

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CAROLINA LOPES GANZ VIOTTI

**AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS MATERIAIS REFRACTÁRIOS COMO AGENTES
DE COATING**

BELO HORIZONTE

2021

CAROLINA LOPES GANZ VIOTTI

AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS MATERIAIS REFRACTÁRIOS COMO AGENTES DE
COATING

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Engenharia de
Materiais do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais

Orientador: Dr. Paulo Renato Perdigão de
Paiva

Coorientador: Me. Jean Philippe Santos
Gherardi de Alencar

BELO HORIZONTE

2021

CAROLINA LOPES GANZ VIOTTI

**AVALIAÇÃO DE POTENCIAIS MATERIAIS REFRACTÁRIOS COMO AGENTES
DE COATING**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Engenharia de
Materiais do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais

Aprovado em 05/04/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Paulo Renato de Paiva - Orientador

Jean Philippe Santos Gherardi de Alencar

Prof. Wellington Lopes

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por todas as oportunidades que Ele me permite viver.

Aos meus pais, irmã e namorado, pela força e carinho diário que foram essenciais para que este trabalho fosse finalizado.

Ao orientador Paulo Renato, por toda paciência, auxílio e incentivo ao longo deste ano de trabalho.

Ao colega de empresa e coorientador Jean Alencar, por me permitir e me incentivar a fazer parte desta pesquisa enriquecedora, estando sempre disponível para me auxiliar.

A Vale S.A., pela oportunidade do estágio, pelo incentivo ao conhecimento e pela disponibilização do laboratório para realização das pesquisas.

A minha tia Ângela, por ser minha inspiração acadêmica e me ajudar na fase de pesquisa.

A todos familiares, amigos e professores que me incentivaram a seguir este caminho e me deram forças para concluir mais essa etapa da minha vida.

RESUMO

Com objetivo de aumentar a eficiência do processo de redução direta, temperaturas cada vez mais altas são utilizadas nos fornos. Em contrapartida, observa-se o aumento da colagem das pelotas, principal carga metálica do processo. Para evitar esta aglomeração, o uso de coating para pelotas está sendo amplamente investigado. Neste estudo, coatings de bauxita, mix de óxidos de alumínio, cimento CPV, calcário dolomítico e serpentinito foram avaliados, considerando a refratariedade como quesito para formar uma barreira física evitando a colagem. Ensaios de caracterização química, como a determinação de ferro e espectrometria de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo, foram realizados para conhecimento da composição dos materiais. A partir da composição, utilizou-se o software FactSage para criação de diagramas de fases e comparou-se com os resultados dos ensaios de fusibilidade realizados. Como resultado, a bauxita e o mix de óxidos de alumínio se mostraram os mais refratários seguidos do serpentinito de alto MgO, calcário dolomítico, cimento, serpentinito de baixo MgO. Observou-se que quanto maior a quantidade de óxido de alumínio, maior a tendência do material ser refratário, assim como, quanto maior o teor de MgO nos serpentinitos, maior a temperatura de fusão. Pontou-se que todos os materiais, com exceção da bauxita e mix de óxidos de alumínio, tiveram comportamentos diferentes dos esperados nos diagramas de fases quando expostos a altas temperaturas pelo ensaio de fusibilidade. Além disso, todos os materiais suportariam temperaturas próximas 1050 °C sem amolecer ou deformar, podendo ser coatings efetivos analisando apenas a parte térmica envolvida no contra aglomeração.

Palavras-chave: coating de pelotas; refratariedade; redução direta; clusters; diagrama de fases.

ABSTRACT

In order to increase the efficiency of the direct reduction process, higher temperatures are being used in the furnaces. On the other hand, there is an increase in the sticking of iron ore pellets, the main metallic load in the process. To avoid this agglomeration, the use of coating for pellets is being extensively investigated. In this study, bauxite coatings, mix of aluminum oxides, CPV cement, dolomitic limestone and serpentinite were evaluated, considering refractoriness as a requirement to form a physical barrier avoiding sticking. Chemical characterization tests, such as iron determination and atomic emission spectrometry in inductive coupling plasma, were performed to understand the composition of the materials. From the composition, the FactSage software was used to create phase diagrams and compared with the results of the fusibility tests performed. As a result, bauxite and the mix of aluminum oxides proved to be the most refractory material analyzed followed by high MgO serpentinite, dolomitic limestone, cement and low MgO serpentinite. It was observed that the more aluminum oxide are, the more refractory the material is, as well as the more MgO in serpentinites, the higher the melting temperature. It was pointed out that all materials, with the exception of bauxite and mix of aluminum oxides, had different behaviors from those expected in the phase diagrams when exposed to high temperatures by the fusibility test. In addition, all materials would withstand temperatures close to 1050 ° C without softening or deforming and can be effective coatings by analyzing only the thermal part involved in counter agglomeration.

Keywords: pellet coating; refractoriness; direct reduction; clusters; phases diagram.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo HyL	18
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do processo MIDREX	19
Figura 3.3 – <i>Cluster</i> em reatores	21
Figura 3.4 – Crescimento de ferro fibroso	22
Figura 3.5 – Superfície da pelota sem a cobertura do coating (a) e com a cobertura (b)	23
Figura 3.6 – Correlação entre o % MgO e o IC à 950 °C	24
Figura 3.7 – Diagrama de fases para o sistema Al_2O_3 - SiO_2	27
Figura 3.8 – Diagrama de fases do sistema MgO - SiO_2 em temperatura kelvin	29
Figura 3.9 – Diagrama de Fases do sistema CaO - SiO_2	31
Figura 3.10 – Diagrama de fases do sistema binário MgO - CaO	32
Figura 3.11 – Formato comum da pastilha utilizada nos ensaios de fusibilidade seguindo as normas DIN 51730 e CEN/TS 15370	34
Figura 3.12 – Desenho esquemático do Forno de Fusibilidade	34
Figura 3.13 – Indicação do deformation point e flow point durante o teste de fusibilidade	35
Figura 4.1 – Fluxograma dos procedimentos	36
Figura 4.2 – Instrumentos utilizados na fabricação de pastilhas para o ensaio de fusibilidade	38
Figura 5.1 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para a bauxita	40
Figura 5.2 – Curva de variação relativa em função da temperatura da bauxita	41
Figura 5.3 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para o alomix	42
Figura 5.4 – Curva de variação relativa em função da temperatura do Alomix	42
Figura 5.5 – Curva de variação relativa em função da temperatura dos serpentinitos	44
Figura 5.6 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para os serpentinitos	44
Figura 5.7 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para o cimento	46
Figura 5.8 – Curva de variação de altura relativa em função da temperatura do cimento	46
Figura 5.9 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade do calcário dolomítico	47
Figura 5.10 – Curva de variação relativa em função da temperatura do calcário dolomítico	47
Figura 5.11 – Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 aplicado à composição da bauxita	49
Figura 5.12 – Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 aplicado à composição do alomix	50
Figura 5.13 – Diagrama de fases do sistema SiO_2 - MgO aplicado às composições dos serpentinitos	51
Figura 5.14 – Diagrama de fases do sistema CaO - SiO_2 aplicado à composição do cimento	54

Figura 5.15 – Diagrama de fases do sistema CaO-MgO aplicado à composição do calcário dolomítico	56
Figura 5.16 – Curva de variação de altura relativa em função da temperatura dos materiais	57
Figura A.1 – Tela inicial do FactSage 8.0 evidenciando o botão Phase Diagram	69
Figura A.2 – Seleção da base utilizada no FactSage para criação dos diagramas de fases	70
Figura A.3 – Tela para selecionar os componentes do diagrama de fases no FactSage	70
Figura A.4 – Seleção dos produtos no diagrama de fases e as unidades utilizadas	71
Figura A.5 – Definições dos eixos dos diagramas de fases no FactSage	71
Figura A.6 – Tela com o diagrama de fases e as possíveis manipulações	72
Figura A.7 – Porção do diagrama de fases da liga cobre-níquel para as composições e quantidades das fases determinadas para o ponto B	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Composição química da bauxita	40
Tabela 5.2 – Composição química do mix de óxidos de alumínio	42
Tabela 5.3 – Composição química dos serpentinitos	43
Tabela 5.4 – Composição química do cimento	45
Tabela 5.5 – Composição química do calcário dolomítico	47
Tabela 5.6 – Fases presentes em cada faixa de temperatura na Bauxita	49
Tabela 5.7 – Fases presentes em cada faixa de temperatura no mix de óxidos de alumínio	51
Tabela 5.8 – Fases presentes em cada faixa de temperatura no serpentinito A	52
Tabela 5.9 – Fases presentes em cada faixa de temperatura no serpentinito B	52
Tabela 5.10 – Fases presentes em cada faixa de temperatura do cimento	54
Tabela 5.11 – Fases presentes em cada faixa de temperatura do calcário dolomítico	56
Tabela 5.12 – Temperaturas líquidas dos materiais de acordo com os diagramas de fases	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMN	Agência Nacional de Mineração
CP	Cimento Portland
CP V-ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
DRP	Produto de redução direta
EUA	Estados Unidos da América
FEA	Forno elétrico a arco
Granulado RD	Granulado de redução direta
IC	Índice de Colagem
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica em plasma induzido
JKT	Japão, Korea e Taiwan
MENA	Oriente Médio e Norte da África
PAF	Pelota de alto forno
PF	Ponto de Fusão
PPC	Perda por Calcinação
PRD	Pelota de redução direta
RD	Redução direta
SINDIFER	Sindicato da Indústria de Ferro no Estado de Minas Gerais
Temperatura BG	Temperatura de Bustle gás
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Coríndon
Al_2O_3	Óxido de alumínio
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de alumínio
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Mulita
C_2S ou Ca_2SiO_4	Belita
C_3S ou Ca_3SiO_5	Alita
C_3A	Aluminato tricálcico
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcico - Ferrita
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius
Ca^{2+}	Cátion de Cálcio II
CaO	Óxido de cálcio
CaCO_3	Carbonato de cálcio
cm^2	Centímetros quadrados
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Fe	Ferro
Fe^0	Ferro Metálico
Fe^{2+}	Cátion de Ferro II
Fe^{3+}	Cátion de Ferro III
Fe_2C_3	Ferro carbono
FeO	Óxido de ferro
Fe_2O_3	Hematita
Fe_3O_4	Magnetita
Fet	Ferro total
g	gramas
H_2	Hidrogênio
K	Graus Kelvins
K_2O	Óxido de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
kg	Quilograma
Mg	Magnésio

Mg^{2+}	Cátion de Magnésio II
$MgFe_2O_4$	Ferrita de magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
$MgSiO_3$	Enstatita
Mg_2SiO_4	Forsterita
mm	Milímetro
μm	Micrometro
MPa	Mega Pascal
Mt	Milhões de toneladas
Na_2O	Óxido de sódio
Ni	Níquel
O_2	Oxigênio
Si	Sílica
SiO_2	Óxido de silício
t	Toneladas
t/m^3	Tonelada por metro cúbico
TiO_2	Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Produção de Ferro	17
3.2 Pelotas	20
3.3 Formação de Clusters e Uso do Coating	21
3.4 Materiais Utilizados como Coating	25
3.4.1 <i>Bauxita</i>	25
3.4.2 <i>Alomix (mix de óxidos de alumínio)</i>	28
3.4.3 <i>Serpentinito</i>	28
3.4.4 <i>Cimento CPV-Ari</i>	30
3.4.5 <i>Calcário dolomítico</i>	32
3.5 Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma de Acoplamento Indutivo	33
3.6 Ensaio de Fusibilidade	34
3.7 Software FactSage	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Visão Geral	36
4.2 Materiais	36
4.3 Caracterização das Amostras	37
4.3.1 <i>Teor de ferro e perda por calcinação</i>	37
4.3.2 <i>Espectrometria de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo (ICP-OES)</i>	37
4.3.3 <i>Ensaio de fusibilidade</i>	38
4.4 Uso do Software FactSage	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Caracterização das Amostras	40
5.1.1 <i>Bauxita</i>	40
5.1.2 <i>Alomix (mix de óxidos de alumínio)</i>	41
5.1.3 <i>Serpentinitos de alto teor de MgO e baixo teor de MgO</i>	43
5.1.4 <i>Cimento CPV-Ari</i>	45
5.1.5 <i>Calcário dolomítico</i>	46

5.2 Análise dos Diagramas de Fases Binários	48
5.2.1 <i>Bauxita</i>	48
5.2.2 <i>Alomix (mix de óxidos de alumínio)</i>	50
5.2.3 <i>Serpentinitos de alto teor de MgO e de baixo teor de MgO</i>	51
5.2.4 <i>Cimento CPV-Ari</i>	53
5.2.5 <i>Calcário dolomítico</i>	55
5.3 Comparação entre os Materiais	57
6 CONCLUSÕES	60
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICE A – Uso do FactSage	69
APÊNDICE B – Regra da Alavanca	73

1 INTRODUÇÃO

O processo de redução direta é amplamente utilizado no mundo para produção do ferro esponja, que posteriormente é transformado em aço, produto essencial para vários ramos da sociedade. Este processo tem ganhado destaque no meio industrial devido ao investimento em formas de reduzir a emissão de gás carbônico da siderurgia, desenvolvendo fornos de redução direta com uso majoritário, até que seja inteiramente, de hidrogênio como gás redutor (H2FUTURE, s.d.; HYBRIT, 2016). Neste contexto de relevância do processo, diversos estudos (ALENCAR, 2015 apud GRISCOM *et al.*, 2000; ATSUSHI, UEMURA, SAKAGUCHI, 2010; OLAYEBI, 2014) focaram no incremento da produtividade do forno a partir do aumento da temperatura interna. Porém, a mudança neste parâmetro proporciona o aumento da colagem das pelotas dentro dos fornos (PEREIRA, 2012).

A aglomeração pode ser negativa para o processo, uma vez que pode reduzir a permeabilidade dos fornos, dificultando a ascensão de gases redutores e implicando, em casos mais graves, na parada dos leitos para manutenção. Existem alguns fatores que foram estudados que conseguiram reduzir a formação de *clusters*, como a redução do teor de ferro na pelota, redução de ganga, incremento do coque, diminuição da temperatura usada na redução ou uso de coatings nas pelotas. Estes funcionam como uma barreira física à formação de whiskers de ferro na face das pelotas, sendo que eles são uma parte responsável pela conexão formada na superfície do mineral (ALENCAR, 2015; PEREIRA, 2012).

Algumas das características esperadas dos coatings seriam a existência de constituintes que não criem impurezas no ferro esponja gerado e a resistência às altas temperaturas impostas pelo processo de redução. Por este motivo, materiais refratários com teores consideráveis de óxidos de magnésio, de alumina, de cálcio e de silício são os mais procurados para este fim. Diversos estudos (ALENCAR; EMRICH; DOMINGUES, 2014; ALENCAR, 2015; PEREIRA, 2012; BATTLE *et al.*, 2014; BAGHAT *et al.*, 2014; BASDAG; AROL, 2002) avaliaram talco, sílica, cal, cimento, magnesita, quartzito, serpentinito, bentonita, olivina e dolomita como potenciais coatings.

Neste trabalho, o quesito principal avaliado foi a possível influência da composição química na temperatura de formação da fase líquida (temperatura liquidus) em cinco materiais (bauxita, serpentinito, mix de óxidos de alumínio, calcário dolomítico e cimento CPV-ARI) com potencial de serem utilizados como coating. Quanto mais alta esta temperatura de operação dos gases redutores, maior tende a ser a eficiência, pelo aumento da cinética interna (ALENCAR, 2015 apud GRISCOM *et al.*, 2000).

Para esta análise, obteve-se a composição de cada material a partir da caracterização química, realizada com os ensaios de teor de ferro e espectrometria de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo (ICP-EOS). Com as composições químicas definidas, estas foram projetadas em diagramas de fases binários dos compostos majoritários, gerados pelo software FactSage, obtendo uma temperatura liquidus teórica. Por fim, se comparou a temperatura liquidus obtida com os resultados gerados pelos ensaios de fusibilidade. Assim foi possível entender melhor o comportamento de cada material frente às altas temperaturas que estariam em um forno de redução direta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é avaliar as características químicas e físicas relacionadas à reatividade de materiais refratários com potencial para uso como coating de pelotas de redução direta.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar quimicamente os materiais por determinação do teor de ferro presente nas amostras, espectrometria de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo e ensaio de fusibilidade;
- Determinar a temperatura liquidus de cada material em função do seu diagrama de fases gerado.
- Relacionar a temperatura liquidus e as características físico-químicas dos materiais quanto à compatibilidade ao uso como sendo um material de coating.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de Ferro

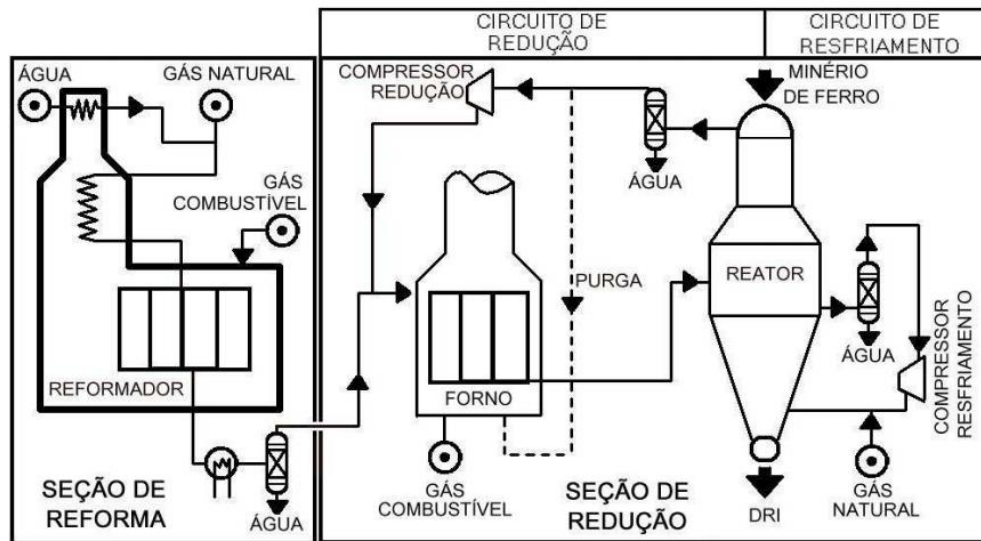
O ferro é um dos produtos mais utilizados no mundo desde os anos 4000 a.C. sendo responsável por grandes mudanças na sociedade desde a sua descoberta. Para sua produção foi utilizado por anos o forno de lupa, seguido da forja catalã na Idade Média até que, em 1444, iniciou-se a utilização de altos fornos que se perpetua (AÇO BRASIL, 2019). Existem duas rotas típicas para a produção do ferro, o alto forno, que gera o ferro gusa, e o forno de redução direta, em que o ferro esponja é produzido. De acordo com a World Steel Association (2018), em 2018 o ferro gusa teve produção mundial de 1816 Mt, enquanto o ferro esponja produziu apenas 104 Mt.

A usina integrada de redução direta está presente nos países do Oriente Médio, Índia e Venezuela desde a década de 70, devido à alta disponibilidade de gás natural nestes locais. Este tipo de usina requer menores investimentos e tem custos operacionais mais baixos do que as usinas com altos fornos, além de ser mais eficiente por operar em menores temperaturas (DUTTA; SAH, 2016).

Existem diversos processos de redução direta, porém, os que dominam cerca de 75% da redução direta são o HyL, criado na década de 1950 no México, e o MIDREX, desenvolvido na década de 1970 nos Estados Unidos da América (EUA). Os dois processos utilizam como carga metálica uma proporção entre 70% e 100% de pelotas, completando a mistura com granulado para formar o ferro esponja (BASDAG; AROL, 2002).

O processo HyL, responsável por 17,4% da produção mundial de ferro esponja, funciona com a redução direta do minério a partir do uso de gases redutores com 70-87% de H_2 à alta pressão (acima de $5,5 \text{ kg/cm}^2$) e à alta temperatura (acima de $920 \text{ }^\circ\text{C}$). Por meio da ação do hidrogênio e do monóxido de carbono, o minério é reduzido dentro do reator, formando o ferro metálico (Fe^0) que sofre carburização, gerando o ferro carbono (Fe_3C) (BASDAG; AROL, 2002). O fluxograma simplificado do processo englobando a reforma inicial do gás, o circuito de redução e o circuito de resfriamento para formação do DRI se encontra na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo HyL



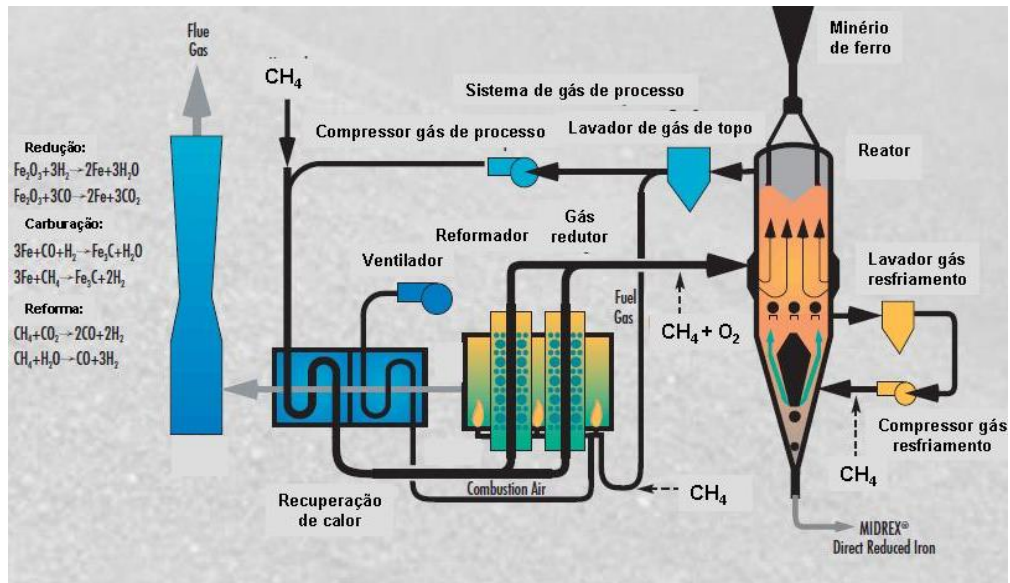
Fonte: KEMPKA, 2008

O processo possui algumas restrições como a alta presença de dióxido de titânio (TiO_2) e de componentes alcalinos (óxido de sódio - Na_2O - e óxido de potássio - K_2O) nas pelotas utilizadas, podendo causar, respectivamente, deformações nas pelotas ou baixo ponto de fusão, causando a formação de *clusters*. Em relação a granulometria da carga mineral deste forno, espera-se um range de +6 mm e -16 mm (CHAPA; DUARTE; 2001).

Já o processo MIDREX está presente em cerca de 65% das plantas de redução direta e funciona em fornos de cuba com 6,5 m a 7,15 m de diâmetro com a capacidade de cerca de 1,75 Mt. Estes fornos operam em temperaturas entre 850 °C e 950 °C, com cargas de pelota de baixa basicidade e alto teor de ferro (Fe), o que gera baixo volume de escória (BASDAG; AROL, 2002). Este processo carbura o ferro esponja entre 1,4% e 1,7%, com metalização mínima de 92%. Usualmente um ciclo dura cerca de 6 horas e produz entre 9 t/m³ e 12 t/m³ por dia (MAFRA, 2018). O fluxograma deste processo incluindo o sistema de gás e calor da operação e o reator, além das principais transformações envolvidas está resumido na Figura 3.2.

Uma das principais diferenças do processo HyL para o MIDREX é que o segundo utiliza gás natural misturado com o gás de topo sem vapor em seus reformadores, enquanto o HyL utiliza apenas gás natural com injeção de vapor dentro do reformador e, fora dele, o gás é misturado com o gás de topo. Outra diferença está na configuração interna dos fornos, uma vez que o MIDREX incorpora alimentadores de carga que previnem a formação de *clusters*, enquanto o HyL depende apenas da geometria do forno e do controle de temperatura para evitar a colagem de pelotas, demandando de mais coating em maiores temperaturas (BATTLE *et al.*, 2014).

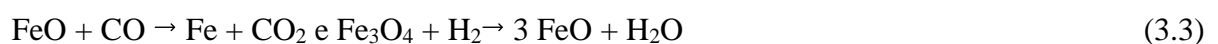
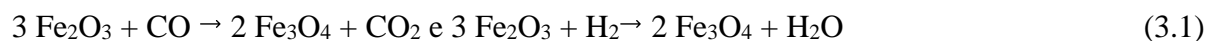
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do processo MIDREX



Fonte: PEREIRA, 2012

De acordo com Battle *et al.* (2014), o gás natural usado na redução precisa ser reduzido, com auxílio de catalizadores de níquel (Ni), a 950 °C, em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio antes de entrar em um forno. Essa medida é necessária, uma vez que o gás natural, quando não reduzido, se decompõe em temperaturas menores que o minério de ferro e pode causar a carburização excessiva do produto. Assim, o gás reduzido, também conhecido como *bustle gás* (BG), é encaminhado ao forno próximo a 1000 °C, com pressão de 5 bar e se desloca em movimento ascendente no interior do leito. Após sua utilização, o gás de topo é encaminhado para um *scrubber*, equipamento no qual o gás é reformado para ser posteriormente reutilizado no processo.

A termodinâmica envolvida em um forno de redução garante uma melhor cinética de reação, melhor absorção do carbono e menores temperaturas de amolecimento do ferro. As etapas que ocorrem no processo envolvem a redução da hematita para magnetita, depois de magnetita para wustita e, por último, da wustita para ferro metálico, como mostram as Equações 3.1, 3.2 e 3.3 (BATTLE *et al.*, 2014).



O ferro metálico obtido, chamado de ferro esponja, é levado para a aciaria elétrica, em que pode ser a única carga ou ter a sucata adicionada. Ocorre então o refino do ferro para remoção das impurezas restantes, desoxidação e desgaseificação, seguido de um ajuste químico do aço, com adição do vanádio, por exemplo. Por fim, o aço líquido é lingotado e conformado mecanicamente (VALER,2009).

Para que se aumente a produtividade do reator de redução direta e diminuam-se custos, a temperatura BG pode ser aumentada pela injeção de oxigênio e mais gás natural. Porém, essa mudança pode gerar o aumento da colagem das pelotas, fenômeno que forma aglomerados muito resistentes denominado *clusters*.

3.2 Pelotas

A alta demanda mundial por pelotas ressalta sua importância no cenário de produção de aço. Em 2018, a demanda mundial de pelotas de alto forno (PAF) foi de 79,5 Mt sendo a Europa responsável por 50%, seguida da China com 23% e de Japão, Coreia e Taiwan (JKT) com 22%. Sobre a demanda das pelotas de redução direta (PRD), esta teve uma demanda mundial de 42 Mt em 2018, sendo o oriente médio e norte da África (MENA) responsável por 72% seguido das Américas com 23%. Segundo Mafra (2019) existe uma projeção para 2030 de demanda geral de pelotas, somando PRD e PAF, de 144 Mt sendo um aumento de 10 Mt de PRD em relação a 2018.

Para entender a demanda atual por pelotas, é necessário entender que até o século XX os altos fornos utilizavam apenas os minérios mais grossos, *lump ore*, uma vez que os de pequena granulometria eram descartados por reduzirem a passagem do gás redutor. Para resolver esse descarte, foi criado o processo de sinterização que aglomerava finos de 1 mm até 0,15 mm, criando o produto que atualmente é chamado de sinter e é extremamente usado em altos fornos. Para frações de finos menores que 0,15 mm, surgiu posteriormente a pelletização, com primeiras patentes em 1912 na Europa (LUZ; FRANÇA; BRAGA, 2018; VALER, 2009).

O processo de produção da pelota se inicia na moagem, para que a granulometria do pellet feed seja padronizada e em frações menores que 44 μm . A moagem pode ser a úmido, como ocorre nas plantas de pelletização da Vale SA no Brasil, ou a seco, como ocorre em Omã, por exemplo. Após a moagem a úmido, o minério é decantado e filtrado para que se mantenha uma umidade de 8% a 10%, a ideal para o processo. Adiciona-se fundente, aglomerante e

combustíveis sólidos e a mistura homogeneizada é encaminhada para o misturador em disco no qual são formadas as pelotas verdes (VALER, 2009).

Após a formação da pelota verde, realiza-se a queima, para que ela adquira resistência mecânica e propriedades metalúrgicas necessárias para o uso nos reatores de redução (MAFRA, 2019). Entre estas propriedades ressaltam a alta redutibilidade; granulometria média com poucos finos; mínimo inchaço durante a redução; pequena tendência a se aglomerarem e formarem *clusters*; entre outras (BASDAG; AROL, 2002).

3.3 Formação de Clusters e Uso do Coating

A procura pela maior produtividade na redução direta levou ao desenvolvimento de técnicas que aumentam a cinética da redução, sendo o principal exemplo o aumento de temperatura do forno. Segundo Alencar (2015), o aumento de temperatura, apesar de gerar diversas consequências positivas ao processo, como aumento da metalização da carga e melhora na resistência mecânica do ferro gerado, pode ocasionar também a colagem de pelotas. Os cachos das pelotas, com o nome em inglês de *clusters* (Figura 3.3), obstruem o forno, dificultando a passagem da carga ferrosa e a ascensão do gás redutor.

Figura 3.3 – *Cluster* em reatores



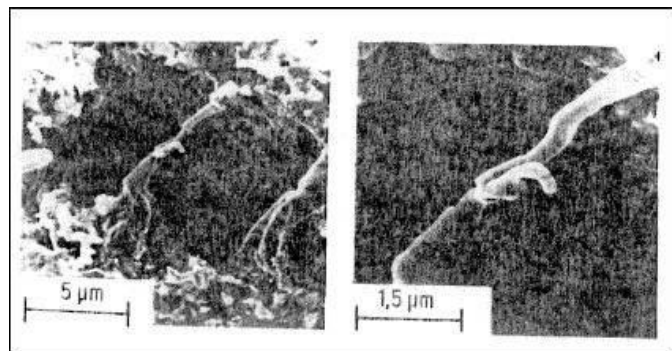
Fonte: ALENCAR, 2015

Para Alencar (2015), o fato deste fenômeno ser observado a partir de 600 °C pode ser justificado pela proximidade à temperatura de Tamman do ferro (Fe) (630 °C), temperatura na qual as moléculas adquirem maior energia para se movimentar e realizar a difusão mesmo em estado sólido. Com isso, os três principais mecanismos que podem explicar o aparecimento dos *clusters* estão relacionados às moléculas de ferro, sendo a aparição de whiskers de ferro nas interfaces das pelotas, aparição de ferro precipitado com alta energia de superfície e a formação de uma fase líquida eutética dos óxidos presentes na ganga das pelotas que se une ao Fe.

O primeiro mecanismo se inicia com o contato dos whiskers em temperaturas acima de 600 °C, que crescem e sinterizam conectados. Esse mecanismo é muito comum em baixas velocidades de redução e presença de enxofre no gás, no carvão ou coque (KOMATINA; GUDENAU, 2004).

O segundo mecanismo ocorre na superfície de um cristal de wustita e se dá pela reação química entre o oxigênio na pelota e o gás, ocasionando o aumento da proporção Fe/O. Com isso, a diferença de gradiente gera a difusão do ferro para a superfície até que se atinja um nível alto, no qual ele se precipita. Após os dois precipitados de ferro fibroso se engancharem, eles podem cristalizar (Figura 3.4), gerando uma união das pelotas. Para controlar este mecanismo, pode-se utilizar o controle por difusão do ferro ou a remoção do oxigênio ao redor do local da nucleação ou controle misto (ALENCAR, 2015).

Figura 3.4 – Crescimento de ferro fibroso



Fonte: PEREIRA, 2012

O último mecanismo ocorre em temperaturas abaixo de 850 °C pela presença da ganga que cria uma fase líquida CaO-SiO₂-FeO, junto à partícula de ferro da pelota, gerando a colagem. Segundo Komatina e Gudenau (2004), este mecanismo normalmente acontece após 33% da redução total em wustita ter ocorrido.

Como indicado anteriormente, o aumento da temperatura gera uma influência considerável no aumento do fenômeno de colagem, podendo gerar valores de índice de colagem (IC) entre 60% e 100% (PEREIRA, 2012). O IC é medido pela norma ISO 11256 e pode ser calculado utilizando a Equação 3.4 (BAHGAT, *et al.*, 2018) onde m_t é a massa total (g) depois da redução e $m_{c,i}$ a massa (g) dos *clusters* depois da $i^{\text{ésima}}$ operação de desagregação. Valores de IC acima de 10% já são responsáveis por gerar problemas durante o processo de redução.

$$IC = \frac{100}{8 \times m_t} \times \sum_{i=1}^8 m_{c,i} \quad (3.4)$$

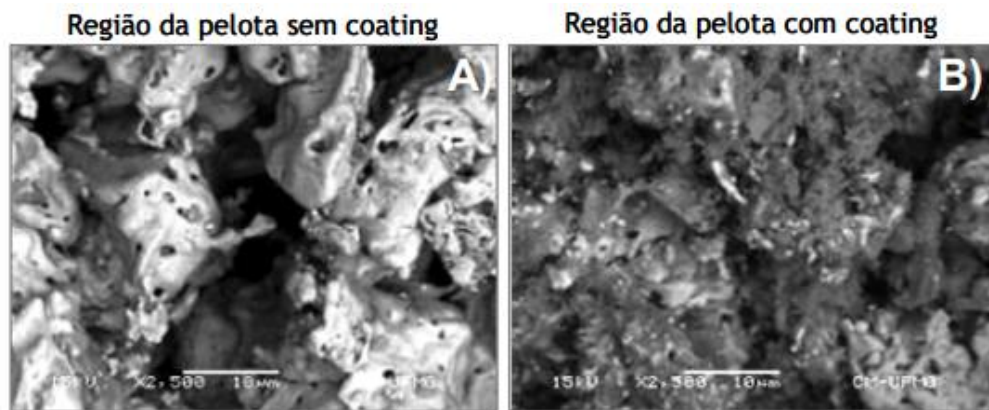
Alencar (2015) citou estudos em que a interrupção do processo redução teve que ser feita em temperaturas próximas a 950 °C e 1000 °C devido à alta pressão interna do forno, que foi potencializada pelos *clusters*. Isto se deu pelo aumento da resistência dos cachos nesta temperatura, devido ao aumento da ductilidade e maleabilidade do material e da densidade do ferro fibroso nas superfícies das pelotas.

Zhang *et al.* (2012) e Komatina e Gudenau (2004) indicaram que além de altas temperaturas, existem outros fatores que podem incrementar o fenômeno de colagem. Esses fatores são a redução da velocidade do gás, o formato angular do minério e o menor tamanho das partículas. Yi, Huang e Jiang (2013) informaram que o aumento na quantidade da ganga e a adição de hidrogênio ao gás utilizado também podem ser fatores que potencializam a colagem. De acordo com Basdag e Arol (2002), as pelotas com maior basicidade tendem a aglomerar mais, assim como as que possuem maior concentração de Fe, menor de SiO₂ e MgO e maior formação de finos.

Para que se reduza ou evite a colagem das pelotas, pode-se diminuir o teor de Fe presente na pelota, reduzir a temperatura de fusão, adicionar coque e carvão ou imergi-las em coatings feitos de materiais inertes para o processo de redução, como o MgO, CaO e Al₂O₃. Esta última opção tem sido amplamente estudada, devido à grande quantidade de materiais disponíveis para tal fim e o menor impacto no processo de redução em geral.

Na Figura 3.5, observa-se a diferença da superfície de amostras de ferro metálico sem a cobertura do coating e com a sua presença. Bailon *et al.* (2011) concluem que a presença de coating reduz a exposição do ferro, diminuindo a probabilidade do contato entre o ferro metálico na superfície das pelotas.

Figura 3.5 – Superfície da pelota



(a) sem a cobertura do coating e (b) com a cobertura.

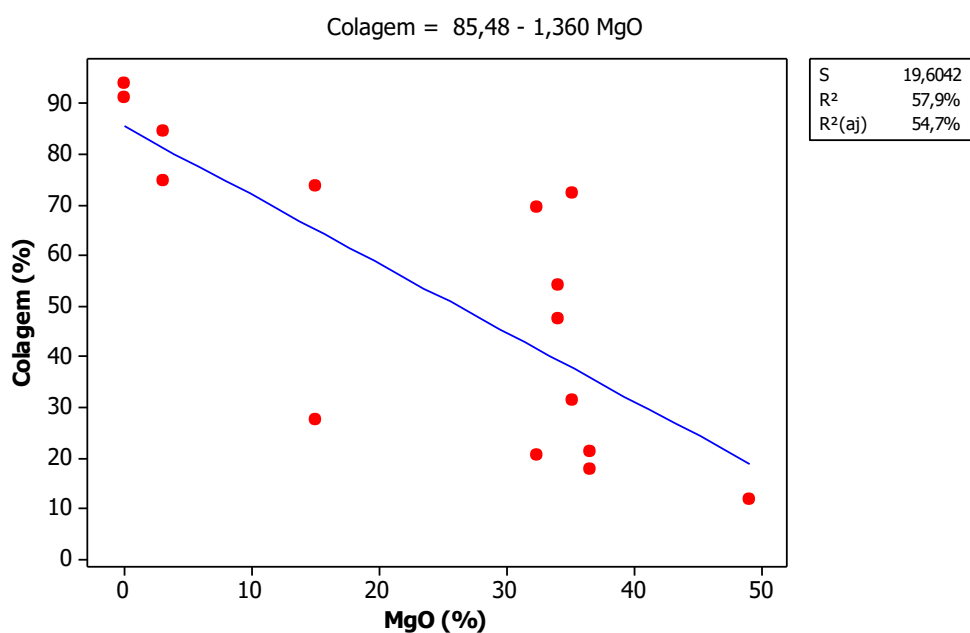
Fonte: BAILON *et al.*, 2011

O coating de pelotas de redução direta foi patenteado em 1995, em Berlin, por Herry Steeghs, a partir de uma suspensão de bauxita ou qualquer argila aluminosa. Outras patentes utilizam como recobrimento o cimento, metais alcalinos, pó de cal, dolomita ou pó de cerâmica (PEREIRA, 2012). A empresa LKAB começou em 1996 a produção destes coatings, utilizando a dolomita (RYOSA, 2008).

Segundo Alencar (2015), os principais estudos realizados sobre o assunto investigam materiais como talco, sílica, cal, cimento, magnesita, quartzito, serpentinito, bentonita, olivina e dolomita. Bahgat *et al.* (2018), testou como coating partículas granulométricas de aço com presença de Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO e Al_2O_3 em sua composição. Seu resultado indicou que este é um coating eficiente quando está em concentração de 30% da pasta criada com a poeira particulada com 3.0 kg de partículas de aço/t de pelotas.

Entre os estudos de coatings, os que se mostraram mais eficientes foram os que possuíam maior concentração de MgO, como apresentado na Figura 3.6 (PEREIRA, 2012). A alta influência do MgO no revestimento das pelotas se dá, principalmente, pelo fato dos íons Mg^{2+} serem menores que os íons de Fe^{2+} (0.60 e 0.99 Å, respectivamente). Isso permite que o magnésio forme uma barreira contra o crescimento do ferro fibroso, por se distribuir na rede cristalina da wusita e a distorcer. Guo *et al.* (2015) também concluem que, quando o MgO está na superfície da pelota, o Fe_2O_3 reage com ele formando substâncias com maiores pontos de fusão, como o MgFe_2O_4 , permitindo o aumento de temperatura no processo.

Figura 3.6 – Correlação entre o % MgO e o IC à 950 °C



Fonte: PEREIRA, 2012

A distorção da rede cristalina também é observada com os íons de Ca^{2+} (0,74 Å), provenientes de compostos com CaO, uma vez que também são menores que Fe^{2+} , o que justifica o uso de tais materiais para o coating. Zhong *et al.* (2013) concluíram que revestimentos de CaO reduzem a aglomeração à medida que se aumenta sua concentração, ao mesmo tempo que praticamente não interferem no grau de metalização.

Comparando os revestimentos de CaO com o de MgO, Zhong *et al.* (2013) também concluíram que o de óxido de magnésio foi mais eficiente, pois a substância instável Ca-FeO, formada durante a redução, foi reduzida a ferro metálico, ou seja, o CaO não conseguiu impedir totalmente a precipitação do ferro. Uma ressalva importante proposta por este autor foi que o efeito do impedimento da aglomeração destes dois coatings depende da temperatura, uma vez que, em mais altas temperaturas, o efeito da redução da aglomeração diminui.

3.4 Materiais Utilizados como Coating

Como citado na seção 3.3, existem diversos tipos de materiais com propriedades que os permitem serem utilizados como coating. Nesta seção estarão descritas algumas características que influenciam na decisão do uso ou não destes.

3.4.1 Bauxita

A bauxita é uma rocha rica em alumínio mais comumente encontrada em coloração avermelhada devido a concentração de óxidos de ferro. Possui entre 50% e 65,4% de alumina (Al_2O_3) sendo considerada uma fonte natural de alumínio. Ela é composta por uma mistura heterogênea de gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), diásporo ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) e boehmita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2005). Esta mistura de formas polimorfas da alumina, aliada a impurezas de argila, sílica, óxido de ferro e dióxido de titânio, faz com que não seja comum a comercialização pura da bauxita.

A bauxita pode ser dividida em 2 tipos: para fins metalúrgicos e para fins não-metalúrgicos. O segundo tipo necessita de uma bauxita com altos teores de alumina e menores teores de óxidos de sílica, ferro e titânio comparada aos para fins metalúrgicos. O uso para fins metalúrgicos seria, em sua maioria, na fundição para produção do alumínio metálico, enquanto os não metalúrgicos seriam para abrasivos, refratários, produtos químicos, cimento, na

recuperação secundária de gás natural e petróleo, além de em próteses humanas (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2005)

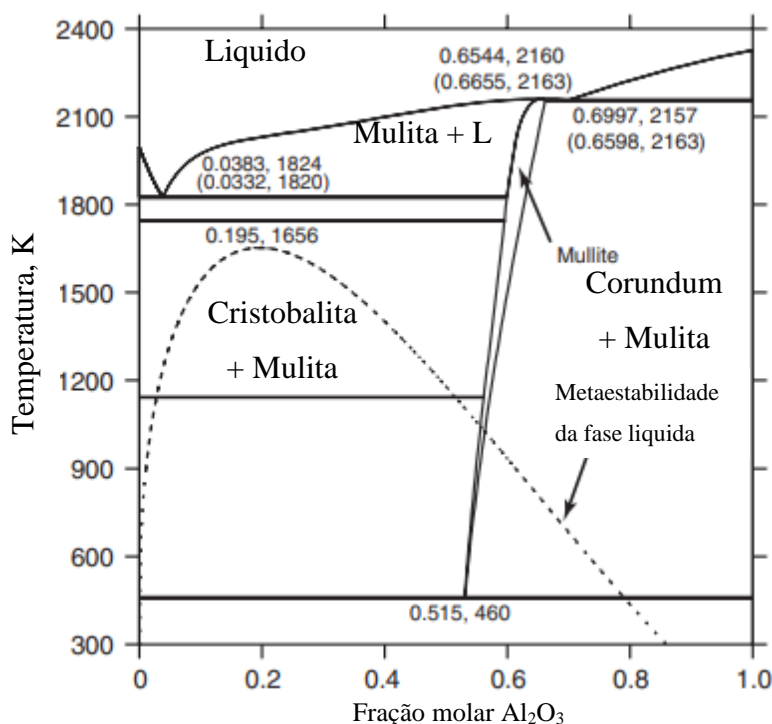
Segundo Sampaio, Andrade e Dutra (2005), os principais métodos de beneficiamento pelo qual os minérios de alumina passam são a britagem, atrição e peneiramento tendo o produto gerado enviado ao processo Bayer ou para a calcinação, dependendo do tipo da bauxita. Quando necessário, o mineiro pode também passar por flotação, para remoção da sílica livre e caulinita. O seu beneficiamento para fins não metalúrgicos se baseia em remover os minerais de ferro e os álcalis, como o hidróxido de potássio (KOH), a partir da separação magnética, filtragem, extrusão e calcinação. O resíduo final destes processos é comumente chamado de *red mud*, ou alumina marrom, resíduo é rico em óxidos de ferro, alumina, sílica, titânio, cálcio e sódio e normalmente armazenado em grandes lagos vermelhos próximos a fabricas de alumínio.

Segundo Ruys (2019), para se produzir 1 tonelada de alumínio metálico são necessárias cerca de 3,6 toneladas de bauxita. Além disso, aproximadamente 85% da alumina manufaturada no mundo anualmente é usada para a fundição e 10% para produção de abrasivos ou outras aplicações cerâmicas. O uso final da alumina influencia no seu preço comercial, como por exemplo, em 2019, a alumina metálica custava em média USD 2/kg, enquanto a cerâmica de alumina custava USD 15/kg e a alumina para biomateriais custava mais de USD 10.000/kg.

De acordo com Drozda (2012), a alumina possui propriedades como alto ponto de fusão, elevada dureza além de excelente estabilidade química e térmica. Portanto, a importância da bauxita na produção de refratários se dá pela alta concentração de alumina que garante alta refratariedade do material, tornando-o ideal para uso em altas temperaturas. Além disso, como demonstra Kempka (2008), a alumina é um elemento já presente na ganga contida no ferro esponja, portanto, o uso da bauxita como coating não incorporaria uma nova impureza na composição final do ferro.

Considerando os componentes dominantes da bauxita, a alumina e a sílica, pode-se observar no diagrama de fases para o sistema $Al_2O_3-SiO_2$ (Figura 3.7) a presença de 3 fases dominantes: coríndon ($\alpha-Al_2O_3$), uma única fase intermediária denominada de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e a cristobalita (SiO_2). Este diagrama passou por diversas mudanças em estudos ao longo de 80 anos principalmente por causa da dificuldade experimental em altas temperaturas, volatilidade da sílica e taxa lenta de reação entre os sólidos gerando diferentes diagramas com pontos invariantes não congruentes (HERCULANO, 2007).

Figura 3.7 – Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



Fonte: Adaptada de MAO; SELLEBY; SUNDMAN, 2005

Estudos demonstram que, na bauxita, as duas fases presentes são a mulita e a alfa alumina (AQUINO, 2007). Mao, Selleby e Sundman (2005) indicaram que a temperatura liquidus da mulita em diversos estudos varia de 2083 K a 2207 K sendo que ele indica que este ponto seria a 2160 K com 65,44% de alumina. Já a temperatura liquidus do coríndon foi bem acordada entre os autores sendo próxima de 1920 °C.

A alta temperatura de fusão e a composição química fazem da bauxita uma opção de revestimento para pelotas. A utilização da bauxita como coating foi registrada em alguns estudos como o de Basdag e Arol (2002), onde ela se mostrou um coating efetivo para pelotas do processo HyL, com testes de IC abaixo de 20%, com área superficial mais efetiva de 5,000 cm^2/g e menos de 3 kg/t utilizados como dosagem. Para as pelotas do processo Midrex este material se mostrou mais eficaz, reduzindo o IC a 950 °C de 92,1% para 4,2%. Já no estudo de Pereira (2012), a bauxita não se mostrou um bom agente de recobrimento uma vez que em concentração de 2,5 kg/t a 950 °C ainda apresentou um IC de 86,3%.

3.4.2 Alomix (*mix de óxidos de alumínio*)

O Alomix é um produto da mistura de óxidos de alumínio resultante da fusão redutora de bauxitas em forno elétrico a arco (FEA) e do tratamento magnético de óxido de alumina eletrofundida marrom. É usado principalmente como abrasivos, coating de baixo custo para abrasivos e lixas (ELFUSA, 2018).

Quando a bauxita é fundida no FEA, ela produz alumina marrom ou coríndon artificial com ponto de fusão de 2050 °C, alto teor de Al_2O_3 (próximo de 94%), abaixo de 7% de SiO_2 , até 4% de titânio e baixo teor de álcalis. Além disso sua dureza é elevada, principalmente pela presença do coríndon, densidade de 3,94 a 3,98 e relação ferro/sílica menor que 3 (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2005). Considerando que seus principais constituintes são óxidos de alumínio e de silício, seu diagrama de fases seria o mesmo que o da bauxita (Figura 3.7).

A alumina eletrofundida marrom é um abrasivo com cerca de 50% dos particulados constituídos por monocristais, dependendo do processamento. Estes particulados podem passar por tratamento térmico para aliviar tensões geradas na fragmentação e oxidar partículas metálicas, incrementando a tenacidade. Seu processo de fabricação envolve a bauxita sendo fundida diretamente com coque, limalhas de ferro e ilmenita em temperaturas entre 1900 °C e 2050 °C com inserção de oxigênio (FARIA, 2016).

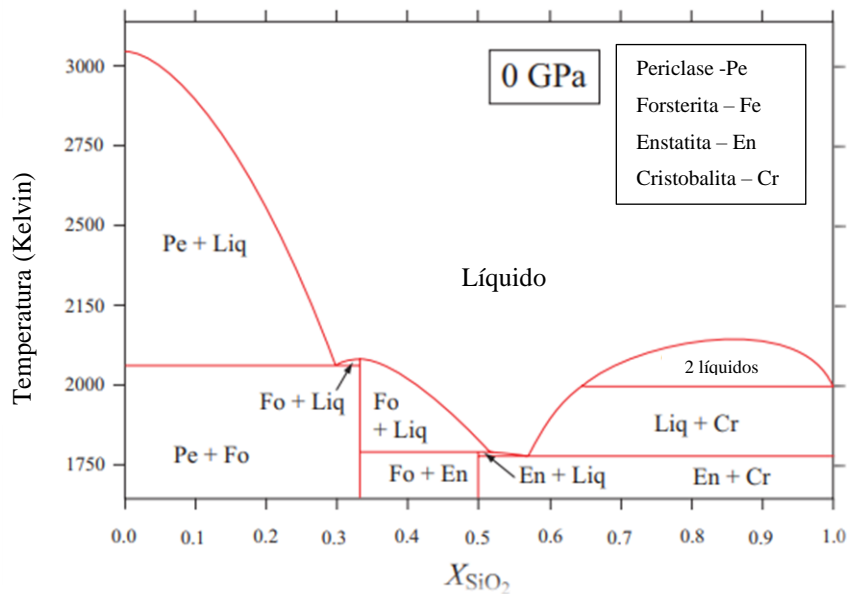
Hayashi, Sawai e Iguchi (1993) estudaram o efeito de revestimentos de Al_2O_3 pelo método de lama e obtiveram resultados positivos. Este óxido evitou a aglomeração das pelotas por ocupar espaço na sua superfície, além de reduzir a energia superficial do ferro metálico formado.

3.4.3 *Serpentinito*

O serpentinito é uma rocha magnesiânica ultrabásica composta por minerais como antigorita ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), lizardita ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), crisotila ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), minerais estes do grupo da serpentina (FERREIRA; BRANDÃO; CARMIGNANO, 2019). Entre as variadas composições do serpentinito bruto, Alves, N. (2011) mostrou que basicamente a sua composição é de 58% de talco, 39% de serpentina (lizardita) e 4% magnetita. O autor observou o potencial deste material para a carbonatação mineral, uma vez que 22,4% da sua constituição é magnésio.

Considerando os componentes principais do serpentinito, tem-se o diagrama de fases do sistema MgO-SiO₂ (Figura 3.8). A partir dele foi possível observar dois pontos eutéticos, um em 1863 °C em que há transformação da periclase + forsterita em líquido, e o outro em 1568 °C em que há transformação da enstatita + cristobalita em líquido. Observa-se também um ponto peritético em 1888 °C, em que a forsterita restante se liquidifica.

Figura 3.8 – Diagrama de fases do sistema MgO-SiO₂ em temperatura kelvin



Fonte: Adaptada de KOKER, 2008

No Brasil, existem cerca de 1 Mt de rochas do tipo serpentinito com suas principais jazidas nos estados de Minas Gerais e Paraná (ALVES, N., 2011). A média de preço para uma tonelada de serpentinito é de USD 14,90 (CARMIGNANO; CARVALHO, 2014).

Nos últimos quarenta anos, o serpentinito é utilizado como fundente no processo de sinterização, mas, desde 2010, ele vem sendo substituído por calcário dolomítico por possuir alta sílica em sua composição. Ele é utilizado também na produção de pelotas de minério de ferro, apesar da presença de água estrutural diminuir a eficiência da calcinação.

Carmignano e Carvalho (2014) compararam pelotas feitas apenas com serpentinito, com pelotas 50% serpentinito/50% bentonita e pelotas com 100% bentonita. Ele concluiu que as pelotas com 100% de serpentinito possuíam menor resistência a compressão a frio e a pior resistência a abrasão e compressão a quente. As pelotas com serpentinito e bentonita apresentaram uma quantidade próxima de 0,2% de MgO e menor produção de finos durante a fase de queima, demonstrando o potencial de uso da combinação dos dois materiais, o que

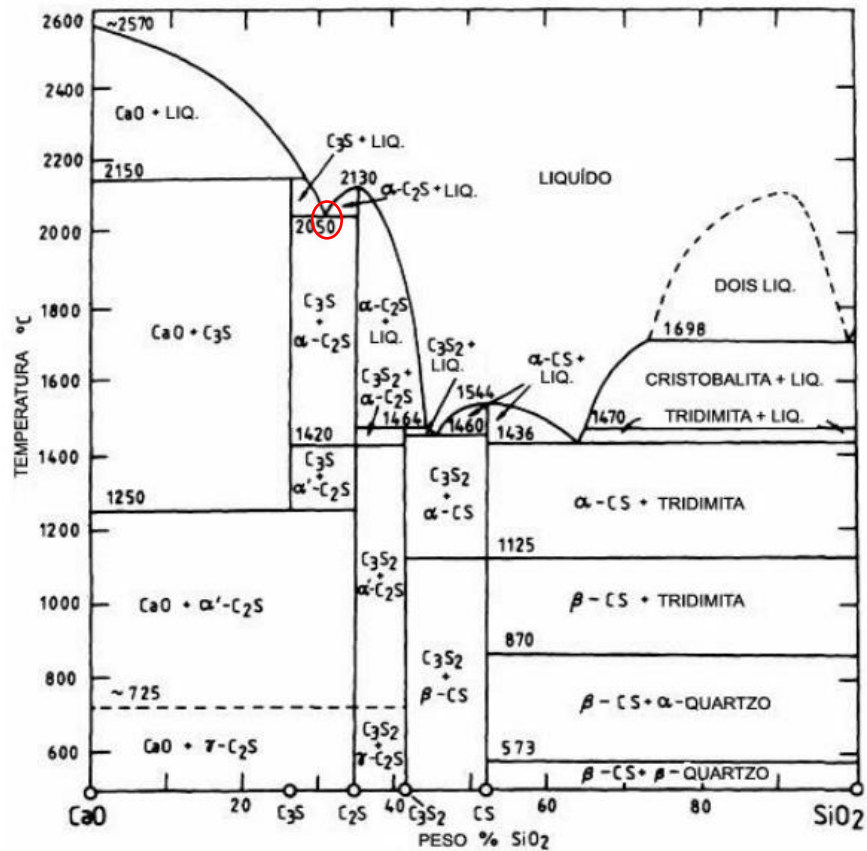
reduziria também o preço da pelota, uma vez que a bentonita é em média 9 vezes mais cara que o serpentinito.

Em relação ao serpentinito como agente de coating, tem-se o estudo de Basdag e Arol (2002) que concluiu que este material em pelotas para o processo HyL, gerou um índice de colagem próximo a 5%, usando a área superficial de 5.000 cm²/g e 10.000 cm²/g. Já em pelotas usadas no processo Midrex, teve-se um índice de 6,1 a 5.000 cm²/g. No estudo de Alencar, Emrich e Domingues (2014), percebeu-se que, uma quantidade maior de serpentinito como coating, gerou um acréscimo da colagem devido às pontes formadas de fases de escória ricas em silício (Si) e magnésio (Mg).

3.4.4 Cimento CPV-Ari

O Cimento Portland (CP) é um material utilizado desde 1824 para grandes construções, devido suas altas propriedades mecânicas. Constituído por fases do sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂, o CP reage com a água formando hidratos que garante sua resistência. Ele é feito a partir de uma mistura de clínquer moído com gesso. O clínquer é um produto granulado obtido de rochas carbonáticas e argilosas e possui óxidos de cálcio, sílica, alumina e ferro em sua composição.

Segundo Lourenço (2013), para se determinar as propriedades mecânicas do CP, deve-se analisar a composição do clínquer utilizado, sendo mais relevante a concentração de silicatos de cálcio. As fases mais presentes nele respectivamente são C₃S (silicato tricálcico - alita), C₂S (silicato bicálcico- belita), C₃A (aluminato tricálcico) e C₄AF (ferro aluminato tetra-cálcico) representadas no diagrama de fases da Figura 3.9. A fase de C₃S possui uma estrutura cristalina tetraédrica de SiO₂ com cálcio como cátions intersticiais que conferem a resistência mecânica inicial para a pega do cimento. Além disso, a alita é responsável por aproximadamente 70% do peso do clínquer e é formada, como visto no diagrama de fases, pela junção de C₂S com CaO acima de 1250 °C. É possível também obter a temperatura liquidus deste conjunto de fases que se localiza em um ponto peritético em 2050 °C.

Figura 3.9 – Diagrama de Fases do sistema CaO-SiO₂

Fonte: LOURENÇO, 2013

De acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland, o Cimento Portland possui onze tipos incluindo o comum, composto, alto forno, pozolânico e o ari. Este último é o conhecido também como cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) e é o cimento utilizado neste estudo. Ele possui composição de 95% a 100% de clínquer com gesso, zero teor de escória e gramatura baixa, por ficar mais tempo nos moinhos (ANDREATTA *et al.*, 2016).

A principal característica do CP V-ARI é a resistência a compressão adquirida mais rapidamente que o cimento normal, graças sua composição de mais de 70% de alita. Segundo Associação Brasileira de Cimento Portland, em 7 dias de secagem este cimento obtém a resistência à compressão igual a que os outros demoram 28 dias para atingir. A desvantagem em relação ao uso deste cimento é o custo 25% mais alto que o cimento comum. (Andreatta *et al.*, 2016).

O uso do CP como coating de pelotas é visto em alguns estudos como no de Bahgat *et al.* (2014), onde se observa a diminuição da porosidade da pelota com o aumento da quantidade de coating usado, além do aumento da taxa de redução e diminuição da concentração da pasta de cimento quando empregado o cimento na concentração entre 0,75 kg/t e 1 kg/t de

pelota. Além disso, concluiu-se também que a otimização da redução ocorreu quando se utilizou o coating com 12% de pasta de cimento e 1 kg de cimento/tonelada de pelota e com 20% de pasta de cimento e 0,5 kg de cimento/tonelada de pelota.

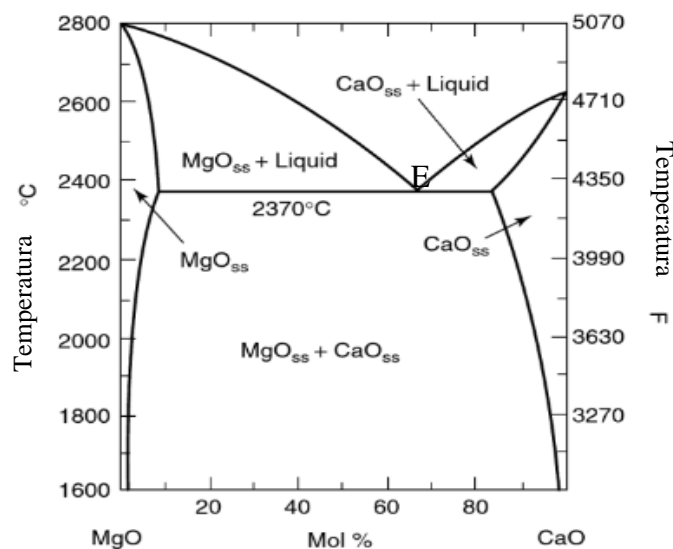
O cimento como agente de coating também foi estudado por Chapa e Duarte (2001), que, como resultado, observou uma redução de temperatura e ajuste da composição do gás, o que gerou a eliminação de *clusters* no processo e metalização acima de 94%, carbono abaixo de 1% e densidade maior que 5 g/cm².

3.4.5 Calcário dolomítico

A dolomita é um mineral com baixo custo e grande abundância no mundo do qual se obtém o calcário dolomítico. Segundo Ribeiro (2018), este mineral de cor rósea ou branca possui 30,4% CaO, 21,7% MgO, 47,7% CO₂ com propriedades similares a calcita. Sua dureza está entre 3,5 e 4 Mohs e densidade relativa de 2,85, características estas que levam seu uso para a fabricação de vidros, cerâmicas, siderurgia, papel, plásticos entre outros (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Segundo Ryosa *et al.* (2008), o calcário é composto, principalmente, por carbonato de cálcio (CaCO₃) e se descarboniza próximo à 900 °C em cal e CO₂. O diagrama de fases para o sistema MgO-CaO (Figura 3.10) indica as composições e temperaturas das suas principais substâncias presentes no calcário dolomítico, o óxido de cálcio e de magnésio. A partir dele, é possível identificar o ponto eutético e de fusão do sistema em 2370 °C (ponto E).

Figura 3.10 – Diagrama de fases do sistema binário MgO-CaO



Fonte: Adaptada de RICHERSON, 2006

O uso do calcário dolomítico como fonte de carbonato de cálcio é importante para a indústria metalúrgica. Nos processos pirometalúrgicos, o CaO presente no calcário dolomítico reage com impurezas do processo, como o enxofre, transformando-as em escória e facilita o escoamento desta escória por diminuir sua viscosidade e temperatura de fusão da carga (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

No estudo de Basdag e Arol (2002) o uso do calcário como coating em pelotas de HyL, gerou resultado em controlar a aglomeração, reduzindo o índice de colagem de 44,7% nas pelotas sem revestimentos para entre 27% e 33% em pelotas revestidas com calcário. O resultado foi mais positivo quando se utilizou uma mistura de calcário com bentonita, gerando IC entre 0% e 6,0%. Já na aplicação de patente de Saddik *et al.* (2017), a cobertura das pelotas revestidas por calcário foi entre 75% e 85% e este coating foi capaz de reduzir a aglomeração quando comparada com a pelota pura em temperaturas de 1100 °C.

3.5 Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma de Acoplamento Indutivo

A técnica de espectrometria de emissão atômica em plasma induzido (ICP-OES) é uma técnica de identificações do teor de cerca de 40 componentes químicos, principalmente metais, presentes em baixa concentração em amostras. Este tipo de ensaio, que se desenvolveu a partir da década de 70 no Brasil, possui alta sensibilidade na análise de amostras líquidas, identificando o comprimento de onda relacionada à liberação de radiação dos átomos em um processo de emissão atômica. Com isso, a espectrometria de emissão se baseia nas radiações com comprimento de onda nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético para gerar o espectrômetro da amostra. ICP-OES são simultâneos e sequenciais, ou seja, medem todos os comprimentos de onda um após o outro (PETRY, 2005).

Para ser analisada, a amostra líquida passa por um nebulizador gerando um aerossol, que passa para a câmara de nebulização, onde há separação de gotas maiores pelo impacto com as paredes. As gotas são encaminhadas para a região onde o plasma é formado, gerando a atomização e/ou ionização completa dos elementos presentes nesta zona (PETRY, 2005).

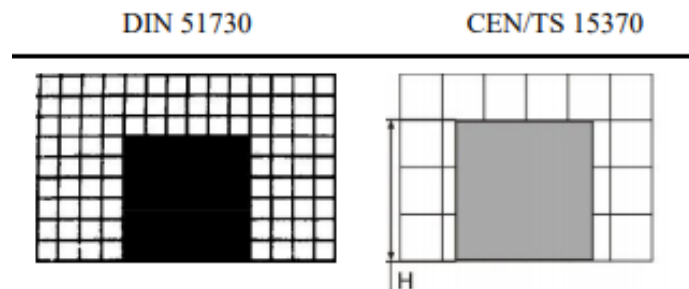
Esta técnica é utilizada em diversos âmbitos e áreas como geologia, meio ambiente, siderurgia, medicina, biologia entre outros. Rao *et al.* (2002), por exemplo, usaram esse tipo de espectrometria para obter as concentrações de ferro, cobalto, níquel, manganês, zinco, cobre, cádmio e chumbo no cabelo humano. Já Petry *et al.* (2005) utilizaram a técnica para analisar a

concentração de cromo, cobre, manganês, molibdênio, níquel, sílica, fosforo e vanádio em amostras de aço.

3.6 Ensaio de Fusibilidade

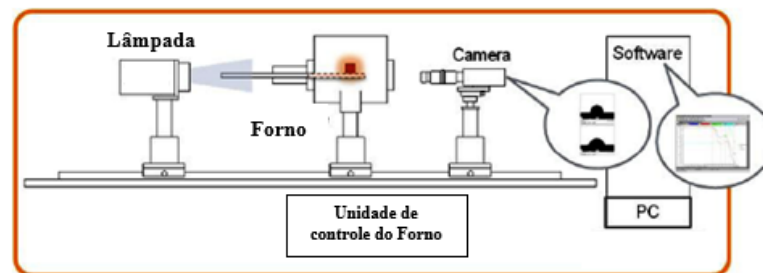
Para os ensaios de fusibilidade existem diversas normas que podem ser seguidas sendo as principais a norma alemã DIN51730, que determina a fusibilidade de cinzas volantes, e a norma europeia CEN/TS 15370, que indica o método para determinação do comportamento fusional das cinzas. Para este tipo de ensaio, é feita uma pastilha do material, com o formato retangular da Figura 3.11, que é submetida a um forno que possui todos seus parâmetros acompanhados por um software. Acoplado ao forno existe uma lâmpada e uma câmera fotográfica que constantemente monitora o que ocorre no seu interior (Figura 3.12).

Figura 3.11 – Formato comum da pastilha utilizada nos ensaios de fusibilidade seguindo as normas DIN 51730 e CEN/TS 15370



Fonte: DUONG; HRBEK, 2019

Figura 3.12 – Desenho esquemático do Forno de Fusibilidade

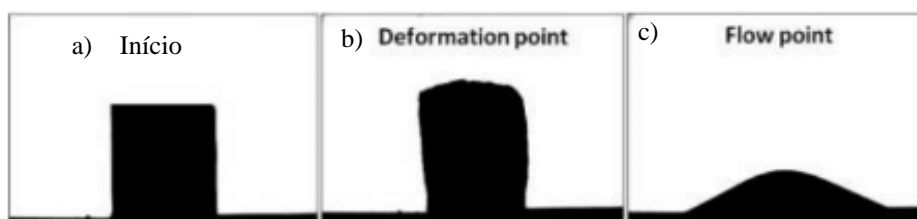


Fonte: Adaptada de ALENCAR *et al.*, (2012)

Os ensaios de fusibilidade permitem observar vários parâmetros da amostra desejada, dentro eles o ponto de deformação (*deformation point*) e o ponto de fluidez (*flow point*). O primeiro indica a temperatura onde a amostra inicia o amolecimento ou deformação e isso pode ser observado pelo início do arredondamento dos vértices e arestas das pastilhas (Figura 3.13b).

O *flow point* se refere a temperatura na qual a altura da pastilha se encontra em um terço da altura inicial (Figura 3.13c) e já possui fluidez próxima ao máximo do material.

Figura 3.13 – Indicação do deformation point e flow point durante o teste de fusibilidade



Fonte: Adaptada de ALENCAR *et. al.*, 2012

3.7 Software FactSage

O FactSage é um software eficiente e confiável de cálculos termodinâmicos. Possui um imenso conjunto de banco de dados termodinâmicos avaliados e otimizados para sistemas inorgânicos, que a partir da rotina de minimização da energia de Gibbs modela diversas formas tabulares e gráficas para materiais multifásicos. Foi criado em 2001 com a fusão das informações termodinâmicas do FACT-Win/F*A*C*T e ChemSage/SOLGASMIX pela Thermfact/CRCT e a GTT-Technologies. (Bale *et al.*,2009)

De acordo com o site do fabricante, FactSage 8.0, o módulo de diagramas de fase deste software permite “*calcular, plotar e editar as seções de diagrama de fases unárias, binárias, ternárias e multicomponentes em que seus eixos podem ser uma combinação de temperatura, pressão, volume, composição, atividade, potencial químico etc.*”. O usuário pode escolher entre um diagrama de fases binário ou um diagrama de triângulo de Gibbs, a composição e seus limites e os tipos de eixo para então o software montar o gráfico.

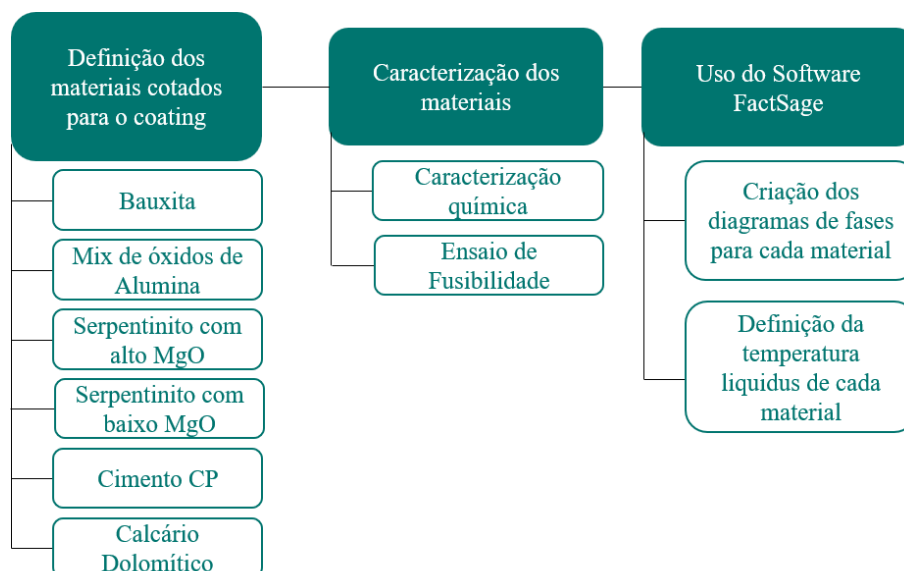
As principais bases de dados do FactSage podem ser divididas em FToxid, FTsalt, FThall, FThehg, FTmisc, FTpulp. O primeiro será o mais utilizado neste trabalho uma vez que contém dados de óxidos para escórias, vidros, minerais, cerâmicas, refratários entre outros. O FTsalt contém dados para sais puros e soluções formadas por vários cátions e ânions; FThall possui dados de alumínio metálico e 17 ligas; FThehg contém informações de mais de 1400 soluções aquosas; FTmisc é uma base para sistemas de cobre, níquel, zinco, enxofre etc.; FTpulp possui dados para a indústria de polpas e papeis (Bale *et al.*,2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Visão Geral

Uma visão geral dos procedimentos experimentais deste trabalho está apresentada na Figura 4.1. Os materiais avaliados neste estudo foram definidos a partir de estudos preliminares de caracterização. Após a definição e caracterização dos materiais foram criados diagramas de fases com auxílio do software FactSage. Estes diagramas foram analisados, em conjunto com os resultados da caracterização química, em termos da temperatura liquidus de cada material, a fim de se determinar o material que melhor se adequa ao uso como coating.

Figura 4.1 – Fluxograma dos procedimentos



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Materiais

Para a realização deste trabalho, os materiais cotados para avaliar a sua possível utilização como coating foram os seguintes:

- Bauxita
- Alomix (mix de óxidos de alumínio)
- Serpentinitos de alto teor de MgO e de baixo teor de MgO
- Cimento CPV-Ari
- Calcário Dolomítico

4.3 Caracterização das Amostras

As caracterizações das amostras, citadas na secção 4.2, foram realizadas no laboratório químico do Centro de Tecnologia de Ferrosos (CTF), unidade da Vale S.A. Os resultados de caracterização química foram aprovados por ferramentas de controle e garantia da qualidade, como cartas de controle e utilização de materiais de referência certificados.

4.3.1 Teor de ferro e perda por calcinação

A determinação de ferro nas amostras foi realizada de acordo com a norma ISO 2597 de 2015. Assim, o ferro (III) foi reduzido por cloreto de titânio (III) seguido da titulação com dicromato de potássio em concentração 1g/L utilizando um titulador modelo Titrande da marca Metrhom.

Já para a análise do ferro (II), seguiu-se a norma ISO 9035 de 2007. Foi utilizado como reagente o ácido clorídrico com concentração 1,16 g/ml a 1,19 g/ml, no qual a amostra de cada um dos materiais foi dissolvida. Posteriormente, esta solução foi titulada também com dicromato de potássio em um titulador modelo Titrande da marca Metrhom. Já para se obter a perda por calcinação (PPC) dos materiais, utilizou-se um analisador termogravimétrico (TGA) modelo 701 da marca LECO.

4.3.2 Espectrometria de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo (ICP-OES)

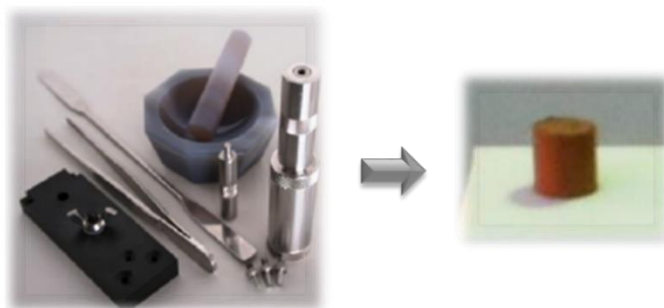
Para a determinação do teor de sílica (Si), alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), titânio (Ti) e magnésio (Mg), foi utilizada como referência a norma ISO 11535 de 2006. Utilizou-se um ICP-OES, espectrômetro de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo, modelo Varian 715 ES com vista radial acoplado com nebulizador seaspray, câmara de nebulização de quartzo duplo passo, umidificador de argônio e uma tocha de quartzo com tubo injetor de 1,8 mm de diâmetro interno. O plasma gerado utilizou argônio com pureza de 99,99%.

Para a fusão das amostras, foram utilizados os fundentes tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Com o objetivo de que houvesse a dissolução da massa fundida, uma solução de HCl de 25% foi utilizada. Por fim, os parâmetros instrumentais foram otimizados com solução multi-elementar SPECTROPURE.

4.3.3 Ensaio de fusibilidade

Para este ensaio, adaptou-se a norma de ensaio de fusibilidade de carvão mineral, a DIN 51730 (Determination of Fusibility of Fuel Ash). Os materiais foram preparados para a criação de corpos de prova cilíndricos de diâmetro e altura de 3 mm. Para isso, os cinco materiais secos e sem umidade superficial, foram peneirados na fração de 0,045 mm. Os corpos de prova para o ensaio de fusibilidade foram confeccionados por prensagem uniaxial. A Figura 4.2 ilustra os instrumentos utilizados para a confecção deles (almofariz, pistilo, espátula, pinça, prensador uniaxial de bancada), bem como o corpo de prova prensado.

Figura 4.2 – Instrumentos utilizados na fabricação de pastilhas para o ensaio de fusibilidade



Fonte: Figura gerada pelo laboratório químico do CTF.

O conjunto de sistemas utilizados no ensaio de fusibilidade (Figura 3.12) incluem uma lâmpada, forno da marca Hesse Instruments, câmera fotográfica, chiller (resfriador) e um software de análise de imagens do próprio fabricante do forno. Em relação aos parâmetros do forno, a taxa de aquecimento máxima é de 15 °C/min e a temperatura máxima que pode ser adotada neste experimento de 1600 °C.

Para este ensaio, foram aplicadas duas taxas de aquecimento diferentes, uma taxa de aquecimento 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, seguida de outra taxa de 5 °C/min desta temperatura até o fim do ensaio. O fim do ensaio ocorreu por identificação do *flow point* ou por atingimento da temperatura máxima. Os testes foram feitos em duplicata.

4.4 Uso do Software FactSage

A partir dos dados obtidos quanto à química dos materiais, utilizou-se o software FactSage versão 8.0Edu com banco de dados FToxid para gerar diagramas de fases binários (Apêndice A), em função dos dois óxidos com maior concentração em cada material. Como

existem outros óxidos minoritários, foi feito um ajuste para os óxidos de maior concentração ficarem na base de 100%, seguindo a Equação 4.1 (elaborada pela autora). Foi feita uma análise nos pontos de transformação para essa composição ajustada até alcançar a curva liquidus.

$$\frac{\% \text{ do óxido de maior concentração}}{\% \text{ do óxido de maior concentração} + \% \text{ do óxido de 2}^{\circ} \text{ maior concentração}} = x \quad (4.1)$$

Os diagramas gerados para cada material foram:

- diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, para analisar as amostras de bauxita e alomix (mix de óxidos de alumínio);
- diagrama de fases do sistema MgO-SiO_2 , para analisar as amostras de serpentinitos de alto e baixo MgO;
- diagrama de fases do sistema CaO-SiO_2 , para analisar as amostras de cimento CPV-Ari;
- diagrama de fases do sistema MgO-CaO , para analisar as amostras de calcário dolomítico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Amostras

5.1.1 Bauxita

A Tabela 5.1 mostra a composição química obtida para a amostra de bauxita. Observa-se que os componentes majoritários são Al_2O_3 (53,46%), SiO_2 (7,41%) e ferro total (11,58%). Estes resultados estão de acordo com a bauxita metalúrgica analisada por Pascoal e Pandolfelli (2000). A alta perda por calcinação (PPC) pode-se dar pela desidroxilação da boehmita, uma das principais fases da bauxita, que tem perda de massa de 15% entre 480 °C e 580 °C (DENIGRES, 2016).

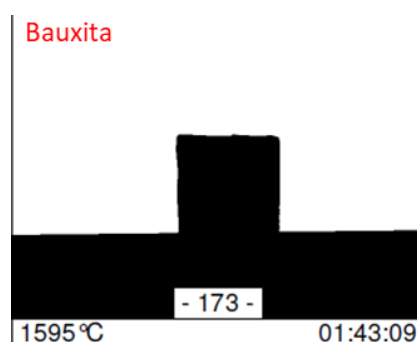
Tabela 5.1 – Composição química da bauxita

Material	Fet	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Mn	P	TiO_2	PPC
Bauxita	11,58	7,41	53,46	0,01	0,02	0,06	0,005	2,82	18,58

Fonte: Elaborada pela autora

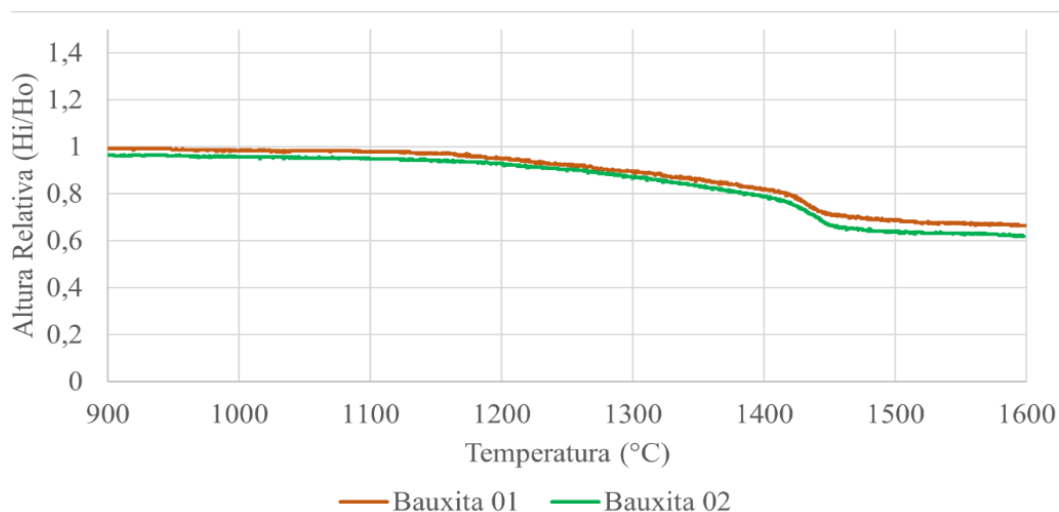
Os resultados de fusibilidade indicaram que na temperatura máxima ensaiada (1600 °C) o ponto de deformação (*deformation point*) da bauxita foi atingido, uma vez que o formato inicial do corpo de prova não se alterou significativamente, ocorrendo apenas uma pequena redução de altura com o alongamento horizontal das bordas superiores, como ilustrado na Figura 5.1. A partir da temperatura de, aproximadamente, 1200 °C, a altura relativa do corpo de prova começa a reduzir (gráfico da Figura 5.2). Além disso, observa-se também que a bauxita chegou a 60% da sua altura inicial ao fim do ensaio.

Figura 5.1 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para a bauxita



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.2 – Curva de variação relativa em função da temperatura da bauxita



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com Ghiggi (2013), a pequena redução de massa entre 1100-1200 °C pode ter sido causada pelo início da formação da fase líquida da mulita e tridimita e entre 1300-1400 °C, pode ter acontecido o eutético das fases mulita e tridimita. Já para Aquino (2007), próximo a 1100 °C a fase líquida composta de SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 começa a se formar, enquanto em 1200 °C a fase coríndon atinge o máximo de Al_2O_3 incorporado. Aumentando mais a temperatura, o óxido de alumínio se difunde do coríndon para o líquido. Assim, podem ter ocorrido as mudanças na estrutura da bauxita, impactando na redução da altura observada.

Considerando os resultados obtidos com os ensaios, pode-se avaliar que a bauxita é um material resistente a altas temperaturas pela presença principal das fases aluminosas. Normalmente, as fases de hidróxidos e óxi-hidróxidos de alumínio, a gibbsita e boehmita, principais componentes das bauxitas, em temperaturas acima de 1000 °C se tornam alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), também conhecida como coríndon, componente que se destaca pela elevada resistência ao calor, corrosão e mecânica (DENIGRES, 2016).

5.1.2 Alomix (mix de óxidos de alumínio)

A partir da caracterização química do mix de óxidos de alumínio, foi obtida a percentagem de cada componente como mostra a Tabela 5.2. Como esperado, os óxidos em maiores concentrações, o Al_2O_3 (79,34%) e o SiO_2 (6,97%), uma vez que a bauxita é seu precursor (ELFUSA, 2018).

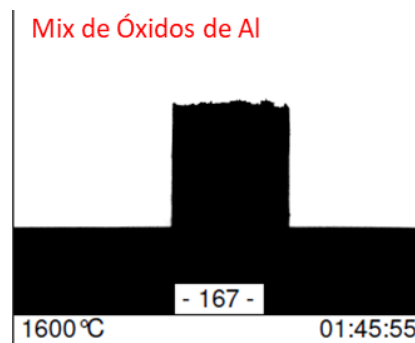
Tabela 5.2 – Composição química do mix de óxidos de alumínio

Material	Fet	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	PPC
Mix de Óxidos de Al	0,72	6,97	79,34	0,45	5,70	-

Fonte: Elaborada pela autora

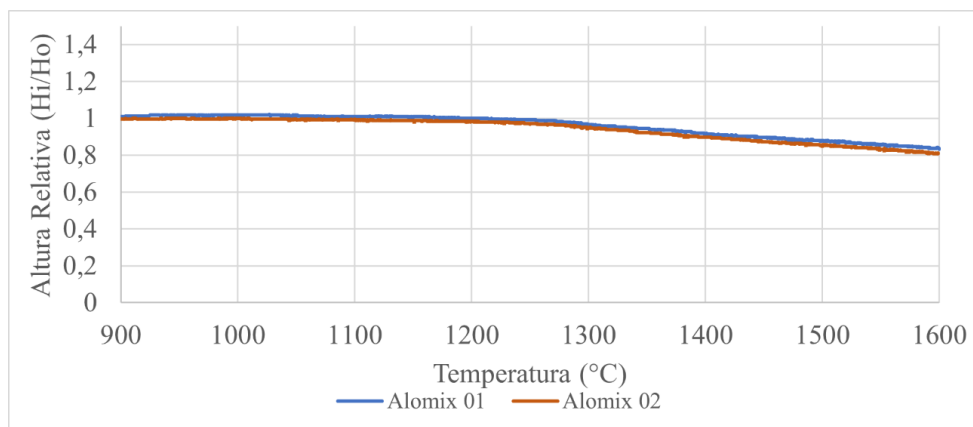
Para o ensaio de fusibilidade, o mix de alumínio atingiu o *deformation point* na temperatura máxima do ensaio (1600 °C). Isto é observado na Figura 5.3, onde mostra que o corpo de prova ainda apresentava aspecto retangular na face frontal e com a superfície superior ligeiramente irregular. O gráfico gerado pela variação da altura relativa em função da temperatura (Figura 5.4) indicou que houve uma perda de cerca de 20% da altura relativa. Essa variação pode ter se dado pela perda de água proveniente da desidroxilação do hidróxido de alumínio, presente em fases aluminosas, na formação do Al₂O₃, conforme a Equação 5.1 (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Figura 5.3 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para o alomix



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.4 – Curva de variação relativa em função da temperatura do Alomix



Fonte: Elaborada pela autora



Portanto, pode-se pressupor que o mix de óxidos de alumínio possui boa refratariedade principalmente pela alta presença de alumínio em sua composição. Neste sentido, sua baixa alteração dimensional em temperaturas próximas a 1600 °C, o tornaria um ótimo material para revestir pelotas de redução direta. Isto porque uma temperatura média utilizada na redução da pelota no forno é próxima à 950 °C, e assim, o coating permaneceria sólido a esta temperatura, criando a barreira física contra o enganchamento do ferro fibroso (ALENCAR, 2015). Entretanto seria necessário analisar o seu impacto no índice de colagem e a aderência às pelotas, uma vez que na literatura apenas um estudo relatou sua eficiência (HAYASHI; SAWAI; IGUCHI, 1993).

5.1.3 Serpentinóis de alto teor de MgO e baixo teor de MgO

O serpentinito foi avaliado em duas concentrações diferentes, com alto MgO (serpentinito A) e com baixo MgO (serpentinito B) (Tabela 5.3). Os resultados das análises químicas indicaram que com o aumento do MgO, a concentração de SiO₂ diminuiu de 12,77%. A composição do serpentinito A se aproxima da estudada por Ferreira (2017), incluindo a perda por calcinação. Já a composição do serpentinito B se aproxima do resíduo de serpentinito estudado por Presotto e Mymrine (2012), diferenciando na perda ao fogo (12,3%). Segundo Santos e Yada (1988), o talco, fase comumente presente em serpentinitos, em altas temperaturas, se transforma em enstatita e cristobalita, liberando água, o que pode explicar a perda por calcinação observada nos dois materiais.

Tabela 5.3 – Composição química dos serpentinitos

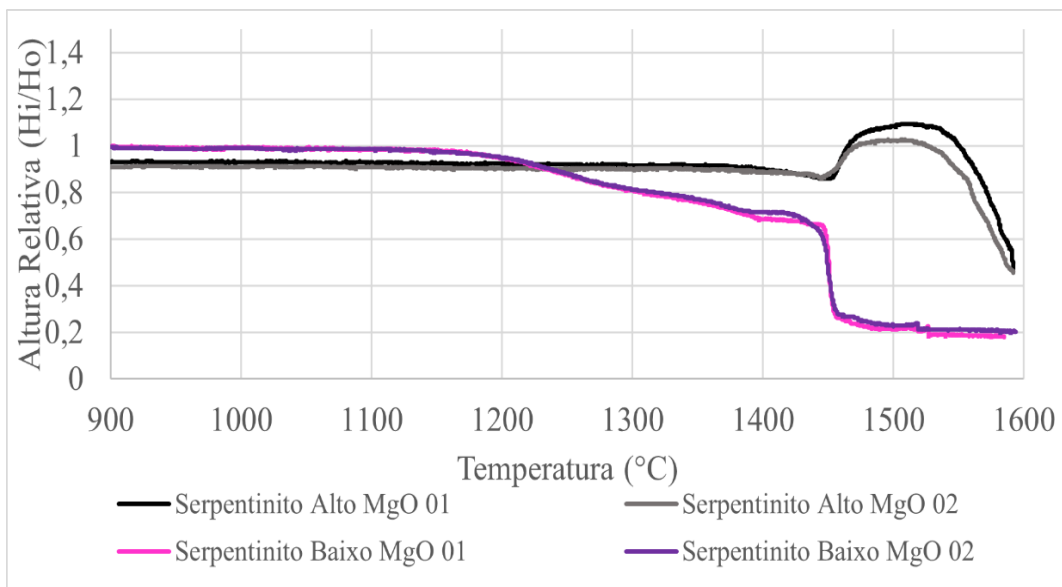
Material	Fet	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	TiO ₂	PPC
Serpentinito Alto MgO	8,36	37,77	0,70	0,08	37,90	0,05	0,013	0,09	11,49
Serpentinito Baixo MgO	5,12	50,54	2,59	0,11	30,09	0,10	0,013	0,09	6,98

Fonte: Elaborada pela autora

Em relação ao ensaio de fusibilidade destes materiais, observou-se que o serpentinito B atingiu o ponto de fluidez (*flow point*) enquanto o serpentinito A não, isto é, o primeiro atingiu 20% da altura inicial no fim do ensaio, enquanto o segundo atingiu, aproximadamente, 45%

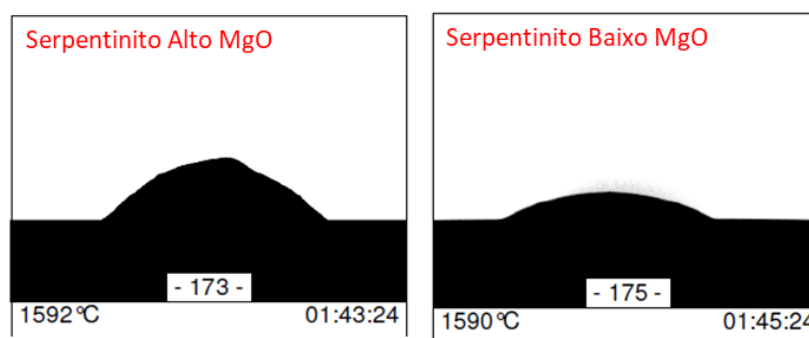
(Figura 5.5). Assim, o corpo de prova do B fluíu mais, criando um topo circular com diâmetro maior e altura menor que o serpentinito A, na mesma temperatura próxima a 1600 °C (Figura 5.6). Pode-se observar também que, a partir de 1450 °C, ocorreu uma expansão seguida de uma retração da altura relativa do serpentinito A, e uma retração acentuada do serpentinito B. Estas expansões e retrações, provavelmente, estão relacionadas com as fases minerais presentes no serpentinito.

Figura 5.5 – Curva de variação relativa em função da temperatura dos serpentinitos



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.6 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para os serpentinitos



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com Raad (2008), a maior concentração de SiO₂ e menor de MgO poderia diminuir seu ponto de fusão para até 1713 °C, ressaltando que o MgO puro tem ponto de fusão de 2800 °C. Como consequência da diminuição do ponto de fusão, o serpentinito B gerou maior fluidez e maior redução de altura quando exposto à altas temperaturas.

Aliado a isto, de acordo com Pereira (2012) e Guo *et al.* (2015), os coatings com maior concentração de MgO são os que se mostraram mais efetivos na redução do índice de colagem. Outro ponto relevante se dá no fato de que o serpentinito A se mostrou mais estável até temperaturas próximas a 1400 °C enquanto o B iniciou transformações térmicas próximo a 1150 °C. Considerando estes aspectos, o serpentinito com alto MgO, provavelmente. Seria mais eficaz como coating que o serpentinito com baixo MgO.

5.1.4 Cimento CPV-Ari

Para o cimento analisado, obteve-se uma composição química majoritária de CaO (68,08%) e SiO₂ (21,16%) (Tabela 5.4), similar a reportada por Romano *et al.* (2016), por Gonçalves, Toledo e Fairbairn (2006) e por Simões *et al.* (2013). A perda por calcinação foi baixa (2,39%), quando comparada aos outros materiais estudados, porém próxima ao valor encontrado por Romano *et al.* (2016) em seu estudo (2,16%). Esta perda pode estar relacionada com a perda da água presente na gipsita, uma das possíveis fases do cimento, que possui em sua composição cerca de 20,9% de água, e perde $\frac{3}{4}$ desta na calcinação (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005).

Tabela 5.4 – Composição química do cimento

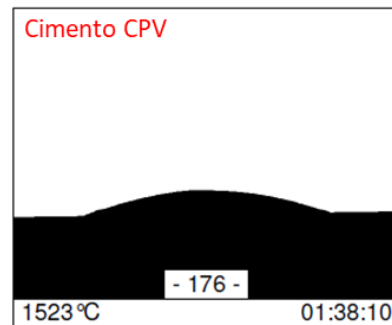
Material	Fet	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	PPC
Cimento CPV	1,39	21,16	4,71	68,08	0,48	0,15	2,39

Fonte: Elaborada pela autora

No ensaio de fusibilidade, o cimento obteve seu *flow point* em 1523 °C, se deformando totalmente da geometria inicial do corpo de prova (Figura 5.7). A curva de variação da altura com a temperatura (Figura 5.8) indicou que a deformação ocorre entre 1300 °C e 1500 °C, temperatura na qual a altura teve uma queda brusca. Assim, o ensaio se encerrou com altura relativa final de 20% da inicial.

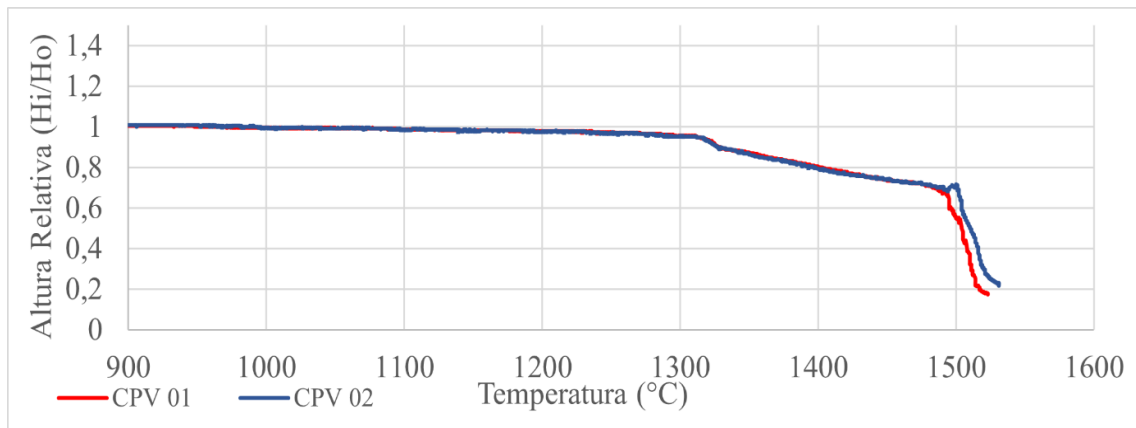
A fase ferrita (C₄AF) em conjunto com o aluminato (C₃A), componentes comumente encontrados nos cimentos Portland como fase minoritária, geram uma fase líquida próximo a 1300 °C, o que pode justificar o início da queda de altura relativa do material (TENÓRIO, 2003a). A 1500 °C, onde há uma queda brusca de altura relativa, provavelmente, devido a uma mudança de fase que ocorreu nesta temperatura.

Figura 5.7 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade para o cimento



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.8 – Curva de variação de altura relativa em função da temperatura do cimento



Fonte: Elaborada pela autora

O cimento foi um dos materiais que atingiu o *flow point*, porém ele foi o que suportou maiores temperaturas (1300 °C) sem se deformar, portanto, poderia ser um material interessante para o uso como coating, uma vez que, um forno de redução direta costuma a operar entre 800-1000 °C (BATTLE *et al.*, 2014). Além disso, Zhong *et al.* (2013) afirmaram que, quanto maior a concentração de CaO, em temperaturas usuais do forno, menor seria a aglomeração e o cimento possui alta concentração deste óxido (68%).

5.1.5 Calcário dolomítico

As análises da composição química (Tabela 5.5) indicaram que o calcário dolomítico possui alta concentração de CaO (29,87%) e de MgO (19,89%). Sua composição se diferenciou da analisada por Santana *et al.* (2002) e Souza e Bragança (2013), uma vez que possui menos

de 1% de SiO_2 e maior perda por calcinação. O PPC encontrado pode ser justificado pela sua alta concentração de CO_2 , próxima a 47,7%, por ser um carbonato (RIBEIRO, 2018).

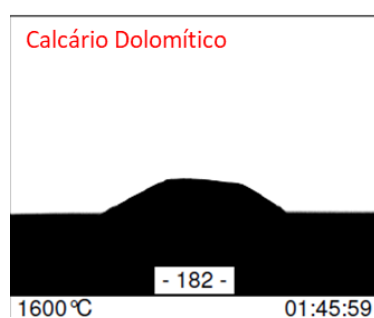
Tabela 5.5 – Composição química do calcário dolomítico

Material	Fet	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Mn	P	TiO_2	PPC
Calcário Dolomítico	1,35	0,86	0,24	29,87	19,89	0,34	0,003	0,01	46,32

Fonte: Elaborada pela autora

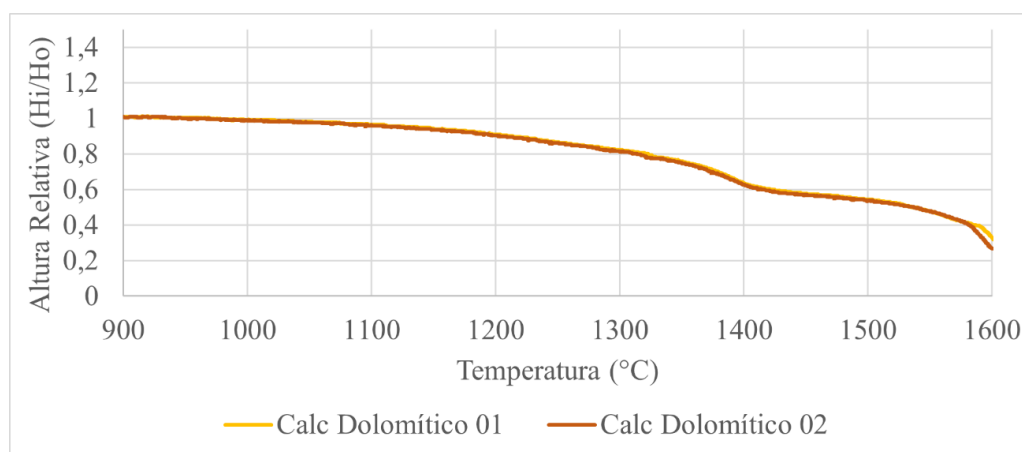
Em relação ao ensaio de fusibilidade, na temperatura final do ensaio (1600 °C), o calcário dolomítico mostrou-se deformado, se aproximando a um formato trapezoidal, com base mais larga que o topo e lados inclinados (Figura 5.9). Esta mudança de formato indicou que houve uma certa fluidez do material na temperatura final, demonstrado também pela curva (Figura 5.10), onde pode-se observar uma mudança na altura relativa iniciando-se em 1050 °C, chegando em 1600 °C, com perda de 70% da altura inicial.

Figura 5.9 – Fotografia do momento final do ensaio de fusibilidade do calcário dolomítico



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5.10 – Curva de variação relativa em função da temperatura do calcário dolomítico



Fonte: Elaborada pela autora

A redução da altura (próximas de 1100 °C e 1400 °C) pode ter se dado pela decomposição do CaCO_3 em CaO , que diminui o volume molar de 36,9 cm^3/mol para 16,9 cm^3/mol , além do aumentar a liberação de gases, que aumentam a pressão interna e fragmentam os grãos (SOUZA; BRAGANÇA, 2013)

Com relação a aplicação deste material como coating, pode-se pressupor que a alta presença de MgO e CaO terá uma influência positiva na redução da colagem de pelotas (PEREIRA, 2012; GUO *et al.*, 2015; ZHONG *et al.*, 2013). Além disso, a partir dos ensaios, é possível afirmar que, nesta composição, o calcário dolomítico suportaria temperaturas de redução próximas a 1100 °C sem grandes alterações físicas e até 1300 °C com pouca deformação. Portanto, avaliando apenas condições térmicas e interações teóricas, o calcário dolomítico seria um bom coating de pelotas de redução direta até cerca de 1300 °C.

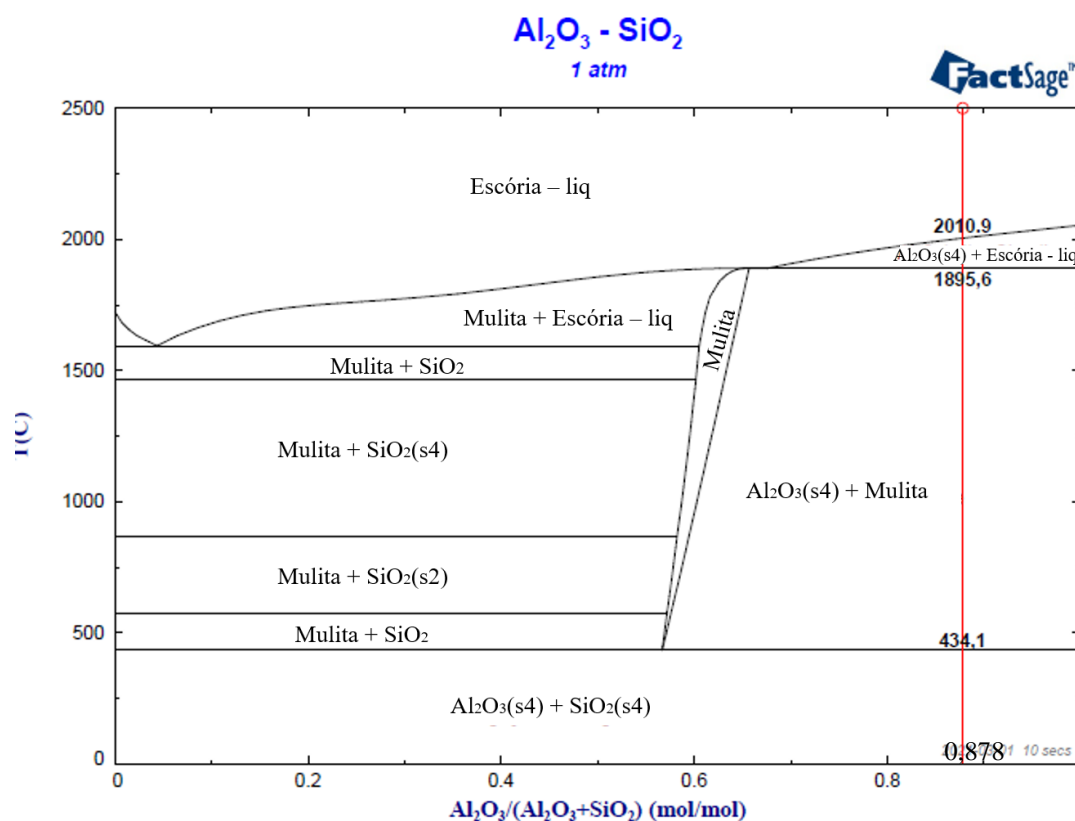
5.2 Análise dos Diagramas de Fases Binários

5.2.1 Bauxita

Apesar do ferro total ser o segundo maior óxido identificado na bauxita, foram considerados os óxidos de alumínio e de silício para gerar o diagrama de fases pelo software FactSage (Figura 5.11). O ferro, normalmente encontrado como hematita na bauxita, não influenciaria nas análises, pois ele impacta principalmente na característica eletromagnética e na cor do material (AQUINO, 2007), propriedades estas que não influenciam na análise. Utilizando a Equação 4.1, obteve-se o ponto 0,878 e a partir dele gerou-se uma reta no eixo x do diagrama, para avaliar as transformações da bauxita em função da variação da temperatura.

De forma geral, o diagrama de fases gerado (Figura 5.11) se aproximou do teórico (Figura 3.7), em relação às fases e temperaturas de transformações. As fases observadas foram a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), o quartzo L ($\text{SiO}_2(\text{s})$), quartzo H ($\text{SiO}_2(\text{s}2)$), a tridimita ($\text{SiO}_2(\text{s}4)$), a cristobalita ($\text{SiO}_2(\text{s}6)$), o coríndon alfa ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4)$) e a escória líquida (mistura dos óxidos de alumínio e silício). O coríndon é responsável pelo alto ponto de fusão do material, uma vez que suporta temperaturas próximas a 2000 °C (NAVARRO *et al.*, 2017; VITOR *et al.*, 2016).

Figura 5.11 – Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aplicado à composição da bauxita



Fonte: Elaborada pela autora

Para a linha de transformações de fases gerada, observou-se que o material sofre três mudanças de fases com o aumento de temperatura de 0 °C a 3000 °C. Estas mudanças estão relatadas na Tabela 5.6. A transformação de fase a 434 °C ocorre pelo início da cristalização da mulita, que dissolve o SiO_2 em sua estrutura (AQUINO, 2007). A mulita e o coríndon se mantêm sólidos até 1895 °C, temperatura em que a mulita se liquefaz. Assim, esta bauxita teria início da sua fusão em 1895 °C alcançando o encontro com a linha liquidus em 2010,9 °C, com a liquefação final do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 5.6 – Fases presentes em cada faixa de temperatura na Bauxita

Faixa de temperatura	Fase presente
0 °C – 434,1 °C	Coríndon + Quartzo
434,1 °C – 1895,6 °C	Coríndon + Mulita
1895,6 °C – 2010,9 °C	Coríndon + Escória (mistura líquida de óxido de sílica e alumina)
2010,9 °C – 3000 °C	Escória

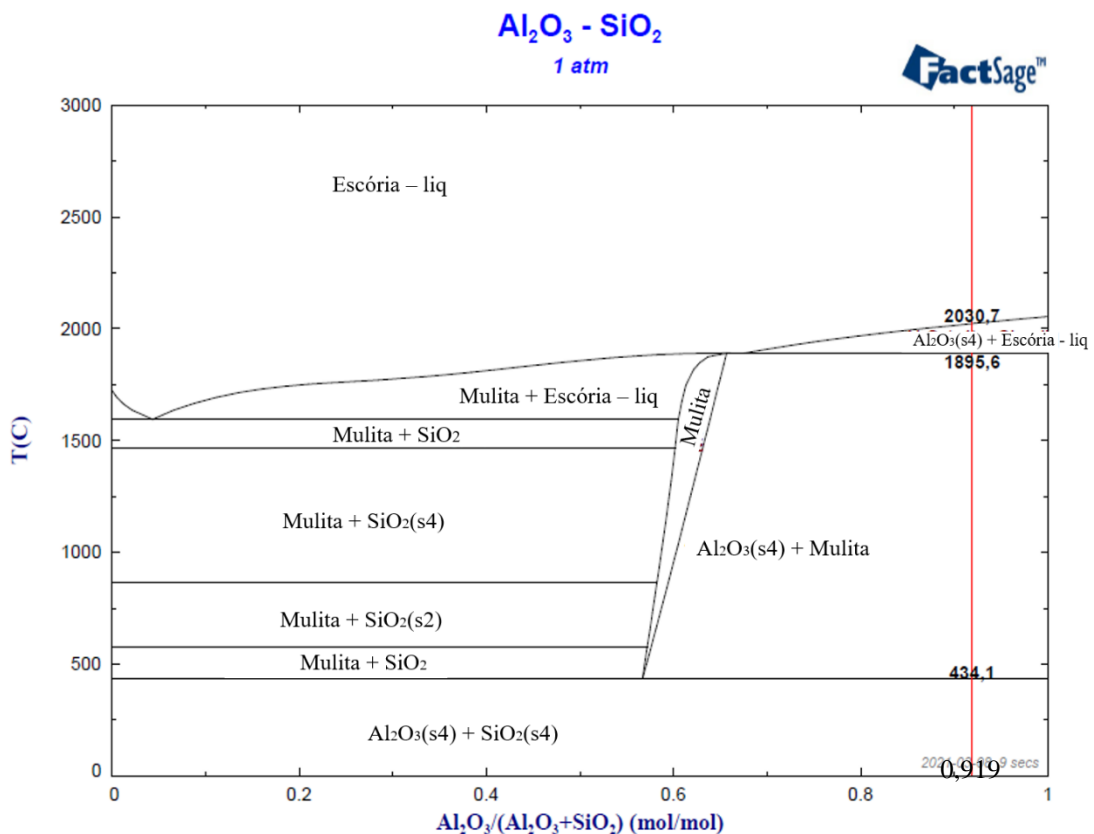
Fonte: Elaborada pela autora

Analisando apenas a questão refratária da bauxita, este material estaria em linha para uso como coating para pelotas de forno de redução direta. Isto porque ele suporta temperaturas maiores que 1600 °C, teoricamente até 2010 °C, temperaturas adequadas para este tipo de forno. Confrontando com os dados existentes do uso como o revestimento de pelotas, seu histórico é diverso e contraditório, uma vez que um autor indica que a bauxita reduziu o índice de colagem (BASDAG; AROL, 2002), enquanto outro indica que aumentou o IC (PEREIRA, 2012), sendo necessário mais estudos neste aspecto.

5.2.2 Alomix (mix de óxidos de alumínio)

Considerando os óxidos majoritários no alomix, Al_2O_3 e SiO_2 , gerou-se um diagrama de fases (Figura 5.12), e utilizou a linha de transformações no ponto 0,919 do eixo x (ponto definido pela Equação 4.1). A Tabela 5.12 mostra as fases definidas pelas linhas de amarração do diagrama. Observa-se que as fases são similares ao que foi encontrado para a bauxita, entretanto, aumentando a concentração de Al_2O_3 , do ponto da bauxita (0,878) ao do alomix (0,919), acarreta o aumento do ponto de fusão do coríndon.

Figura 5.12 – Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - SiO_2 aplicado à composição do alomix



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.7 – Fases presentes em cada faixa de temperatura no mix de óxidos de alumínio

Faixa de temperatura	Fases presentes
0 °C – 434,1 °C	Coríndon + Quartzo
434,1 °C – 1895,6 °C	Coríndon + Mulita
1895,6 °C – 2030,7 °C	Coríndon + Escória (mistura líquida de óxido de sílica e alumina)
2030,7 °C – 3000 °C	Escória

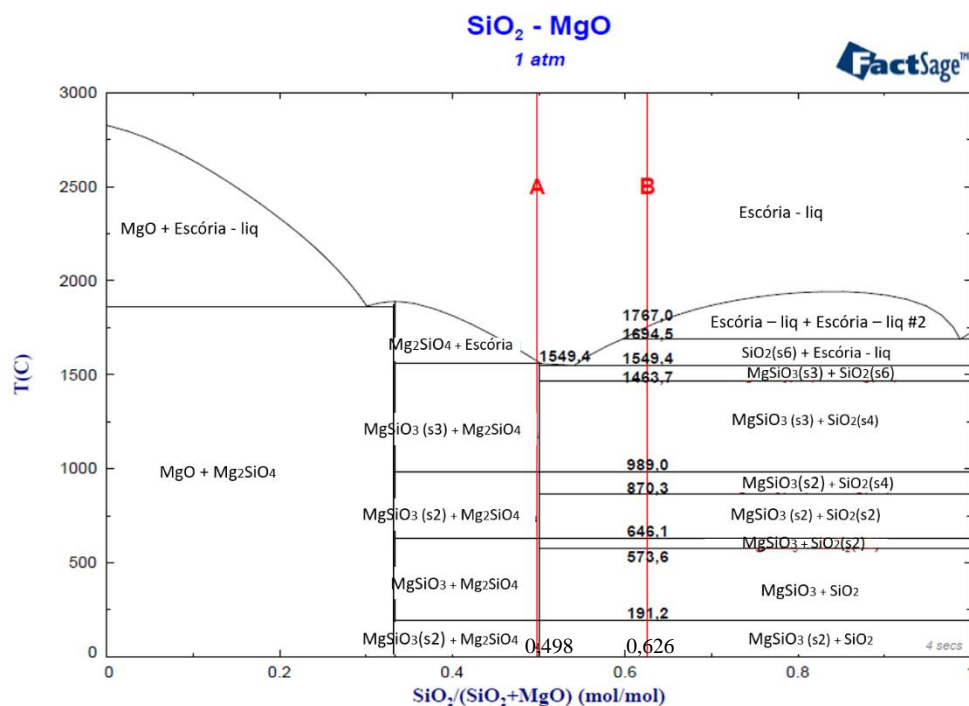
Fonte: Elaborada pela autora

Assim, considerando apenas com a análise do diagrama de fases, este material teria início da sua fundição em 1895,6 °C e sua fusão completa em 2030,7 °C. Este resultado pode estar de acordo com o observado no ensaio de fusibilidade, uma vez que não houve alteração na fluidez da amostra até 1600 °C. Outra conclusão obtida, comparando o mix de óxidos de alumínio com a bauxita, seria de que quanto maior é a concentração de Al₂O₃ em um sistema Al₂O₃-SiO₂, maior será a temperatura liquidus do material.

5.2.3 Serpentinóis de alto teor de MgO e de baixo teor de MgO

Com o conhecimento dos dois principais óxidos, criou-se o digrama do sistema MgO e SiO₂ (Figura 5.13) e aplicou-se a Equação 4.1 às composições do serpentinito A e B. Assim se obtiveram duas linhas de transformações, a primeira para o serpentinito A para a concentração no ponto 0,498 do eixo x e a segunda, para o B para a concentração no ponto 0,626 do eixo x.

Figura 5.13 – Diagrama de fases do sistema SiO₂-MgO aplicado às composições dos serpentinitos



Fonte: Elaborada pela autora

Este diagrama (Figura 5.8) se aproximou do diagrama teórico (Figura 3.8) e as fases identificadas no diagrama foram a periclase (MgO), forsterita (Mg₂SiO₄), low-clinoenstatita (MgSiO₃(s)), ortho-enstatita (MgSiO₃(s2)), proto-enstatita (MgSiO₃(s3)), quartzo L (SiO₂(s)) e quartzo H (SiO₂ (s2)), tridimita (SiO₂(s4), cristobalita (SiO₂(s6)) e a escória (mistura líquida de óxidos de magnésio e silício).

Para as transformações do serpentinito A (Tabela 5.8), observou-se que a linha de transformações coincidiu com a delimitação de fases do próprio diagrama, sendo assim, a cada mudança de patamar de temperatura, só se observava uma fase. Já para o serpentinito B (Tabela 5.9), identificou-se a presença de duas fases a cada campo, uma de óxido de silício puro e outra da mistura dos óxidos de silício e magnésio. Concluiu-se através do diagrama que o encontro da linha de transformações com a linha liquidus do digrama para o serpentinito A foi em 1549,4 °C e do B foi em 1767,0 °C.

Tabela 5.8 – Fases presentes em cada faixa de temperatura no serpentinito A

Faixa de temperatura	Fases presentes
0 °C – 191,2 °C	Ortho-enstatita
191,2 °C – 646,1 °C	Low-clinoenstatita
646,1 °C – 989,0 °C	Ortho-enstatita
989,0 °C – 1549,4 °C	Proto-enstatita
1549,4 °C – 3000 °C	Escória líquida

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.9 – Fases presentes em cada faixa de temperatura no serpentinito B

Faixa de temperatura	Fases presentes
0 °C – 191,2 °C	Ortho-enstatita + quartzo L
191,2 °C – 573,6 °C	Low-clinoenstatita + quartzo L
573,6 °C – 646,1 °C	Low-clinoenstatita + quartzo H
646,1 °C – 870,3 °C	Ortho-enstatita + quartzo H
870,3 °C – 989,0 °C	Ortho-enstatita + tridimita
989,0 °C – 1463,7 °C	Proto-enstatita + tridimita
1463,7 °C – 1549,4 °C	Proto-enstatita + cristobalita
1549,4 °C – 1694,5 °C	Cristobalita + escória
1694,5 °C – 1767,0 °C	2 escórias líquidas
1767,0 °C – 3000 °C	Escória líquida final

Fonte: Elaborada pela autora

Observou-se que na maioria das temperaturas avaliadas há evidência de uma das quatro formas da enstatita (MgSiO₃), proto, ortho, low clino e high clino. A fase ortho da enstatita é a forma mais estável em baixas temperaturas (abaixo de 1000 °C) e se transforma em proto próximo a 1000 °C (BROWN, MORITOMO, SMITH, 1961; YANG; GHOSE, 1995). Já a

proto-enstatita se transforma em high clinoenstatita em temperaturas acima de 1400 °C (SMITH, 1959).

A presença poliformas da fase enstatita no serpentinito A pode explicar a expansão observada na Figura 5.3 (seção 5.1.3), próximo a 1450 °C, uma vez que esta fase possui elevado coeficiente de dilatação térmica linear (ZAUBERAS; RIELLA, 2001). Também pelo diagrama de fases, verifica-se que a queda de altura observada para este material no ensaio de fusibilidade, próximo a 1550 °C, pode ter sido causada pela transformação da fase enstatita em líquido. Já para o serpentinito B, a maior queda observada no ensaio de fusibilidade, perto de 1450 °C, pode ter sido causada pela mudança de fase da tridimita para cristobalita, como observado no diagrama de fases. Isto porque, esta mudança é uma transformação reconstrutiva, que envolve quebra de ligações e rearranjo de átomos da tridimita para a cristobalita, saindo de uma fase com densidade menor para uma com densidade maior, podendo gerar a queda de altura relativa observada (HARIMA, 1997).

Mesmo que o diagrama de fases gerado permita justificar o resultado do ensaio de fusibilidade, ele se opõe ao resultado do ensaio em relação à temperatura liquidus, pois no diagrama haveria formação da fase líquida em ambas as composições, a 1549 °C, sendo para o serpentinito B totalmente líquido a partir apenas de 1767 °C, enquanto pelo ensaio de fusibilidade se observa que o serpentinito B se liquefaz para uma temperatura menor que o A. Uma justificativa plausível para esta diferença se daria ao fato de ter se considerado apenas os óxidos do sistema SiO₂ e MgO para a formação do diagrama, desconsiderando os outros componentes que podem ter influenciado na mudança do ponto de fusão.

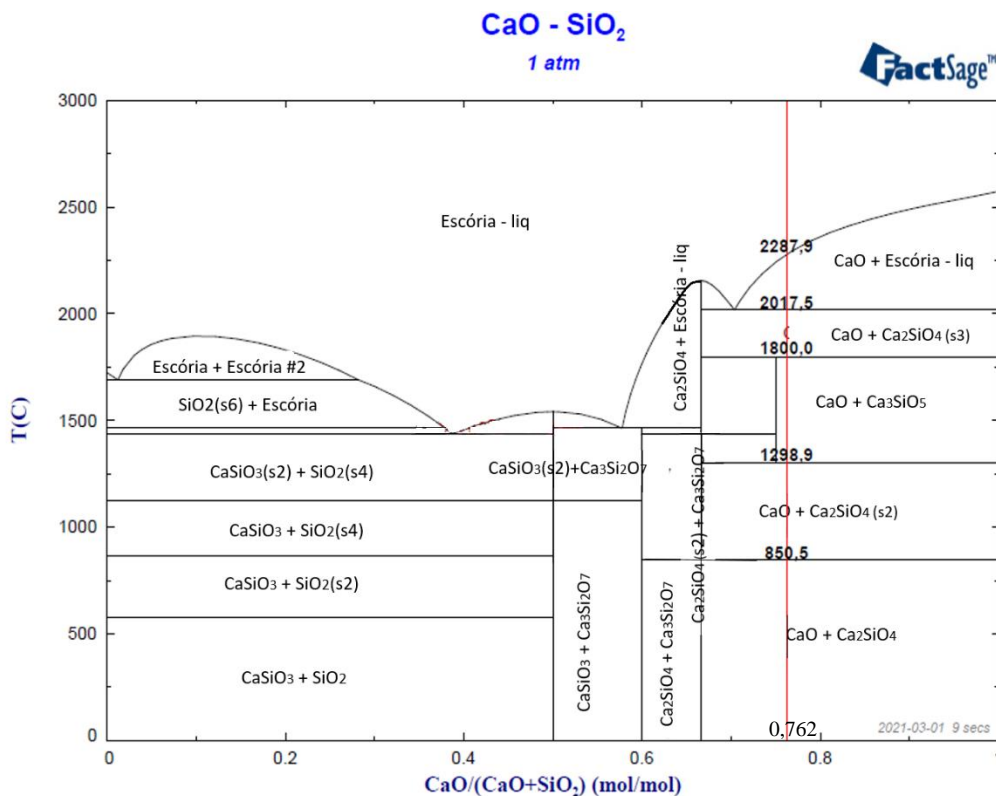
5.2.4 Cimento CPV-Ari

Com o conhecimento dos componentes majoritários, gerou-se o diagrama de fases do sistema CaO-SiO₂ (Figura 5.14) e criou-se a linha de transformações aplicada a composição química obtida, no ponto 0,762 no eixo x, usando a Equação 4.1. Em geral, o diagrama apresentou as fases olivina (Ca₂SiO₄(s)), alpha-prime (Ca₂SiO₄(s2)), alpha (Ca₂SiO₄(s3)), rankinita (Ca₂Si₂O₇), hatrurita (Ca₃SiO₅), cal (CaO), wollastonita (CaSiO₃(s2)), quartzo (SiO₂(s e s2)), tridimita (SiO₂(s4)) e cristobalita (SiO₂(s6)).

O diagrama apresentou pequenas diferenças na nomenclatura das fases quando comparado ao diagrama teórico (Figura 3.9), em que C₃S (alita) se equipara ao Ca₃SiO₅, C₂S (belita) seria representado pelas suas poliformas Ca₂SiO₄(s2), Ca₂SiO₄(s), Ca₂SiO₄(s3) e o CS

seria a wollastonita (DARIZ; SCHMID, 2017; TENÓRIO et al., 2003a). Além disso, no diagrama teórico, os campos entre 1298 °C e 1800 °C (eixo y) entre 0,75 e 1 (eixo x) são considerados apenas um campo, com as fases CaO e C₃S enquanto no diagrama gerado são dois campos distintos, com as fases CaO + C₃S e CaO + C₂S. Isto pode ser explicado pelo fato da fase C₂S formar o C₃S em altas temperaturas, mas, ao mesmo tempo, poder formar sua poliforma C₂S- α , fase pouco estável e não desejada nos cimentos Portland (WESSELSKY; JENSEN, 2009; BARBOSA, PORTELLA, 2019). Assim, esta fase instável pode ter sido desconsiderada do diagrama teórico.

Figura 5.14 – Diagrama de fases do sistema CaO-SiO₂ aplicado à composição do cimento



Fonte: Elaborada pela autora

Para a linha de transformações (ponto 0,762), observa-se as fases descritas na Tabela 5.10. A fase de cal (CaO) está presente em todas as transformações, uma vez que seu ponto de fusão é próximo de 2287,9 °C.

Tabela 5.10 – Fases presentes em cada faixa de temperatura do cimento

Faixa de temperatura	Fases presentes
0 °C – 850,5 °C	Cal + Belita
850,5 °C – 1298,9 °C	Cal + Belita
1298,9 °C – 1800,0 °C	Cal + Alita

1800,0 °C – 2017,5 °C	Cal + Belita
2017,5 °C – 2287,9 °C	Cal + Escória Líquida
2287,9 °C – 3000 °C	Escória Líquida (mix de óxidos de Ca e Si)

Fonte: Elaborada pela autora

A belita, que costuma a representar de 15% a 30% do o peso do cimento, é a primeira fase de cal e sílica formada, que insere toda a sílica em sua composição próximo a 1200 °C. Com o aumento da temperatura, entre 1200 °C e 1500 °C, a alita é formada pela junção de belita e cal por difusão no estado sólido (TENÓRIO *et al.*, 2003a; TENÓRIO *et al.*, 2003b, RAAD, 2008; COSTA, 2013). Essa transição para a alita pode explicar a mudança brusca na altura relativa observada no ensaio de fusibilidade (Figura 5.8) próximo a 1500 °C.

Por fim, a alita se transforma novamente em belita, $C_2S-\alpha$, e finalmente atinge sua temperatura liquidus em 2287,9 °C. Porém, essa temperatura não ficou de acordo com o resultado dos ensaios de fusibilidade, uma vez que em temperaturas próximas a 1600 °C já havia alta fluidez no material. A razão do ocorrido pode ser dar pelo fato de ter sido apenas considerado o sistema CaO-SiO₂, desconsiderando os demais óxidos minoritários.

Interessante observar que, para aumentar a temperatura liquidus, de acordo com o diagrama, seria necessário aumentar a concentração de CaO no cimento de 76%, na composição atual, até 100%, em que a temperatura seria próxima a 2600 °C e mesmo com este aumento, o material passaria pelas mesmas transformações descritas anteriormente.

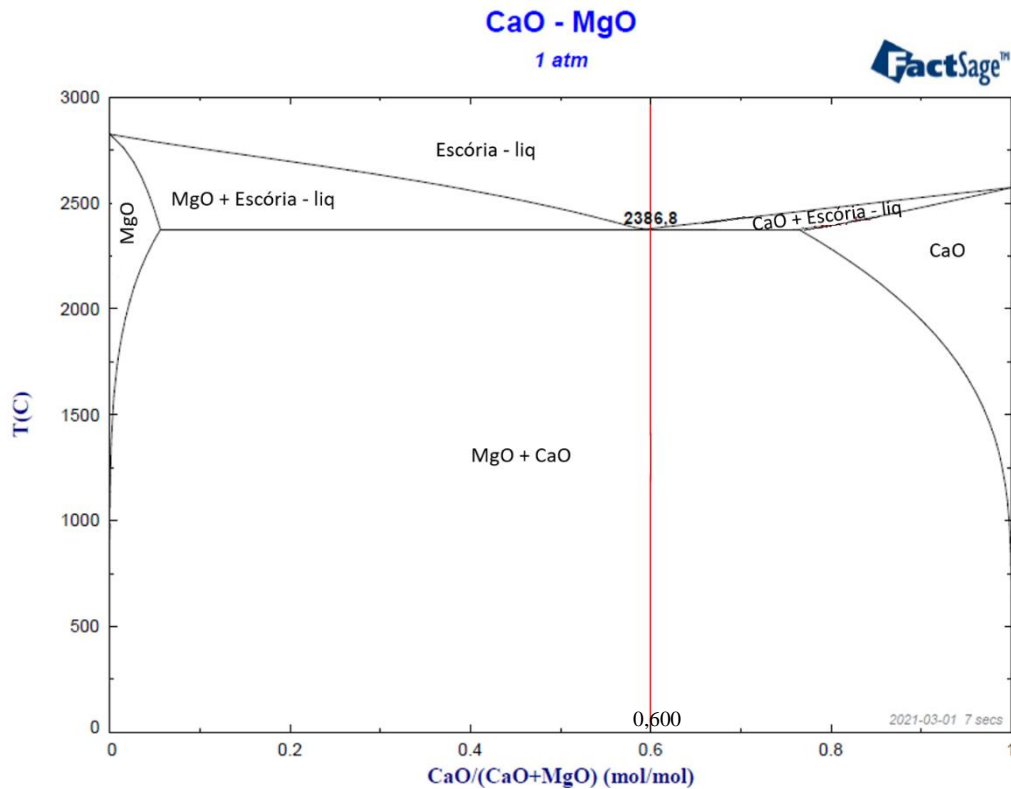
5.2.5 Calcário dolomítico

A partir dos componentes majoritários, gerou-se o diagrama de fases do sistema MgO-CaO (Figura 5.15) e a linha de transformações no ponto 0,600 do eixo x ao se aplicar a Equação 4.1. Para este diagrama de fases, foram identificadas apenas a fase líquida e as fases dos monóxidos, uma vez que o MgO e o CaO são imiscíveis. Portanto, no diagrama tem-se as fases MgO, CaO e a última fase seria a escória (mistura líquida de óxidos de cálcio e magnésio).

Para a composição do material em questão, ele passaria apenas por uma mudança de fase, como indica a Tabela 5.16. Observa-se que no diagrama de fases, a partir de 1100 °C inicia-se uma diminuição na quantidade da fase MgO (esta diminuição pode ser calculada aplicando a regra da alavanca – Apêndice B). Esta diminuição pode estar associada à primeira alteração na inclinação da curva de altura relativa por temperatura, obtida no ensaio de fusibilidade (Figura 5.10). A segunda alteração na inclinação (Figura 5.10) pode ser observada

no diagrama próximo a 1400 °C, em que, aliada a redução do teor de MgO, também se iniciou uma redução do teor de CaO.

Figura 5.15 – Diagrama de fases do sistema CaO-MgO aplicado à composição do calcário dolomítico



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.11 – Fases presentes em cada faixa de temperatura do calcário dolomítico

Faixa de temperatura	Fases presentes
0 °C – 2386,6 °C	Cal + óxido de Magnésio
2386,6 °C – 3000 °C	Escória (mistura líquida dos óxidos de Ca e Mg)

Fonte: Elaborada pela autora

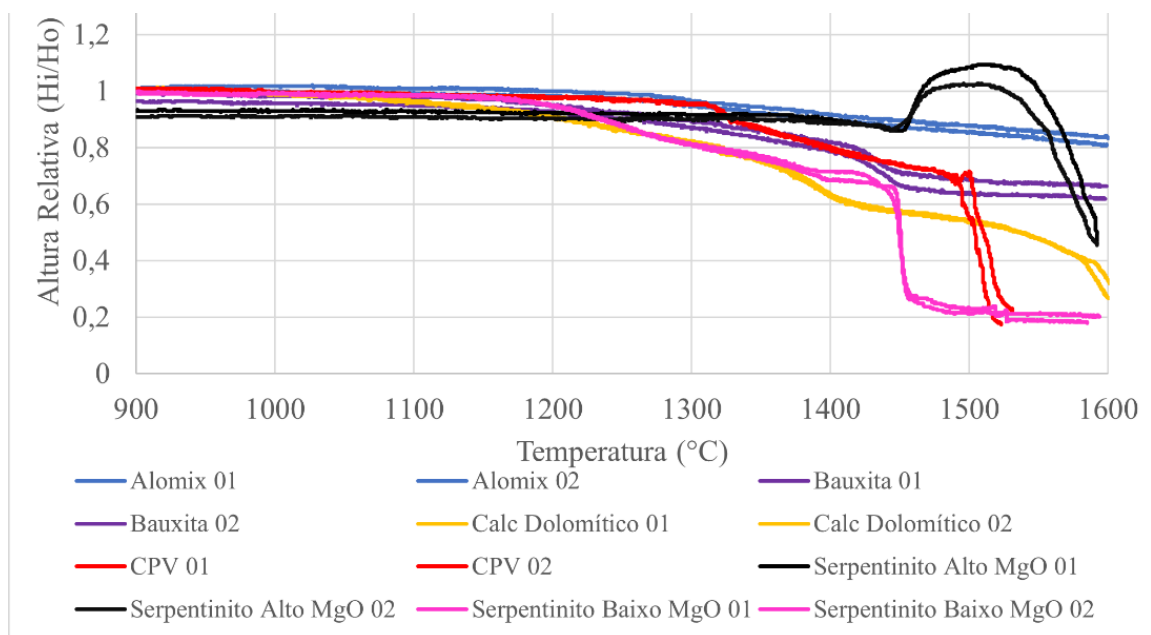
Segundo Raad (2008), produtos compostos por MgO-CaO possuem refratariedade em 2300 °C, uma vez que o composto MgO possui ponto de fusão em 2800 °C e o CaO em 2570 °C. Este fato está em concordância com a projeção da composição do calcário dolomítico estudado, que passa exatamente pelo ponto eutético do gráfico, a 2386,8 °C. Observou-se que para aumentar esta temperatura liquidus bastava aumentar a concentração de MgO, que poderia impactar esta temperatura em até 2800 °C, ou aumentar a concentração de CaO, que poderia levar a temperatura até cerca de 2600 °C.

5.3 Comparação entre os Materiais

A primeira comparação possível entre os materiais seria a temperatura em que cada um alcançou seu *flow point* (ponto de fluidez) ou *deformation point* (ponto de deformação) no ensaio de fusibilidade. Observou-se que a bauxita, o mix de óxidos de alumínio e serpentinito alto MgO não atingiram o *flow point* próximo a 1600 °C. Com isto, pode-se concluir que fluíram menos em altas temperaturas, apesar do serpentinito de alto MgO ter passado do *deformation point*, por ter deformado além do arredondamento das bordas do corpo de prova, enquanto os outros dois finalizaram o teste exatamente no *deformation point*.

Assim, observando o gráfico que agrupa todas as curvas de variações relativas de altura por temperatura (Figura 5.16), a ordem dos materiais que menos fluíram e se modificaram em altas temperaturas seria, seguindo a sequência, mix de óxidos de alumínio, bauxita, serpentinito de alto MgO, calcário dolomítico, cimento e serpentinito de baixo MgO. Porém, é importante ressaltar que o ensaio de fusibilidade foi feito em um ambiente atmosférico, enquanto na indústria o ambiente é uma atmosfera redutora, o que pode impactar nos resultados observados quando estes materiais forem aplicados diretamente à indústria.

Figura 5.16 – Curva de variação de altura relativa em função da temperatura dos materiais



Fonte: Elaborada pela autora

Em relação aos diagramas de fases gerados, os materiais que suportariam maior temperatura até que se tornassem líquidos seriam o calcário dolomítico e o cimento (Tabela 5.12). Porém, pelos ensaios de fusibilidade observou-se que estes materiais não suportariam estas temperaturas, uma vez que se fluidificaram, reduzindo sua altura inicial em 80% em 1600 °C e 1500 °C, respectivamente. Ou seja, a presença dos compostos minoritários, não representados nos diagramas binários, pode ter gerado formação de fases líquidas à menores temperaturas. Com esta fase líquida presente, pode ocorrer rearranjando das partículas sólidas, tornando um sólido mais viscoso, além da dissolução das fases sólidas restantes (PURGATO, BRESSIANI, J; BRESSIANI, A., 2006). Portanto, a consequência da formação desta fase líquida pode ser a diminuição da temperatura liquidus final do material em geral.

Tabela 5.12 – Temperaturas líquidas dos materiais de acordo com os diagramas de fases

Material	Bauxita	Mix de óxidos de alumínio	Serpentinito de alto MgO	Serpentinito de baixo MgO	Calcário dolomítico	Cimento
Temperatura	2010,9 °C	2030,7 °C	1549,4 °C	1767,0 °C	2386,8 °C	2287,9 °C

Fonte: Elaborada pela autora

Os materiais com maiores temperaturas liquidus seriam, então, o mix de óxidos de alumínio e a bauxita. Para estes, os resultados dos ensaios de fusibilidade foram condizentes com o projetado no diagrama de fases, uma vez que até 1600 °C observou-se baixa fluidez nestes materiais. Este resultado pode estar diretamente relacionado com o fato de possuírem alta concentração de coríndon, um composto com alta refratariedade. Porém, importante ressaltar que o coríndon é um material com elevada dureza, o que dificulta sua moagem podendo impactar na sua aplicação como coating. Outra observação gerada está no aumento da concentração de Al₂O₃ no material que aumenta a sua refratariedade, uma vez que o mix de óxidos possui maior concentração que a bauxita e, como consequência, maior refratariedade.

Nota-se que, mesmo que alguns materiais suportem menores temperaturas sem se fluidificarem, todos permaneceram não deformados em temperaturas mínimas de 1050 °C. Assim, todos poderiam ser utilizados como coatings em fornos com temperatura máxima de 1050 °C, já acima das comumente utilizadas pelo processo HyL e Midrex, garantindo a barreira física a formação dos whiskers de ferro.

Analisando apenas a influência dos componentes majoritários dos materiais com a colagem observada em outros estudos, os compostos com alta concentração de MgO se mostrariam mais eficientes (PEREIRA, 2012, ZHONG *et al.* (2013). Seguindo esta lógica, os

serpentinitos e o calcário dolomítico seriam os materiais que mais reduziriam o índice de colagem, por possuírem mais MgO em sua composição, seguido do cimento CPV, que possui o maior teor de CaO.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível analisar materiais com diferentes proporções de óxidos refratários, identificando como a composição química poderia interferir na fluidez e na mudança das fases quando eles eram expostos a altas temperaturas.

Observou-se que os materiais com maior concentração de óxido de alumínio, o mix de óxidos de alumínio e a bauxita, foram os materiais que menos fluíram, respectivamente, em temperaturas até 1600 °C. A partir disso foi possível concluir que, quanto maior concentração de Al_2O_3 , mais refratário o material se tornou. Em seguida, na ordem de fluidez, estariam o serpentinito de alto MgO, calcário dolomítico, cimento, serpentinito de baixo teor de MgO. Com isso, concluiu-se que, entre os serpentinitos, uma maior concentração de MgO levou a uma maior refratariedade.

Este resultado de refratariedade não foi devidamente comprovado pelos diagramas de fases gerados para a maioria dos materiais, com exceção da bauxita e mix de óxidos de alumínio. Então, em temperaturas abaixo da temperatura liquidus identificada no diagrama, os materiais fluíram. Isto ocorreu, principalmente, pelo fato de o diagrama ter sido gerado apenas em função dos dois óxidos majoritários, podendo os compostos intermediários ou minoritários (provavelmente impurezas) terem reduzido o ponto de amolecimento e fusão dos materiais.

Em relação à temperatura máxima em que todos os materiais suportaram sem se deformar, pôde-se observar que todos alcançaram temperaturas próximas a 1050 °C. Com isso, eles poderiam ser utilizados em fornos de redução até esta temperatura, podendo gerar a barreira física à formação dos whiskers de ferro nas pelotas. Como os fornos de redução direta usualmente funcionam em temperaturas próximas a 950 °C, apenas analisando a refratariedade dos materiais, já seria possível um incremento de temperatura, aumentando a eficiência dos mesmos.

Portanto, para todos os materiais analisados, observou-se um potencial uso como coating, se destacando a bauxita e o mix de óxidos de alumínio, desde que se respeite a temperatura limite de *flow point*.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se, para trabalhos futuros, a realização de ensaios para obtenção do índice de colagem para estes materiais, permitindo a comparação com os ensaios aqui apresentados. Além disso, poderia ser feito o teste de fusibilidade em temperaturas maiores que 1600 °C para os três materiais que não atingiram seu *flow point* a esta temperatura (bauxita, alomix e serpentinito alto MgO). Outra sugestão seria um trabalho com foco na viscosidade dos refratários em altas temperaturas, para uma avaliação do melhor agente de coating.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AÇO BRASIL. **A idade do ferro**. 2019. Disponível em: http://www.acobrasil.org.br/site2015/siderurgia_mundo.asp. Acesso em: 20 mai. 2020.
- ALENCAR, J. P. S. G. **Avaliação do efeito da temperatura na morfologia do ferro metálico e na formação da colagem em diferentes tipos de pelotas de redução direta**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- ALENCAR, J. P. S. G. EMRICH, M.; DOMINGUES, A. **Estudo de alternativas de coating para temperaturas extremas de bustle gás**. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas ,44., Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, 15., Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 2., Belo Horizonte, set. 2014.
- ALENCAR, J. P. S. G. *et al.* **Understanding the behavior of sinter feeds at high temperatures**. In: International Congress on the Science and Technology of Ironmaking – ICSTI, 6., International Meeting on Ironmaking, 42., International Symposium on Iron Ore, 13., Rio de Janeiro, oct. 14-18, 2012.
- ALVES, N. S. M. de S. **Serpentinito como alternativa para carbonatação mineral**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- ANDREATTA, G. L. *et al.* **Comparação do desempenho de concretos produzidos com o cimento CP II-F-40, CP V-Ari e o cimento branco estrutural**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 58., Anais. Belo Horizonte, 2016.
- AQUINO, T. F. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **O que é CP V-ARI?** Disponível em: <https://abcp.org.br/perguntas-frequentes/>. Acesso em: 23 fev. 2021.
- ATSUSHI, M.; UEMURA, H.; SAKAGUCHI, T. **MIDREX Process**. Kobelco Technology Review, n. 29, 2010.
- BAHGAT, M. *et al.* **Comparative reduction behavior of various cement coated iron ore pellets**. Journal of Metallurgical Engineering (ME), v. 4, n. 31, 2014.
- BAHGAT, M. *et al.* **Steel Dust as a Coating Agent for Iron Ore Pellets at Ironmaking**. World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, v.12, n.5, 2018.
- BAILON, A. M. G. *et al.* **Determinação de metodologia para avaliação das causas de colagem em reatores de redução direta**. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 41., Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12., Vila Velha, 12-26 set. 2011.

BALE, C.W. *et al.* **FactSage thermochemical software and databases — recent developments.** Calphad. v. 33, n. 2, jun. 2009, p. 295-311.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B. **Gipsita.** Rochas e Minerais Industriais, CETEM, c. 21, 2005, p. 449-470.

BARBOSA, W.; PORTELA, K. F. **Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland.** Cerâmica, v.65, n.373, São Paulo, jan./mar. 2019.

BASDAG, A.; AROL, A. **Coating of iron oxide pellets for direct reduction.** Scandinavian Journal of Metallurgy; n. 31, Denmark, 2002, p. 229–233.

BATTLE, T. *et al.* **The direct reduction of Iron.** Treatise on Process Metallurgy, v. 3., 2014.

BROWN, W. L.; MORITOMO, N.; SMITH, J. V. **A structural explanation of the polymorphism and transitions of MgSiO₃.** The Journal of Geology, v.69, e.5, 1961, p. 609– 616.

CALLISTER, W.D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** LTC Editora, ed. 5, 2002.

CARMIGNANO, O. R. D.; CARVALHO, C. de F. **Comparison between bentonite and serpentinite in the production process of iron ore pellets.** REM: R. Esc. Minas, ed. 67(1). Ouro Preto, jan./mar. 2014, p. 47-53.

CHAPA, L.; DUARTE, P. E. **The importance of iron ores in direct reduction.** CVRD Seminar. Brasil, 2001.

CONSTANTINO, V. R. L. *et al.* **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático.** Quím. Nova, v.25, n.3, São Paulo, maio 2002.

COSTA, E. B. **Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

DARIZ, P.; SCHMID, T. **Ferruginous phases in 19th century lime and cement mortars: A Ramanmicrospectroscopic study.** Materials Characterization, v. 129, 2017, p. 9-17.

DENIGRES, R. W. N. **Síntese e evolução térmica de boehmitas com diversas morfologias.** 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

DROZDA, F.O. **Desenvolvimento in situ de revestimentos cerâmicos de alumina pelo processo de plasma com arco transferido.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

DUONG, V. M.; HRBEK, J. **Optical assessment of ash melting behavior of solid fuels.** PALIVA, v. 11., 2019, p. 32 – 37.

DUTTA, S. K.; SAH, R. **Direct reduced iron: production. In encyclopedia of iron, steel, and their alloys.** Taylor and Francis: New York, mar. 2016; p. 1082-1108.

ELFUSA. **ALOMIX - r (macro) >> rebolos.** 2018. Disponível em: <http://www.elfusa.com.br/aimg/produtos/abrasivos-alomix-rebolo.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2020.

FactSage 8.0. Disponível em: <http://www.factsage.com/>. Acesso em: 22 jul. 2020.

FARIA, R. M. de. **Estudo da dispersão das propriedades físico-químicas em blocos de alumina marrom obtida por eletrofundição.** 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais Convencionais e Avançados) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade Federal de São Paulo, Lorena, 2016.

FERREIRA, L. **Caracterização de serpentinito e esteatito ocorrentes em Nova Lima/MG, antes e após processo de moagem, calcinação e separação magnética.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

FERREIRA, L., BRANDÃO, P. R. G.; CARMIGNANO, O. R. D. R. **Caracterização de Serpentinito antes e após calcinação a 1200°C.** *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 16, n. 3, jul./set. 2019, p. 363-369.

GHIGGI, M. L. F. **Comportamento de cinzas de misturas de carvões para PCI de alto-forno em testes de fusibilidade e de viscosidade – relação com a composição química e mineralógica.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

GONÇALVES, J. P.; TODELO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica.** *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 6, n. 4, out./dez. 2006, p. 83-94.

GUO, Lei *et al.* **Influence of different MgO coating methods on preventing sticking during reduction of Fe₂O₃ particles in a fluidized bed.** *Materials Today: Proceedings*: ed. 2., 2015, p. 332 – 341.

H2FUTURE. **Verbund Solutions GmbH.** Disponível em: <<https://www.h2future-project.eu>>. Acesso em 10 abr. 2021.

HARIMA, E. **Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada.** 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

HAYASHI, S.; SAWAI, S.; IGUCHI, Y. **Influence of Coating Oxide and Sulfur Pressure on Sticking during Fluidized Bed Reduction of Iron Ores.** *ISIJ International*, ed. 33., c. 10, 1993, p. 1078–1087

HERCULANO, G. E. G. C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HYBRIT. **Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology Brochure**. 2016. Disponível em: <:https://ssabwebsitecdn.azureedge.net/-/media/hybrit/files/hybrit_brochure.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2021.

KEMPKA, A. **Auto-redução do ferro-esponja: Uma nova técnica para o aumento de sua qualidade**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KOKER, N. **Liquid state physics of the MgO-SiO₂ system at deep mantle pressures**. 2008. Tese (Doutorado em Geologia) – The University of Michigan, Ann Arbor, 2008.

KOMATINA, M.; GUDENAU, H. **The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed**. Journal of Metallurgy, ed.10., c.4, 2004, p. 309-328.

LOURENÇO, R. **Aplicação de resíduo de bauxita como fonte de Al₂O₃ e Fe₂O₃ na preparação de clínqueres de cimentos Portland**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios**. CETEM/MCTIC, ed. 6., cap. 15.2. 2018, p. 677-721. Disponível em: <https://www.cetem.gov.br/images/capitulos/2018/capitulo15-2.pdf>. Acesso em 20 mai. 2020.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. ed. 5., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 932p. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/476> . Acesso em: 24 jul. 2020.

MAFRA, W. **Introdução à siderurgia**. Vale, out. 2018. (Arquivo Interno)

MAFRA, W. **Utilização de minério de ferro na siderurgia – aglomeração -pelotização**. Vale, mar. de 2019. (Arquivo Interno)

MAO, H; SELLEBY, M.; SUNDMAN, B. **Phase equilibria and thermodynamics in the Al₂O₃-SiO₂ system -Modeling of mullite and liquid**. Journal of the American Ceramic Society. v. 88., n. 9., set. 2005.

NAVARRO, G. R. B. *et al.* **Coríndin (Corundum)**. Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Óxidos. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”, 2017.

OLAYEBI, O. **The Midrex Process and the Nigerian Steel Industry**. International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, v.11, n.3, nov. 2014, p. 354.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. **Bauxitas refratárias: Composição química, fases e propriedades - Parte I**. Cerâmica, v.46, n.298, São Paulo, abr./maio/jun. 2000.

PEREIRA, J. G. **Avaliação da utilização de diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem de pelotas durante o processo de redução direta.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PRESOTTO, P.; MYMRINE, V. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduo de serpentinito e argila vermelha.** In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, 03-06 jun. 2012.

PURGATO, R. T., *et al.* **Sinterização de diferentes carbetos com aditivos formadores da fase líquida.** In: 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 22-25 maio 2006.

RAAD, H. J. **Influência das condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminoso.** 2008. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008

RAO, K. S. *et al.* **Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium, and lead in human hair by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 57., c. 8, ago. 2002, p. 1333-1338.

RIBEIRO, C. **Estudo do potencial de remoção de metais por calcário dolomítico, escama de peixe e resina catiônica visando o tratamento da água residuária da indústria de baterias.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2018.

RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering. Properties, processing and use in design.** ed. 3. CRC Press, 2006.

ROMANO, R. C. O. *et al.* **Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita.** Cerâmica, v.62, n.363, São Paulo, jul./set. 2016.

RUYS, A. **Alumina ceramics: biomedical and clinical applications;** Woodhead Publishing Series in Biomaterials; 2019, p. 39-47.

RYOSA, E. *et al.* **Behaviour of coating on olivine fluxed pellets in blast furnace reduction.** In: Steel Research International 2008.

SADDIK, M. B. *et al.* **Coated iron ore pellets and a process of making and reducing the same to form reduced iron pellets.** U.S. Provisional Patent Application n. 62/189,517, jan. 2017.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA; A. J. B. **Bauxita.** Rochas e Minerais Industriais, c. 13. CETEM, 2005.

SANTANA, E. *et al.* **Reconstrução mineralógica de um calcário dolomítico.** In: XIX ENTMMME, Recife, 2002.

SANTOS, H; S.; YADA, K. **Thermal transformation of talc as studied by electron-optical methods.** Clays and Clay Minerals, v. 36, n.4, 1988, p. 289-297.

SIMÕES, L. J. *et al.* **Caracterização do resíduo de vidro laminado de parabrisas para utilização como substituto parcial do cimento em matrizes cimentícias.** Teoria e Prática na Engenharia Civil, n.22, out. 2013, p.43-49.

SINDIFER. **Anuário estatístico 2019, na base de tudo tem ferro-gusa.** 2019. Disponível em: http://www.sindifer.com.br/institucional/anuario/anuario_2018.pdf. Acesso em: 20 mai. 2020.

SMITH, J. V. **The Crystal Structure of proto-enstatite, MgSiO₃.** Acta Cryst., v. 12, 1959, p. 515.

SOUZA, F.; BRAGANÇA, S. R. **Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante.** Cerâmica, v.59, n.350, São Paulo, abr./jun. 2013.

TENÓRIO, J. A. S. *et al.* **Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura.** Rem: Rev. Esc. Minas, v.56, n.2, Ouro Preto, abr./jun. 2003a.

TENÓRIO, J. A. S. *et al.* **Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: Alita com adições de Fe e Al.** Rem: Rev. Esc. Minas, v.56, n.2, Ouro Preto, abr./jun. 2003b.

VALER- Educação Vale. **Curso de Mineração Básico. Modulo III- Beneficiamento Mineral,** ed. 2., 2009.

VITOR, P. A. M. *et al.* **Preparação e caracterização de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução.** Cerâmica, v.62, n.363, São Paulo, jul./set. 2016.

WESSELSKY, A.; JENSEN, O. M. **Synthesis of pure Portland cement phases.** Cement and Concrete Research, v. 39, 2009, p. 937-980.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel data viewer.** 2018. Disponível em: https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-data-viewer/P1_crude_steel_total/CHN/IND. Acesso em: 20 mai. 2020.

YANG, H.; GHOSE, S. **High Temperature Single Crystal X-ray Diffraction Studies of the Ortho-Proto Phase Transition in Enstatite, Mg₂Si₂O₆ at 1360 K.** Physics and chemistry of minerals, v.22, 1995, p. 300-310.

YI, L.; HUANG, Z.; JIANG, T. **Sticking of iron ore pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxidemixtures: Behavior and mechanism.** Powder Technology, n. 235., 2013, p. 1001-1007.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. Cerâmica Industrial, v.6, n.2, mar./abr. 2001.

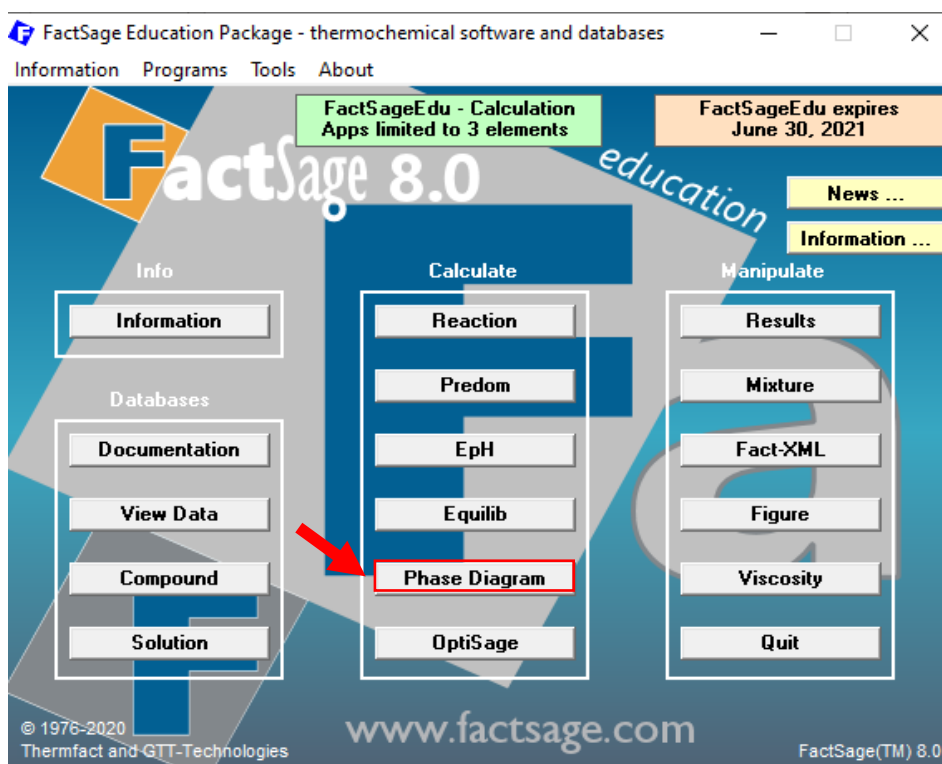
ZHANG, B. *et al.* A comparative study of influence of fluidized conditions on sticking time during reduction of Fe₂O₃ particles with CO. Powder Technology, n. 225., 2012, p. 1–6.

ZHONG, Y. Prevention of agglomeration/defluidization in fluidized bed reduction of Fe₂O₃ by CO: The role of magnesium and calcium oxide. Powder Technology, n. 241., 2013, p. 142-148.

APÊNDICE A – Uso do FactSage

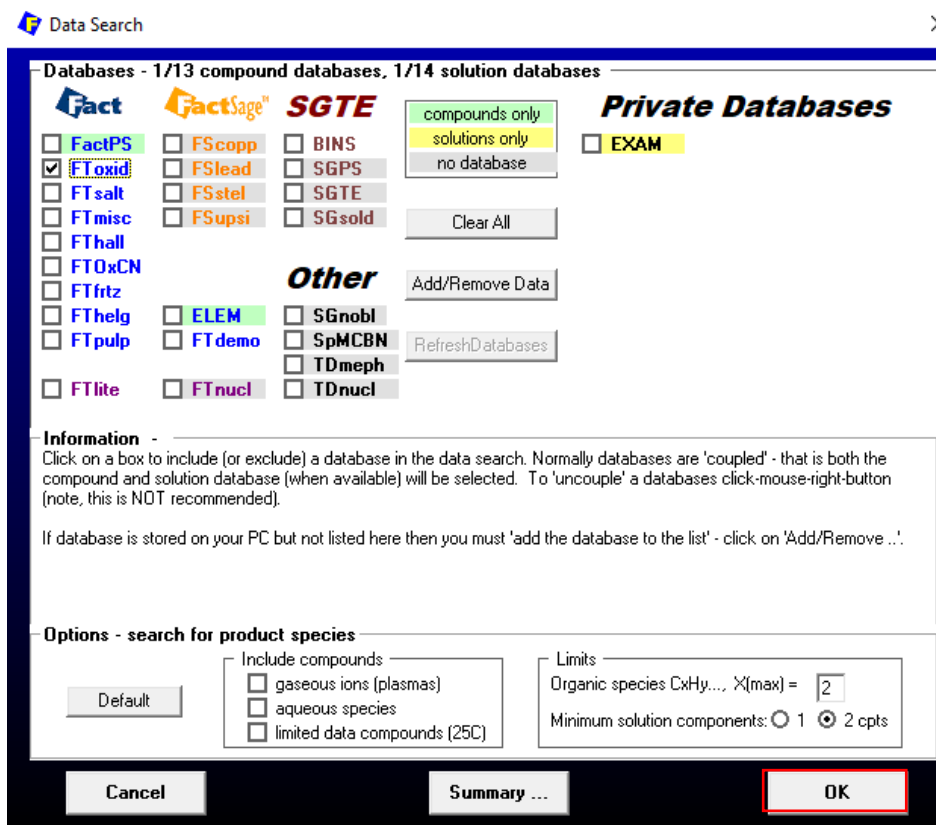
Neste trabalho, foi utilizado o cálculo do diagrama de fases do Software FactSage a partir da seleção do botão “Phase Diagram” na tela inicial do software (Figura A.1), marcada a data base “FToxid” seguido do “OK” (Figura A.2). Inseriu-se os componentes dos diagramas nas caixas de texto disponíveis e selecionou-se “Next” (Figura A.3). Na tela da Figura A.4, selecionou-se os campos de “pure solids” e o “I” no campo + do “solution phases” (“possible 2 phase immisibility”) seguida da seleção no topo direito de “Units” garantindo que a temperatura será em Celsius, pressão em atm, energia em joule, quantidade em mol e volume em litros. Ao clicar em “OK” nesta tela, observou-se outra tela onde definiram-se os limites dos eixos dos gráficos nos campos demarcados em vermelho na Figura A.5 e selecionando “OK” e depois “Calculate”

Figura A.1 – Tela inicial do FactSage 8.0 evidenciando o botão Phase Diagram



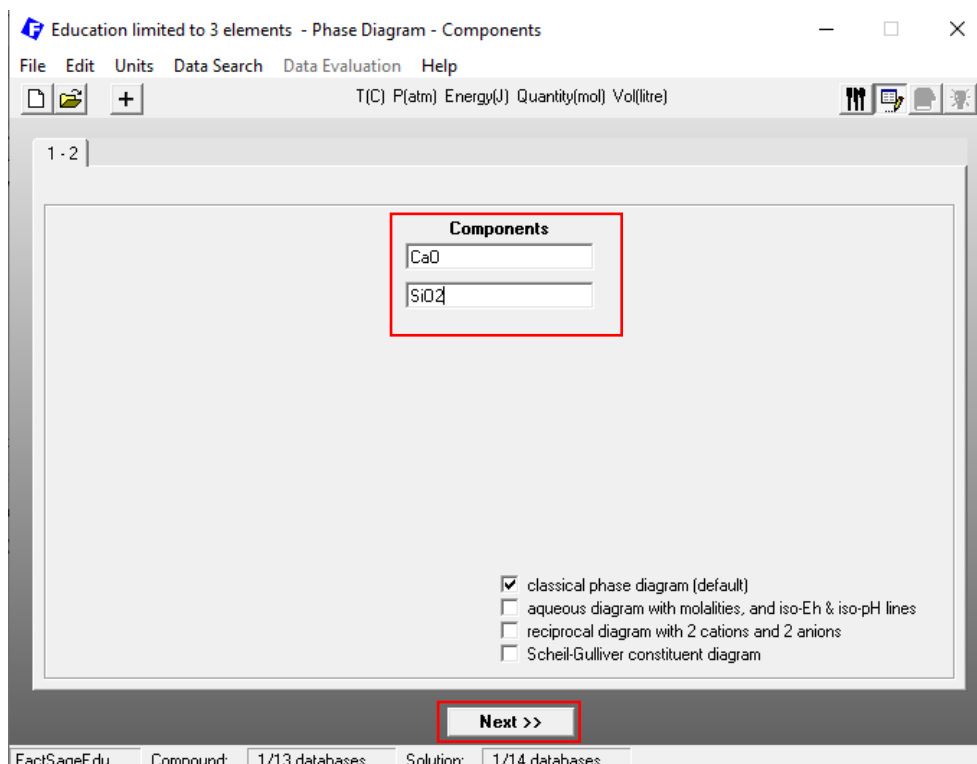
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.2 – Seleção da base utilizada no FactSage para criação dos diagramas de fases



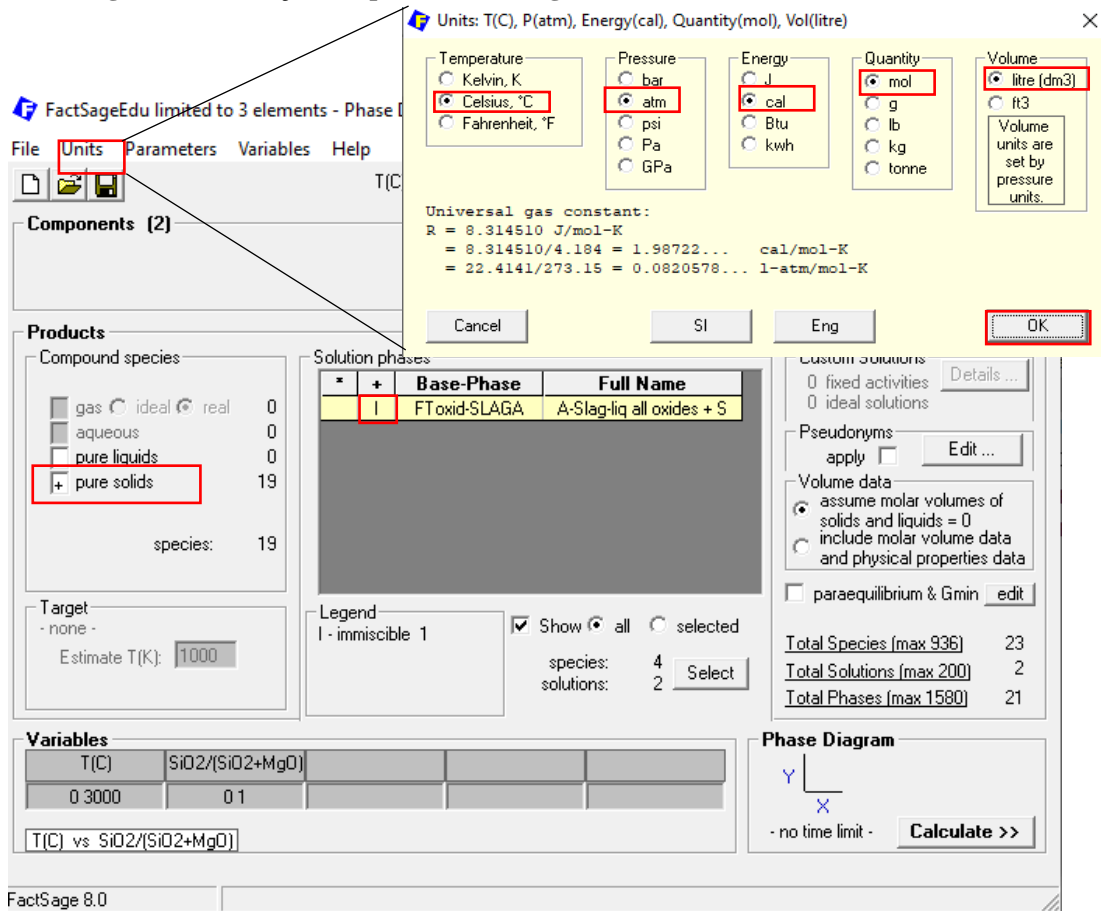
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.3 – Tela para selecionar os componentes do diagrama de fases no FactSage



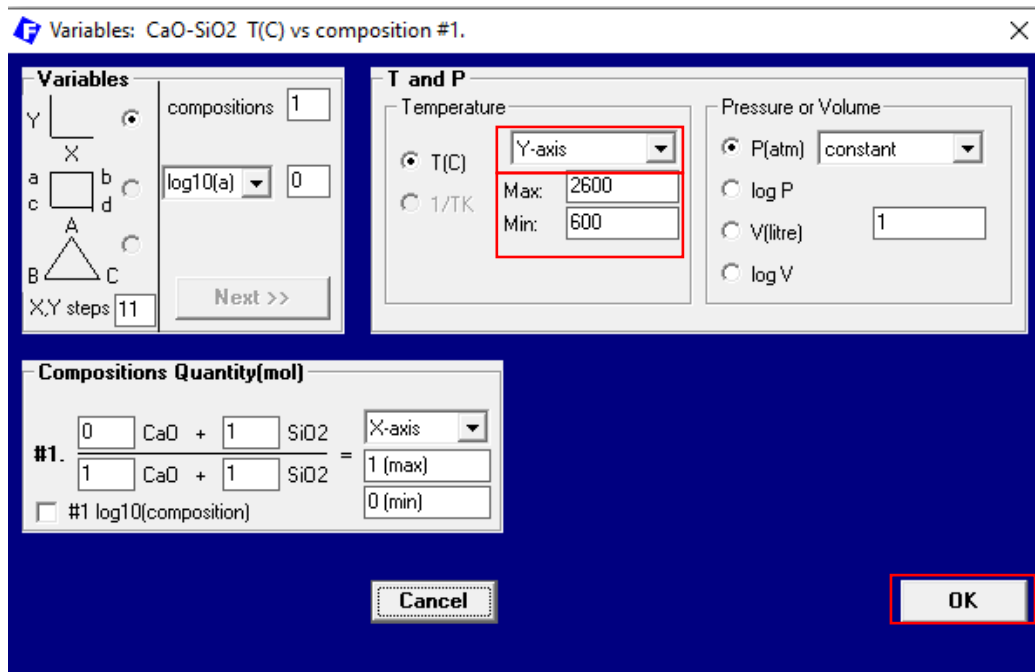
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.4 – Seleção dos produtos no diagrama de fases e as unidades utilizadas



Fonte: Elaborada pela autora.

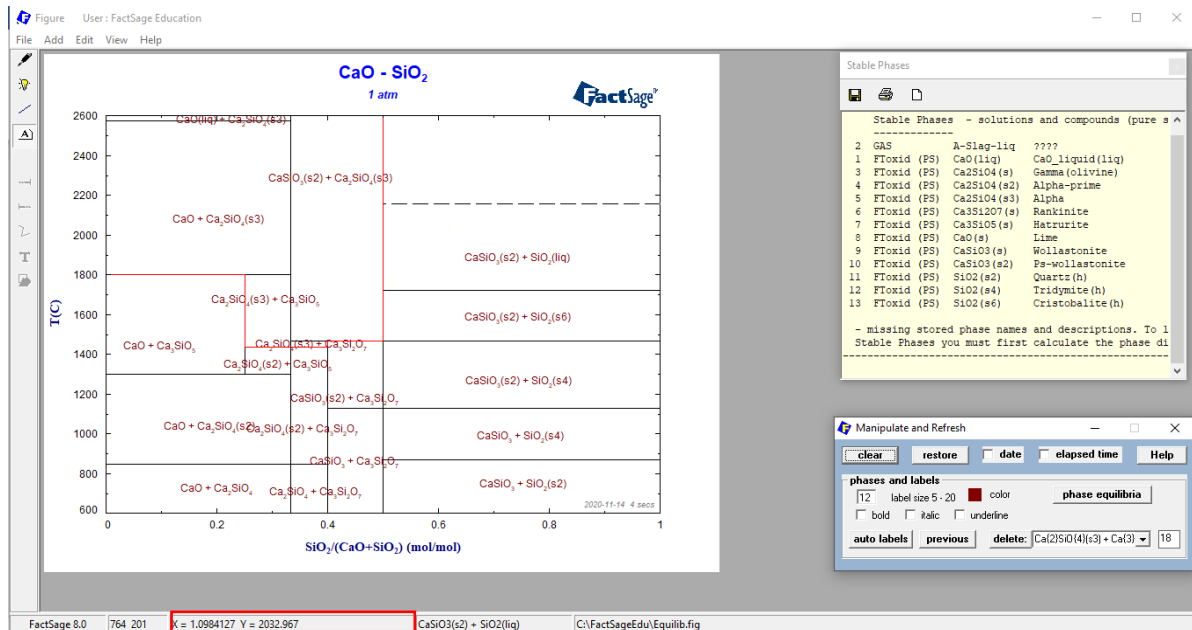
Figura A.5 – Definições dos eixos dos diagramas de fases no FactSage



Fonte: Elaborada pela autora.

Feito isso, foi formado o diagrama de fases como na Figura A.6 no qual foi possível identificar qual fase corresponde a qual ponto temperatura/mol. Com o uso do mouse como ponteiro, foi possível encontrar um ponto em que há mudança de fase e assim identificar qual era a temperatura liquidus de cada um dos diagramas nas proporções desejadas. O ponto Y/X pode ser visualizado no campo inferior esquerdo demarcado de vermelho na Figura A.6.

Figura A.6 – Tela com o diagrama de fases e as possíveis manipulações

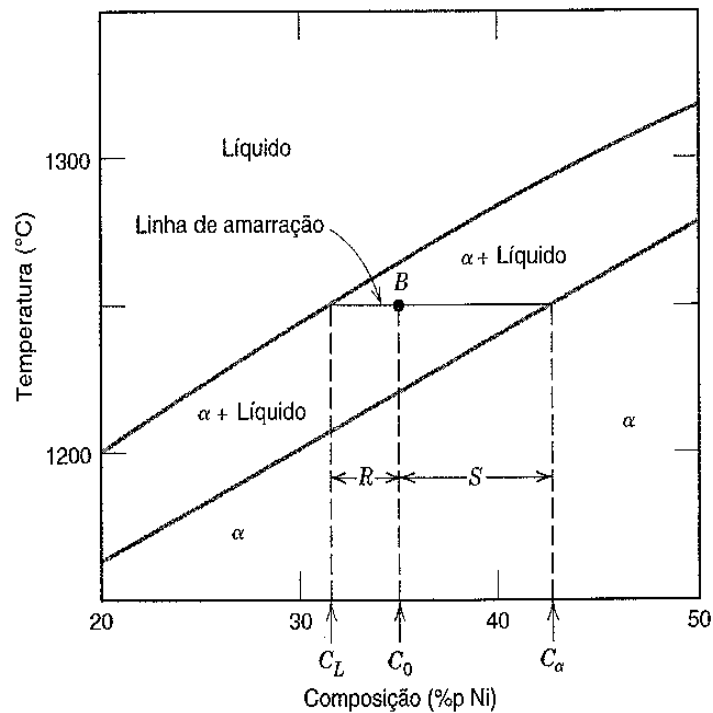


Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE B – Regra da Alavanca

Para identificar a composição das fases em uma região bifásica (Figura A.7), deve-se criar uma linha de amarração paralela ao eixo X que conecte as curvas de fronteira do campo passando pelo ponto definido anteriormente. A partir daí, traçam-se retas perpendiculares à linha de amarração até o eixo x do gráfico, identificando dois pontos de composição, como na Figura A.7 os pontos C_L e C_α . Assim C_L será a composição da fase seguinte a linha do campo à esquerda, nesse caso o líquido, e C_α a composição da fase seguinte a linha mais à direita, neste caso a fase α (CALLISTER, 2002).

Figura A.7 – Porção do diagrama de fases da liga cobre-níquel para as composições e quantidades das fases determinadas para o ponto B



Fonte: CALLISTER, 2002.

Por fim, para se determinar as quantidades relativas das fases, deve-se utilizar a regra da alavanca a partir da mesma linha de amarração anterior. Dessa vez os segmentos de retas que interessam são os denominados R e S, ou seja, os segmentos que ligam o ponto B até os extremos do campo. Para o cálculo, a fração de uma fase será igual à composição do segmento de reta oposto à fase, subtraído da composição do ponto de interesse, dividido pelo comprimento total da linha de amarração e multiplicada por 100%. No exemplo da Figura A.7, a composição

da fase L (W_L) e a composição da fase α (W_α) seriam, respectivamente, como nas Equações A.1 e A.2.

$$W_L = \frac{S}{R + S} \times 100\% = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \times 100\% = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} \times 100\% = 68\% \quad (\text{A.1})$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R + S} \times 100\% = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \times 100\% = \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} \times 100\% = 32\% \quad (\text{A.2})$$