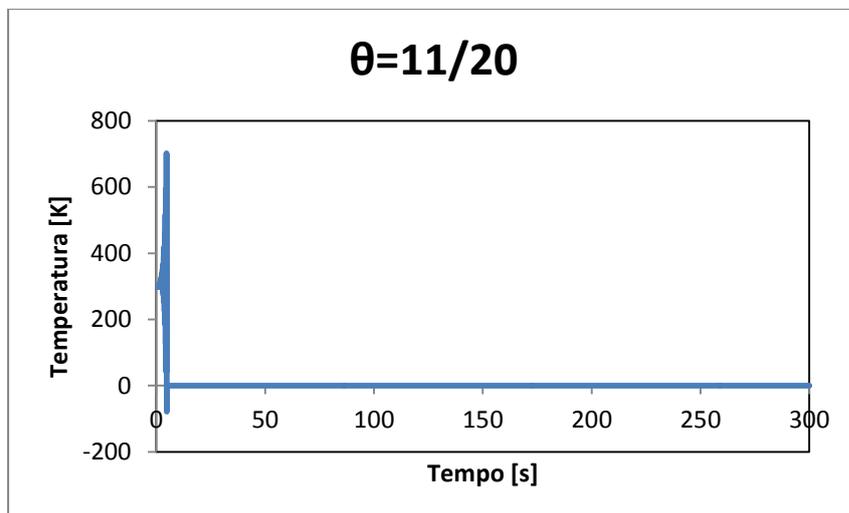
(a): Temperatura versus tempo para $\Delta t \approx 40\text{ms}$



(b): Temperatura versus tempo para $\Delta t \approx 60\text{ms}$



(c): Temperatura versus tempo para $\Delta t \approx 120\text{ms}$



(d): Temperatura versus tempo para $\Delta t \approx 130\text{ms}$

Figura 18: Avaliação da estabilidade para diferentes passos temporais

Do estudo de valores de passo temporal que promovem estabilidade, observa-se instabilidade já em $\Delta t \approx 120\text{ms}$, optando-se por utilizar como passo temporal: $\Delta t \approx 60\text{ms}$.

5.2. Perfil Térmico

Foi realizada a simulação de 60 minutos de aquecimento/redução de uma pelota autorredutora, inicialmente à temperatura ambiente, sendo aquecida por gás inerte à $T=1500\text{K}$.

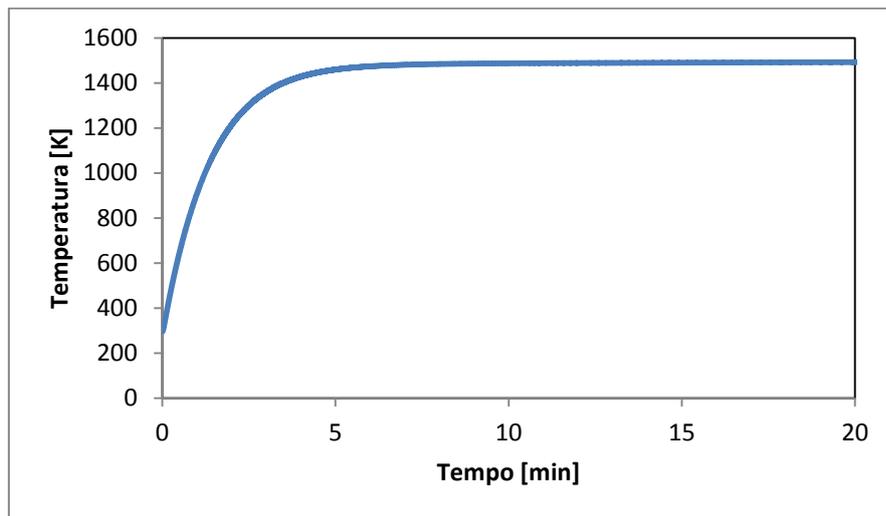


Figura 19: Evolução da temperatura em $r = R/2$

É possível observar que cerca de 6 minutos após o início do aquecimento, o material alcança temperatura muito próxima à temperatura do gás inerte, chegando a sua assíntota horizontal.

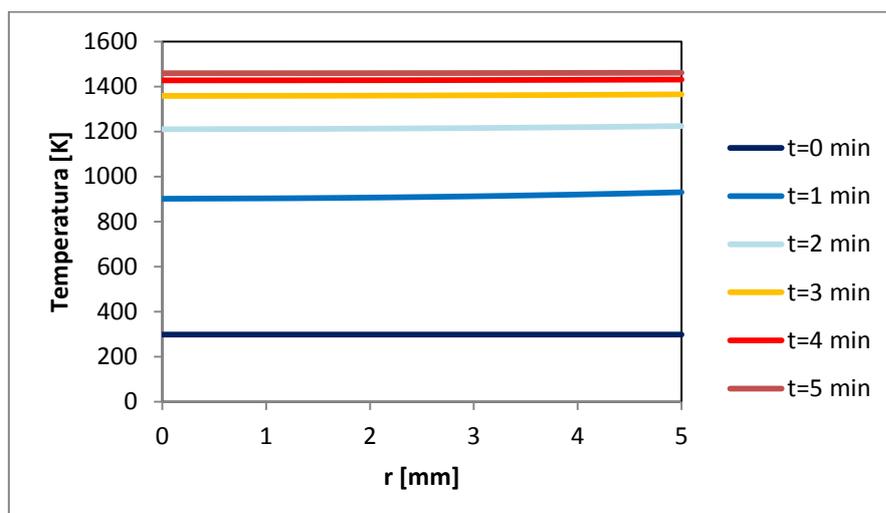


Figura 20: Perfil térmico até 5 minutos

Analisando o perfil térmico para os cinco primeiros minutos do processo, observa-se que as curvas têm pequena inclinação, ou seja, a temperatura é praticamente homogênea em toda a pelota. Isto fica mais precisamente esclarecido na Tabela 10:

Tabela 10: Comparação entre temperaturas no centro e na superfície da esfera

Tempo [min]	ΔT [K]
1	28,9
2	14,0
3	6,8
4	3,5
5	2,0

5.3. Fração Reagida

A fração reagida espelha o comportamento da temperatura, logo, se a temperatura é praticamente homogênea em todo o raio da pelota, a fração reagida também terá comportamento próximo do homogêneo:

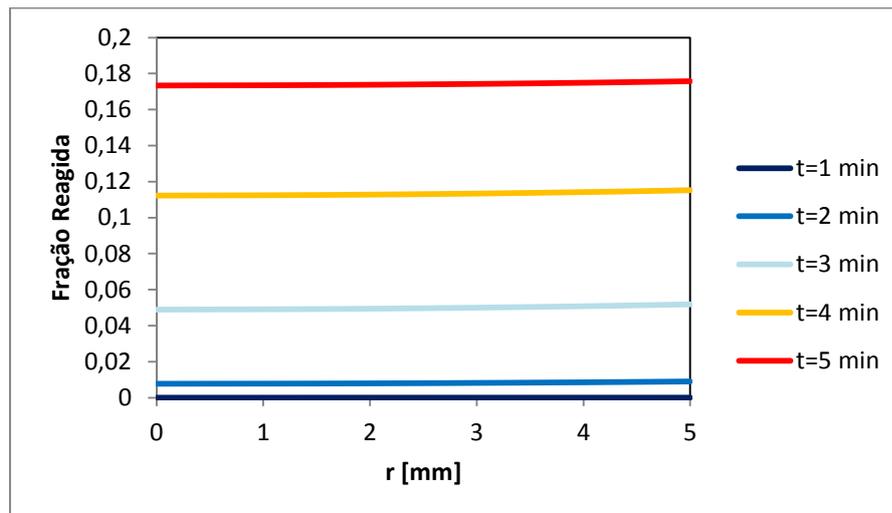


Figura 21: Perfil de frações reagidas até 5 minutos

A diferença entre os valores das frações reagidas do núcleo e da superfície da pelota não cai tão rapidamente quanto a diferença de temperaturas, porém é possível observar uma tendência de proximidade com a homogeneidade conforme o processo evolui:

Tabela 11: Comparação frações reagidas no centro e na superfície da esfera

Tempo [min]	$\Delta\alpha$
1	0,0000
2	0,0013
3	0,0029
4	0,0030
5	0,0024
10	0,0014
20	0,0010

Como ilustrado na Figura 20, em cerca de 6 minutos o material em $r = R/2$ atinge temperatura próxima à 1500K, tal comportamento permite concluir que a partir deste momento, a curva de fração reagida simulada ficará muito próxima da curva isotérmica:

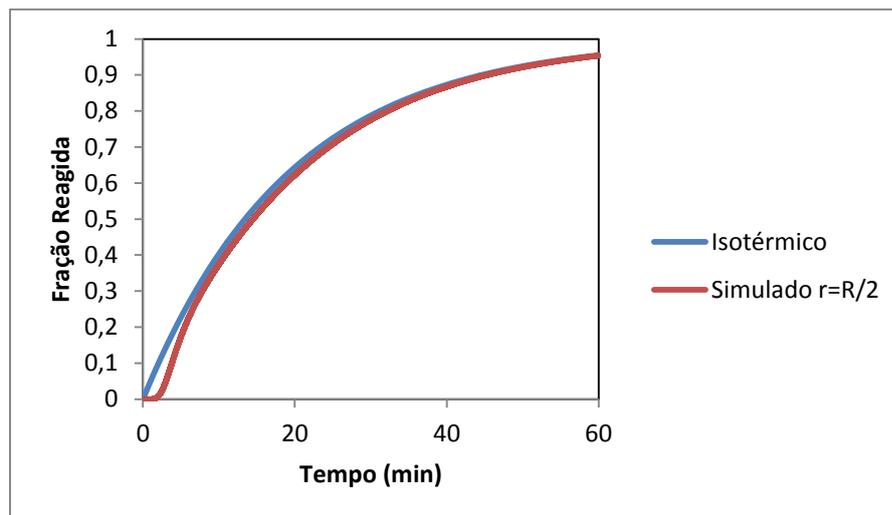


Figura 22: Comparativo da evolução da redução entre redução isotérmica e não isotérmica

5.4. Calor de Reação Química

Como dito anteriormente, para o modelo proposto, existem três formas de entrada/saída de calor de um nó: difusão, convecção e reação química. Porém, objetiva-se estudar a relevância do calor gerado/absorvido pela reação química, logo será considerado que a difusão e a convecção como uma única fonte de calor.

Os valores de taxa volumétrica de calor de difusão/convecção e reação são calculados pela substituição da expressão (53) em (37):

$$s\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)}_{\text{Difusão/Convecção (J/ s m}^3\text{)}} + \underbrace{\left(\sum_m \Delta H_m \beta_m \right) \left(\frac{m_{total}}{M_{Fe} V} \right) * [C(\exp(-Ct))]}_{\text{Reação Química (J/ s m}^3\text{)}} \quad (56)$$

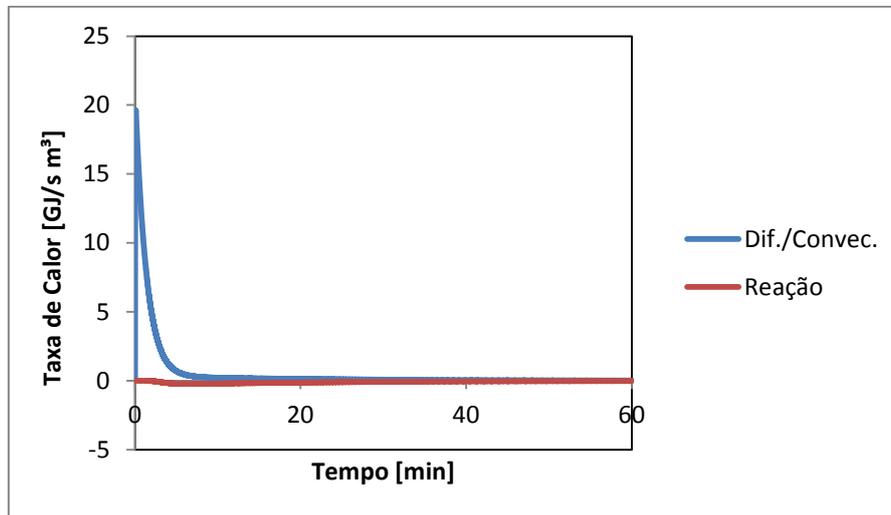


Figura 23: Comparativo entre taxas volumétricas de calor para difusão/convecção e reação química em $r = R/2$

Com base na Figura 23, conclui-se que durante os primeiros minutos do processo, o valor da taxa de calor para a difusão/convecção é muito maior do que o valor da taxa de calor da reação química. Porém, estes valores tendem a ficar mais próximos após alguns minutos. Esta proporção entre as taxas de calor é representada na Figura 24 a seguir:

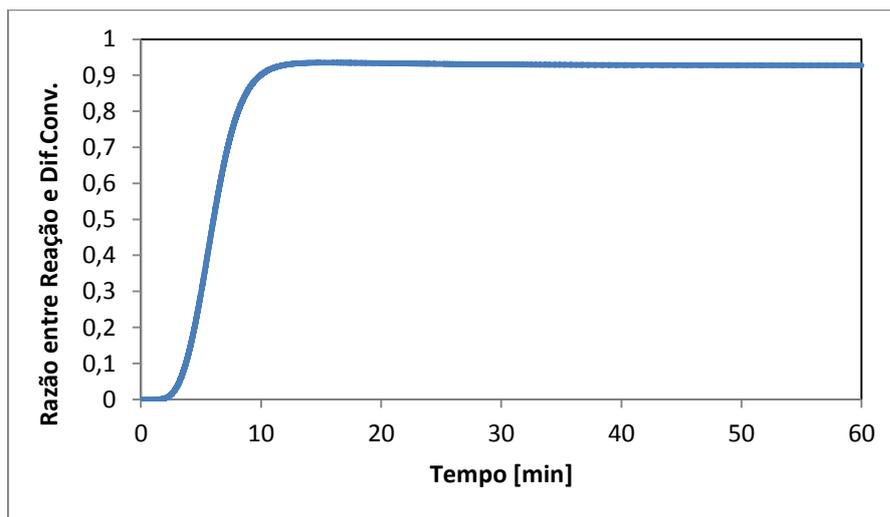


Figura 24: Módulo da razão entre a taxa volumétrica de calor da reação química pela difusão/convecção em $r = R/2$

Apesar da taxa volumétrica de calor para a reação química ter um valor representativo após cerca de 10 minutos de aquecimento, sabe-se que a temperatura da pelota já está praticamente constante a partir de aproximadamente 6 minutos. Logo, o efeito da taxa de calor da reação química, que absorve calor advindo da difusão/convecção, é muito pequeno. Isto pode ser observado na Figura 25 a seguir:

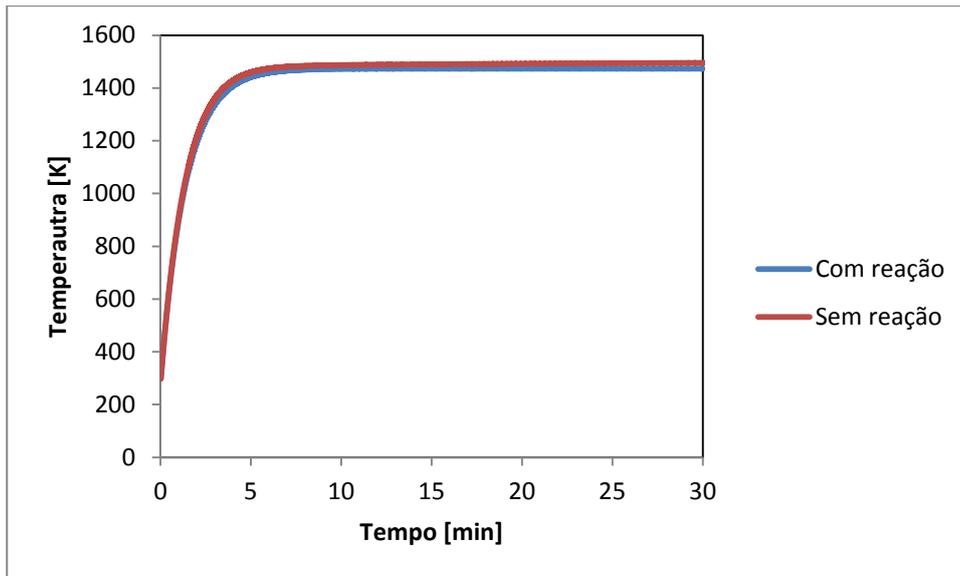


Figura 25: Comparação entre a evolução da temperatura, em $r = R/2$, com e sem o efeito da reação química.

Esta pequena diferença de temperatura produz um efeito levemente mais significativo na fração reagida, porém sem grandes alterações também, como pode ser visto na Figura 26 a seguir:

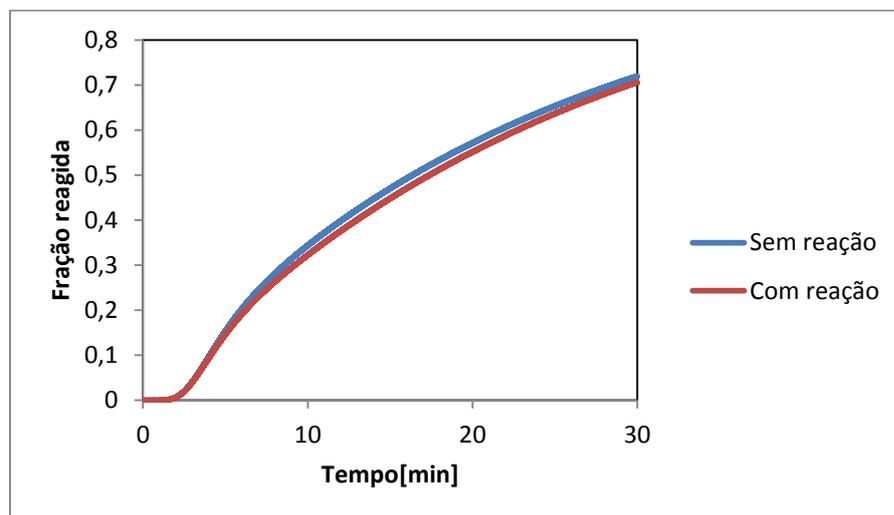


Figura 26: Comparação entre as frações reagidas, em $r = R/2$, com e sem o efeito da reação química.

6. Conclusões

No presente estudo, a pelota de aglomerado autorredutor foi considerada uma esfera perfeita, com composição homogênea e sem defeitos. Tal aproximação serviu para prever o perfil térmico durante o aquecimento por meio de um gás inerte.

Constatou-se que, alguns minutos após o início do aquecimento, o material se encontrava com temperaturas praticamente homogeneamente distribuídas em toda a esfera e de valores muito próximos à temperatura do gás inerte, mantendo um aquecimento muito lento até o final do processo.

Logo, seria possível obter um valor para a constante de Arrhenius através de ensaios TGA com boa aproximação com o modelo isotérmico. Apesar do valor encontrado neste estudo estar dentro da faixa de valores obtidos pelos principais autores (vide Tabela 3), há uma discrepância relevante entre a fração reagida obtida experimentalmente e numericamente, como visto na Figura 17.

Porém, por meio da Tabela 11, é possível observar que há pouca diferença na evolução da reação entre superfície e núcleo da pelota, devido ao fato do gradiente térmico ser pequeno mesmo nos minutos iniciais do processo.

O modelo executado no presente trabalho levou em conta apenas as duas principais reações envolvidas na produção do aço: redução e Boudouard. Observou-se que o calor absorvido pela reação química foi muito pequeno em comparação com o calor advindo da difusão e convecção.

Como o gradiente térmico é muito pequeno desde o início do aquecimento, tal qual a participação da reação química no perfil térmico do sólido, é razoável supor que a discrepância entre modelo proposto para prever a evolução da redução de aglomerados autorredutores, descrito no item 3.4.4, não tem forte relação com o perfil térmico.

7. Discussões e Trabalhos Futuros

A partir do modelo aplicado, constatou-se que gradientes térmicos eram praticamente ausentes ao longo do sólido, porém este resultado contrasta com o resultado dos principais autores sobre o tema da autorredução.

Possivelmente, o modelo aplicado neste trabalho desprezou condições necessárias para a adequada representação do fenômeno, como por exemplo:

- O efeito da radiação dos gases redutores sobre a transmissão de calor.
- A heterogeneidade da composição da pelota autorredutora.
- A variação das propriedades termofísicas do sólido com a temperatura e composição.
- Outras reações químicas relevantes ao processo, que não a Redução e Boudouard.

Ainda vale a pena ressaltar, que um modelo mais complexo, que leve em conta o efeito da radiação, heterogeneidade e etc, pode não ser solucionado adequadamente por uso de métodos numéricos explícitos, devido ao aumento do número de nós necessários ao cálculo, tornando os passos temporais e espaciais que promovam estabilidade do método explícito muito pequenos.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Informações e análises da economia mineral brasileira, 7^o edição, pág.32.
Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004035.pdf>>
- [2] NOLDIN JÚNIOR, J. H., D'ABREU, J. C., MARTINS, K.M, RODRIGUES FILHO, R.N., Cinética de redução de briquetes auto-redutores. Rio de Janeiro, Julho de 2003.
- [3] DE CARVALHO, R.J.; NETTO, P.G.Q.; D'ABREU, J.C. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, vol.33, Nº 3, 1994. P 217 – 225.
- [4] NTCm - Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia, UFRGS.
Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Redcarb.pdf>>
- [5] MAZURAK, R. E. Ironmaking industry – trends and directions
In:Minnesota Section of SME Annual Meeting, 75th, 2002, Duluth, USA, SME.
- [6] METELMANN, O. H. et al. RedSmelt – an attractive solution for the production of hot metal, a scrap substitute chargeable as liquid metal or solid pigs. ISS. 1997.
- [7] Termodinâmica Aplicada à Aciaria – Notas de Aula UFF, Prof. André Luiz V. da Costa e Silva. Revisão 1, 2002. Disponível em <http://www.equilibriumtrix.net/indice_termodinamica.html#notas>
- [8] Perry's Chem. Eng. Handbook, 8th Ed., Table 2-151
- [9] Adamian, R., Almendra, E., Físico-Química : Uma Aplicação aos Materiais. Rio de Janeiro, COPPE/ UFRJ, 2002.

[10] RAO, Y. K. "The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon", Metallurgical Transactions, v.2, pp. 1439-1447, 1971.

[11] NOLDIN Jr., J.H., CONTRUCCI, M.A., D'ABREU, J.C.; "Tecnored Process – High potential in using different kinds of solid fuels"; Materials Research, v. 8, N. 4, p.447-551, 2005.

[12] SON, H. Y.; SZEKELY, J. Reactions between solids through gaseous intermediates – I. Reactions controlled by chemical kinetics. Chemical Engineering Science, vol.28, 1973. pp. 1789-1801.

[13] ABRAHAM, M. C.; GHOSH, A. Kinetics of reduction of iron oxide by carbon. Ironmaking and Steelmaking, No 1, 1979. pp. 14-23.

[14] FRUEHAN, R. J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical Transactions B, vol. 8B, June 1977. pp. 279-286..

[15] MOURÃO, M. B. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. São Paulo, 1988. Tese de doutorado – Universidade de São Paulo.

[16] SEATON, C. E.; FOSTER, J. S.; VELASCO, J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions of ISIJ, vol. 23, 1983. pp. 490-496.

[17] MENDES MELO, C.N., Estudo da autorredução de óxidos de ferro usando diferentes fontes. Projeto de Graduação, DEMM-POLI, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

[18] Perkinelmer, Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide".
Disponível em <<http://www.perkinelmer.com/TGABeginnersGuide.pdf>>

[19] Diferenças Finitas – Notas de Aula UFMG, Prof. Rodney Josué Biezuner.
Revisão 1, 2010. Disponível em
<http://www.mat.ufmg.br/~rodney/notas_de_aula/df.pdf>

[20] INCROPERA. F.P., DEWITT, P.D., Fundamentals of Heat and Mass
Transfer. 7º edição. John Wiley e Sons, 2008, p.44

[21] BOYCE, W.E., DIPRIMA, R.C., Elementary Differential Equations and
Boundary Value Problems, 2002, p.332

[22] INCROPERA. F.P., DEWITT, P.D., Fundamentals of Heat and Mass
Transfer. 7º edição. John Wiley e Sons, 2008, p.45-46

[23] CHAPA, S. C.; CANALE, R. P., Métodos numéricos para Engenharia.
McGraw-Hill, 2008.

[24] Gustafson, K., T. Abe, (1998). (Victor) Gustave Robin: 1855–1897, The
Mathematical Intelligencer, 20, 47–53.32)

[25] INCROPERA. F.P., DEWITT, P.D., Fundamentos de Transferência de
Calor e Massa. 6º edição. John Wiley e Sons, 2005, p.355-375.

[26] Huang, B.W., LU, W.K., Kinetics and Mechanisms of Reactions in Ore/Coal
Composites. ISIJ Internacional, v.33, n.10, p. 1055-1061, 1993.

[27] BORGES MENDES, A.H., Estudo do perfil térmico em aglomerados
autorredutores de minério de ferro. Projeto de Graduação, DEMM-POLI, UFRJ, Rio de
Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

[28] Propriedades de Materiais, MSPC Informações Técnicas, 2009. Disponível em <http://www.mspc.eng.br/ciemat/cmat210.shtml#pg_ed>

[29] INCROPERA. F.P., DEWITT, P.D., Fundamentos de Transferência de Calor e Massa. 6^o edição. John Wiley e Sons, 2005, p.592-593.

[30] INCROPERA. F.P., DEWITT, P.D., Fundamentos de Transferência de Calor e Massa. 6^o edição. John Wiley e Sons, 2005, p.600-604.