

**Marcelo Curtes Martins**

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  NA  
MORFOLOGIA DA PARTÍCULA DE ÓXIDO DE FERRO  
FORMADA NO REATOR DE PIROHIDRÓLISE DO TIPO  
*RUTHNER***

Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do grau  
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Luismar Marques  
Porto, *Ph. D.*

**FLORIANÓPOLIS  
2016**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Martins, Marcelo Curtes

Influência da Concentração de  $Fe^{2+}$  na Morfologia da Partícula de Óxido de Ferro Formada no Reator de Pirohidrólise do tipo *Ruthner*/ Marcelo Curtes Martins; orientador: Luismar Marques Porto – Florianópolis, SC, 2016. 131 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Reator de Piro hidrólise do tipo Ruthner. 3. Morfologia da partícula. 4. Concentração de  $Fe^{2+}$ . 5. Microestrutura. I. Porto, Luismar Marques. II Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.

Marcelo Curtes Martins

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $Fe^{2+}$  NA  
MORFOLOGIA DA PARTÍCULA DE ÓXIDO DE FERRO  
FORMADA NO REATOR DE PIROHIDRÓLISE DO TIPO  
*RUTHNER***

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 30 de Junho de 2016.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cintia Soares  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Luismar Marques Porto, Ph. D.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Dr. Fabiano José Fabri Miranda  
Centro de Pesquisas – ArcelorMittal S/A

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cintia Soares  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo  
Universidade Federal de Santa Catarina



*Este trabalho é dedicado à  
minha querida família.*



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer Àquele que me deu a oportunidade da existência e de viver com mais intensidade diante das descobertas diárias e dos desafios que tem me proporcionado. À minha querida família pela compreensão e apoio. À ArcelorMittal por acreditar e investir nesse trabalho. À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade, suporte e infraestrutura oferecidos. Ao professor Luismar pelo incentivo e orientação. Ao Luciano Colzani por apoiar e acreditar no trabalho. Aos meus amigos Leonardo Pinez Fernandes e Glaudistone Felix pelas dicas essenciais para a apresentação. A todos os meus colegas e amigos que tornam os dias mais alegres.



*“If I have seen further than others, it is by standing upon the shoulders  
of giants.”*  
*Isaac Newton*



## RESUMO

Nesse trabalho, apresentamos um estudo do comportamento da morfologiadadas partículas e dos aglomerados de óxido de ferro,formados no reator de pirohidrólise do tipo Ruthner, com a variação da concentração de  $Fe^{2+}$ . Os experimentos foram realizados em um reator industrial da ArcelorMittal unidade Vega, onde gerou-se as amostras para posterior análise morfológica e química. Os resultados mostraram uma forte influência da concentração de  $Fe^{2+}$  na formação das partículase dos aglomerados, apresentando uma tendência de redução do tamanho das partículas com o aumento da concentração e  $Fe^{2+}$ , influenciando a qualidade final do produto.Com respeito aos aglomerados, o estudo mostrou que tendem a aumentar em diâmetro com o aumento da concentração de  $Fe^{2+}$ e, quanto à morfologia, se apresentam na formade aglomerados esféricos ocos. O aumento do tamanho médio dos aglomerados tem como consequência o aumento da densidade aparente do material onerando os custos logísticos de armazenamento e transporte. Os resultados possibilitaram a padronização da concentração de  $Fe^{2+}$  no range adequado para gerar partículas de óxido de ferro com granulometria em conformidade com a especificação exigida.

**Palavras chave:** Pirohidrólise, Ruthner, granulometria, hematitasintética, URA, spray roasting, óxido de ferro, cloreto ferroso, ferrita.



## ABSTRACT

In this work we present a study of the behavior of particles' morphology of iron oxide formed in pyrohydrolysis reactor type Ruthner, with the variation of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration. The experiments were performed in an industrial reactor from ArcelorMittal Vega, which generated the samples for further morphological and chemical analysis. The results showed a strong influence of the concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  in the formation of particles and agglomerates having a particle size reduction trend with increasing of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, influencing the product quality. With respect to the agglomerates, the study showed a tendency of increasing in diameter with increasing concentration of  $\text{Fe}^{2+}$ . The agglomerates are in form of hollow shells. The increase in the average size of the agglomerates has the effect of increasing the bulk density of the material burdening the logistical costs of storage and transportation. The results enabled the standardization of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration in the appropriate range to generate iron oxide particles with a particle size in accordance with the required specification.

**Keywords:** Pyrohydrolysis, granulometry, hematite, spray roasting, ARP, iron oxide, iron chloride, ferrita.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxo de produção em uma siderúrgica integrada. ....	29
Figura 2: Desenho ilustrativo de uma cadeira de laminação a quente...	30
Figura 3: Ilustração do LTQ da ArcelorMittal Brasil S.A. ....	30
Figura 4: Fluxo de processo do LTQ. ....	31
Figura 5: Camada de carepa formada durante a laminação a quente. Microestrutura da seção da chapa. ....	32
Figura 6: Linha de decapagem da ArcelorMittal unidade Vega. ....	34
Figura 7: Fluxo do processo de decapagem. ....	35
Figura 8: Foto ilustrativa do óxido de ferro gerado no processo Ruthner. ....	37
Figura 9: Imagem ilustrativa do óxido de ferro pelletizado gerado do reator de leito fluidizado da <b>URA</b> da ArcelorMittal Dofasco, Hamilton CA, 2015. ....	37
Figura 10: Fluxo ilustrativo entre os processos de decapagem e regeneração de ácido. ....	38
Figura 11: Fluxo do processo de pirohidrólise em reator de leito fluidizado. ....	39
Figura 12: Fluxo do processo de regeneração de ácido da ArcelorMittal Vega. ....	40
Figura 13: Desenho da seção de reação do processo tipo Ruthner. A simbologia indica os controles e monitoramento do processo: <b>P</b> – pressões, <b>T</b> – temperaturas, <b>F</b> – medição de fluxo, <b>DP</b> – diferencial de pressão, <b>PZA</b> – sensor de depressão. <b>M</b> – monitoramento de rotação..	42
Figura 14: <b>A</b> - Reator tipo <i>spray roasting</i> com três queimadores tangenciais. <b>B</b> – corte da seção radial do reator na região dos queimadores. <b>C</b> – Desenho ilustrativo da trajetória das partículas de óxido de ferro. ....	43
Figura 15: Desenho da seção de concentração e resfriamento. A simbologia indica os controles e monitoramento do processo: <b>P</b> – pressões, <b>T</b> – temperaturas, <b>F</b> – medição de fluxo, <b>Q</b> – medição de densidade $\text{Kg/m}^3$ .....	45
Figura 16: Desenho da seção de tratamento e transporte de óxido de ferro. A simbologia indica os controles e monitoramento do processo: <b>T</b> – temperaturas, <b>L</b> – Nível, <b>M</b> – monitoramento de rotação. ....	47
Figura 17: Visão geral da seção de absorção e tratamento dos gases....	48
Figura 18: Foto ilustrativa do bico da seção de recirculação do lavador de gases. Bico <i>fullcone</i> com ângulo de $120^\circ$ . ....	49
Figura 19: Desenho ilustrativo de uma seção do recheio estruturado. ...	50

Figura 20: Montagem de uma seção do recheio estruturado. ....	50
Figura 21: Formação de partícula por secagem por spray dryer. ....	52
Figura 22: Desenho ilustrativo do processo de formação de partícula no reator do tipo Ruthner. O desenho a esquerda apresenta a trajetória das partículas. ....	53
Figura 23: Modelo teórico da formação da partícula de óxido de ferro ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) proposto por ITOH et al., 1976. ....	54
Figura 24: Imagem de MEV da superfície do óxido de ferro formado no reator do tipo <i>Ruthner</i> . A formação de trincas pode ser observada nessa imagem tornando a superfície porosa. ....	56
Figura 25: Desenho esquemático da formação do óxido de ferro no reator tipo Ruthner. <b>a</b> – Início da evaporação com temperatura constante; <b>b</b> – formação de gradiente de concentração de FeCl <sub>2</sub> na direção na superfície da gota e formação de sítios de FeCl <sub>2</sub> ; <b>c</b> – formação de uma superfície esférica oca de FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O; <b>d</b> – perda de água ligada, inchamento da partícula e início da primeira etapa da reação (Equação 3.5.1.4) com formação de micro trincas e saída de gases; <b>e</b> – segunda etapa da reação (Equação 3.5.1.5). ....	57
Figura 26: Imagem de uma partícula de hematita sintética (MEV). Partícula esférica e oca composta por um aglomerado de grãos (cristalitos e agregados) de óxido de ferro. Aumento de 2000x. ....	58
Figura 27: A figura da esquerda ilustra os perfis de temperatura e da direita os perfis de velocidade. ....	60
Figura 28: Comparação entre a simulação e os dados experimentais extraídos a 1,0 m acima dos queimadores. ....	61
Figura 29: Imagens da <i>ferrita</i> e peças fabricadas para diversas aplicações tecnológicas. ....	62
Figura 30: Foto ilustrativa de peças de ímãs reversíveis usados para aplicações eletroeletrônicas. ....	65
Figura 31: Desenhos ilustrativos de como os materiais particulados estão geralmente associados. ....	66
Figura 32: Desenho esquemático de um experimento semelhante ao realizado por Henry Darcy para avaliar a influência do meio poroso no escoamento de água. ....	68
Figura 33: Desenho esquemático do sistema de medição de granulometria média pelo equipamento Fisher 95 sub-sieve sizer. ....	69
Figura 34: Parte externa do modelo Fisher 95 Sub-sieve sizer. ....	70
Figura 35: Fluxo ilustrativo do procedimento experimental. ....	73
Figura 36: Tela principal do supervisório da URA contendo as principais seções desse processo. ....	74

Figura 37: Tela principal dos queimadores. Controles para queima: inserção dos <i>set points</i> do $\lambda$ e da temperatura de saída do duto.....	75
Figura 38: Tela de para inserção da temperatura do duto de saída do reator.....	76
Figura 39: Controle de pressão do reator. Em destaque a janela para inserção do <i>set point</i> de pressão.....	77
Figura 40: Tela de para input da pressão da bomba de injeção do reator.....	78
Figura 41: Tela de controle da seção de pré-concentração e resfriamento.....	80
Figura 42: Tela do controle de nível do pré-concentrador.....	81
Figura 43: Tela de input do <i>set point</i> de massa específica.....	82
Figura 44: Tela para controle da concentração na coluna de absorção.	83
Figura 45: Fluxo ilustrativo do óxido de ferro após a saída do reator. Em destaque o coletor de amostras.....	86
Figura 46: <b>a</b> - coletor 1 de amostras na seção do duto de transporte de óxido de ferro. <b>b</b> – haste metálica usada para coleta das amostras.....	87
Figura 47: <b>a</b> - Capela de amostras de banho usado concentrado. <b>b</b> – frasco utilizado para coleta mostrando o aspecto verde oliva da amostra com certa turbidez, porém translúcida.....	88
Figura 48: Procedimento de aferição do Fisher 95 sub-sieve sizer: <b>a</b> - tubo de aferição é inserido e a bomba de ar é acionada; <b>b</b> - leitura da granulometria média; <b>c</b> - vista do recheio do tubo de aferição.....	90
Figura 49: <b>a</b> - introdução da amostra no tubo de análise. <b>b</b> - fechamento da amostra com o filtro de papel em forma circular e a bucha vazada. <b>c</b> - bucha usada para isolamento da amostra. <b>d</b> - compactação da amostra até a marca indicada pela seta vermelha.....	92
Figura 50: Imagem ilustrativa do método de leitura da amostra em $\mu\text{m}$ . A régua metálica deve tangenciar o menisco. A leitura é realizada no ponto indicado na seta vermelha.....	93
Figura 51: Ilustração da difração de LASER em partículas com diâmetros distintos.....	94
Figura 52: Desenho ilustrativo do princípio de análise por difração de LASER.....	94
Figura 53: Resultados dos teores de $\text{Fe}^{2+}$ . No eixo das abscissas, cada experimento representa os três momentos amostrados com o mesmo <i>set point</i> de massa específica do banho usado concentrado.....	99
Figura 54: Granulometria média as partículas primárias de óxido de ferro. No eixo das abscissas, cada experimento representa os três momentos amostrados com o mesmo <i>set point</i> de massa específica...	101

Figura 55: Influência da concentração de $Fe^{2+}$ no tamanho médio das partículas (com baixo nível de aglomeração) .....	102
Figura 56: Curva de tendência da granulometria média em função da concentração de $Fe^{2+}$ .....	103
Figura 57: Dependência da granulometria média das partículas aglomeradas em função da concentração de $Fe^{2+}$ . Método de difração de laser.....	104
Figura 58: Comportamento do tamanho médio das partículas e agregados em função da concentração de $Fe^{2+}$ .....	105
Figura 59: Curvas de distribuição granulométrica das amostras 1, 2 e 3 e as respectivas micrografias em aumento de 150x. As cores das curvas estão relacionadas com as amostras.....	107
Figura 60: Imagens micrográficas realizadas no da amostra 1. Da esquerda para direita, aumento de 500x e 2000x.....	108
Figura 61: Fotomicrografia da amostra 3. Aumento de 2000x.....	109
Figura 62: Fotomicrografia da amostra 5. Aumento de 2000x.....	109
Figura 63: Micrografias da amostra 1. Da esquerda para direita, aumentos de 25.000 e 50.000x.....	110
Figura 64: Micrografias da amostra 3. Da esquerda para direita, aumentos de 25.000 e 50.000x.....	111
Figura 65: Micrografias da amostra 5. Da esquerda para direita, aumentos de 25.000 e 50.000x.....	111
Figura 66: Imagens micrográficas das amostras 1, 3 e 5 (esquerda para direita) com aumento de 2000x.....	113
Figura 67: Imagens micrográficas das amostras 1, 3 e 5 (esquerda para direita) com aumento de 5000x.....	113
Figura 68: Imagens fotomicrográficas das amostras 1, 3 e 5 (esquerda para direita) com aumento de 50.000x.....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões da composição química e granulometria da hematita sintética para produção de <i>ferrita</i> .....	63
Tabela 2: Composição química e granulometria de uma amostra de óxido de ferro da URA da ArcelorMittal Vega referente ao primeiro semestre de 2015. ....	64
Tabela 3: Valores de massa específica e vazão de injeção de banho usado concentrado no reator usados em cada experimento. ....	84
Tabela 4: Relação de amostras com diferentes densidades para avaliação da granulometria média. ....	95
Tabela 5: Resultados das análises por titulação de $Fe^{2+}$ na solução de banho usado concentrado e teor de cloretos no óxido de ferro.....	98
Tabela 6: Resultados de granulometria pelo método de permeabilidade. ....	100
Tabela 7: Resultados de granulometria média dos agregados e aglomerados obtidos pelo método da difração de LASER e granulometria das partículas obtido pelo método Fisher. ....	104



## LISTA DE SÍMBOLOS

$c_{p,\infty}$	Calor específico da fase gasosa [J/(kg K)]
$h_{fg}$	Calor latente [J/kg]
$C_j$	Coefficiente da expansão em série da função de Kummer
$D$	Coefficiente de difusão [m <sup>2</sup> /s]
$G$	Coefficiente de difusão adimensional
$f_i$	Componente de força externa
$k$	Constante de permeabilidade intrínseca a porosidade do meio
$C_{\varepsilon 1}/C_{\varepsilon 2}$	Constantes do modelo de JOHANSSON da Equação (3.6.2.2)
$\rho_p$	Densidade da gota [kg/m <sup>3</sup> ]
$d_p$	Diâmetro da partícula [m]
$d_f$	Diâmetro final da partícula após secagem [m]
$d_0$	Diâmetro inicial da gota [m]
$d_{30}$	Diâmetro médio representativo das partículas [μm];
$Y_i$	Fração mássica do elemento $i$
$\bar{Y}_{FeCl_2}$	Fração média de cloreto ferroso
$M_k$	Função de Kummer
$m_p$	Massa da gota [kg]
$m_{p,0}$	Massa inicial da gota [kg]
$\sigma_\varepsilon$	Número de Prandtl turbulento para $\varepsilon$
$\sigma_k$	Número de Prandtl turbulento para $k$
$Re_d$	Numero de Reynolds da partícula
$\xi$	Raio adimensional
$\tau$	Tempo adimensional
$T_\infty$	Temperatura do bulk [K]
$T_p$	Temperatura da gota [K]
$q$	Vazão por unidade de área
$\mu$	Viscosidade [kg/ms]
$\mu_t$	Viscosidade turbulenta
$u_i$	Velocidade [m/s]
$\alpha$	Velocidade de encolhimento do domínio esférico [m <sup>2</sup> /s]
$U_i$	Velocidade média [m/s]



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	27
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	27
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>29</b>
3. INTRODUÇÃO À SIDERURGIA.....	29
3.2. LAMINAÇÃO A QUENTE.....	30
<b>3.2.1. Formação de Óxidos na Laminação a Quente.....</b>	<b>32</b>
3.3. DECAPAGEM.....	33
3.4. PIROHIDRÓLISE.....	36
<b>3.4.1. Fluxo entre os Processos de Decapagem e Pirohidrólise.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.2. Reator de Leito Fluidizado.....</b>	<b>38</b>
3.5. PROCESSO <i>RUTHNER</i> .....	40
<b>3.5.1. Seção de Reação.....</b>	<b>41</b>
<b>3.5.2. Seção de Pré-Concentração e Resfriamento.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5.3 – Seção de Tratamento e Transporte de Óxido de Ferro.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5.4. Seção de Absorção e de Tratamento dos Gases.....</b>	<b>47</b>
3.6. MODELAGEM DO REATOR TIPO <i>RUTHNER</i> .....	52
<b>3.6.1. Modelos de Formação de Partícula.....</b>	<b>52</b>
<b>3.6.2. Modelos de Escoamento.....</b>	<b>58</b>
3.7. APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE FERRO DO PROCESSO <i>RUTHNER</i> .....	61
<b>3.7.1. Produção de Ferrita.....</b>	<b>61</b>
<b>3.7.2. Produção de Coagulantes para Tratamento de Afluentes e Efluentes.....</b>	<b>71</b>
<b>3.7.2. Aditivo para Produção de Vidro Verde.....</b>	<b>71</b>

<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>73</b>
4.1. CONTROLE DE PROCESSO.....	73
4.1.1. Controles do Reator.....	74
4.1.2. Controle da massa específica do banho usado.....	79
4.1.3. Controle da Concentração de Ácido Clorídrico.....	82
4.2. AMOSTRAGEM E PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS.....	84
4.2.1. Variação da Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	84
4.2.2. Coleta de Amostras.....	85
4.2.3. Análises Físico-Químicas.....	88
4.2.4. Análises de Morfologia dos Grãos.....	89
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>97</b>
5.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	97
5.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	100
5.2.1. Análise de Granulometria pelo Método de Permeabilidade.....	100
5.2.3. Análise de granulometria por difração de LASER.....	103
5.2.4. Análise de Microestrutura.....	106
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>115</b>
6.1 TRABALHOS FUTUROS.....	117
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>119</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>126</b>
<b>ANEXO III.....</b>	<b>127</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica tem papel importante no contexto socioeconômico de um país. Está organizada entre as áreas de produção de aço (*upstream*), acabamento e logística (*downstream*), compreendendo os mercados de aços planos e aços longos (MORAIS, 2008). O seguimento de aços planos *downstream* tem necessidade de retirar a camada de óxidos de ferro da tira que é gerada no processo de laminação a quente. Essa demanda é importante para viabilizar o posterior processo de laminação a frio que visa à redução de espessura, além dos processos seguintes (recozimento, galvanização, encruamento). Para tanto, se utiliza o processo de decapagem com ácido clorídrico, gerando grande quantidade de solução ácida de cloreto ferroso. Para atender as legislações ambientais e por uma questão de viabilidade econômica (ROSOCKA-REGEL, 2010), essa solução é posteriormente processada em um reator de *pirohidrólise* gerando o óxido de ferro na forma de hematita e o ácido clorídrico que é recuperado em colunas de absorção. A hematita sintética é uma matéria-prima importante para produção de diversos materiais, os quais atendem a vários segmentos da indústria, gerando uma receita que cobre parte do custo de operação desse processo. Porém, existem exigências quanto à qualidade, principalmente com respeito à granulometria e ao teor de pureza, que devem ser atendidas. O estudo dos modelos da formação de partícula de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e escoamento dos fluidos são importantes para controle operacional e controle da qualidade do óxido gerado.

O óxido de ferro na forma de hematita, a qual designamos *hematita sintética*, é o principal coproduto gerado no processo de regeneração do ácido clorídrico usado após a linha de capagem da ArcelorMittal Brasil S.A. unidade Vega. O uso do ácido clorídrico visa remover os filmes de óxido de ferro presentes no aço. O processo de regeneração ocorre na URA (Unidade de Regeneração de Ácido). A capacidade máxima de geração do óxido de ferro é de aproximadamente 7kT/ano, o que corresponde a 0,5% do consumo de aço dessa unidade (ArcelorMittal, 2015). A hematita sintética é também o principal resíduo gerado nas usinas siderúrgicas após tratamento do ácido usado nas decapagens de aço carbono, sendo de vital importância à destinação desse material de forma econômica e ambientalmente viável.

O óxido de ferro gerado na URA possui elevado teor de pureza (>99% em massa) e baixa granulometria (<1,1  $\mu\text{m}$ ),

apresentando propriedades de interesse comercial principalmente para produção de *ferrita*, principal matéria-prima para produção de materiais magnéticos, materiais que exigem elevado teor de pureza e baixa granulometria (ZASPALIS, KOLENBRANDER, 2006). A demanda por hematita sintética para produção de *ferrita* envolve diversos setores, desde o setor de tecnologia e eletroeletrônicos até o setor de infraestrutura (JOHANSON, WESTERBERG e LUNDSTRÖN, 2014). Além do uso para produção de *ferrita*, a hematita sintética também pode ser usada para produção de pigmentos em materiais cimentosos aplicados na construção civil, pigmentação para fabricação de vidros planos e materiais cerâmicos, e para produção de coagulantes a base de cloreto férrico. O óxido de ferro gerado em reatores de leito fluidizado é aplicado também na indústria alimentícia.

A ArcelorMittal unidade Vega, atende principalmente, o mercado de materiais magnéticos para aplicação nos segmentos de tecnologia e automotivo, os quais demandam requisitos restritos quanto à qualidade do produto, levando a desafios constantes na busca de otimização e controle do processo que gera esse material, de forma a atender as exigências para esse mercado.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Neste trabalho é proposto realizar o estudo da influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na formação da partícula, no reator da Unidade de Regeneração de Ácido da ArcelorMittal unidade Vega, para melhor entendimento do fenômeno de geração do óxido de ferro nesse processo.

### **2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO**

Buscar uma correlação do tamanho de partícula com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , visando, em trabalhos subsequentes, um controle de qualidade efetivo na etapa de formação da partícula. Essa necessidade surgiu quando da ocorrência da geração de óxido de ferro com tamanhos de partícula acima do especificado pelo mercado (máximo 1,1  $\mu\text{m}$ ).



### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

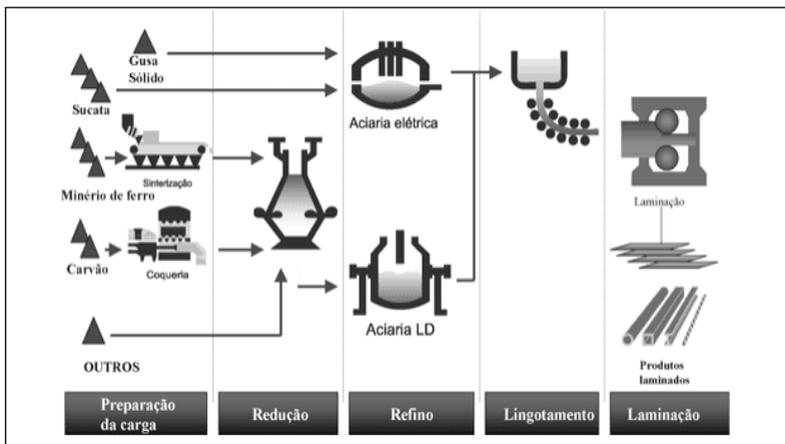
### 3. INTRODUÇÃO À SIDERURGIA

A siderurgia é o ramo de atividade industrial que tem por finalidade a produção de aço e suas ligas a partir de matérias-primas primárias, como minérios e o carvão (MOURÃO, 2005). O setor siderúrgico está estabelecido conforme os segmentos de mercado de aços planos e aços longos. No caso dos aços planos, em uma usina integrada, o fluxo de produção compreende:

- preparo de matéria-prima;
- sinterização;
- coqueificação (coqueria);
- redução do minério de ferro (alto forno);
- aciaria;
- lingotamento contínuo;
- laminação a quente;

A Figura 1 apresenta o fluxo simplificado de produção em uma siderúrgica integrada.

Figura 1: Fluxo de produção em uma siderúrgica integrada.

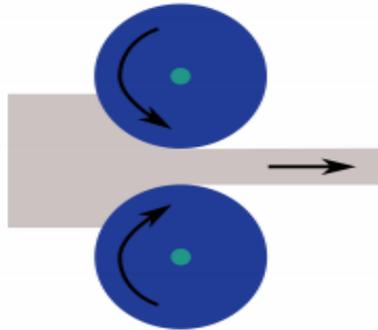


Fonte: COLOMBO, 2008.

### 3.2. LAMINAÇÃO A QUENTE

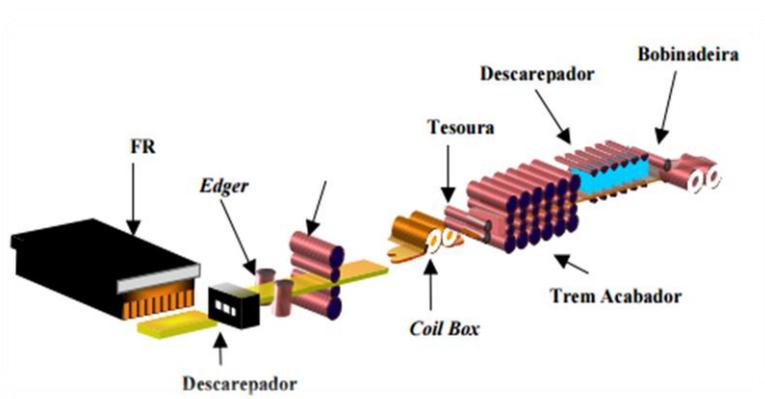
A laminação a quente (LTQ) tem como principal objetivo a fabricação de bobinas com diversas espessuras, variando de 1,2 a 16,0 mm (ArcelorMittal Brasil S.A.), e utiliza-se da matéria-prima oriunda do lingotamento contínuo que produz placas de aço com espessuras entre 200 a 250 mm (ALCÂNTARA, 2008). As Figuras 2 e 3 ilustram esse processo.

Figura 2: Desenho ilustrativo de uma cadeira de laminação a quente.



Fonte: JOHANSSON, 2010.

Figura 3: Ilustração do LTQ da ArcelorMittal Brasil S.A.



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A., 2015.

OLTQ compreende os processos de (LEITE, 2008):

- reaquecimento de placas – as placas (com dimensões variando na seguinte ordem: espessura entre 200 – 250 mm, largura entre 800 a 1200 mm e comprimento entre 500 a 12500 mm) oriundas do lingotamento contínuo são aquecidas em um forno até atingirem a temperatura ideal de laminação,
- decarepação – no processo de reaquecimento de placas ocorre formação de carepa espessa e quebradiça (filmes de óxidos) que é removida nesse processo com a aplicação de jatos de água;
- laminação de desbaste – visa conferir à placa as dimensões ideais para o laminador a quente;
- laminação a quente – é a laminação propriamente dita, onde a placa tem sua espessura reduzida de forma contínua com aumento significativo em seu comprimento, mantendo a largura;
- resfriamento controlado;
- bobinamento a quente – necessário devido ao grande aumento do comprimento da placa, agora denominada tira.

A Figura 4 apresenta o fluxo ilustrativo do processo de laminação a quente.

Figura 4: Fluxo de processo do LTQ.



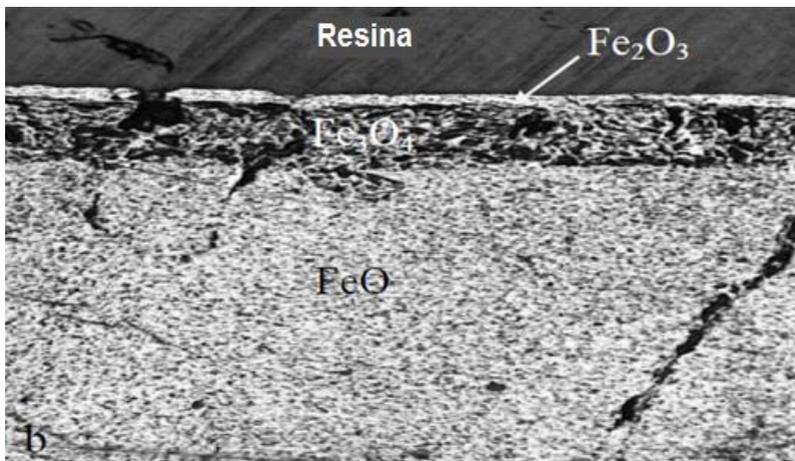
Fonte: YU et al., 2012.

### 3.2.1. Formação de Óxidos na Laminação a Quente

Na laminação a quente predominantemente se processam placas com baixo carbono (SUN, 2005). As placas, previamente aquecidas no forno de pré-aquecimento, a temperaturas entre 1250-1260 °C, sofrem oxidação superficial gerando uma camada frágil de carepa de aproximadamente 3,0 mm denominada carepa primária, removida, hidraulicamente, após o forno na unidade de decarepação. Em seguida, em temperaturas entre 900-1200 °C, se forma nova camada com aproximadamente 100 µm, denominada carepa secundária, que é removida na decarepação secundária. Uma terceira camada é formada após o processo de laminação a quente, durante o resfriamento (550-570 °C), com espessura variando entre 8-12 µm. Neste ultimo estágio, após o bobinamento, a carepa é composta por três camadas bem definidas de óxido de ferro nas formas de wustita (FeO), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectivamente nessa ordem a partir do metal base. A espessura da carepa é influenciada pela temperatura de resfriamento, quanto maior a temperatura de resfriamento, maior é a espessura (YU, et al., 2012).

A Figura 5 apresenta uma micrografia da seção de um aço carbono com as camadas de óxido bem definidas.

Figura 5: Camada de carepa formada durante a laminação a quente. Microestrutura da seção da chapa.



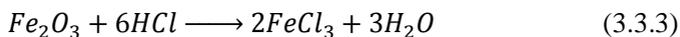
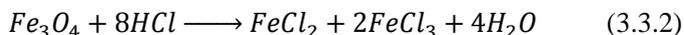
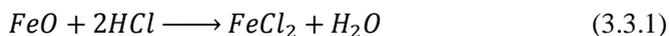
Fonte: BENCHIHEUB, MECHACHTI e KHALIFA, 2010.

### 3.3. DECAPAGEM

A camada de carepa formada interfere diretamente nos processos posteriores de laminação a frio e acabamentos superficiais, os quais possuem uma forte demanda de mercado e são os produtos fins na produção dos aços planos. Para remoção da carepa, o material deve passar pelo processo de decapagem ácida. O processo de decapagem consiste em uma linha contínua onde a tira passa por três ou quatro tanques de decapagem turbulenta com ácido clorídrico 18% a temperatura de 80-90 °C. O ácido clorídrico é empregado neste processo desde 1964, devido a algumas vantagens frente aos demais ácidos, como o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), utilizado até então. Como vantagens do ácido clorídrico sobre o ácido sulfúrico pode se citar (AGRAVAL, SAHU, 2009):

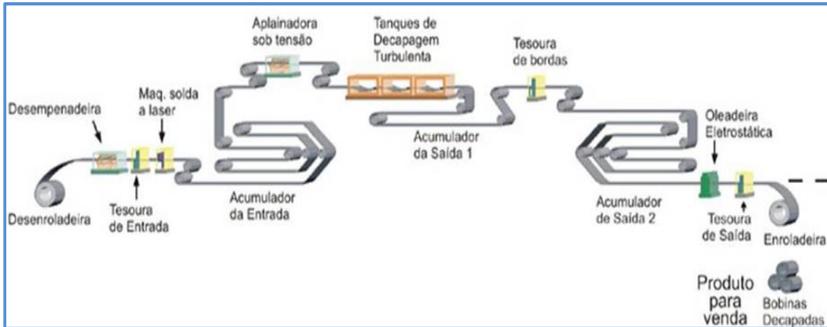
- menor custo;
- maior reatividade com os óxidos de ferro possibilitando maior velocidade da decapagem;
- melhor limpeza da chapa;
- menor consumo de ácido.

As principais reações que ocorrem com os óxidos presentes na carepa são mostradas a seguir:



A solução gerada na decapagem, denominada banho usado (BU), é composta, principalmente por cloreto ferroso (FeCl<sub>2</sub>) com concentração variando entre 100-140 g/L, cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) com valores entre 3-5 g/L e ácido livre (HCl), com valores entre 30-50 g/L (WOLFGANG, KLADNIG, 2003). A Figura 6 ilustra o processo de decapagem contínua da ArcelorMittal unidade Vega.

Figura 6: Linha de decapagem da ArcelorMittal unidade Vega.

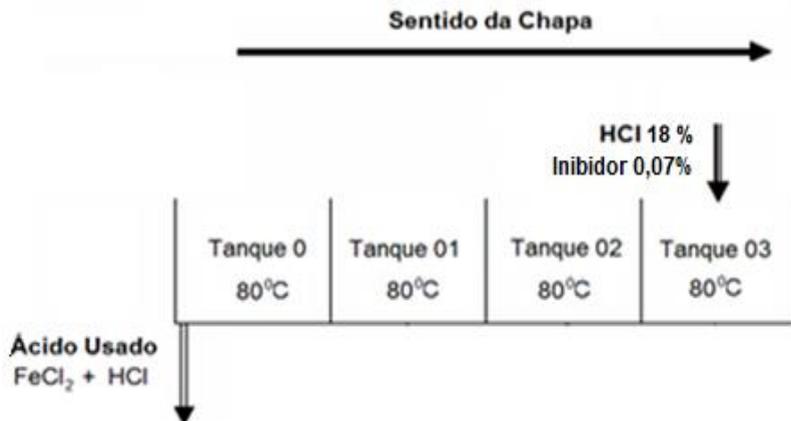


Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A., 2015.

Essa linha opera de forma contínua, onde as bobinas produzidas no LTQ são desenroladas e soldadas uma a uma por um processo de solda a LASER sem que ocorra a interrupção da decapagem. Imediatamente antes do processo de decapagem, a chapa sofre flexões e alongamento que proporcionam uma quebra mecânica da carepa, gerando trincas no filme de óxido, aumentando a área de contato com o ácido e promovendo a decapagem. A decapagem precisa de um tempo médio espacial de 20s para que a carepa seja removida de forma eficaz. Durante o processo de decapagem são usados inibidores de corrosão, que tornam a reação mais seletiva, protegendo a superfície metálica do ataque ácido e favorecendo o ataque aos filmes de óxido. Após o processo de decapagem, a tira passa por tanques com água desmineralizada para limpeza final, onde o ácido residual é totalmente removido.

A linha de decapagem da ArcelorMittal unidade Vega possui quatro tanques. Os tanques possuem uma coluna de ácido (aproximadamente 150 mm) e bicos injetores laterais (três por tanque) que promovem a turbulência dos banhos. Um conjunto de bicos, cuja injeção se apresenta na forma de leque, estão fixados sobre a área de passagem da tira, na parte superior, na entrada e saída de cada tanque. A decapagem ocorre no sentido contracorrente, ou seja, a tira inicia a decapagem no tanque menos concentrado em HCl (tanque zero) e finaliza no tanque de maior concentração (tanque 3), como apresenta a Figura 7.

Figura 7: Fluxo do processo de decapagem.



Fonte: o autor.

A decapagem gera uma grande quantidade de banho usado (BU). A geração específica é da ordem de 25 a 32L de BU por ton. de aço produzido, isto é cerca de 150 m<sup>3</sup> de BU gerado por dia (dados da ArcelorMittal, 2015). Embora soluções de cloretos de ferro possam ser usadas como coagulante em estações de tratamento de água e esgoto (MATOS, 2007), as altas taxas de geração desse material dificultam a sua comercialização ou disposição final.

Para viabilizar o processo de decapagem e evitar a geração de passivos ambientais, foram desenvolvidos métodos para separação dos sais de ferro e recuperação do HCl. Dentre os métodos conhecidos pode-se citar (AGRAVAL;SAHU, 2009):

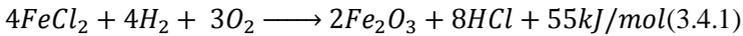
- pirohidrólise;
- evaporação;
- neutralização/precipitação;
- decomposição térmica;
- deposição/precipitação eletrolítica;
- separação por membrana.

TOMASZEWSKA, GRYTA e MORAWSKI, aplicaram um método de destilação acoplado com membranas de separação para recuperação do ácido clorídrico.

Neste trabalho será abordado o processo de pirohidrólise, objeto desse estudo.

### 3.4. PIROHIDRÓLISE

O processo de pirohidrólise consiste em decompor termicamente os sais dissolvidos em soluções ácidas. No caso de decapagens de aços carbonos com ácido clorídrico, a reação principal ocorre conforme a Equação geral 3.4.1 (JOHANSSON, 2010). As plantas que empregam o processo de pirohidrólise são conhecidas como Unidade de Regeneração de Ácido (URA).



Há dois principais processos de pirohidrólise empregados na indústria siderúrgica e que são conhecidos comercialmente como:

- ✚ *Spray roasting* (tipo *Ruthner*) e leito fluidizado.

As duas técnicas usam as mesmas reações químicas, com evaporação de água na primeira etapa e diferem entre si, além do design, na performance técnica e na forma do produto final. O processo *Ruthner* ocorre em um reator vertical composto em aço carbono com revestimento interno a base de isolantes térmicos e tijolos refratários, respectivamente, onde a reação ocorre à temperatura máxima de 800 °C. Como produto final, além do ácido clorídrico recuperado, gera o óxido de ferro (hematita) na forma de esferas ocas e com densidade aparente entre 0,5 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>. A Figura 8 ilustra o óxido de ferro gerado no processo do tipo *Ruthner*.

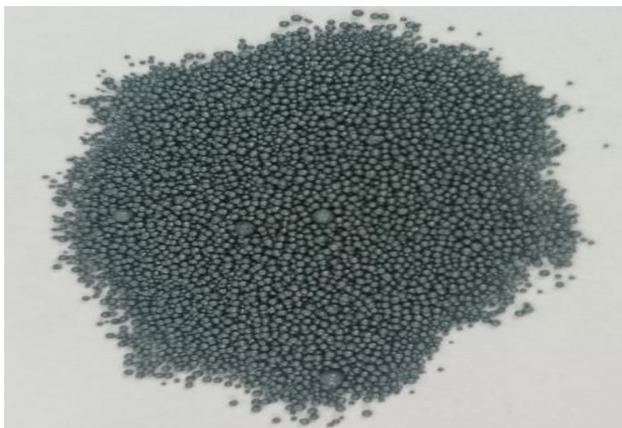
Figura 8: Foto ilustrativa do óxido de ferro gerado no processo Ruthner.



Fonte: O autor.

O reator de leito fluidizado, também é um reator vertical, menor em tamanho comparado com o Ruthner, com temperatura máxima de reação de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Gera óxido de ferro pelletizado com granulometria entre 1 – 2 cm e massa específica de  $3,5\text{ g/cm}^3$ . O custo de operação desse processo é cerca de 30% maior do que o custo de operação do processo Ruthner (KLADNIG, 2007). A Figura 9 apresenta uma imagem ilustrativa do óxido de ferro gerado na URA da ArcelorMittal Dofasco, CA.

Figura 9: Imagem ilustrativa do óxido de ferro pelletizado gerado do reator de leito fluidizado da URA da ArcelorMittal Dofasco, Hamilton CA, 2015.

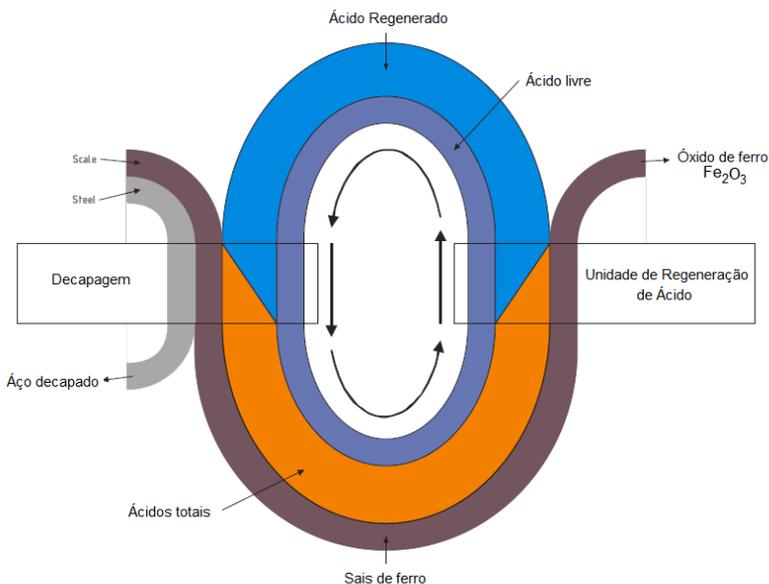


Fonte: ArcelorMittal Dofasco, Hamilton CA, 2015.

### 3.4.1. Fluxo entre os Processos de Decapagem e Pirohidrólise

O ácido utilizado na linha de decapagem é reutilizado de forma contínua, passando pela Unidade de Regeneração de Ácido e retornando à decapagem nas concentrações requeridas. O principal subproduto da Unidade de Regeneração de Ácido da ArcelorMittal Vega é o óxido de ferro na forma de hematita. A Figura 10 ilustra, de forma simplificada, o fluxo entre os processos de Decapagem e URA e o ciclo do ácido clorídrico e da carepa.

Figura 10: Fluxo ilustrativo entre os processos de decapagem e regeneração de ácido.



Fonte: Manual da SMS group, 2003.

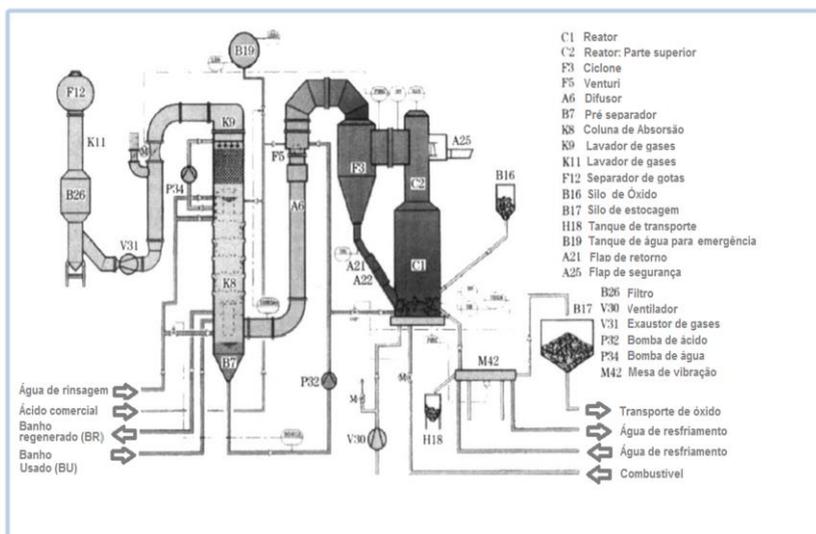
O processo de pirohidrólise em um sistema com reator de leito fluidizado será apresentado de forma sumária no capítulo a seguir.

### 3.4.2. Reator de Leito Fluidizado

O processo de leito fluidizado consiste na decomposição térmica do BU gerado na linha de decapagem em ácido clorídrico (HCl) e óxido de

ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na forma de pellets (granulado), reação essa que ocorre em um leito fluidizado por queimadores na base do reator, o que caracteriza esse processo. O reator, de forma cilíndrica, opera com uma temperatura média de  $850^\circ\text{C}$ , alimentado na base por uma série de queimadores a gás natural. Na região acima dos queimadores, o óxido de ferro é mantido em suspensão pelo ar dos queimadores, em equilíbrio com a sua massa específica de, aproximadamente  $3,5\text{ g/cm}^3$ . O BU é injetado diretamente nessa região, levando a formação do óxido de ferro na forma de pellets que, em certo momento, é conduzido por um sistema de transporte e armazenado em silos. Os gases ricos em HCl passam por uma coluna de absorção alimentada no topo por água de rinsagem (AR - água residual dos tanques de limpeza após a decapagem) gerando, na base, ácido clorídrico a concentração de  $200\text{ g/L}$  (KLADNIG, 2007). Os gases residuais que deixam a coluna de absorção são tratados em um lavador de gases. Como citado anteriormente, esse processo necessita de uma quantidade maior de energia comparado com o processo *Ruthner*, além de necessitar de maior tempo entre paradas e partidas. A Figura 11 ilustra o processo de pirohidrólise em um reator de leito fluidizado.

Figura 11: Fluxo do processo de pirohidrólise em reator de leito fluidizado.

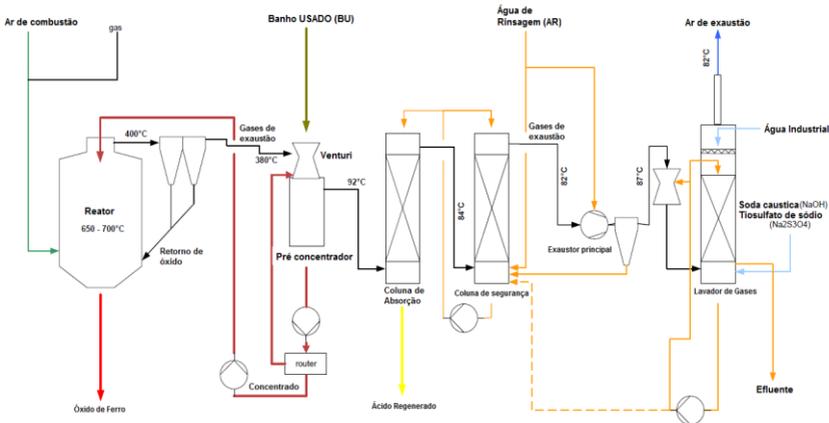


Fonte: KLADNIG, 2007.

### 3.5. PROCESSO RUTHNER

O processo *Ruthner* foi desenvolvido por Othmar Ruthner e patentado em 1957. Desde então tem sido usado pela maioria das usinas siderúrgicas de beneficiamento de aço. Os grandes volumes de BU gerados por essas plantas (cerca de 100 m<sup>3</sup>/dia no caso da ArcelorMittal unidade Vega) tornariam inviável os processos de decapagem pela logística envolvida e pelos altos custos de tratamento e disposição dos sólidos gerados. As Unidades de Regeneração de Ácido (URA) geram um grande volume de óxido de ferro na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Os óxidos gerados no reator do tipo *Ruthner*, denominados *hematita sintética*, são empregados em vários processos para fabricação de materiais que compreendem diversos setores da indústria e que serão apresentados mais adiante. A ArcelorMittal unidade Vega possui uma URA do tipo *Ruthner*. A Figura 12 apresenta o fluxograma geral do processo do tipo Ruthner utilizado nessa unidade.

Figura 12: Fluxo do processo de regeneração de ácido da ArcelorMittal Vega.



Fonte: Manual da SMS group, 2003.

Como ilustrado na Figura 12, o processo Ruthner compreende como principais operações um reator, não ideal, alimentado com três queimadores, um sistema com um resfriador tipo venturi, dois ciclones para recuperação da fase sólida, um pré-concentrador, uma coluna de absorção, uma coluna de recuperação, dois exaustores que fornecem a energia para fluxo das fases sólidas e gasosa, e para controle das

emissões um lavador de gases e um filtro do tipo mangas. Essa planta tem capacidade de absorver até  $6,2 \text{ m}^3/\text{h}$  de BU da decapagem e gera cerca de 600-650 toneladas de óxido de ferro por mês.

Entre os processos de decapagem e URA há uma estocagem composta por cinco tanques de  $200 \text{ m}^3$  cada: para armazenamento de BU (dois tanques), BR (dois tanques), e AR (um tanque) e um tanque de  $100 \text{ m}^3$  para armazenamento de ácido clorídrico comercial 33% para reposição das perdas de processo. O armazenamento visa manter um pulmão para garantir o funcionamento do processo de decapagem em momentos de parada de planta por quebra ou manutenção preventiva.

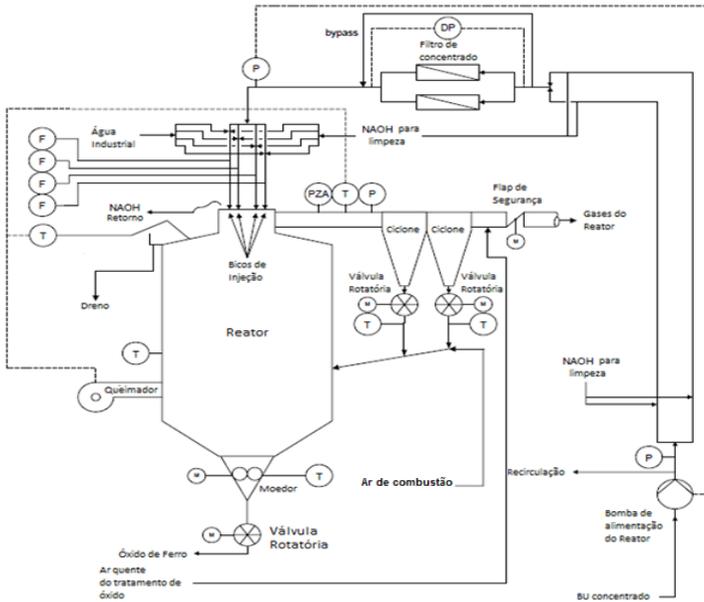
A URA da ArcelorMittal unidade Vega é dividida em quatro seções que serão apresentadas a seguir.

### **3.5.1. Seção de Reação**

A seção de reação compreende as etapas de reação, recuperação da fase sólida e filtragem do banho usado. Nessa etapa, o banho usado, previamente aquecido, é injetado no reator por bombas que possui controle de rotação de forma a poder variar a pressão conforme *set point* desejado. A injeção ocorre no topo do reator por sistemas denominados lanças que possuem até cinco bicos de injeção na extremidade do tipo *full cone*, com ângulo de  $40^\circ$ . As lanças são tubos de 1,80 m de comprimento, fazendo que a injeção ocorra de forma vertical a aproximadamente a 1,80 m do topo com leve inclinação de  $5^\circ$  para o centro.

O reator trabalha com até quatro lanças simultaneamente com capacidade para processar até  $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$  de banho usado. Durante esse processo, ocorre a formação de produtos nas fases sólida (óxido de ferro) e gasosa (ácido clorídrico, cloro e gases da queima). Os particulados mais leves são arrastados pela exaustão juntamente com a fase gasosa e são recuperados para o reator por meio de dois ciclones localizados na saída (topo do reator). A fase sólida cai por gravidade e é conduzida à seção de transporte e tratamento de óxido de ferro. O reator apresenta altura do cone até o topo de 7,4 m e altura total de 12,1 m. O diâmetro interno é de 5,8 m. A Figura 13 apresenta um desenho esquemático da seção de reação.

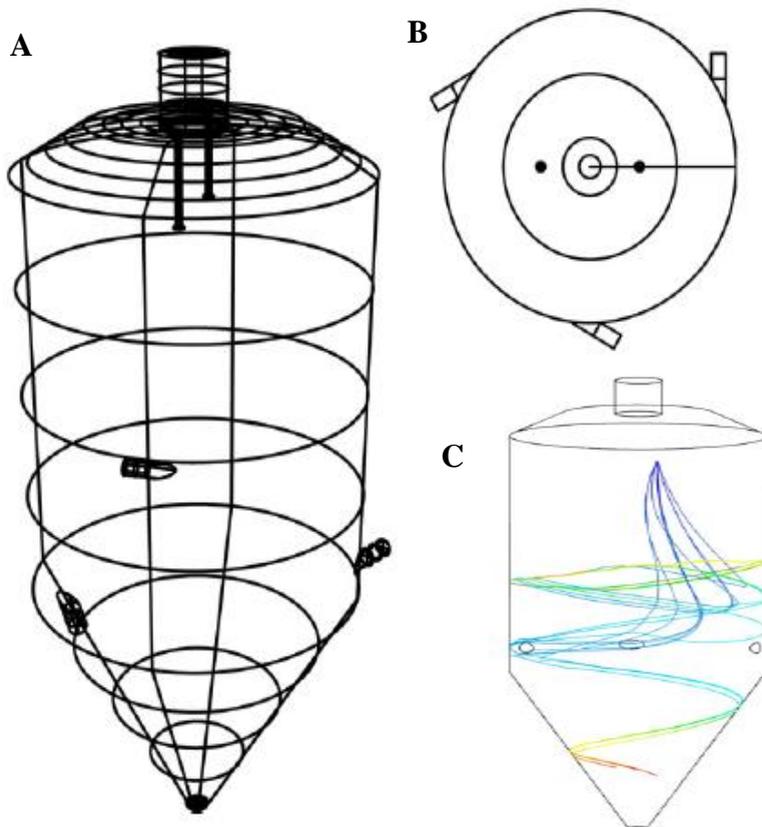
Figura 13: Desenho da seção de reação do processo tipo Ruthner. A simbologia indica os controles e monitoramento do processo: **P** – pressões, **T** – temperaturas, **F** – medição de fluxo, **DP** – diferencial de pressão, **PZA** – sensor de depressão. **M** – monitoramento de rotação.



Fonte: Manual da SMS group, 2003.

O reator é formado por um vaso cilíndrico vertical com base cônica fabricado em aço carbono, com revestimento interno de isolante térmico, seguido de tijolos refratários que compreende as regiões de maior temperatura e atrito. Possui revestimento externo com isolamento térmico e três queimadores a gás natural, tangenciais, na região logo acima da parte cônica. A disposição tangencial dos queimadores em relação à seção do reator promove uma agitação radial que aumenta o tempo de residência da fase sólida, criando um escoamento turbulento nos queimadores (Manual da SMS group, 2003). A Figura 14 ilustra a forma tridimensional do reator e a disposição dos queimadores.

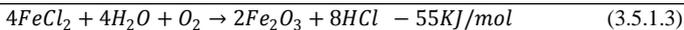
Figura 14: **A**- Reator tipo *spray roasting* com três queimadores tangenciais. **B** – corte da seção radial do reator na região dos queimadores. **C** – Desenho ilustrativo da trajetória das partículas de óxido de ferro.



Fonte: Adaptação de SCHIEMAN Net al., 2013.

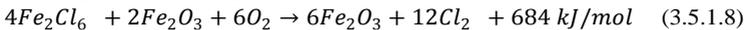
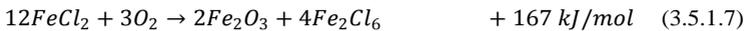
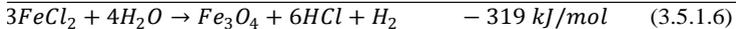
### 3.5.1.1. Reações do processo Ruthner

As reações de formação de ácido clorídrico e óxido de ferro ocorrem em duas etapas, principalmente na região dos queimadores com a temperatura aproximada de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As equações 3.5.1.1 à 3.5.1.3 apresentam as etapas de reação (BECK et al., 2007):



A reação com o cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) ocorre em menor escala, pois é encontrado em baixas concentrações, proveniente da reação do ácido clorídrico com o óxido de ferro na forma de hematita.

Segundo BECK et al., 2007 (b), ainda podem ocorrer reações indesejadas pelo excesso de oxigênio ou falta de água, formando como principal subproduto o cloro gasoso ( $Cl_2$ ). A relação entre a fração molar de água e oxigênio deve ser maior do que 4 para que se favoreça as reações desejadas. As Equações 3.5.1.4 a 3.5.1.9 apresentam as reações que podem ocorrer com o  $FeCl_2$ ,  $O_2$  e  $H_2O$ :



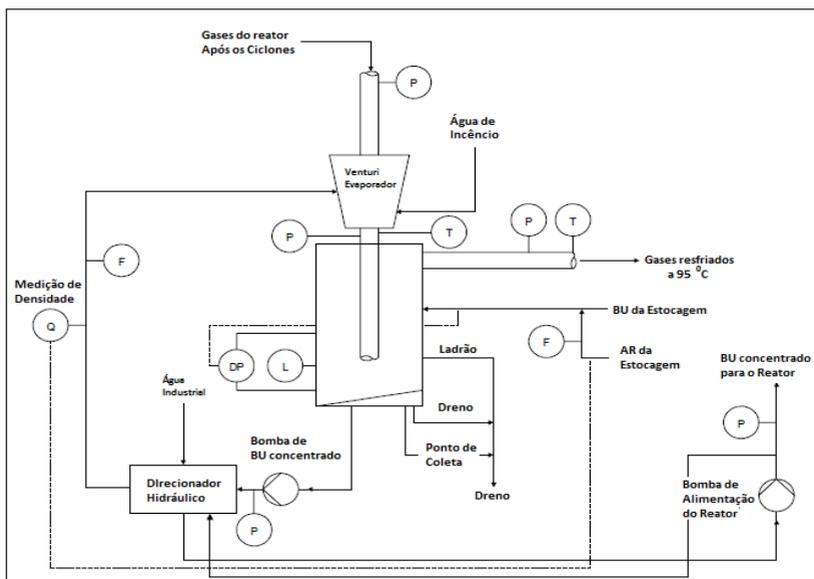
### 3.5.2. Seção de Pré-Concentração e Resfriamento

A seção de pré-concentração é composta pelas seguintes etapas:

- **Venturi** – realiza o resfriamento dos gases do reator;
- **Pré-concentrador** - basicamente um tanque com seção circular que recebe o líquido concentrado do venturi e promove a retenção e digestão de materiais sólidos que escapam dos ciclones;
- **Tube defletor** – minimiza a saída de gotículas do banho concentrado, por arraste, para a coluna de absorção;
- **Bombas de injeção** - promovem a injeção de BU no Venturi e a recirculação do excesso de BU entre o venturi e o pré-concentrador.

Nesta etapa, os gases que são retirados do reator a temperatura aproximada de 400°C e são resfriados no venturi até 95°C. Esta operação torna o processo viável para o uso de tubulações de polipropileno, material resistente ao ataque de ácido clorídrico usadas nas etapas que se seguem. Os gases são resfriados na passagem pelo venturi onde é injetado BU da estocagem pelo sistema de bombeamento. O BU é injetado na região da garganta do venturi por quatro bicos de injeção, distribuídos de forma simétrica. Cada bico forma um *full cone* com ângulos de 120° de forma a abranger a maior área da seção. O BU resfria os gases e na mesma operação é concentrado pela perda de água imposta pela troca térmica. O óxido de ferro remanescente nos gases do reator é parcialmente retido nesse sistema pela lavagem dos gases e é dissolvido no BU concentrado. Dessa forma, o sistema objetiva tanto o resfriamento quanto a dissolução de óxido de ferro que escapa dos ciclones. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático da seção de concentração e resfriamento:

Figura 15: Desenho da seção de concentração e resfriamento. A simbologia indica os controles e monitoramento do processo: P – pressões, T – temperaturas, F – medição de fluxo, Q – medição de densidade Kg/m<sup>3</sup>.



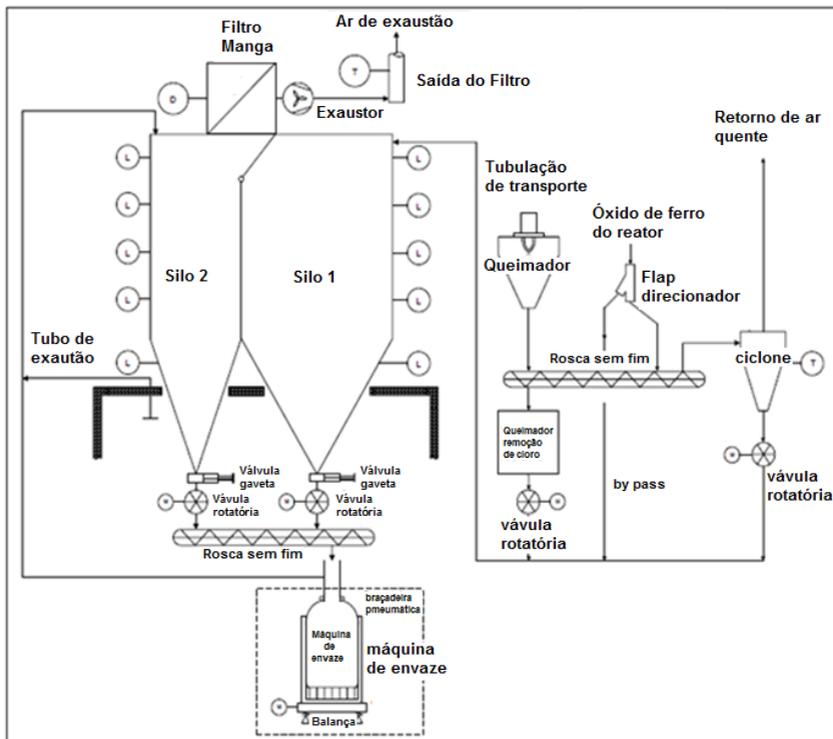
Fonte: Manual da SMS group, 2003.

### 3.5.3. Seção de Tratamento e Transporte de Óxido de Ferro

A fase sólida contendo o óxido de ferro cai por gravidade no moedor na base do reator (Figura 13) e é direcionado por uma válvula rotatória para a rosca sem fim. Esse equipamento faz com que o material passe por um queimador usado somente quando o teor de cloretos ultrapassa a especificação do cliente. Após esse processo, o óxido de ferro cai em outra válvula rotatória que o direciona a um duto de exaustão que transporta o material para os silos localizados acima desse processo. A força motriz é gerada por um exaustor capaz de transportar o material para, aproximadamente, 21 m acima do ponto de coleta. Esse tubo possui uma parte horizontal por onde entra o ar e, logo em seguida, faz uma curva de 90° que conduz o óxido até os filtros manga. Esse processo de transporte também possibilita o resfriamento do óxido de ferro de 400 °C até a temperatura aproximada de 60 °C. Na seção do duto de exaustão, logo abaixo da válvula rotativa, há um ponto de coleta de amostra. O excesso de ar passa pelo filtro do tipo mangas e é direcionado ao lavador de gases. O óxido de ferro é retido nos filtros e cai nos silos conforme seleção automática (Silo 1 ou Silo2). Os gases provenientes do queimador, específico para tratamento do óxido de ferro, são exauridos por uma tubulação ligada ao sistema de exaustão de gases, passando por um ciclone para retenção do excesso de particulado.

A Figura 16 apresenta um desenho esquemático da seção de tratamento e transporte de óxido de ferro.

Figura 16: Desenho da seção de tratamento e transporte de óxido de ferro. A simbologia indica os controles e monitoramento do processo: T – temperaturas, L – Nível, M – monitoramento de rotação.



Fonte: Manual da SMS group, 2003.

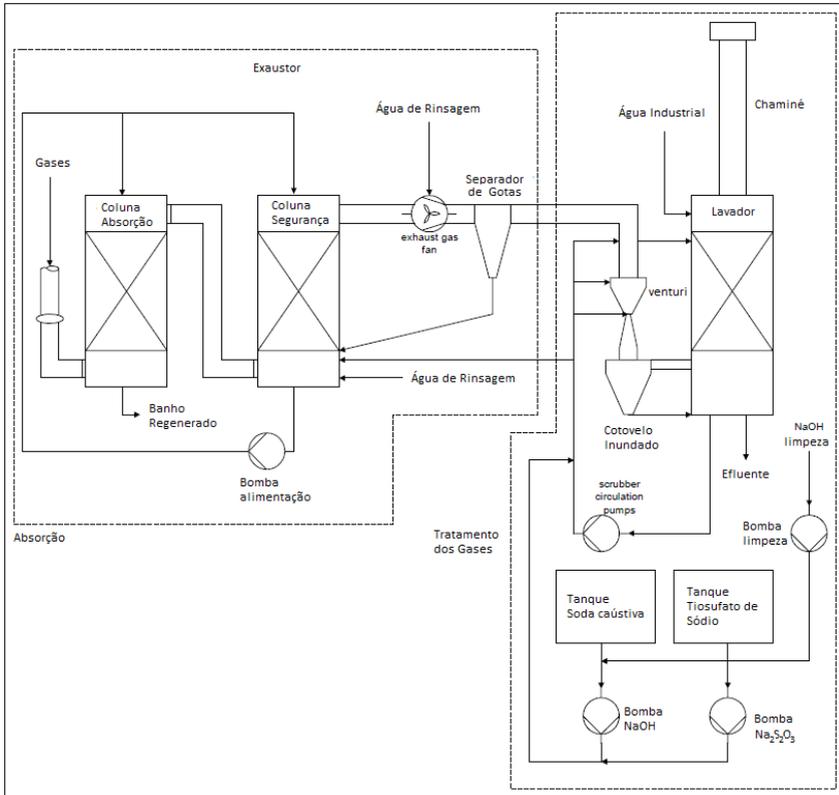
O óxido de ferro dos silos é envazado em bags impermeáveis para posterior estocagem em galpão coberto.

### 3.5.4. Seção de Absorção e de Tratamento dos Gases

Nessa seção ocorre a absorção dos gases gerados no reator e o tratamento dos gases remanescentes do processo de absorção. O processo é composto basicamente por duas colunas para absorção do ácido clorídrico e um lavador de gases para abatimento de ácido residual, cloro gasoso (subproduto da reação) e material particulado. Na base da coluna de absorção é gerado o ácido clorídrico na concentração

entre 185 a 195g/L. Essa concentração é monitorada por análises periódicas e ajustada pela da vazão de injeção de água de rinsagem controlada por uma válvula automática proporcional. A Figura 17 apresenta uma visão geral desse processo.

Figura 17: Visão geral da seção de absorção e tratamento dos gases.



Fonte: Manual da SMS group, 2003.

### 3.5.4.1. Absorção

Nesta etapa, os gases resfriados ricos em ácido clorídrico passam por duas colunas no sentido contracorrente. A primeira coluna, denominada *coluna de absorção*, gera ácido clorídrico a uma concentração de  $190 \pm 5\text{g/L}$ , concentração padrão para uso na

decapagem. Essa solução é denominada banho regenerado (BR) e é enviada para uma estocagem com capacidade para 400 m<sup>3</sup>. A concentração de BR é controlada pela vazão de injeção no topo da coluna. A coluna de absorção recebe água de rinsagem, que é injetada no topo por um bico do tipo *full cone* 120°. A vazão de injeção nesse bico pode variar de 1.000 a 12.000 L/h, controlada por uma válvula automática, conforme o *set point* desejado. A Figura 18 apresenta uma imagem ilustrativa do bico de injeção do lavador de gases em funcionamento.

Figura 18: Foto ilustrativa do bico da seção de recirculação do lavador de gases. Bico *fullcone* com ângulo de 120°.



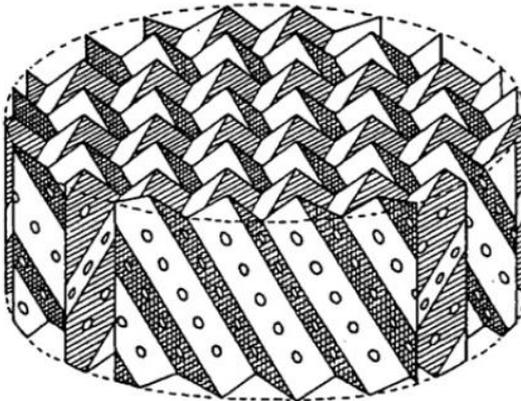
Fonte: o autor.

A energia para fluxo dos gases é gerada pelo exaustor principal que mantém todo o processo, desde a seção de reação, em pressão negativa. Isto faz do exaustor principal um equipamento fundamental para o processo. A segunda coluna, denominada *coluna de segurança*, é alimentada com água de rinsagem em um reservatório na base da coluna. A água de rinsagem é remanescente da limpeza do aço decapado e posteriormente armazenada na estocagem de ácido. Esse reservatório possui controle de nível que é mantido por meio de uma válvula de controle automática. A água de rinsagem recircula na coluna de segurança e parte é usada para injeção no topo da coluna de absorção,

conforme a vazão necessária para produzir o BR dentro dos padrões exigidos pela decapagem.

O recheio das duas colunas é do tipo estruturado (*structured packing*). Esse material é montado em seções, uma seção diretamente acima da outra sem divisões, até a altura desejada, formando uma coluna cheia. As Figuras 19 e 20 exemplificam o recheio do tipo estruturado.

Figura 19: Desenho ilustrativo de uma seção do recheio estruturado.



Fonte: Chemical Engineering Design – Gavin Towler and Ray Sinnott, 2008.

Figura 20: Montagem de uma seção do recheio estruturado.



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A., 2015.

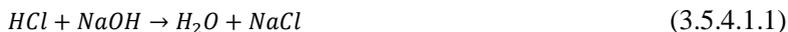
### 3.5.4.1. Tratamento dos gases

O processo de tratamento dos gases ocorre após o exaustor, com pressão positiva. Como mostra a Figura 17, a primeira operação após o exaustor é um ciclone denominado *separador de gotas*, que visa recuperar o fluxo de água de rinsagem usada para manter o exaustor limpo e evitar desbalanceamento por deposição de sais. Esse fluxo retorna para a *coluna de segurança*. Logo em seguida ao separador de gotas, os gases passam por um venturi que promove um abaixamento da temperatura e uma primeira lavagem dos gases, ao injetar na seção do venturi, por meio de quatro bicos *full cone* dispostos de forma simétrica, a solução do lavador de gases contendo hidróxido de sódio e tiosulfato de sódio. Logo abaixo do venturi, o cotovelo inundado retorna a solução resultante para o lavador. O lavador de gases possui um reservatório com sensor de alarme de nível máximo. Uma bomba retira a solução do reservatório da base do lavador e recircula no topo por meio de um bico do tipo *full cone* com ângulo de 120° e vazão máxima de 120m<sup>3</sup>/h.

No topo do lavador ocorre a alimentação de água industrial por meio de um bico *full cone* com vazão regulada conforme padrão desejado. Na região acima do bico de recirculação há instalado um filtro quebrador de gotas que visa evitar o arraste de gotas para a chaminé.

#### 3.5.4.1.1. Reações do lavador de gases

Para neutralizar o cloro gasoso e o ácido clorídrico remanescentes do processo de absorção, são realizadas dosagens de tiosulfato de sódio e soda cáustica controladas por bombas dosadoras. As principais reações que ocorrem nesse processo estão descritas nas Equações 3.5.4.1.1 e 3.5.4.1.2:



### 3.6. MODELAGEM DO REATOR TIPO RUTHNER

#### 3.6.1. Modelos de Formação de Partícula

O processo de formação da partícula no reator de pirohidrólise tipo *Ruthnerse* assemelha ao processo de formação de partícula no processo spray dryer, como mostra a Figura 21.

Figura 21: Formação de partícula por secagem por spray dryer.

Aspersão do produto

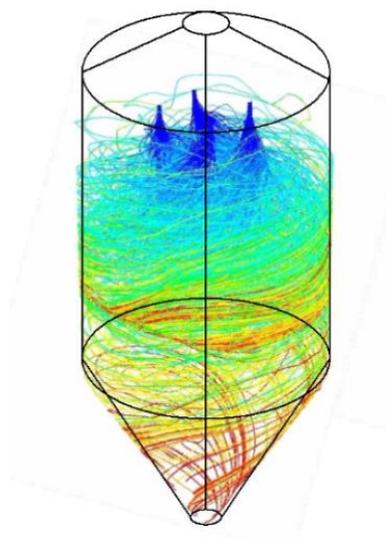
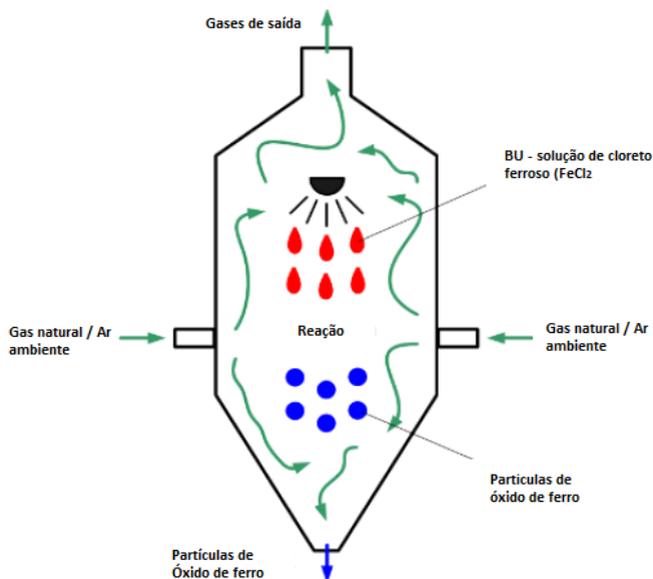


Fonte: Adaptação de OLIVEIRA e PRETROVICK, 2010.

A formação da partícula no reator tipo Ruthner é influenciada por alguns fatores importantes como: a distribuição do tamanho de gotas determinado pelo bico de injeção, a pressão de injeção, a concentração dos sais, a distribuição de temperatura no reator e o tempo espacial. Cada um desses fatores também recebe influencia de outros parâmetros como: vazão de BU, ângulo do ponto de injeção com relação à seção circular do reator, a distância do ponto de injeção em relação às paredes do reator eo fluxo dos gases de queima (WESTERBER Get al., 2011).

A Figura 22 ilustra de forma simplificada o processo de formação do óxido de ferro.

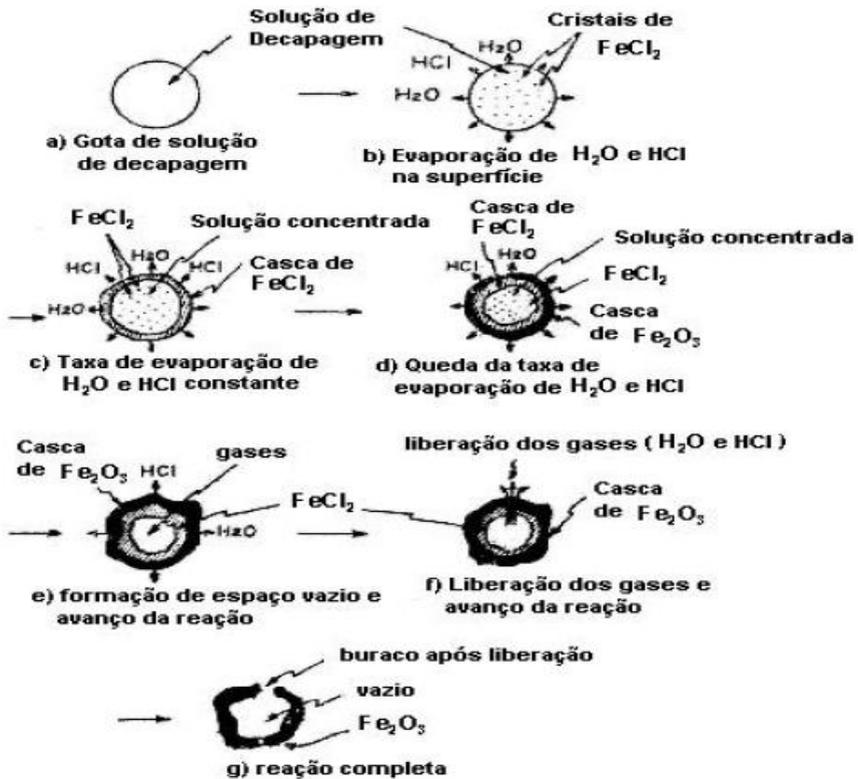
Figura 22: Desenho ilustrativo do processo de formação de partícula no reator do tipo Ruthner. O desenho a esquerda apresenta a trajetória das partículas.



Fonte: Adaptado de BECK et al., 2007 (b).

Em 1976, ITOH et al. propuseram um modelo para formação da partícula de óxido de ferro no reator do tipo *Ruthner*, onde a gota da solução de  $\text{FeCl}_2$ , ao entrar no reator, inicia o processo de aquecimento, evaporação da água até a formação de uma esfera oca de  $\text{FeCl}_2$  posterior reação, como o representado na Figura 23.

Figura 23: Modelo teórico da formação da partícula de óxido de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) proposto por ITOH et al., 1976.



Fonte: Adaptado de ITO Het al., 1976.

No momento em que a gota, formada por uma solução de cloreto ferroso com aproximadamente 18%, entra no reator, inicia-se o aumento da temperatura até a temperatura de ebulição. Neste ponto a água começa a evaporar, promovendo um gradiente de concentração de cloreto ferroso em função do raio que pode ser descrito pela Equação 3.6.1 (DUFFIE; MARSHALL, 1953):

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) \quad (3.6.1)$$

BRENN (2004) desenvolveu uma solução analítica para essa Equação de difusão em domínio esférico cuja superfície diminui linearmente com o tempo:

$$Y(\tau, \xi) = \sum_j C_j (1 + \alpha\tau)^{-\lambda_j} \cdot M_k \left( \lambda_j, \frac{3}{2}, -\frac{\alpha}{4G} \xi^2 \right) \quad (3.6.2)$$

onde  $\tau$  representa o tempo adimensional,  $\xi$  o raio adimensional,  $\alpha$  a velocidade adimensional de encolhimento da esfera,  $G$  o coeficiente de difusão adimensional e  $\lambda_j$  os autovalores específicos do problema.  $M_k$  é uma função de Kummer específica na forma de expansão em série e  $C_j$  são os coeficientes da expansão também calculados pela função de Kummer.

Nesse processo de perda de água não ligada e difusão de cloreto ferroso formando sítios na superfície, ocorre à redução do diâmetro da gota com o tempo até o atingimento da concentração crítica de cloreto ferroso de 63,6% em massa e a formação de uma partícula esférica oca do cloreto ferroso na sua forma tetra hidratada ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). O processo de evaporação é controlado pela transferência de calor convectivo e o encolhimento da gota é descrito pela Equação (3.6.3) (HUANG, KUMAR e MUJUMBAR, 2006):

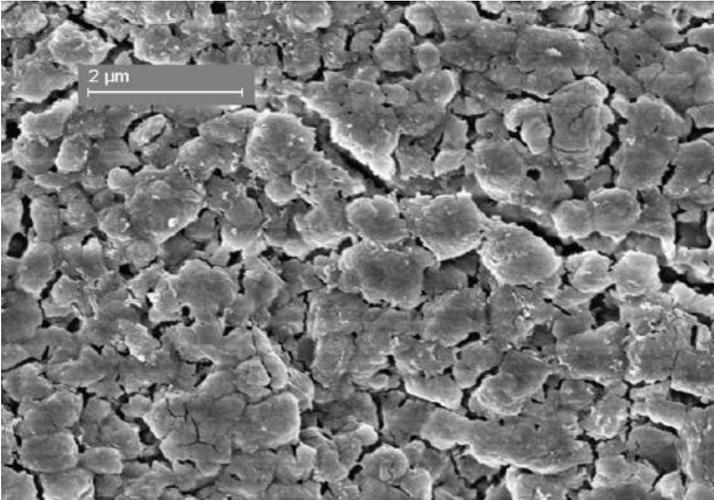
$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4k_\infty}{\rho_p c_{p,\infty} d_p} (1 + 0,23\sqrt{Re_d}) \ln \left[ 1 + \frac{c_{p,\infty} (T_\infty - T_p)}{h_{fg}} \right] \quad (3.6.3)$$

O  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  leva a formação de uma superfície pouco permeável que faz com que a água remanescente no interior da partícula aumente a pressão interna, provocando um inchamento da partícula e a formação de micro trincas (SCHIEMANN et al. 2012). O fenômeno de dilatação da partícula de óxido de ferro foi observado experimentalmente em escala de laboratório por SCHIEMANN et al. (2012) e é modelado pela Equação 3.6.4:

$$d_p(m_p) = d_0 \left[ 1 + \frac{d_f}{d_0} \frac{1}{1 - \bar{V}_{\text{FeCl}_2}} \frac{m_{p,0} - m_p}{m_{p,0}} \right] \quad (3.6.4)$$

Na Figura 24 pode-se observar a imagem da microestrutura da superfície porosa de uma partícula de óxido de ferro:

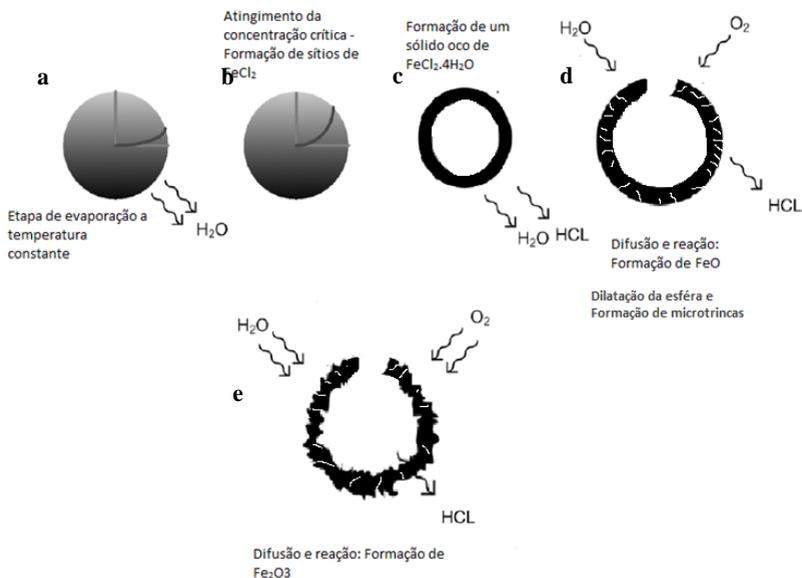
Figura 24: Imagem de MEV da superfície do óxido de ferro formado no reator do tipo *Ruthner*. A formação de trincas pode ser observada nessa imagem tornando a superfície porosa.



Fonte: Adaptado de SCHIEMANN et al. (2012).

Após a liberação de toda a água não ligada, a temperatura aumenta até aproximadamente  $652\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reduzindo o cloreto ferroso de tetra hidratado para di hidratado. A partir de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  as duas moléculas remanescentes de água são removidas e inicia-se a reação representada na Equação (3.5.1.1), com a formação de óxido de ferro na forma de Wustita ( $\text{FeO}$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). A formação de  $\text{HCl}$  gera aberturas na superfície devido ao aumento da pressão interna da partícula. Em seguida, se inicia a segunda etapa da reação, de forma exotérmica, com a formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (SCHIEMANN et al., 2012). A Figura 25 apresenta uma ilustração desse processo:

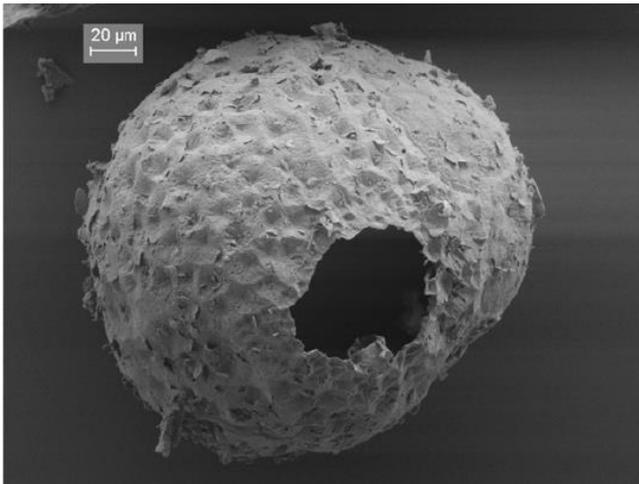
Figura 25: Desenho esquemático da formação do óxido de ferro no reator tipo Ruthner. **a** – Início da evaporação com temperatura constante; **b** – formação de gradiente de concentração de  $\text{FeCl}_2$  na direção na superfície da gota e formação de sítios de  $\text{FeCl}_2$ ; **c** – formação de uma superfície esférica oca de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; **d** – perda de água ligada, inchamento da partícula e início da primeira etapa da reação (Equação 3.5.1.4) com formação de micro trincas e saída de gases; **e** – segunda etapa da reação (Equação 3.5.1.5).



Fonte: Adaptado de BECK, 2007 (a).

A partícula é composta por grãos do óxido de ferro que se formam durante o processo de secagem e reação. As forças que aglomeram os grãos de óxido de ferro são fracas, o que torna estas estruturas frágeis e facilmente desintegradas por ação mecânica, o que ocorre em parte pelo processo de transporte do óxido de ferro para os silos. A Figura 3.6.1.5 apresenta uma fotomicrografia, realizada em MEV, de uma partícula de óxido de ferro formado no processo *Ruthner*.

Figura 26: Imagem de uma partícula de hematita sintética (MEV). Partícula esférica e oca composta por um aglomerado de grãos (cristalitos e agregados) de óxido de ferro. Aumento de 2000x.



Fonte: SCHIEMANN et al. 2012.

### 3.6.2. Modelos de Escoamento

Existem poucos trabalhos que tratam de modelos para escoamento em reatores do tipo Ruthner. BECKel al. (2007 b) usaram um modelo de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) preconcebido via o software *ANSYS FLUENT*, acoplado a um modelo cinético proposto. SCHIEMANN Net al. (2013) realizaram estudos experimentais e numéricos para simulação do reator baseado nos dados experimentais de ensaios realizados em escala laboratorial. Para simular o escoamento também utilizaram um modelo pré-definido do ANSYS.

JOHANSSON (2010) e WESTERBERG et al. (2011) fizeram uma abordagem inicial envolvendo o escoamento, temperatura e a distribuição de partículas. Em um trabalho mais recente, JOHANSON, WESTERBERG e LUNDSTRÖN (2014) investigaram os perfis de temperatura e velocidade no reator variando a posição dos bicos de injeção em relação as paredes do reator. Foram consideradas como variáveis estudadas a temperatura de saída, a posição da gota e o tempo para evaporação da gota. A cinética de reação não foi considerada nesse trabalho.

Há vários modelos para escoamento turbulento baseados nas equações de *Reynolds Average Navier-Stokes* (RANS), Equação (3.6.2.1). O modelo  $k-\varepsilon$  é um dos mais usados para escoamentos turbulentos devido a sua aplicabilidade para uma larga variabilidade de cenários. O modelo é baseado na aproximação de Boussinesq (BRENNBERG, 2001).

$$\rho \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho \frac{\partial U_j U_i}{\partial x_j} = \rho f_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ -P \delta_{ij} + \mu \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_i} + \frac{\partial U_j}{\partial x_j} \right) - \rho \overline{u_i u_j} \right] \quad (3.6.2.1)$$

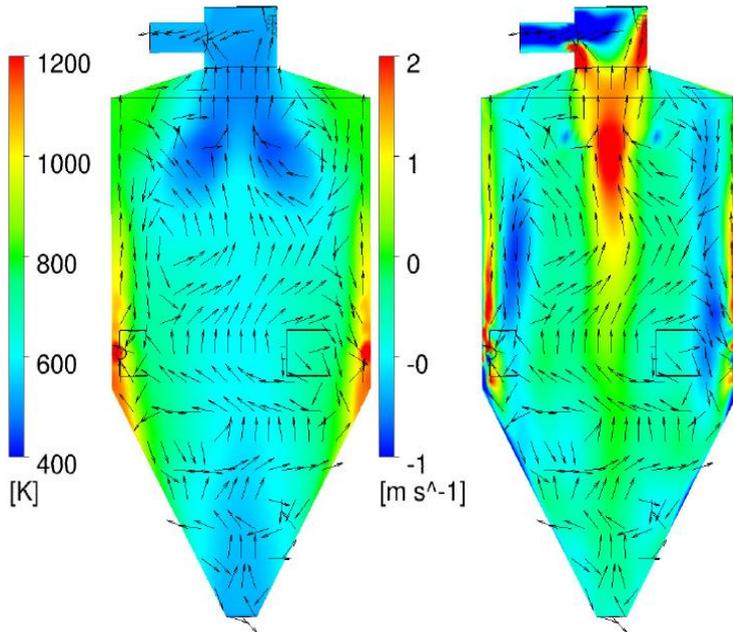
Modelos que simulam movimentos complexos com turbilhonamento, semelhante ao *spray roasting*, foram estudados por HUANG, KUMAR e MUJUMBAR (2004) para o caso de um processo *spray dryer* (numa câmara que se assemelha ao reator do tipo Ruthner). HUANG, KUMAR e MUJUMBAR compararam dois modelos derivados do modelo  $k-\varepsilon$ : o grupo renormalizado – *Renormalized Group* (RNG  $k-\varepsilon$ ) e *Realizable Model*. O RNG  $k-\varepsilon$  foi o que obteve um melhor desempenho para simular a secagem. Esse modelo foi usado por JOHANSSON, WESTERBERG e LUNDSTRÖN (2014) e é apresentado nas Equações (3.6.1.2) e (3.6.1.3):

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j \varepsilon)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{k}{\varepsilon} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon) \quad (3.6.2.2)$$

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (3.6.2.3)$$

JOHANSSON (2010) considerou o acoplamento das duas fases, contínua e dispersa, com uma visão *Euleriana* para a fase contínua e uma abordagem *Lagrangiana* para a fase dispersa. A Figura 27 apresenta uma simulação dos modelos propostos por JOHANSSON (2010).

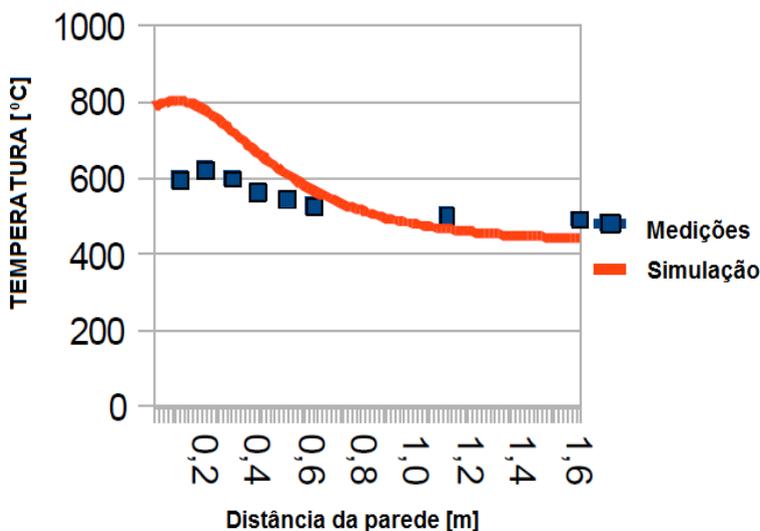
Figura 27: A figura da esquerda ilustra os perfis de temperatura e da direita os perfis de velocidade.



Fonte: JOHANSSON (2010).

Os modelos de Johansson (2010) tiveram validação somente do gradiente de temperatura em função do diâmetro do reator em uma região próxima aos queimadores, onde normalmente ocorrem as reações. A Figura 28 apresenta o gradiente de temperatura na região dos queimadores.

Figura 28: Comparação entre a simulação e os dados experimentais extraídos a 1,0 m acima dos queimadores.



Fonte: Adaptado de JOHANSSON (2010).

### 3.7. APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE FERRO DO PROCESSO RUTHNER

#### 3.7.1. Produção de Ferrita

O óxido de ferro gerado no processo *Ruthner* tem como principal utilização a produção de *ferrita*. No caso da ArcelorMittal Vega, praticamente 80% da geração de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é destinada a produção de *ferrita*. A *ferrita* pertence a uma importante família de materiais cerâmicos ferromagnéticos, nos quais propriedades como área superficial, tamanho de partícula e composição cristalográfica tornam possível o seu uso em diversas aplicações tecnológicas (LOPEZ-DELGADO et al., 1998). A *ferrita* produzida com *hematita sintética* é normalmente preparada por técnicas cerâmicas convencionais, onde as matérias-primas comerciais são misturadas com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (70% da matéria-prima total), com teor de pureza acima de 98%, em um pelotizador com água desmineralizada. Em seguida, o material pelotizado é calcinado à temperatura de 800 °C. Posteriormente, o

material, consistindo em uma mistura de óxidos, passa por um processo de moagem úmida, gerando uma pasta. O material pastoso é então utilizado em máquinas de prensagem para formação de peças, nas dimensões e desenhos desejados, para posterior sinterização. As peças sinterizadas são usinadas para acabamento final (WU et al., 2015).

Para fabricação dos materiais magnéticos duros são utilizados elementos como estrôncio ou bário na etapa de pelletização para posterior calcinação, onde ocorrerão as principais reações químicas. A Figura 29 apresenta um exemplo de aplicação de *ferrita* na produção de materiais magnéticos duros utilizados para fabricação de motores elétricos, anéis para autofalantes e peças aplicadas para montagem de sensores na indústria automotiva.

Figura 29: Imagens da *ferrita* e peças fabricadas para diversas aplicações tecnológicas.

PRODUTOS

**Seguimentos**



**Anéis**



**Blocos**





**Pó de Ferrite**



**Flux Package**



**Neodímio**

SEGMENTOS
APLICAÇÕES

**INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

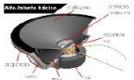
- Acelerador Eletrônico
- Assento Regulável
- Antena Elétrica
- Ar-Condicionado (HVAC)
- Arrefecimento
- Bomba de Combustível
- Freio ABS
- Gerador para Motos
- Limpadores de Vidro
- Motor de Partida
- Teto Solar
- Ventiladores
- Vidro Elétrico

**OUTRAS**

- Aplicações Domésticas
- Ferramentas Elétricas
- "Fitness"
- Motores Industriais
- Aplicações Domésticas
- "Home Theater"
- Carros de som
- Prismas
- Fechos Magnéticos
- Sensores Diversos







- ▼ Segmentos
- ▼ Anéis
- ▼ Blocos
- ▼ Pó de Ferrite
- ▼ Flux Package®
- ▼ Neodímio
- Aglomerado (Bonded)
- Sinterizado

Fonte: Adaptado de UGIMAG DO BRASIL Produtos Magnéticos.

A *ferrita* é matéria-prima também na produção de materiais magnéticos reversíveis usados para fins de aplicações eletroeletrônicas, tendo como principais constituintes compostos de níquel-zinco ou manganês-zinco. Para essas aplicações, a *hematita sintética* deve apresentar elevado teor de pureza. Porém, impurezas de alguns elementos, em seus óxidos, como Si, Ca e P, são importantes por causar efeitos positivos na reatividade, principalmente durante a etapa de sinterização, melhorando as propriedades microestruturais. A ausência de alguns desses elementos pode ocorrer em virtude do alto grau de pureza do óxido de ferro gerado no processo *Ruthner*, mas essa falta pode ser compensada por uma granulometria controlada (ZASPALIS e KOLENBRANDER, 2006). As Tabelas 1 e 2, respectivamente, apresentam as especificações técnicas e composição química da *hematita sintética* para uso na produção de *ferrita*:

Tabela 1: Padrões da composição química e granulometria da hematita sintética para produção de *ferrita*.

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão</b>	<b>Unidades</b>
<b>Óxido de ferro</b>	≥ 98,5	% em massa
<b>Enxofre total</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Manganês total</b>	≤ 0,30	% em massa
<b>Óxido culproso</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de alumínio</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de cálcio</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de cromo</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Cloretos totais</b>	≤ 0,30	% em massa
<b>Óxido de magnésio</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de níquel</b>	≤ 0,30	% em massa
<b>Óxido de Silício</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de sódio</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de zinco</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Teor de umidade</b>	≤ 0,50	% em massa
<b>Granulometria</b>	0,6 - 1,1	µm

Fonte: ArcelorMittal unidade Vega, 2015.

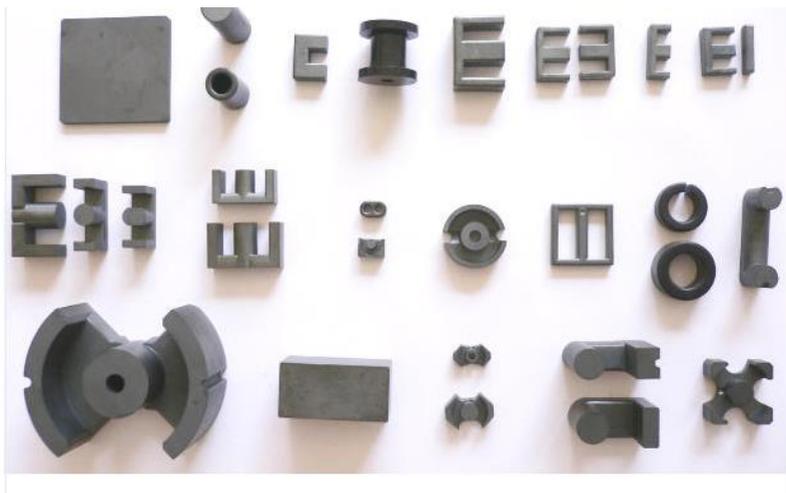
Tabela2: Composição química e granulometria de uma amostra de óxido de ferro da URA da ArcelorMittal Vega referente ao primeiro semestre de 2015.

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão</b>	<b>Unidades</b>
<b>Óxido de ferro</b>	99,45	% em massa
<b>Enxofre total</b>	< 0,01	% em massa
<b>Manganês total</b>	<0,012	% em massa
<b>Óxido culproso</b>	≤ 0,01	% em massa
<b>Óxido de alumínio</b>	≤ 0,01	% em massa
<b>Óxido de cálcio</b>	≤ 0,01	% em massa
<b>Óxido de cromo</b>	≤ 0,01	% em massa
<b>Cloretos totais</b>	0,02	% em massa
<b>Óxido de magnésio</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de níquel</b>	≤ 0,30	% em massa
<b>Óxido de Silício</b>	0,02	% em massa
<b>Óxido de sódio</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Óxido de zinco</b>	≤ 0,10	% em massa
<b>Teor de umidade</b>	0,07	% em massa
<b>Granulometria média</b>	0,91	µm

Fonte: ArcelorMittal unidade de Vega, 2015.

A Figura 30 apresenta, de forma ilustrativa, peças de materiais magnéticos usados na indústria eletroeletrônica.

Figura 30: Foto ilustrativa de peças de ímãs reversíveis usados para aplicações eletroeletrônicas.



Fonte: Adaptado de Thornton Eletrônica.

### 3.7.1.1. Caracterização química e morfológica para controle de processo

Como visto anteriormente, a morfologia do óxido de ferro gerado no processo *Ruthner* exerce forte influência na qualidade da *ferrita* e, conseqüentemente, nas propriedades do material magnético produzido a partir da *ferrita*. O termo morfologia neste caso se refere mais especificamente ao tamanho de grão do óxido de ferro.

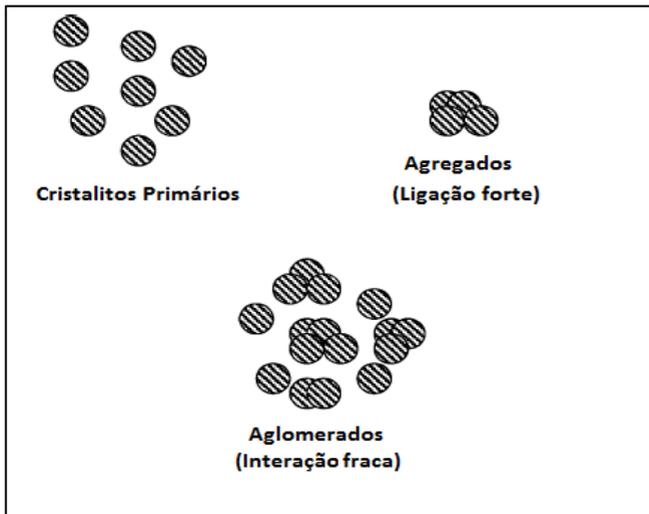
A distribuição granulométrica de materiais particulados depende de como as partículas estão interagindo. KELLET e LANGE (1984), descrevem que materiais em sua forma particulada não se apresentam monodispersos em sua totalidade, mas estão apresentados como:

- **Cristalitos primários,**
- **Agregados:** nos quais os cristalitos primários estão ligados fortemente (*neckareas*) ao ocorrer sinterização entre as interfaces dos grãos no processo de reação ou aquecimento;

- **Aglomerados:** onde os agregados e os cristalitos primários se encontram ligados por forças fracas como forças de *van der Waals*, forças de capilaridade.

A Figura 31 apresenta um desenho ilustrativo das formas em que as partículas podem ser encontradas.

Figura 31: Desenhos ilustrativos de como os materiais particulados estão geralmente associados.



Fonte: Adaptado de ZASPALIS et al. 2003.

A *hematita sintética* pode apresentar essas três características no que concerne a interação entre os grãos. Se a composição dos grãos se encontra principalmente na forma aglomerada, essa configuração é facilmente desfeita no processo de pelotização promovendo uma mistura mais homogênea. Porém, uma presença maior agregados resultará em uma mistura menos homogênea, afetando os processos de calcinação e moagem, e conseqüentemente as propriedades magnéticas desse material (ZASPALIS 2003). Para calcinação, quanto menor o tamanho de grão do óxido de ferro, maior a área de contato com os reagentes e melhor a eficiência de reação. No caso da moagem, quando maior o tamanho de grão do óxido de ferro, maior o tempo de moagem,

interferindo diretamente na produtividade. Isso faz com que a granulometria seja um parâmetro controlado e com padrões definidos.

Como a granulometria tem forte influência na produção de magnéticos, se requer um controle desse parâmetro durante o processo de produção de *hematita sintética*. ZASPALI Set al. (2003) desenvolveram uma metodologia para estimar a granulometria em amostras de óxido selecionadas durante o processo no reator do tipo *Ruthner*. O método tem como base a lei de Darcy, que descreve o fluxo de um fluido em um leito poroso. Esse método, especificamente, relaciona a permeabilidade do nitrogênio no meio poroso com o tamanho das partículas que compõe o meio, previamente compactadas para eliminar a formação de aglomerados.

A lei de Darcy relaciona a resistência ao fluxo de um fluido por uma coluna contendo um material particulado com o diâmetro das partículas que compõem esse material.

As Equações (3.7.1.1.1) e (3.7.1.1.2) representam a lei de Darcy e a Equação de Stokes, respectivamente, ambas validas somente para escoamento laminar.

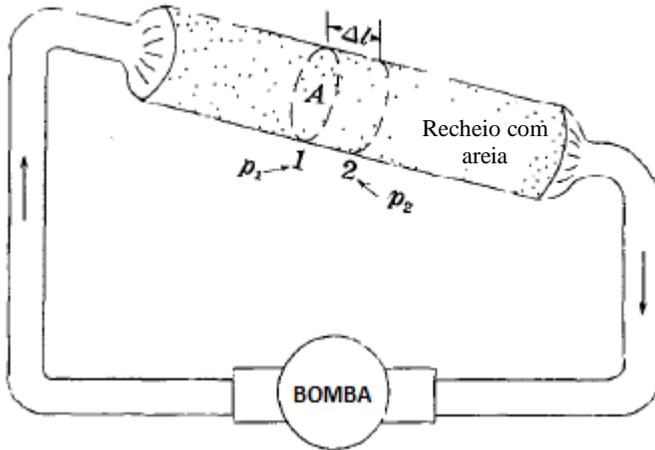
$$q = \frac{-k}{\mu} \nabla p \quad (3.7.2.1.1)$$

$$Re = \frac{\rho v d_{30}}{\mu} (3.7.2.1.2)$$

Onde  $q$  é a vazão por unidade de área,  $k$  é a constante de permeabilidade intrínseca a porosidade do meio,  $\mu$  é a viscosidade do fluido,  $p$  é a pressão,  $\rho$  a densidade do fluido,  $d_{30}$  o diâmetro médio representativo das partículas,  $v$  a velocidade em unidade de comprimento por tempo e  $Re$  o número de Reynolds. A Figura 32 ilustra o experimento de Darcy:

No experimento de ZASPALIS et al. (2003) a amostra, com massa conhecida, é introduzida em um tubo com diâmetro de 12 mm e posteriormente compactada a uma carga previamente definida. O tubo é introduzido em um sistema que força a passagem de nitrogênio pelo tubo. As diferenças de pressão de entrada e saída de nitrogênio são medidas, a perda de carga é correlacionada com a granulometria média do sistema e a resposta é dada pelo modelo matemático via cálculo computacional.

Figura 32: Desenho esquemático de um experimento semelhante ao realizado por Henry Darcy para avaliar a influência do meio poroso no escoamento de água.

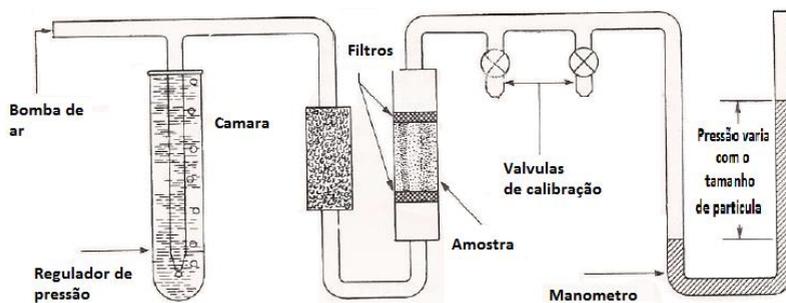


Fonte: Adaptado de BENNETT.

Uma metodologia semelhante foi desenvolvida anteriormente e comercializada para uso industrial, a qual emprega o mesmo princípio, porém usando ar como fluido para medição da permeabilidade. Na prática, industrialmente é usado um equipamento denominado subsievesizer. O princípio do método, também conhecido como método Fisher, relaciona a resistência ao escoamento do ar por um meio poroso, tubo contendo a amostra, com o tamanho médio das partículas que o compõem. Este método é usado na ArcelorMittal unidade Vega para controle da granulometria média do material.

O equipamento é relativamente simples: uma bomba injeta ar, à pressão constante, por um tubo contendo a amostra, previamente compactada. O fluxo que passa pelo tubo é medido por um manômetro calibrado, cujo nível indica o diâmetro médio das partículas que compõem a amostra.

Figura 33: Desenho esquemático do sistema de medição de granulometria média pelo equipamento Fisher 95 sub-sievesizer.



Fonte: Manual de operação do modelo Fisher 95 Sub-sievesizer.

O modelo matemático para cálculo do tamanho de partícula médio foi desenvolvido por GOODEN e SMITH (1940), e CARMAN (1940). Uma tabela derivada desse modelo foi adaptada no sistema de medição, de forma que os resultados pudessem ser extraídos diretamente do equipamento pelo operador. A Figura 34 apresenta uma imagem ilustrativa do equipamento.

Figura 34: Parte externa do modelo Fisher 95 Sub-sievesizer.



- A- Nível de água
- B- Faixa de controle
- C- Tamanho de partícula
- D- Monômetro externo
- E- Posicionamento do leitor
- F- Observação de bolhas
- G- Controle de pressão
- H- Trava para amostra
- I- Controle de nível do manômetro
- J- Base para compactação da amostra
- K- Tubo de amostra
- L- Botão para ligar bomba

Fonte: Adaptado do Manual de operação do modelo Fisher 95 sub-sievesizer.

Outro controle de processo importante do material é o teor de cloretos. A análise é realizada por lixiviação de uma amostra de óxido de ferro com ácido nítrico e posterior titulação da solução resultante.

O controle do teor de cloretos tem importância para o processo de regeneração de ácido para evitar perdas e garantir uma maior conversão possível da solução de cloreto ferroso nos produtos desejados. Para os produtores de *ferrita*, o teor de cloretos impacta principalmente na manutenção dos fornos de calcinação em virtude do ataque de ácido clorídrico que se forma com a liberação de cloro e no aumento de consumo de hidróxido de sódio no lavador de gases. Um controle eficaz de granulometria e teor de cloretos podem ser realizados com uma amostragem de 10% do total de bags envazados com o óxido de ferro (ArcelorMittal unidade Vega, 2015).

### **3.7.2. Produção de Coagulantes para Tratamento de Afluentes e Efluentes**

A *hematita sintética* também atende ao setor de saneamento, principalmente nas estações de tratamento de esgoto. O óxido de ferro é usado para produção de cloreto férrico, eficiente coagulante para tratamento de água potável e esgoto, apresentando elevada eficiência como coagulante e baixo custo comparado a outros coagulantes sintéticos a base de alumínio.

### **3.7.2. Aditivo para Produção de Vidro Verde**

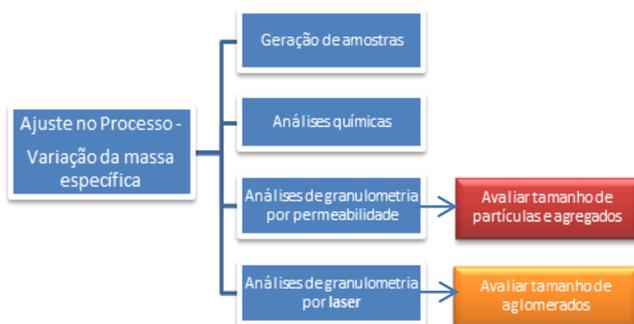
A *hematita sintética* gerada na ArcelorMittal Veja foi recentemente aprovada como substituto de um aditivo sintético para fabricação de vidro verde em uma planta de vidros planos em Santa Catarina em um estudo realizado em parceria com um centro de pesquisas do grupo na Inglaterra.



## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados em escala industrial e os procedimentos laboratoriais para obtenção dos dados experimentais. A Figura 35 apresenta o fluxo dos procedimentos utilizados que serão apresentados nas seções a seguir.

Figura 35: Fluxo ilustrativo do procedimento experimental.



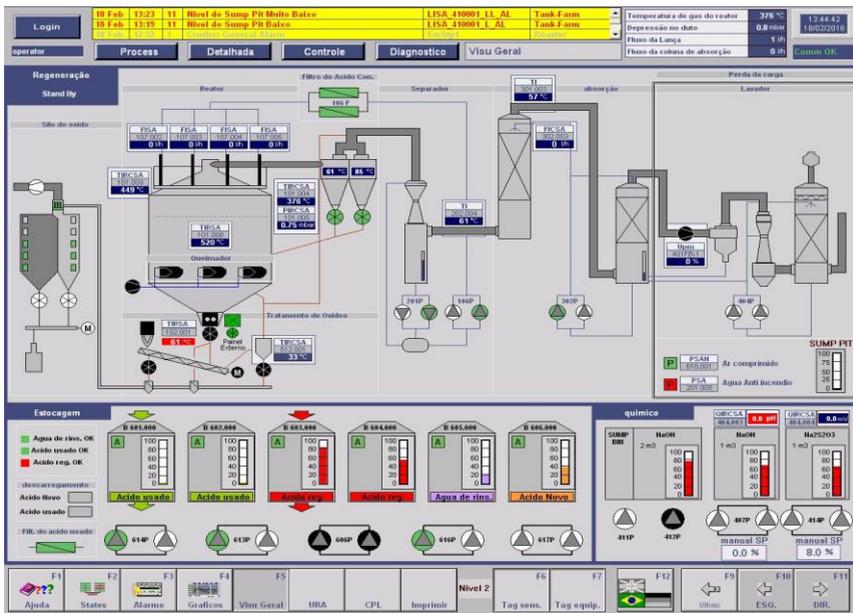
Fonte: O autor.

O ajuste em escala industrial permitiu a obtenção do óxido de ferro utilizando-se de 6 diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ . As amostras passaram por análises que permitiram avaliar os tamanhos de partículas e os tamanhos dos aglomerados formados pelas partículas no processo de secagem e reação.

### 4.1. CONTROLE DE PROCESSO

O processo da URA é controlado por um sistema supervisorío que recebe todos os sinais de sensores e equipamentos que realizam medições e ou fornecem energia para o sistema, tais como: termopares, motores, manômetros, medidores de vazão, medidores de nível, sensores de nível mínimo e máximo, medidores de rotação, controladores de corrente elétrica, pressostatos, sensores de presença, queimadores. O sistema foi desenvolvido para tornar a operação mais segura e controlada. A Figura 36 apresenta uma visualização geral da tela do sistema supervisorío da URA:

Figura 36: Tela principal do supervisório da URA contendo as principais seções desse processo.



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

Através dessa tela é possível o monitoramentodas principais seções desse processo, tais como: reação, absorção, tratamento de gases, transporte e tratamento de óxido de ferro, estocagem de banhos e estocagem de óxido de ferro.

#### 4.1.1. Controles do Reator

##### 4.1.1.1. Controle das vazões de gás e ar

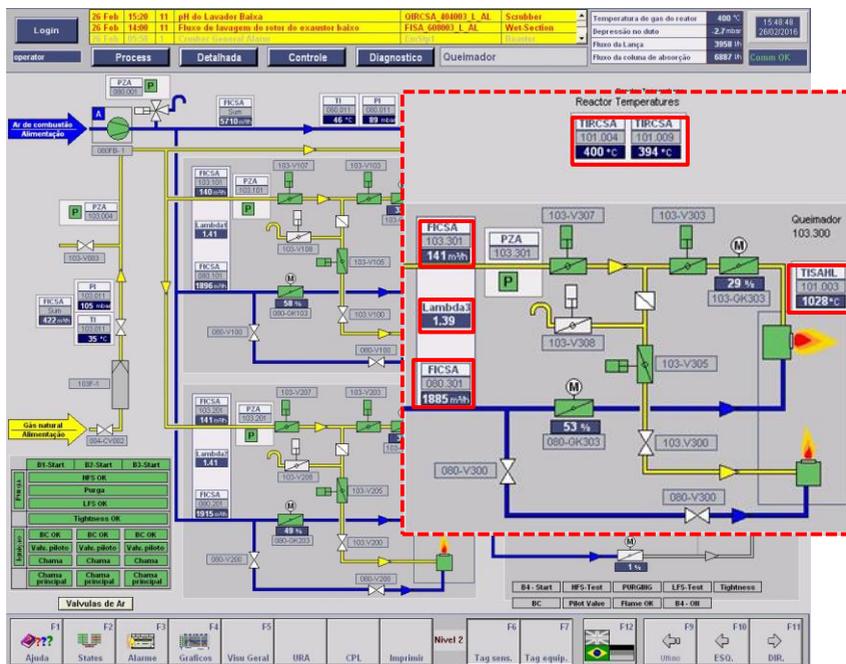
O processo de queima no reator *spray roasting* é a força motriz para reação. Os queimadores, além de fornecerem energia para o sistema através de queima de gás natural, também fornecem oxigênio para a reação química. Um controle eficiente na relação ar/gás é importante para assegurar a eficiência do processo. O sistema possui o controle de um parâmetro denominado *lambda* ( $\lambda$ ) ou coeficiente de excesso de ar.

O  $\lambda$  ideal para o reator do tipo *Ruthner* é de 1,40 e é o mesmo valor adotado pela ArcelorMittal Vega. Após entrar com o valor de  $\lambda$ , as

vazões de ar e gás serão automaticamente ajustadas para atingir a temperatura de saída do reator desejada, mantendo o  $\lambda$  no valor de *set point*.

A Figura 37 apresenta a tela de controle dos queimadores.

Figura 37: Tela principal dos queimadores. Controles para queima: inserção dos *set points* do  $\lambda$  e da temperatura de saída do duto.



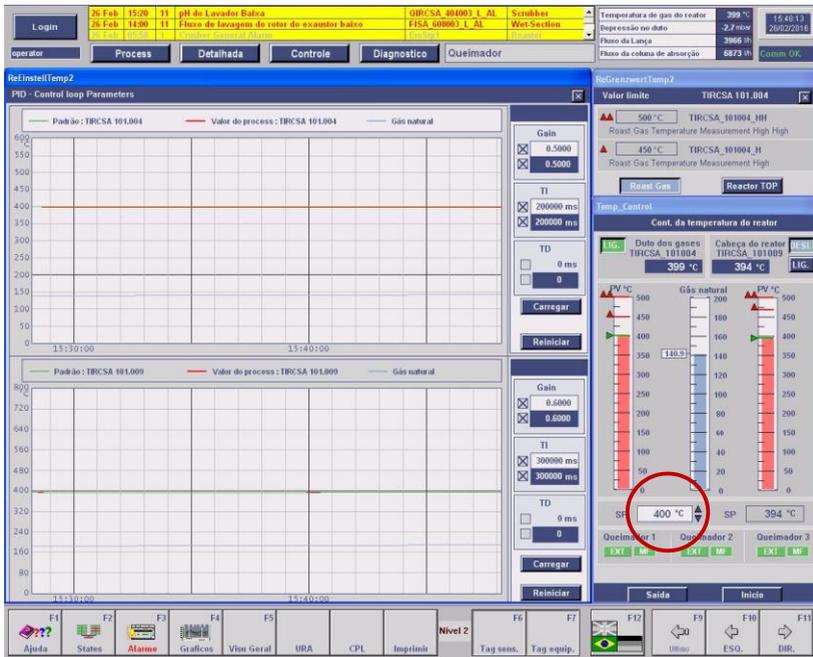
Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

Nessa tela ocorre o acompanhamento *online* das vazões de ar e gás por queimador, dos valores totais de vazão, das temperaturas do topo e do duto e o  $\lambda$  por queimador, que podem ser vistos nos quadros em destaque da ampliação da Figura 37. Para cada linha de gás e ar existe um sensor de pressão mínima que impede a operação dos queimadores em caso da pressão estar abaixo do mínimo adequado para o processo.

#### 4.1.1.2. Controle de temperatura do duto de saída do reator

O controle de temperatura de saída do reator é fundamental para manter o processo estável e, portanto um controle importante para esse experimento. O controle da energia necessária para conversão do cloreto ferroso nos produtos desejados ocorre através do controle da temperatura de saída do reator, medida no duto de saída imediatamente antes dos ciclones. A Figura 38 apresenta a tela para controle da temperatura no duto de saída do reator.

Figura 38: Tela de para inserção da temperatura do duto de saída do reator.



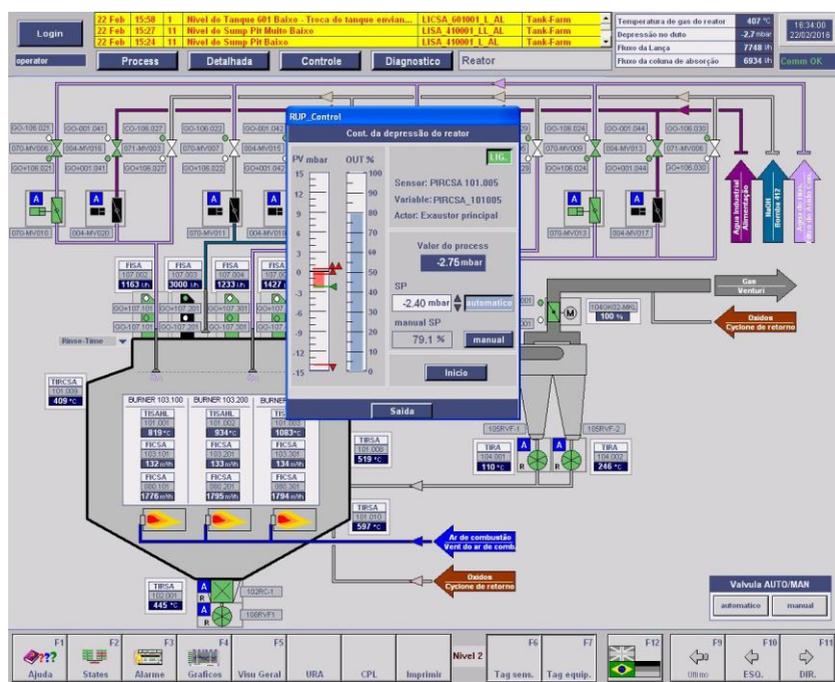
Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

No campo inferior direito da Figura 38 pode ser visto o campo para inserção do *set point* de temperatura. O gráfico, campo esquerdo, apresenta os valores de temperatura desejada e temperatura medida no sistema. O círculo vermelho destaca o campo onde é inserida a temperatura. As vazões de ar e gás sofrerão variação de forma a manter a relação ar/gás e a temperatura do duto de saída constantes.

### 4.1.1.3. Controle de pressão negativa

A pressão negativa do reator é mantida pelo exaustor principal e é fundamental para o transporte da fase gasosa, tempo de residência da fase sólida e segurança do reator. A depressão é mantida pelo exaustor em, aproximadamente  $-2,20\text{m bar}$ . A rotação do exaustor varia de forma a manter a depressão estável. A Figura 39 apresenta a tela para o controle da pressão.

Figura 39: Controle de pressão do reator. Em destaque a janela para inserção do *set point* de pressão.



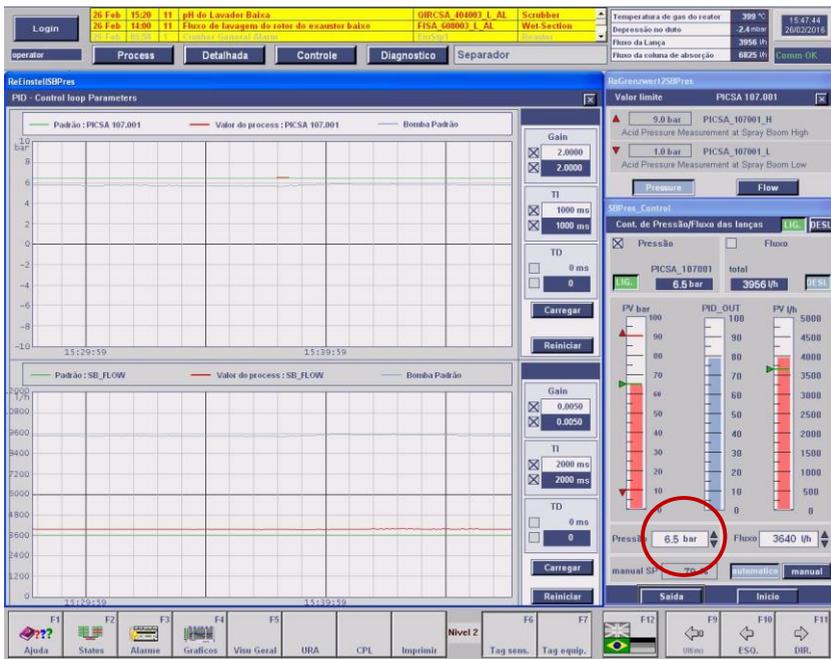
Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

Nessa tela ocorre a inserção dos *set points* de pressão do sistema. Assim que esse parâmetro é reconhecido, o sistema passa a controlar a pressão do reator, variando a rotação do exaustor principal de forma a manter a pressão conforme o padrão estabelecido.

#### 4.1.1.4. Controle da vazão de injeção

A vazão de banho concentrado no reator é controlada pela pressão da bomba de injeção e pelo número de bicos por lança. A pressão da bomba é mantida constante em 6,5 bar para que a vazão no reator seja estável e evite variações bruscas nos queimadores. A Figura 40 mostra a tela de controle da pressão da bomba de injeção do reator.

Figura 40: Tela de para input da pressão da bomba de injeção do reator



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

No campo inferior direito da Figura 40 pode ser visto o espaço para inserção do *set point* de pressão. O gráfico, campo esquerdo, mostra os valores de pressão desejada e pressão medida no sistema.

Existem quatro pontos de injeção no topo do reator. A injeção é feita por tubos denominados lanças. As lanças possuem um encaixe em sua extremidade para acoplamento de um sistema denominado prato, onde ocorre a inclusão de bicos de injeção. Cada lança pode conter no máximo cinco bicos de injeção. Obviamente a vazão irá variar também

com a quantidade de bicos dispostos nos pratos. O reator pode operar com as quatro lanças inseridas, porém o usual é trabalhar com três lanças em operação e uma lança em *stand by*.

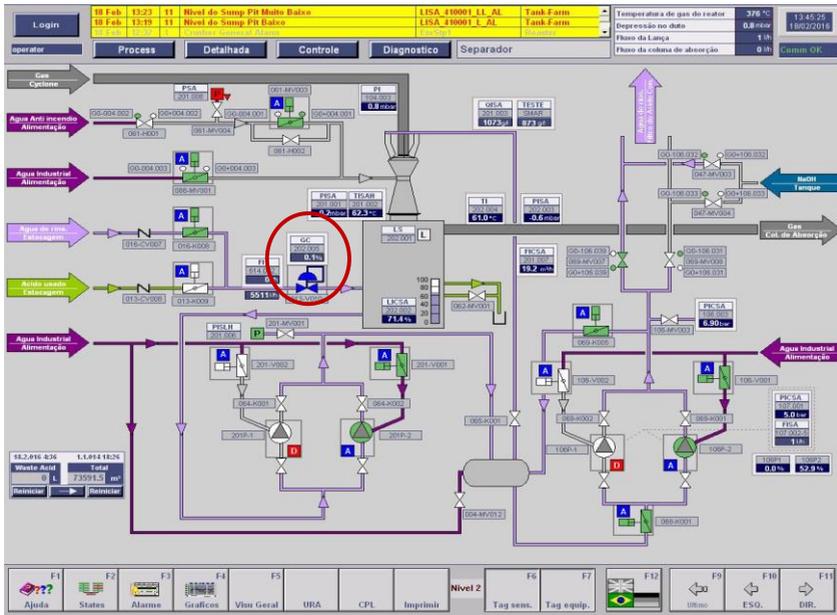
É importante mencionar que o tamanho médio das gotas não varia com a pressão de injeção mantida constante, o que, se ocorresse influenciaria diretamente no tamanho das partículas geradas (DO AMARAL, 2010)

#### **4.1.2. Controle da massa específica do banho usado**

Para controle da concentração de cloreto ferroso no reator, e consequentemente da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , faz-se uso de água de rinsagem para diluição do banho, tendo como parâmetro de controle a densidade do banho usado concentrado no pré-concentrador.

O pré-concentrador possui um controle de nível cujo valor é inserido no sistema conforme padrões previamente estabelecidos. A válvula de controle CG 202.005 (Figura 41) regula a vazão de BU na entrada de forma a manter o nível no valor desejado. Por essa vazão de entrada se mensura a capacidade da planta para absorção do BU. As válvulas on-off 016-K008 e 013-K009 liberam a entrada de água de rinsagem ou BU de forma a manter a massa específica no valor desejado. A massa específica da solução do pré-concentrador é obtida por um sistema com duas células de carga localizadas em um *by-pass* na região de recalque. Um modelo matemático correlaciona o diferencial de pressão com a massa específica do banho concentrado em unidade de  $\text{kg/m}^3$ .

Figura 41: Tela de controle da seção de pré-concentração e resfriamento.



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

A válvula controladora da vazão de entrada do pré-concentrador é destacada na Figura 41. Outros parâmetros como vazão de entrada e massa específica são apresentados nessa tela. A Figura 43 apresenta a tela de controle de nível do pré-concentrador.

Figura 42: Tela do controle de nível do pré-concentrador.

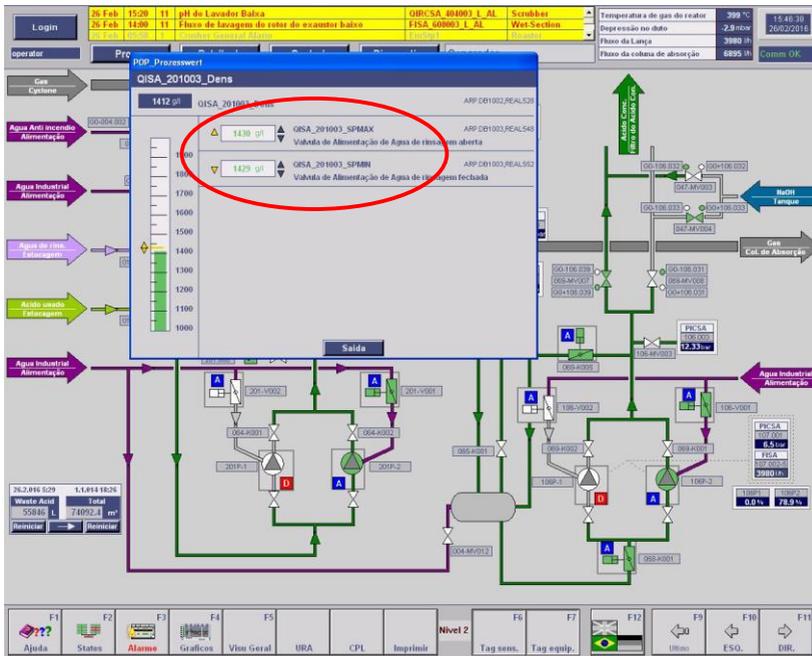


Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

No campo inferior direito da Figura 42 pode ser visto o campo para inserção do *set point* de nível. A válvula pode trabalhar em manual, com uma abertura definida e constante, ou em automático, com abertura variando para manter o nível. O gráfico, campo esquerdo, mostra o valor do nível e o percentual de abertura da válvula.

A Figura 43 apresenta a tela para controle da massa específica onde o *set point* é aplicado. O sistema mantém o controle de massa específica alternando as dosagens de água de rinsagem e BU atendendo também ao nível desejado.

Figura 43: Tela de input do *set point* de massa específica.



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

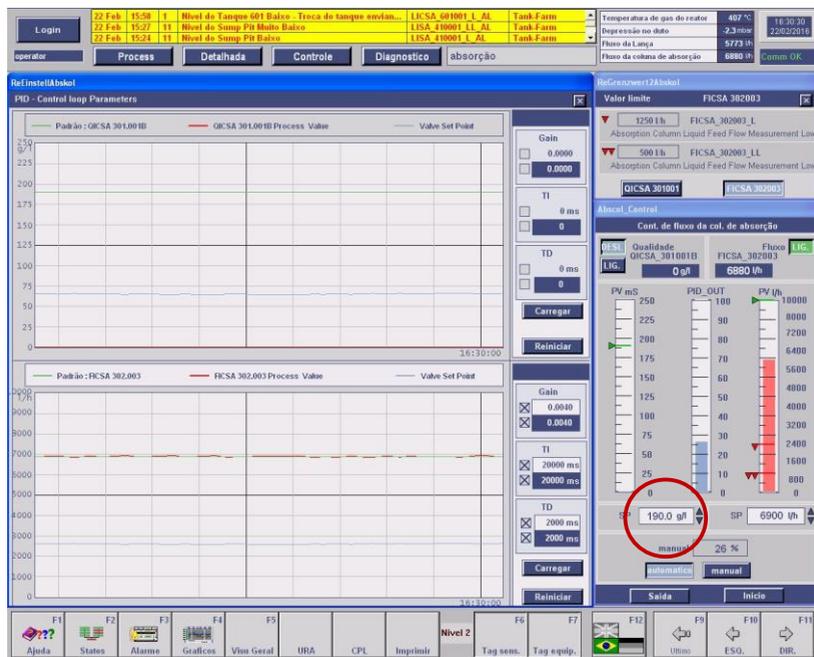
O destaque em vermelho da Figura 43 apresenta os campos para inserção dos *set points* de massa específica mínima e máxima. Através desse controle pode-se variar a massa específica conforme os padrões desejados. Esse controle foi fundamental para variação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 4.1.3. Controle da Concentração de Ácido Clorídrico

Para controlar a concentração de ácido clorídrico produzido na coluna de absorção, faz-se o controle da vazão da água de rinsagem da entrada da coluna de absorção em função da concentração de ácido clorídrico encontrada na saída da coluna de absorção. São realizadas amostragens da saída da coluna, periodicamente, para avaliar a concentração de cloretos totais e  $\text{Fe}^{2+}$ . O sistema de controle está preparado para usar diretamente a medição de concentração de forma semelhante ao caso da densidade, porém para esse caso onde não há a

medição online, a análise laboratorial se faz necessária para controle desse parâmetro. A Figura 44 apresenta a tela de controle e monitoramento da coluna de absorção.

Figura 44: Tela para controle da concentração na coluna de absorção.



Fonte: ArcelorMittal Brasil S.A. Unidade Vega, 2015.

No campo inferior direito da Figura 44 pode ser visto em destaque o campo para inserção do *set point* de concentração ou vazão. A válvula automática pode trabalhar em manual, com uma abertura definida e constante, ou com abertura variando para manter o nível. O gráfico, campo esquerdo, mostra o valor de vazão de entrada de água de rinsagem da coluna de absorção e o percentual de abertura da válvula. Esse controle é importante para manter a concentração do BR produzido conforme a especificação da decapagem, mesmo quando se realizam testes com outros parâmetros.

## 4.2. AMOSTRAGEM E PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS

### 4.2.1. Variação da Concentração de $\text{Fe}^{2+}$

Para se obter variações da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , variou-se a massa específica do banho concentrado no pré-concentrador. Os demais parâmetros: temperatura do duto de saída do reator, pressão de injeção, vazão das lanças do reator, depressão, tipo de bico de injeção e, conseqüentemente, o tamanho médio das gotas, foram mantidos constantes.

A Tabela 3 apresenta os valores de massa específica definidos para esse experimento:

Tabela 3: Valores de massa específica e vazão de injeção de banho usado concentrado no reator usados em cada experimento.

Experimento	Massa específica $\text{g/cm}^3$
1	1,379
	1,356
	1,379
2	1,312
	1,302
	1,312
3	1,258
	1,253
	1,254
4	1,414
	1,409
	1,408
5	1,246
	1,240
	1,240
6	1,315
	1,315
	1,315

Fonte: O autor.

Para cada valor definido de massa específica foram coletadas três amostras de banho concentrado e três amostras de óxido de ferro em intervalos de no mínimo 1 h. Os demais parâmetros foram mantidos inalterados, conforme abaixo:

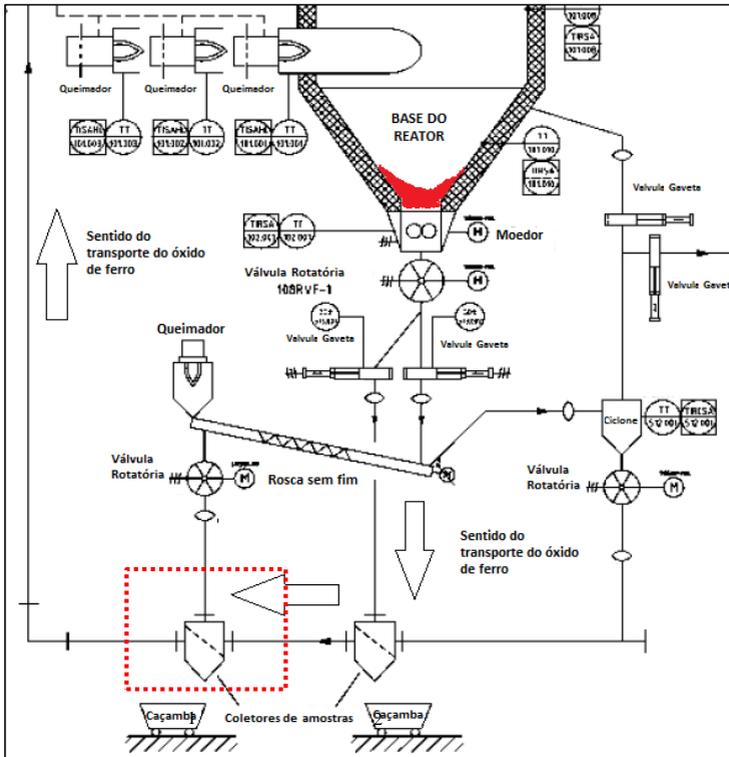
- Temperatura de saída:  $400 \pm 5$  °C
- Vazão de injeção:  $4000 \pm 50$  L/h
- Pressão interna do reator:  $-2,20 \pm 0,1$  mbar
- Pressão de injeção no reator: 6,5 bar
- $\lambda$ : 1,4

## **4.2.2. Coleta de Amostras**

### **4.2.2.1. Amostragem de óxido de ferro**

A amostragem de óxido de ferro foi realizada na base do reator na região denominada coletor de amostras. A Figura 45 apresenta um desenho ilustrativo do fluxo de óxido de ferro e do ponto de coleta.

Figura 45: Fluxo ilustrativo do óxido de ferro após a saída do reator. Em destaque o coletor de amostras.

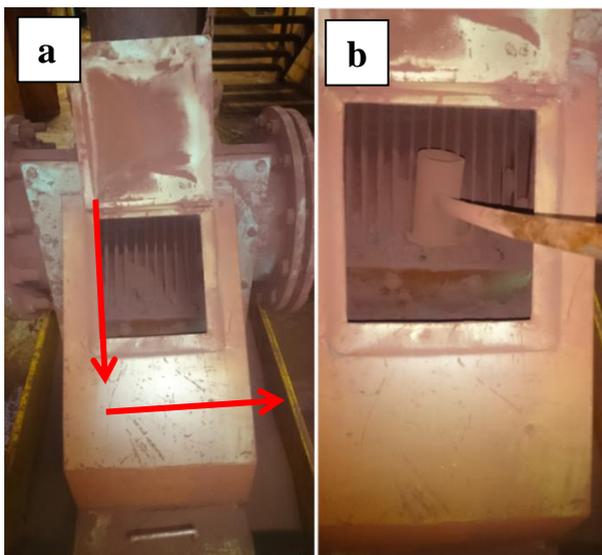


Fonte: Adaptado do manual da SMS group, 2003: Functional description of Acid Regeneration Plant.

O coletor para retirada de amostra está destacado pelo contorno pontilhado. Ao sair do reator por gravidade, o óxido de ferro passa pelo moedor e, em seguida, por uma válvula rotatória. Após essa válvula, ocorre o direcionamento do óxido de ferro por válvulas gavetas diretamente para o coletor 2 e, em seguida, para duto de exaustão (linha que passa pelos coletores) ou para a rosca sem fim, sendo em seguida, direcionado para o coletor 1 por uma válvula rotatória.

A coleta é realizada por meio de um bastão com um copo cilíndrico na extremidade, conforme pode ser observado na Figura 46.

Figura 46: **a** - coletor1 de amostras na seção do duto de transporte de óxido de ferro. **b** – haste metálica usada para coleta das amostras.



Fonte: O Autor.

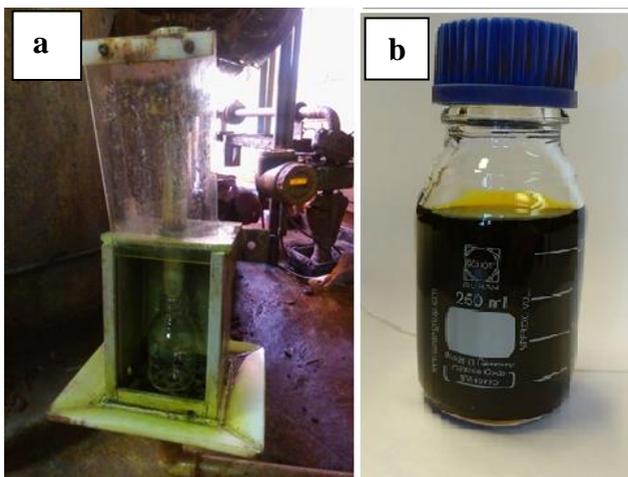
A temperatura do óxido de ferro nessa região pode chegar a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por isso requer cuidado e o uso de equipamentos individuais de segurança (EPIs) adequados. As setas, apresentadas na Figura 46, mostram o sentido do fluxo do óxido de ferro. A área gradeada evita a passagem de partículas grandes provenientes de quebra de material aglomerado que é triturado na saída do reator.

Em cada amostragem foram coletadas cerca de 300 g de óxido de ferro, totalizando dezoito amostragens, 3 amostras para cada valor de massa específica proposto. Após as análises prévias de granulometria e teor de cloretos, as três amostras decada um dos seis intervalos de tempo definidos foram misturadas manualmente em um recipiente plástico com autoclave, obtendo-se amostras de aproximadamente 1000 g, das quais foram separadas somente as cinco primeiras para análise morfológica.

#### 4.2.2.2. Amostragem de cloreto ferroso

A amostragem do banho concentrado de cloreto ferroso foi realizada na região denominada capela de amostras, localizada na coluna de nível ao lado do pré-concentrador. Em cada amostragem foram coletadas cerca de 250 mL. A Figura 47 ilustra o local de amostragem.

Figura 47: **a** - Capela de amostras de banho usado concentrado. **b** – frasco utilizado para coleta mostrando o aspecto verde oliva da amostra com certa turbidez, porém translúcida.



Fonte: O autor.

O frasco de coleta é posicionado na capela e uma válvula libera o banho concentrado. Essa coleta requer cuidado devido à natureza da solução e a temperatura de aproximadamente 80 °C, por isso se faz necessário o uso de EPIs adequados ao risco associado a atividade.

#### 4.2.3. Análises Físico-Químicas

As análises químicas de  $\text{Fe}^{2+}$  e teor de cloretos foram realizadas por métodos de titulação volumétrica.

#### 4.2.3.1. Análise de $\text{Fe}^{2+}$

Em um balão volumétrico de 100 mL são introduzidos 5 mL da solução de banho usado concentrado por meio de uma pipeta volumétrica de 5 mL. A solução é completada com água desmineralizada até a marca do menisco. São retirados 5 mL dessa solução e adicionados em um erlenmeyer de 250 mL contendo 150 mL de água desmineralizada. É acrescentada à solução 10 mL de uma solução de ácido sulfúrico 1:1. A solução resultante é titulada por meio de uma bureta automática com uma solução de permanganato de potássio 0,1 N até o ponto de viragem para a cor violeta. O Anexo I apresenta um fluxo simplificado que ilustra o procedimento.

#### 4.2.3.2. Análise do teor de cloretos no óxido de ferro

Uma amostra de aproximadamente 20 g de óxido de ferro é levada a estufa a temperatura de  $105^{\circ}\text{C} \pm 5$ . Após 20 min, a amostra é retirada da estufa e levada para o dessecador para repouso por 20 minutos, tempo suficiente para resfriamento da amostra à temperatura ambiente. Após o resfriamento, 14,2 g da amostra são medidas em uma balança analítica e separadas para lixiviação. A amostra é adicionada a um béquer de 250 mL contendo 25 mL de ácido nítrico 0,1N. Agita-se a amostra por meio de um bastão de vidro por 5 min. Por meio de um funil contendo papel filtro devidamente preparado na forma do funil, a amostra é filtrada e uma alíquota de 10 mL é separada para titulação. A solução recebe cinco gotas de sulfato férrico amoniacal, indicador do ponto de viragem. É adicionado à solução 10 mL de nitrato de prata 0,1 N. A solução resultante é titulada com tiocianato de amônio 0,1 N até o ponto de viragem (cor laranja). Anexo II apresenta um fluxo simplificado que ilustra o procedimento.

#### 4.2.4. Análises de Morfologia dos Grãos

O método de permeabilidade do ar (método Fisher) foi usado para avaliar o tamanho médio dos grãos que compõem os aglomerados. Para aplicar esse método foi usado o equipamento Fisher 95 Sub-sievesizer, ilustrado previamente na Figura 34.

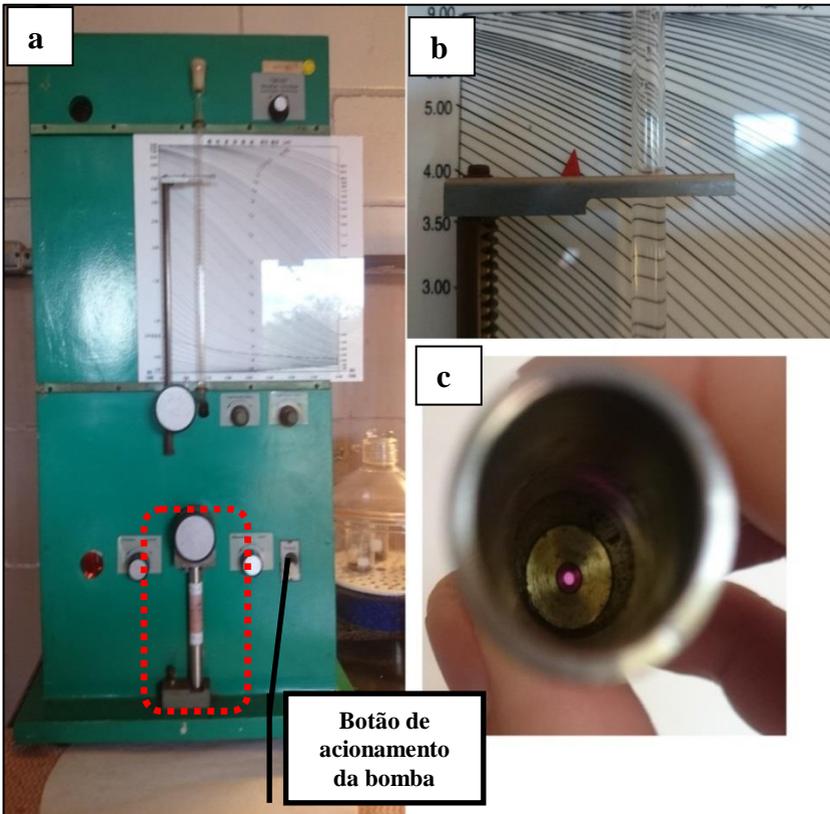
A granulometria das partículas aglomeradas foi medida pelo método de difração de LASER. O método de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado para análise qualitativa da microestrutura.

#### 4.2.4.1. Análise de granulometria pelo método de permeabilidade

##### 4.2.4.1.1. Aferição do equipamento

O equipamento Fisher 95 Sub-sievesizer deve ser aferido antes do início das medições de amostras. Para aferição usa-se um tubo padrão que contém um recheio com porosidade específica para gerar um resultado de granulometria de aproximadamente 5,30  $\mu\text{m}$ . A Figura 48 ilustra o procedimento de aferição do equipamento.

Figura 48: Procedimento de aferição do Fisher 95 sub-sievesizer: **a**- tubo de aferição é inserido e a bomba de ar é acionada; **b**- leitura da granulometria média; **c**- vista do recheio do tubo de aferição.



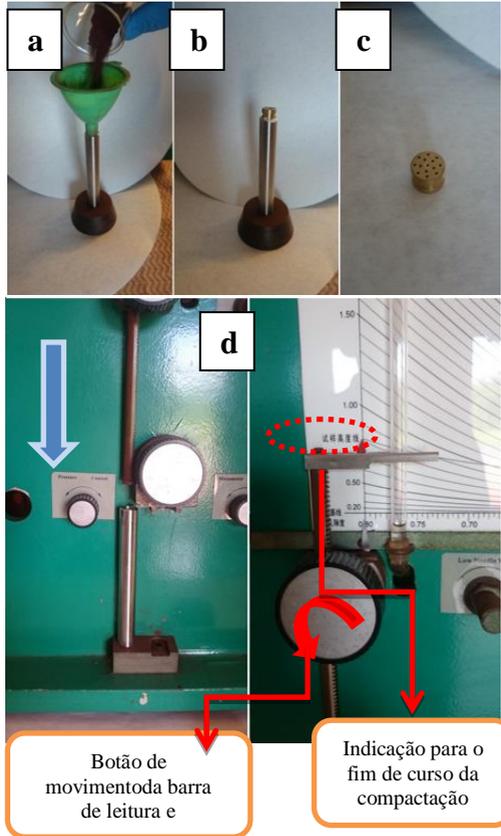
Fonte: O autor.

O tubo é inserido no equipamento (região em destaque), a bomba é ligada e o resultado pode ser obtido através das curvas apresentadas na Figura 49 **b**. O equipamento também é aferido com uma amostra de óxido de ferro com granulometria de  $1,70 \pm 0,05 \mu\text{m}$ . Esse procedimento assegura maior exatidão na medição das amostras.

#### **4.2.4.1.2. Leitura das amostras**

Amostras de 5,2 g de óxido de ferro foram separadas e secas previamente em estufa a temperatura de  $105,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 min. Após resfriamento em um dessecador, a amostra foi transferida para o tubo de análise. O tubo, em aço inox, é previamente preparado, tendo uma das extremidades fechadas com uma bucha em latão contendo papel filtro. A amostra é transferida para o tubo por meio de um funil e outra bucha com papel filtro é inserida na outra extremidade para fechamento da amostra. Em seguida a amostra é compactada. A Figura 49 ilustra o método de preparo da amostra para análise.

Figura 49: **a** - introdução da amostra no tubo de análise. **b** - fechamento da amostra com o filtro de papel em forma circular e a bucha vazada. **c** - bucha usada para isolamento da amostra. **d** - compactação da amostra até a marca indicada pela seta vermelha.



Fonte: O autor.

A seta azul indica o sentido de compactação da amostra até que a marca indicada pelo círculo pontilhado da Figura 49 seja alcançada. Após esse procedimento, inicia-se a leitura da amostra. A Figura 50 ilustra o procedimento para medição da granulometria.

Figura 50: Imagem ilustrativa do método de leitura da amostra em  $\mu\text{m}$ . A régua metálica deve tangenciar o menisco. A leitura é realizada no ponto indicado na seta vermelha.



Fonte: O autor.

O tubo é inserido no compartimento específico para injeção de ar. Em seguida, o tubo contendo a amostra é travado e a bomba de injeção de ar é ligada. O ar passa por um tubo contendo sílica gel para secagem do ar. Ocorre o deslocamento da coluna de água do manômetro que se estabiliza após alguns minutos. Após a estabilização da coluna de água, o resultado pode ser obtido através das curvas apresentadas na Figura 49. O equipamento também é aferido com uma amostra de óxido de ferro com granulometria de  $1,70 \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

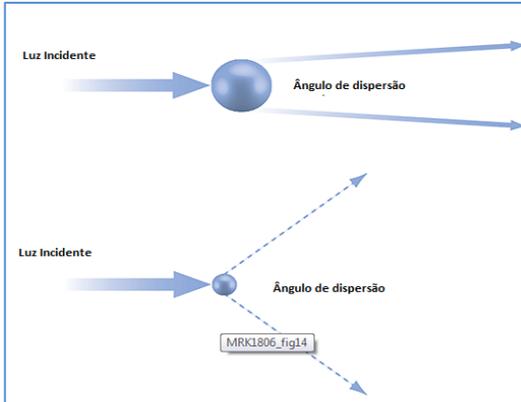
#### 4.2.4.1. Análise de granulometria por difração de LASER

A análise de granulometria por difração de LASER para os experimentos realizados tem como objetivo medir o tamanho médio das partículas aglomeradas, isto é, as partículas compostas pelos cristais primários. As amostras separadas para as análises de granulometria por difração de LASER foram preparadas por uma mistura das três amostras coletadas nos tempos específicos com a densidade previamente definida conforme apresentado na Tabela 4.

O método de difração de LASER consiste na propriedade que as partículas possuem em provocar difração da luz, cujo ângulo depende do tamanho da partícula. Na prática quanto maior o ângulo de difração,

menor o tamanho da partícula (BELZELINCK et al., 1998), como ilustra a Figura 51.

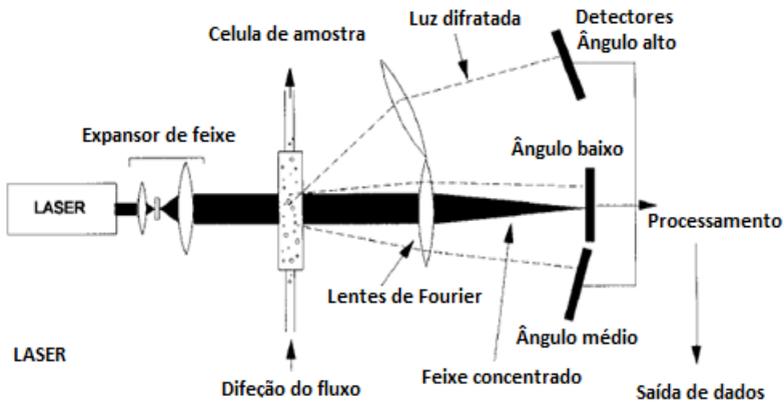
Figura 51: Ilustração da difração de LASER em partículas com diâmetros distintos.



Fonte: Adaptado da MalvernInstruments, 2016.

A Figura 52 ilustra o princípio do método utilizado para medição da granulometria das partículas aglomeradas.

Figura 52: Desenho ilustrativo do princípio de análise por difração de LASER.



Fonte: Adaptado de LOIZEAU, ARBOUILLE e VERNET(2006).

A amostra é dispersa em um meio aquoso ou gasoso. O LASER atravessa a célula de amostra e sofre difração com ângulos variando com os tamanhos de partícula. Através da correlação dos ângulos de difração com o diâmetro das partículas, obtêm-se as curvas de tamanho médio das partículas analisadas.

As análises foram realizadas com o apoio do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo), o qual fez uso do equipamento modelo Master Sizer 2000 da marca Malvern Instruments, Worcestershire, UK.

Foram realizadas análises de 5 amostras resultantes das soluções de banho usado concentrado com densidades distintas, conforme é apresentado Tabela 4:

Tabela 4: Relação de amostras com diferentes densidades para avaliação da granulometria média.

<b>Amostra</b>	<b>Massa especificada solução de banho usado concentrado (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>1</b>	1,203
<b>2</b>	1,255
<b>3</b>	1,309
<b>4</b>	1,410
<b>5</b>	1,371

Fonte: O autor.

As amostras, resultantes das 15 primeiras amostragens de óxido de ferro, variando-se a massa específica da solução, foram dispersas em água (dispersão úmida), com o nível de concentração de sólidos dispersos entre 10 e 20 %. Foram feitas 10 leituras de cada amostra com o tempo total por amostra de 5 min.

#### **4.2.4.1. Análise de microestrutura**

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas com o apoio do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) o qual fez uso de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução modelo FEI QUANTA 3D. Foram realizadas análises das

amostras 1, 3 e 5, conforme dados da Tabela 4, para avaliação da influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na microestrutura do material.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS**

Foram realizadas análises estatísticas de variância (ANOVA), via software para análise estatística denominado MINITAB versão 17, distribuído por Minitab Inc, *State College, Pennsylvania US*. As massas específicas usadas para os seis experimentos e os resultados das análises por titulação volumétrica são apresentados na Tabela 5.

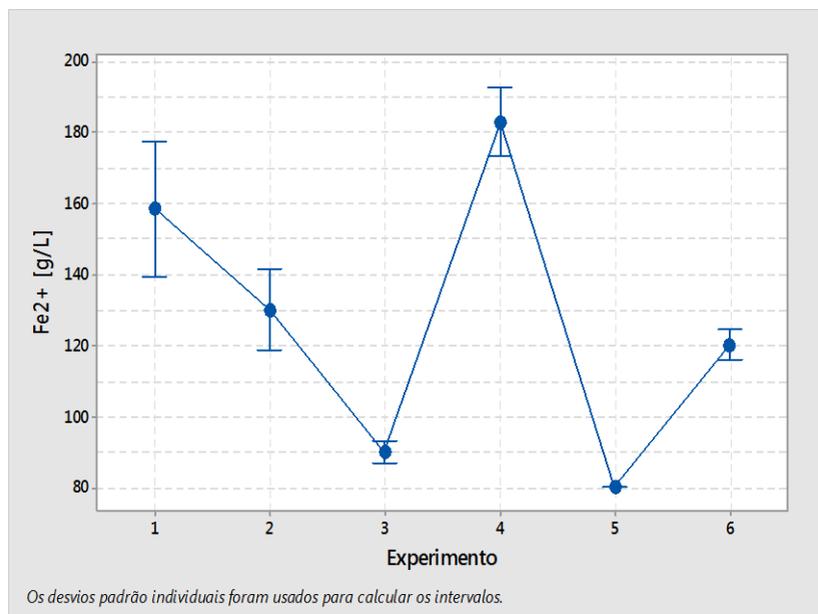
Tabela5: Resultados das análises por titulação de Fe<sup>2+</sup> na solução de banho usado concentrado e teor de cloretos no óxido de ferro.

Data da coleta	Experimento	Hora	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (g/L)	Cloretos/m %
18/11/15	1	9:30	1,38	163,07	0,07
		11:30	1,36	149,67	0,06
		15:30	1,38	163,07	0,05
19/11/15	2	10:45	1,31	134,03	0,08
		11:45	1,30	125,10	0,08
		12:45	1,31	131,80	0,06
		15:00	1,26	89,36	0,07
20/11/15	3	16:00	1,25	89,36	0,07
		17:00	1,25	91,59	0,06
		11:00	1,41	185,41	0,05
		12:00	1,41	185,41	0,05
27/11/15	4	13:00	1,41	178,71	0,06
		9:00	1,25	80,42	0,03
		10:00	1,24	80,42	0,03
27/11/15	5	11:00	1,24	80,42	0,03
		12:00	1,32	121,58	0,03
		13:00	1,32	121,04	0,03
27/11/15	6	14:00	1,32	118,43	0,03

Fonte: O autor.

As análises mostram, como se esperava, a redução da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  com a redução da massa específica, sendo esse o objetivo desse procedimento: variar a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e verificar o comportamento na formação da partícula de óxido de ferro. O teor de cloretos no óxido de ferro se manteve com valores abaixo do máximo permitido (0,30%), o que demonstra que não houve impacto significativo na qualidade do material com respeito a esse parâmetro. A Figura 53 apresenta a variação entre as análises de  $\text{Fe}^{2+}$  realizadas para cada experimento.

Figura 53: Resultados dos teores de  $\text{Fe}^{2+}$ . No eixo das abscissas, cada experimento representa os três momentos amostrados com o mesmo *set point* de massa específica do banho usado concentrado.



Fonte: O autor.

Pode-se observar que houve pouca variação na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  entre três amostras coletadas para cada experimento realizado, com exceção do experimento 1, onde uma das análises apresentou um desvio maior, provavelmente devido a um erro de análise. A estabilidade na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  entre os experimentos é importante para evitar-se

uma influência significativa na formação da partícula de óxido de ferro nos momentos amostrados.

## 5.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA

### 5.2.1. Análise de Granulometria pelo Método de Permeabilidade

A Tabela 6 apresenta os resultados de análise de granulometria para os 6 experimentos realizados. Os dados de granulometria apresentaram variação para diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e pouca variação nos intervalos de três amostragens com os mesmos parâmetros de massa específica.

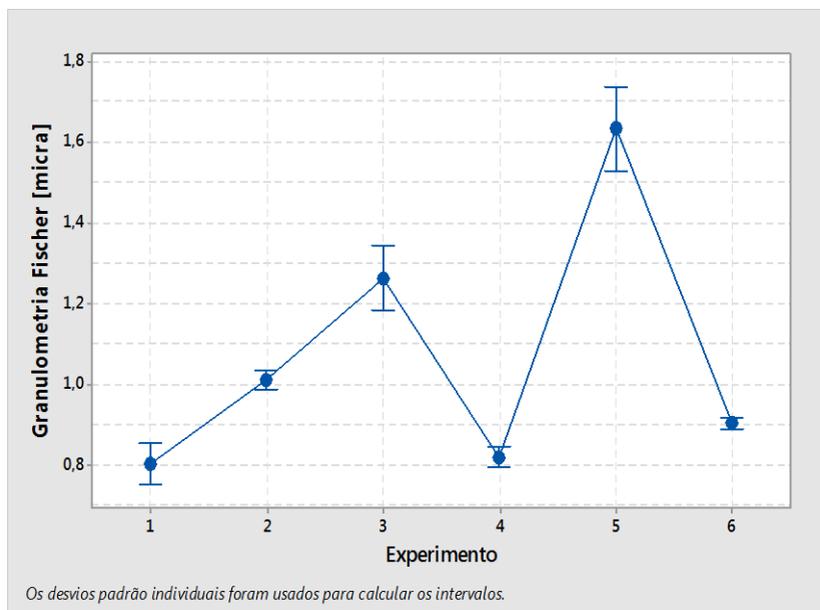
Tabela6: Resultados de granulometria pelo método de permeabilidade.

<b>Experimento</b>	<b>Granulometria Fischer <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>1</b>	0,78
	0,82
	0,81
<b>2</b>	1,00
	1,02
	1,01
<b>3</b>	1,25
	1,24
	1,30
<b>4</b>	0,81
	0,83
	0,82
<b>5</b>	1,68
	1,60
	1,62
<b>6</b>	0,91
	0,90
	0,90

Fonte: O autor.

A Figura 54 apresenta a variação da granulometria<sup>+</sup> no período amostrado.

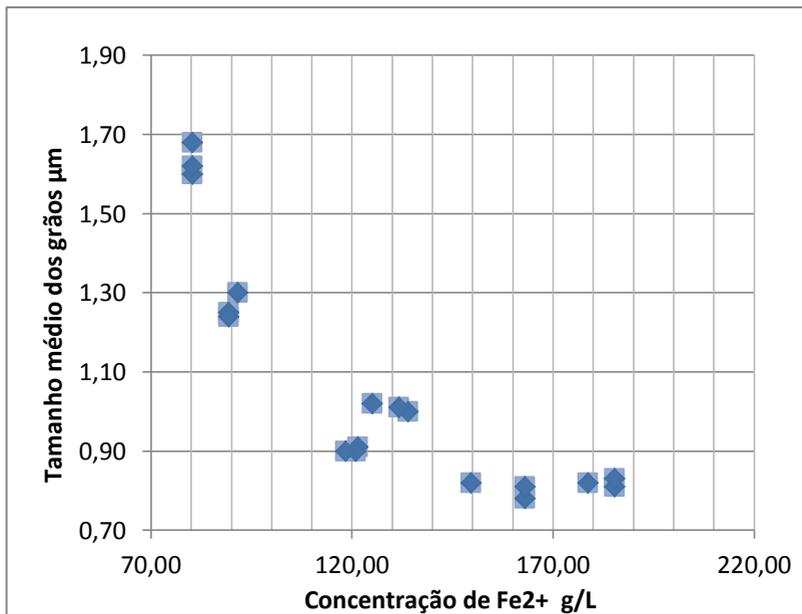
Figura 54: Granulometria média as partículas primárias de óxido de ferro. No eixo das abscissas, cada experimento representa os três momentos amostrados com o mesmo set point de massa específica.



Observa-se na Figura 54 que o tamanho médio das partículas teve pouca variação entre as três amostragens para cada experimento realizado, assim como foi observado com respeito aos resultados de  $\text{Fe}^{2+}$ , confirmando a estabilidade desse parâmetro nos períodos amostrados.

A Figura 55 apresenta a relação entre a granulometria e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Figura 55: Influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no tamanho médio das partículas (com baixo nível de aglomeração).

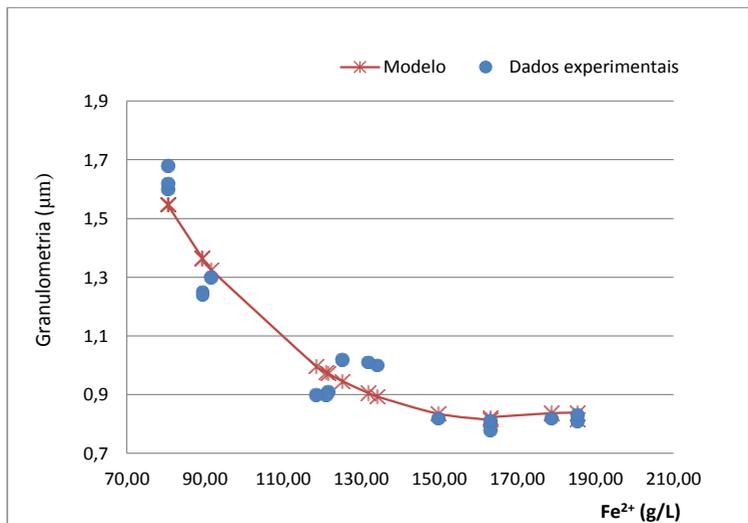


Fonte: O autor.

Pode-se observar uma forte influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na granulometria das partículas de óxido de ferro, principalmente para concentrações de ferro variando entre 80 e 130 g/L. A granulometria tende a estabilizar para concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  acima de 130 g/L. O tamanho da partícula de óxido de ferro tende a diminuir com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Neste caso, está se medindo o tamanho médio das partículas e seus agregados. Esse efeito influencia a qualidade final do produto, podendo gerar valores fora do especificado (acima de 1,10  $\mu\text{m}$ ).

A Figura 56 apresenta o gráfico da influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na formação das partículas de óxido de ferro com uma curva de tendência para avaliar o modelo matemático que prevê esse comportamento.

Figura 56: Curva de tendência da granulometria média em função da concentração de  $Fe^{2+}$ .



Fonte: O autor.

A Equação 5.2.1.1 representa a curva de tendência do Gráfico da Figura 56.

$$\log(\bar{d}) = 0,95 - 1,2 \times 10^{-2} \cdot C_{Fe} + 3,7 \times 10^{-5} \cdot C_{Fe}^2 \quad (5.2.1.1)$$

Onde  $C_{Fe}$  é a concentração de  $Fe^{2+}$  e  $\bar{d}$  é o diâmetro médio das partículas primárias.

$R^2$  e  $R^2$  (ajustado) com valores de 93% e 92,1%, respectivamente, demonstram que o modelo matemático gerado pela curva de tendência da Figura 56 prevê, com no mínimo 92% de acerto, os valores de granulometria média para o intervalo de concentrações de  $Fe^{2+}$  apresentado.

### 5.2.3. Análise de granulometria por difração de LASER

A granulometria avaliada neste método refere-se à distribuição granulométrica dos aglomerados e apresentam valores da ordem de cem vezes maior comparado com a granulometria das partículas e agregados.

A Tabela 7 apresenta os resultados médios de granulometria pelo método Fisher e pelo método de difração de LASER para as 5 amostras.

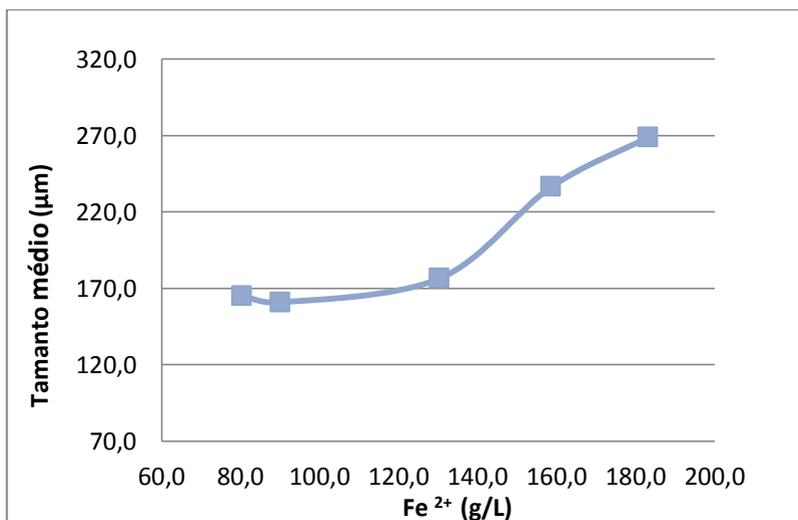
Tabela7: Resultados de granulometria média dos agregados e aglomerados obtidos pelo método da difração de LASER e granulometria das partículas obtido pelo método Fisher.

Amostra	[Fe <sup>2+</sup> ] Média (g/L)	Granulometria médiaLASER(μm)	Granulometria média - Fisher (μm)
1	80,42	164,94	1,63
2	90,10	160,8	1,23
3	130,31	176,44	1,01
4	183,18	268,94	0,82
5	158,61	236,44	0,80

Fonte: O autor.

A Figura 57 apresenta o gráfico que demonstra a influência da concentração de Fe<sup>2+</sup> na granulometria das partículas aglomeradas.

Figura 57: Dependência da granulometria média das partículas aglomeradas em função da concentração de Fe<sup>2+</sup>. Método de difração de laser.



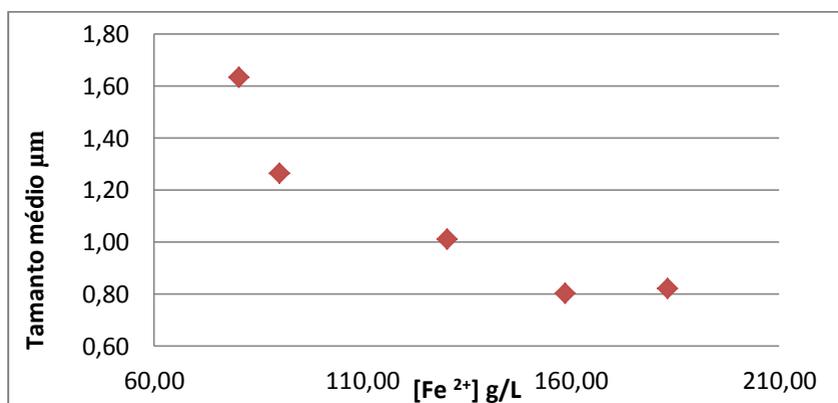
Fonte: O autor.

O tamanho médio dos aglomerados tende a aumentar com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , ao contrário do que ocorre com as partículas que compõem os aglomerados. Podemos observar que ocorre pouca variação no tamanho das partículas para concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  abaixo 130 g/L e forte variação a concentrações superiores.

SONG, JUNG e PARK (2009), observaram na produção de partículas de óxido de ítrio, através de uma técnica de pirólise de chama, que o diâmetro médio dos aglomerados aumentou com o aumento da concentração da solução utilizada. FEITOSA (2009) também observou que o aumento de concentração da solução de cloreto de sódio, em seu estudo, implicou no aumento no diâmetro médio das gotas em um nebulizador.

No caso do óxido de ferro gerado no processo *spray roasting*, esse efeito é observado na prática quando do envase do material. Bags de aproximadamente  $2 \text{ m}^3$  apresentam um maior nível de ocupação, para a mesma massa, quanto maior a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . A formação de partículas esféricas ocas com maior diâmetro acarreta na redução da densidade aparente do material. Isto não ocorre com respeito à granulometria das partículas, que apresentam valores inversamente proporcionais à concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . A Figura 58 apresenta o gráfico que demonstra a influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no tamanho médio das partículas e dos agregados.

Figura 58: Comportamento do tamanho médio das partículas e agregados em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .



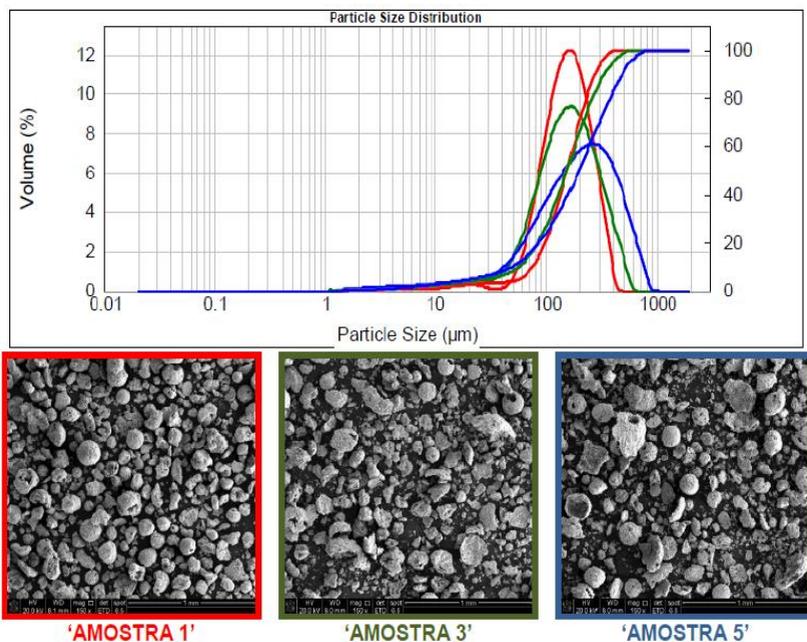
Fonte: O autor;

Uma maior concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na gota permite a formação de maior quantidade de núcleos de cristalização na superfície durante o processo de secagem, afetando diretamente o tamanho final das partículas. A concentração também afeta o tamanho da gota (FEITOSA, 2009).

#### **5.2.4. Análise de Microestrutura**

As amostras 1, 3 e 5 (Tabela 7) foram usadas para análise microestrutural no MEV de forma a demonstrar qualitativamente a influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na formação dos aglomerados. Neste caso, buscou-se observar o tamanho médio dos aglomerados nos extremos e no meio, com respeito a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Para avaliar o tamanho médio das partículas, utilizou-se o *software Imagem J* (Nacional Institute of Health – Bethesda, Maryland –US). A Figura 59 apresenta as imagens das 3 amostras com as respectivas curvas de distribuição granulométrica.

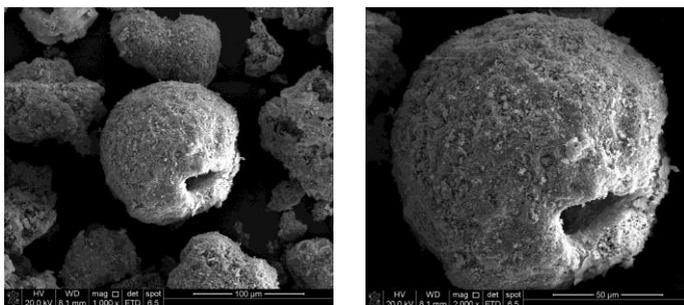
Figura 59: Curvas de distribuição granulométrica das amostras 1, 2 e 3 e as respectivas micrografias em aumento de 150x. As cores das curvas estão relacionadas com as amostras.



Fonte: O autor.

Através das imagens pode-se evidenciar a presença de aglomerados esféricos e de estruturas disformes. As estruturas disformes podem ter sido geradas pelo próprio processo, na etapa de liberação de gases durante a formação da partícula de cloreto ferroso ou pelo processo de transporte do material, no qual as partículas se chocam com as paredes da tubulação durante o regime turbulento de escoamento e ao passarem por válvulas rotatórias e pelo transportador helicoidal. A análise das micrografias da Figura 60 apresentada a seguir, com aumentos de 500 e 2000x, respectivamente, permite verificar mais detalhadamente o formato esférico dos aglomerados e a presença de partículas disformes resultante da quebra dos aglomerados esféricos.

Figura 60: Imagens micrográficas realizadas no da amostra 1. Da esquerda para direita, aumento de 500x e 2000x.



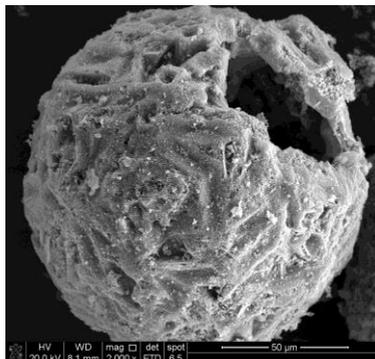
Fonte: O autor.

Observa-se a abertura no aglomerado de partículas e uma cavidade interna, o que está em conformidade com o modelo demonstrado no capítulo 3. É um formato clássico para processos semelhantes ao *spray dryer* que ocorre em temperaturas superiores a temperatura de ebulição do solvente que compõe a solução (VEHRING, 2008). A formação de aberturas, como a da Figura 61, ocorre nas fases final de perda de água após formação da camada de cloreto ferroso tetra hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), formando um filme pouco permeável posterior liberação de HCl.

Vehring (2008) observou uma ligação da formação de partículas esféricas ocas com o número de *Péclet* ( $Pe$ ). Para  $Pe < 1$  há uma tendência de formação de partículas esféricas sólidas, o que é demonstrado em um experimento com a sacarose. Isto ocorre quando o fenômeno de convecção é menor do que a difusividade térmica. A concentração do soluto em função do raio se mantém estável durante o processo de secagem. Para o  $Pe > 1$  ocorre a formação de partículas esféricas ocas. A concentração na superfície da gota aumenta rapidamente durante o processo de secagem, provocando a saturação do soluto e formando núcleos de cristalização. Isto gera um gradiente de concentração do soluto em função do raio, forçando a precipitação.

Observa-se uma forma mais amorfa para a amostra 1 (Figura 60) com concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  menor quando comparada com a micrografia da Figura 61. A Figura 62 apresenta a micrografia para a amostra 3.

Figura 61: Fotomicrografia da amostra 3. Aumento de 2000x.



Fonte: O autor.

A estrutura se assemelha a da Figura 61, diferindo no diâmetro (maior) e na textura. A porosidade acentuada e a geometria esférica oca também são observadas. A Figura 62 apresenta a fotomicrografia da amostra 5.

Figura 62: Fotomicrografia da amostra 5. Aumento de 2000x.



Fonte: O autor.

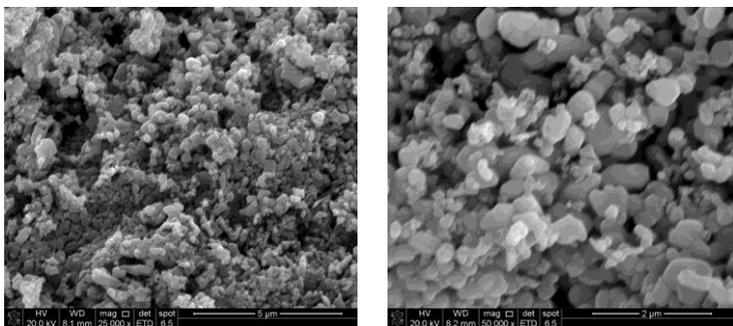
Pode-se observar uma morfologia semelhante com as estruturas das amostras 1 e 3. Percebe-se nas imagens uma tendência a formação de estruturas fibrosas da amostra 1 para a amostra 5. A porosidade acentuada está presente nas três amostras. MASS et al. (2011) também

observaram o surgimento de uma estrutura semelhante para a secagem do manitol a temperatura de 120 °C.

A formação de aglomerados esféricos e ocos, com o diâmetro tendendo a aumentar com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , interfere diretamente na densidade aparente do material, ou seja, a densidade medida pela razão entre a massa do aglomerado e o volume ocupado pelo aglomerado. À medida que se obtêm partículas com granulometrias mais baixas para atender a especificação do material para produção de magnéticos, aumenta-se o tamanho médio dos aglomerados, e como consequência, aumenta-se os custos de armazenagem e transporte do material.

Para os aumentos entre 25.000 e 50.000x é possível observar as partículas que compõem a estrutura dos aglomerados em escala de tamanho sub-micrométrico. A Figura 63 apresenta as micrografias da amostra 1.

Figura 63: Micrografias da amostra 1. Da esquerda para direita, aumentos de 25.000 e 50.000x

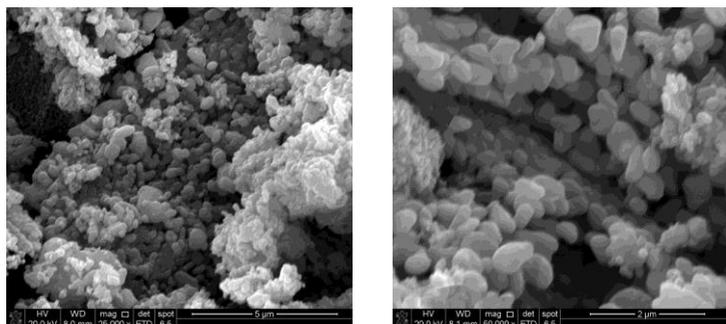


Fonte: O autor.

O tamanho médio das partículas é da ordem de 0,7 µm. O formato arredondado das partículas é semelhante ao encontrado no trabalho de ZASPALIS et al (2003). Ocorre também a presença de agregados influenciando no tamanho médio das partículas.

A Figura 64 apresenta as fotomicrografias da amostra 3 para os aumentos de 25.000 e 50.000x, respectivamente.

Figura 64: Micrografias da amostra 3. Da esquerda para direita, aumentos de 25.000 e 50.000x

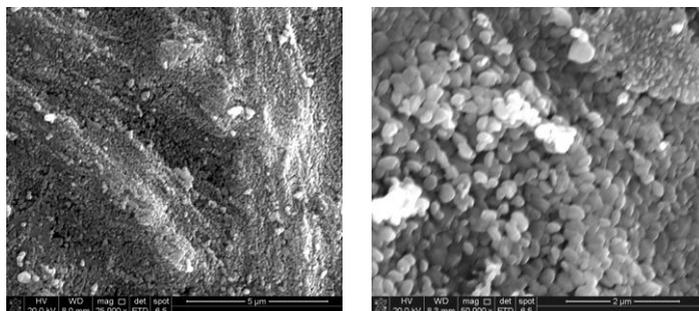


Fonte: O autor.

O tamanho médio das partículas é da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$ . O formato arredondado das partículas também é observado, bem como a formação de agregados. É evidenciada uma redução no tamanho médio das partículas quando comparado com a amostra 1.

A Figura 65 apresenta as micrografias da amostra 5 para os aumentos de 25.000 e 50.000x, respectivamente.

Figura 65: Micrografias da amostra 5. Da esquerda para direita, aumentos de 25.000 e 50.000x



Fonte: O autor.

Pode-se observar uma formação de partículas com tamanho médio da ordem de  $0,2 \mu\text{m}$ , valor esse significativamente inferior aos

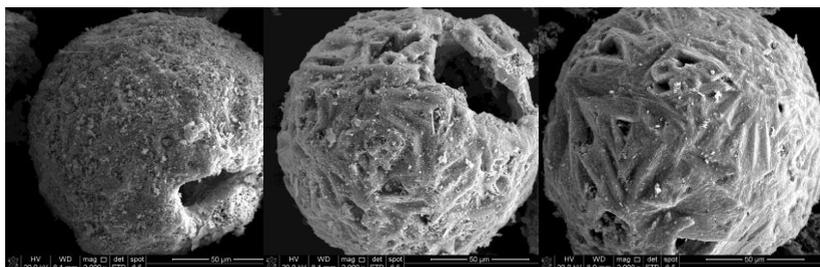
valores das amostras 1 e 3. Evidencia-se a redução no diâmetro médio das partículas com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , de forma qualitativa, nas micrografias da Figura 65, onde ocorre um número maior de partículas quando comparada com as fotomicrografias das amostras 1 e 3. Do Amaral (2010) também observou um aumento do número de total de partículas com o aumento da concentração de cloreto de sódio.

Observa-se que o tamanho das partículas diminui com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , ao passo que o tamanho dos aglomerados aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Isto ocorre porque, quanto maior a concentração da solução precursora, maior será a concentração de núcleos de cristalização gerando partículas de menor tamanho e em maior número. Isto faz com que o tamanho médio das partículas fique menor, porém o tamanho do aglomerado gerado (concha) será maior devido ao maior percentual cloreto ferroso com relação à água, o que resulta em uma menor perda de massa e um volume final maior, para concentrações maiores. No caso de concentrações mais baixas, ocorre formação de menor quantidade de núcleos de cristalização e as partículas encontram mais espaço para crescimento. Ocorre mais perda de massa em virtude da maior quantidade de água, e como consequência formam esferas menores, interferindo na granulometria dos aglomerados.

É importante considerarmos que o tamanho da gota, segundo HENDRICKS e BABIL (1972), pode ser afetado também pela concentração do soluto, no caso das gotas formadas por nebulização. Para o caso de bicos *full cone*, o aumento da densidade da solução, a pressão constante, pode levar a uma redução da vazão de injeção e, conseqüentemente, a um aumento no tamanho médio das gotas. Porém esse fato não explica o comportamento das partículas, que segundo VEHING (2008), deveriam ser menores em concentrações menores de solução, devido à formação de gotas com diâmetro menor e conseqüente aumento na velocidade de secagem, reduzindo o tempo para crescimento dos cristais. Este fato não foi observado no processo *spray roasting*.

A Figura 66 apresenta as imagens fotomicrográficas das três amostras.

Figura 66: Imagens micrográficas das amostras 1, 3 e 5 (esquerda para direita) com aumento de 2000x.

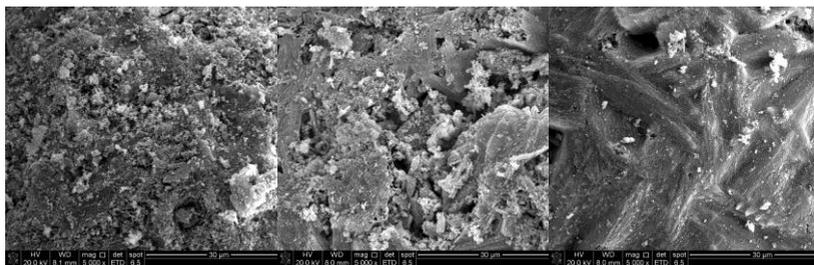


Fonte: O autor.

É possível evidenciar o aumento do tamanho do aglomerado com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

A Figura 67 apresenta as imagens das três amostras com o aumento de 5000x.

Figura 67: Imagens micrográficas das amostras 1, 3 e 5 (esquerda para direita) com aumento de 5000x.

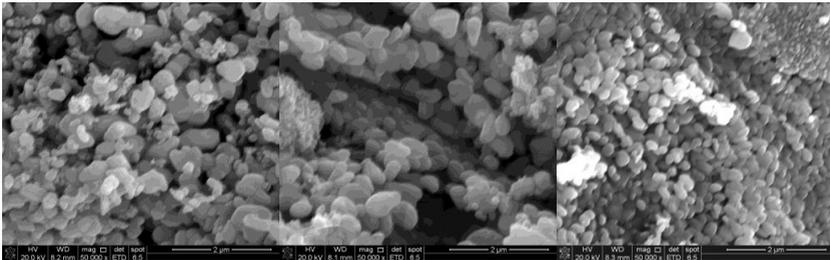


Fonte: O autor.

Observa-se um maior nível de ordenação com redução no tamanho dos poros.

A Figura 68 apresenta as imagens das três amostras com o aumento de 50.000x.

Figura 68: Imagens fotomicrográficas das amostras 1, 3 e 5 (esquerda para direita) com aumento de 50.000x.



Fonte: O autor.

De forma qualitativa, na Figura 68, é possível evidenciar um aumento em número de partículas e uma redução significativa no tamanho das partículas com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (esquerda para direita).

## 6. CONCLUSÕES

- ✚ Os resultados das análises de granulometria mostraram uma dependência do tamanho da partícula com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  interferindo no tamanho dos aglomerados.
- ✚ O tamanho médio dos aglomerados tende a aumentar com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , reduzindo a densidade aparente do material, devido à formação de aglomerados esféricos ociosos. Esse fato afeta diretamente os processos logísticos posteriores, acarretando em maior custo de armazenamento e distribuição.
- ✚ As partículas sofrem redução no diâmetro médio com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , ao contrário dos aglomerados, interferindo na qualidade final do óxido de ferro gerado.
- ✚ Este estudo possibilitou o conhecimento das concentrações críticas de  $\text{Fe}^{2+}$  para controle efetivo da granulometria do material. Concentrações entre 120 a 150 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  promoverão a geração de partículas com tamanhos médios inferiores a 1,10  $\mu\text{m}$ , que atende a especificação desejada. Em contrapartida, a densidade aparente do material será maior nessas concentrações, fazendo com que o material ocupe maior volume e consequentemente interferindo nos custos logísticos: embalagem, estocagem e transporte.
- ✚ A padronização da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na decapagem no intervalo de 120 – 150 g/L garante que a granulometria atenda aos requisitos de qualidade do material para produção de *ferrita*.
- ✚ As análises da microestrutura apresentam, de forma qualitativa, diferenças significativas para as amostras 1, 3 e 5 com respeito ao tamanho das partículas primárias, número de partículas e a formação de cristais de óxido de ferro.
- ✚ Avaliando-se os resultados da análise das partículas e comparando com os tamanhos de partícula obtidos pelo método da permeabilidade, evidencia-se uma diferença significativa, onde os cristais visualizados na microscopia apresentaram tamanhos menores devido provavelmente à influência das partículas agregadas. Porém, esse efeito não interfere no controle dos resultados de qualidade desejáveis, uma vez que os principais consumidores desse material se utilizam dos mesmos

métodos para avaliação desse parâmetro, por ser um método rápido e eficiente.

- ✚ Um melhor entendimento da formação dos cristais primários de cloreto ferroso, e conseqüentemente do óxido de ferro, se faz necessário para caracterização desse fenômeno, o que envolve também o estudo dos mecanismos cinéticos para as etapas de reação.

## 6.1 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores, propõe-se o desenvolvimento de um modelo matemático para a formação da partícula de óxido de ferro no reator do tipo *Ruthner* com base nos resultados encontrados no presente estudo.

A modelagem do escoamento no reator é um estudo importante e propõe-se também a aquisição de dados dos perfis de velocidade, concentração e temperatura do reator, para se testar modelos de escoamento de trabalhos como o de JOHANSON (2014), uma vez que esses modelos ainda não foram validados de forma completa devido à falta de dados experimentais.

Para minimizar o impacto da densidade aparente do material, está em andamento o estudo da aplicação de um sistema denominado *desintegrador de partículas*. Esse sistema consiste em uma hélice com seis pás, instalada na seção do duto de transporte do óxido de ferro, que usa própria exaustão do duto para movimentar-se, gerada pelo exaustor de óxido de ferro. Esse sistema visa aumentar a frequência de choque das partículas de óxido de ferro com as paredes do duto e com as pás do desintegrador, promovendo a quebra mecânica dos aglomerados durante o processo de transporte para os silos.



## REFERÊNCIAS

AGRAVAL, A.; SAHU, K.K. An overview of the recovery of acid from spend acidic solutions from steel and electroplating industries. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

ALCÂNTARA, A.P. Estudo da Fadiga Termomecânica em um Aço Inoxidável Martensítico da Série X 22. **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação da REDEMAT**, 2008.

BECK, M.; SCHIEMANN, M.; WIRTZ, S.; SHERER, V. Experimental and Numerical Studies of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Particle Formation Processes in a Flat Flame Burner. **Chem. Eng. Technology**, n. 06, p. 790-796, 2007 (a).

BECK, M.; SCHIEMANN, M.; WIRTZ, S.; SHERER, V. Numerical Calculations of Spray Roasting Reactors of the Steel Industry with Special Emphasis on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Particle Formation. **Chem. Eng. Technology**, 2007 (b).

BENCHIHEUB, O.; MECHACHTI, S.; KHALIFA, M.G. Elaboration of iron powder from mill scale. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 1, n. 4, 2010 p. 267-276.

BENNETT, G. **Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey**, Chapter B2, book 3, 1976.

BEUSELINCK, L.; GOVERS, G.; POESEN, J.; DEGRAER, G.; FROYEN, L. Grain analyses by LASER diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. **Catena** n. 32, p. 193-208, 1998.

BREDBERG, J. On Two Equations Eddy-Viscosity Models. Department of Thermo and Fluid Dynamics – **Chalmers University of Technology**, 2001.

BRENN, G. Concentration Fields in Drying Droplets. **Chemical Engineering and Technology**, n.12, p. 27, 2004.

CARMAN, P.C. The determination of the specific surface of powders. **Society Chemistry Industry**, n. 57, p. 225-234, 1940.

TOWLER, Gavin. and SINNOTT, Ray. **Chemical Engineering Design**, ed. Elsevier, fifth edition, 2008. 1209p.

COLOMBO, C.; PALUMBO, G.; CEGLIE, A.; ANGELICO, R. Characterization of synthetic hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles using a multi-technique approach. **Journal of colloid and interface Science**, 2012.

COLOMBO, M.A.C. Proposta de um modelo para análise de cadeias de suprimentos de usinas siderúrgicas: Estudo de caso na ArcelorMittal Tubarão Aços Planos. **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal da Paraíba**, 2008.

DO AMARAL, C.D.; Estudo da Geração de Nano partículas a partir da Atomização de Partículas de Cloreto de Sódio. **Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos**, 2010.

DUFFIE, J.A.; MARSHALL, W.R. **Chemical Engineering Progress**, n. 49, p. 417, 1953.

FERREIRA, A. Avaliação estatística dos parâmetros operacionais das unidades de regeneração de ácido da USIMINAS. **Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2009.

FEITOSA, N.R., Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas manométricas de aerossóis. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Brasil**, 2009.

Functional Description – Acid Regeneration Plant – **SMS-DEMAG**, 2003.

GOODEN, E. L.; SMITH, C.M., **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n. 12, p. 479-482, 1940.

HENDRICKS, C.D.; BABIL, S.; Generation of uniform 0,5-10,0  $\mu\text{m}$ , solid particles. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 5, p. 905-910, 1972.

HUANG, L. X.; KUMAR, K.; MUJUMBAR, A.S., A comparative study of a spray dryer with rotary disc atomizer and pressure nozzle using computational fluid dynamic simulations. **Chemical Engineering Processing**, n. 45, p. 461-470, 2006.

ITOH, S., ENDO, I., MAKI, K., KOSAKA, A. Ferric Oxide Produced by Spray Roasting of HCl Pickling Liquor. **Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation**, Kawasaki-Cho Chiba 280, 1976.

JOHANSSON, S. CFD Simulation of Hydrochloric Acid Regeneration with a Ruthner Process (Master Thesis), **Lulea University of technology – Department of Applied Physics and Mechanical Engineering**, 2010.

JOHANSSON, S.; WESTERBERG, L.G.; LUNDSTRÖM, T.S. Gas and Particle Flow in Spray Roasting. **Journal of Applied Fluid Mechanics**, v. 7, n. 2, p. 187-196, 2014.

KELLET, B.; LANGE, F.F. **Journal American Ceramic Society**, n. 67, p. 369, 1984.

KLADNIG, W. F. New Development of Acid Regeneration Plant in Steel Pickling Plants. **Journal of Iron and Steel Research, International**, n. 15, p. 1-6, 2008.

LAWRENCE, K.W.; SHAMMAS, N. K. **Waste treatment in the metal manufacturing, forming, coating, and finishing industries**, 2009.

LEITE, W. F. Dissolução de Óxidos Formados a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapagem. **Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2008.

LOIZEAU, J. L.; ARBOUILLE, S.S.; VERNET, J.P.; Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyzer for use with sediments. **Sedimentology**, n. 41, p. 353-361, 2006.

LÓPEZ-DELGADO, A.; VIDALES, J.L.M.; VILA, E.; LÓPEZ, F. A. Synthesis of mixed ferrita with spinel-type structure from a stainless steelmaking solid waste. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 281, p. 312-317, 1998.

MAAS, S.G.; SCHALDACH, G.; LITTINGER, E.M.; MESCHER, A.; GRIESSER, U.J.; BRAUN, D.E.; WALZEL, P.E., URBANETZ, N.A.; The impact of spray drying outlet temperature on the particle morphology of mannitol. **Powder Technology**, n. 213, p. 27-35, 2011.

M.A.C.G. v.d.; GRAAF, J.H.H.; MAAT, T.; BURGGRAAF, A.J. **Journal of Materials Science**, n. 20, p. 1407, 1985.

MANUAL de operação do modelo Fisher 95 Ssub-sievesizer.

MANUAL: Functional description of Acid Regeneration Plant. **SMS GROUP**, 2003

MATOS, A.T. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, v.27 n.2, 2007

MALVERN INSTRUMENTS – Imagens do equipamento para medição de tamanho médio de partículas por difração de LASER disponível em: <http://www.malvern.com/>

MORAIS, M.A.C. Proposta de um Modelo para Análise de Cadeias de Suprimentos De Usinas Siderúrgicas: Estudo de Caso na ArcelorMittal Tubarão Aços Planos. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)** – Universidade Federal da Paraíba, 2008.

MOURÃO, Marcelo Breda (Org.). Siderurgia para não siderurgistas. São Paulo: **ABM**, 2005.

OLIVEIRA, O.; PRETROVICK, P. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, n. 20, p. 641-650, 2010.

PIRES, S.R.I. Gestão da cadeia de suprimentos: conceitos, estratégias, práticas e casos. São Paulo: Atlas, 2004.

RUTHNER OTHMAR, Process for the continuous regeneration of waste pickling liquors, **Canadian Intellectual Property Office** CA542081, 1957.

ROSOCKA-REGEL, M.A review on methods of regeneration of spend pickling solutions form steel processing. **Journal of Hazardous Materials**, n. 177, p. 57-69, 2010.

SCHIEMANN, M.; WIRTZ, S.;SHERER, V.; BÄRHOLD, F. Spray roasting of iron chloride  $FeCl_2$  and a model of numerical simulation. **Powder Technology**, n. 228, p. 301-308, 2012.

SCHIEMANN, M.; WIRTZ, S.;SHERER, V.; BÄRHOLD, F. Spray roasting of iron chloride  $FeCl_2$ : Numerical modeling of industrial scale reactors n. **Powder Technology**, n. 245, p. 70-79, 2013.

SONG, S. A.; JUNG, K. Y; PARK, S. B. Preparation of YO Particles by Flame Spray Pyrolysis with Emulsion. **Langmuir – Journal of Fundamental Interface Science**, v. 25, p. 3402-3406, 2009.

SUN, W. A study on characteristics of oxide scale in hot rolling of steel.A thesis submit to fulfill requirements for the award of the degree of PDD. **University of Wollongong**, 2005.

THORNTON - Imagens de aplicação do óxido de ferro disponível em: <http://www.thornton.com.br/>

TOMASZEWSKA, M; GRZYTA, M.; MORAWSKI, A. W. Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, p. 591-600, 2001.

UGIMAG - Imagens de aplicação do óxido de ferro disponível em:  
<http://www.ugimag.com.br/>

VEHRING, R.; Pharmaceutical Particle Engineering via Spray Drying. **Pharmaceutical Research**, v. 25, p. 999-1222, 2008.

WESTERBERG, L. G.; GEZA, V.; JAKOVICS, A.; LUNDSTRÖM, T.S. Burner Backflow Reduction in Regeneration Furnace. **Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics** v. 5, n. 3, 2011.

WOLFGANG, D., KLADNIG, F. A review of steel pickling and acid regeneration: an environmental contribution. **International Journal of Materials and Product Technology**, n. 19, p. 550-561, 2003.

WU, X; YAN, S.; LIU, W.; FENG, Z. Influence of particle size on the magnetic spectrum of NiCu Zn ferritas for electromagnetic shield applications, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2015.

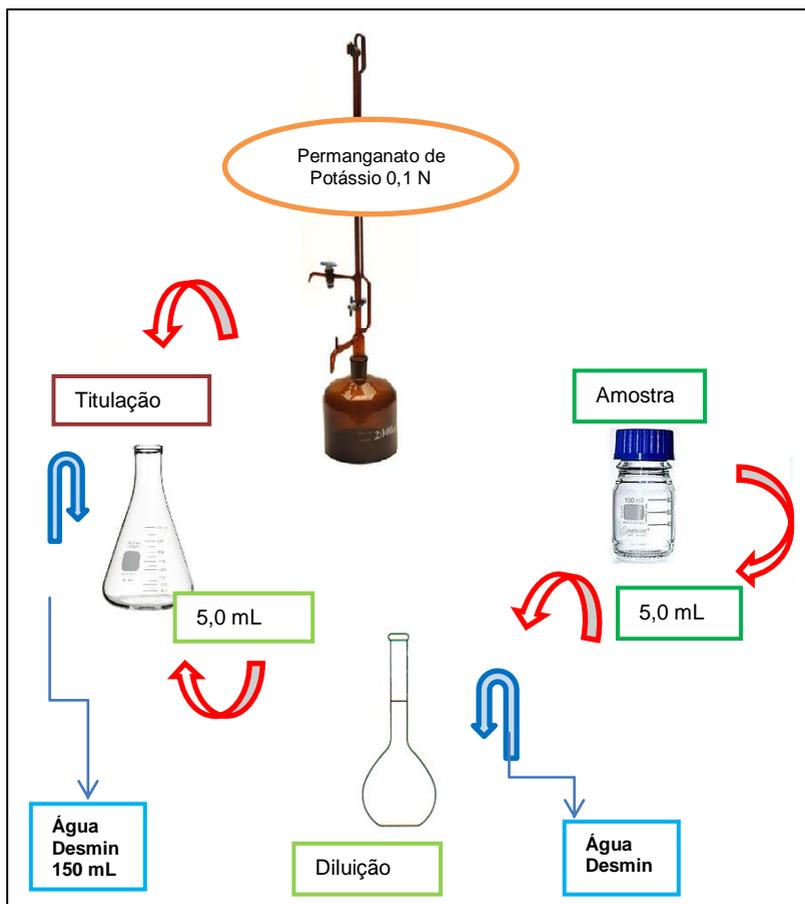
YU, X.; JIANG, Z.; WANF, X.; WEI, D.; YANG, Q. Eferct of coiling temperature on oxide scale of hot-rolled strip. **Advanced Material Research**, p. 415-417, 2012.

ZASPALIS, V.; KIKKINIDES, E.S.; KOLENBRANDER, M.; MAUCZOK, R.; Method for the morphological characterization of powder raw materials for the manufacturing of ceramics. **Journal of Materiais Processing Technology**, n. 142, p. 267-274, 2003.

ZASPALIS, V.; KOLENBRANDER, M.; Design Principles for spray-roasted iron oxides for manufacturing of ferritas. **Powder Technologyn**. 161, p. 169-174, 2006.

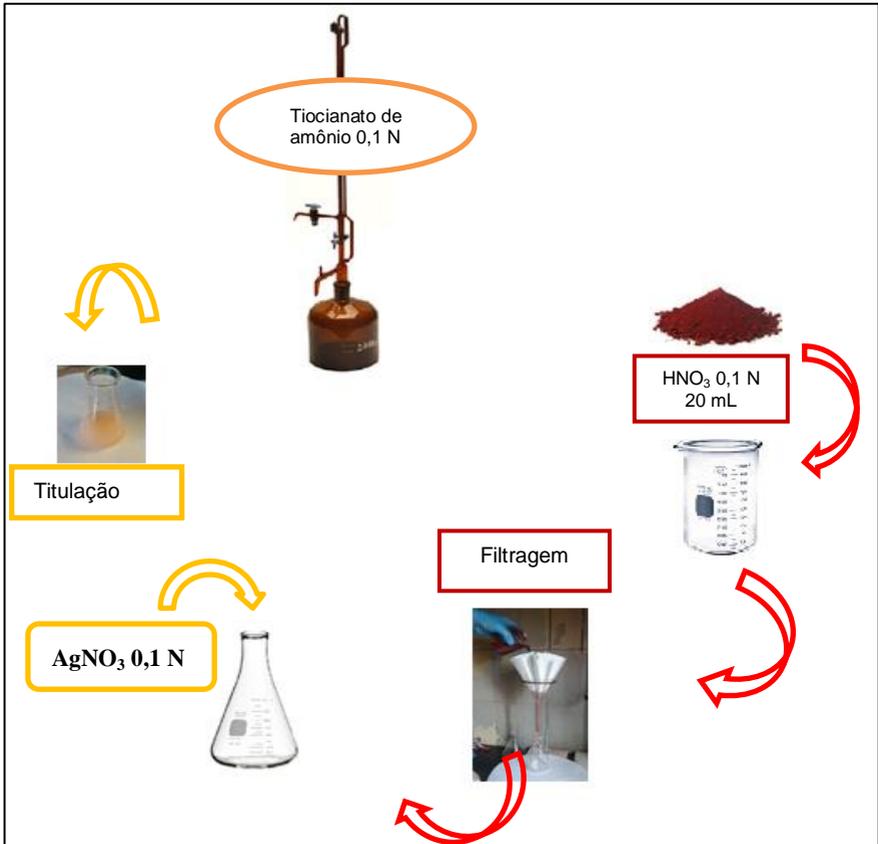
## ANEXO I

Fluxo ilustrativo do procedimento de análise de  $\text{Fe}^{2+}$ .



## ANEXO II

Fluxo ilustrativo do procedimento de análise do teor de cloretos no óxido de ferro.



## ANEXO III

Resultados da distribuição granulométrica por difração de LASER das cinco amostras de óxido de ferro.

### Amostra 1

#### RESULTADOS

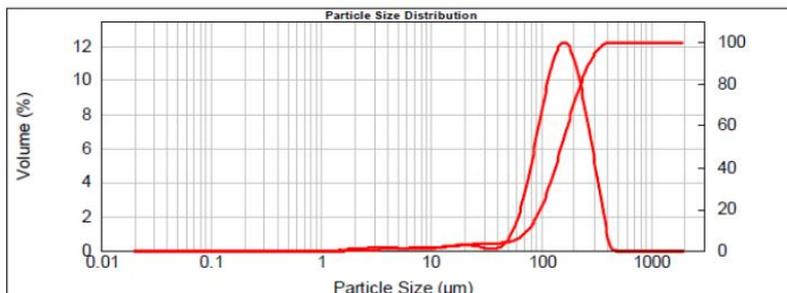
Diâm. médio volume D(4,3): 164.943 microns  
Span : 1.289

Diâm. médio de Sauter D(3,2): 80.679 microns  
Uniformidade: 0.406

D(0.10) : 76.94 µm

D(0.50) : 153.81 µm

D(0.90) : 275.24 µm



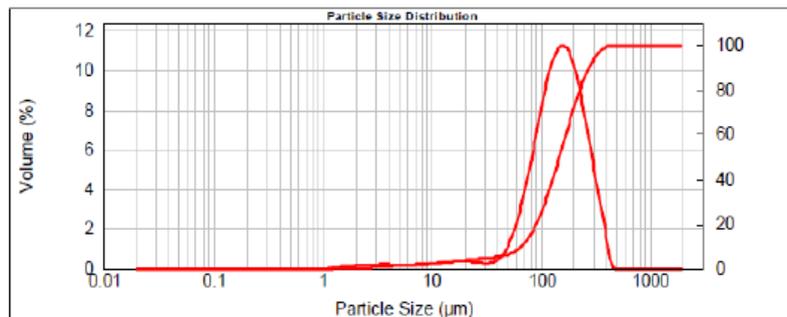
Size (µm)	Vol Under %								
0.010	0.00	0.122	0.00	1.484	0.00	18.083	2.47	220.299	77.37
0.012	0.00	0.141	0.00	1.719	0.02	20.947	2.79	255.200	86.25
0.013	0.00	0.163	0.00	1.962	0.11	24.206	3.10	295.630	92.99
0.016	0.00	0.189	0.00	2.307	0.23	28.110	3.35	342.465	97.51
0.018	0.00	0.219	0.00	2.673	0.36	32.863	3.51	395.720	99.70
0.021	0.00	0.254	0.00	3.096	0.52	37.722	3.61	459.570	100.00
0.024	0.00	0.294	0.00	3.587	0.68	43.698	3.74	532.377	100.00
0.028	0.00	0.341	0.00	4.155	0.84	50.821	4.14	616.719	100.00
0.032	0.00	0.395	0.00	4.813	1.00	58.941	5.13	714.423	100.00
0.036	0.00	0.456	0.00	5.578	1.14	67.931	7.15	827.605	100.00
0.044	0.00	0.530	0.00	6.459	1.27	78.693	10.65	958.718	100.00
0.050	0.00	0.614	0.00	7.483	1.38	91.160	16.00	1110.603	100.00
0.058	0.00	0.711	0.00	8.668	1.49	105.602	23.39	1289.550	100.00
0.068	0.00	0.824	0.00	10.041	1.60	122.332	32.71	1490.371	100.00
0.078	0.00	0.955	0.00	11.632	1.75	141.713	43.55	1726.482	100.00
0.091	0.00	1.108	0.00	13.475	1.93	164.104	55.20	2000.000	100.00
0.105	0.00	1.281	0.00	15.610	2.18	190.171	66.77		

Average of 10 measurements from Acelormital Brasil S.A...mea

## Amostra 2

## RESULTADOS

Diâm. médio volume D(4,3): 160.807 microns      Diâm. médio de Sauter D(3,2): 66.350 microns  
 Span : 1.427      Uniformidade: 0.447  
 D(0.10) : 66.79 µm      D(0.50) : 148.41 µm      D(0.90) : 278.62 µm



Size (µm)	Vol Under %								
0.010	0.00	0.122	0.00	1.484	0.05	15.053	3.40	220.298	77.74
0.012	0.00	0.141	0.00	1.710	0.13	20.947	3.80	295.200	85.98
0.013	0.00	0.163	0.00	1.992	0.25	24.206	4.14	395.630	92.33
0.016	0.00	0.189	0.00	2.307	0.40	28.110	4.64	542.895	98.76
0.018	0.00	0.219	0.00	2.673	0.57	32.869	4.70	708.720	99.35
0.021	0.00	0.254	0.00	3.096	0.77	37.722	4.98	896.870	100.00
0.024	0.00	0.294	0.00	3.587	0.97	43.808	5.43	1110.377	100.00
0.028	0.00	0.341	0.00	4.155	1.17	50.821	6.28	1361.719	100.00
0.032	0.00	0.395	0.00	4.813	1.37	59.641	7.76	1644.423	100.00
0.038	0.00	0.458	0.00	5.576	1.58	69.831	10.36	1967.805	100.00
0.044	0.00	0.530	0.00	6.459	1.74	81.869	14.38	2331.712	100.00
0.050	0.00	0.614	0.00	7.483	1.92	95.160	20.02	2736.803	100.00
0.058	0.00	0.711	0.00	8.666	2.19	109.602	27.43	3284.550	100.00
0.068	0.00	0.824	0.00	10.041	2.30	122.332	39.44	3980.371	100.00
0.078	0.00	0.955	0.00	11.632	2.53	141.713	49.94	4826.482	100.00
0.091	0.00	1.106	0.00	13.475	2.80	164.164	57.42	5830.000	100.00
0.105	0.00	1.281	0.00	15.610	3.11	190.171	68.03		

Average of 10 measurements from Aceformital Brasil S.A..mea

## Amostra 3

## RESULTADOS

Diâm. médio volume D(4,3): 176.445 microns Diâm. médio de Sauter D(3,2): 65.340 microns

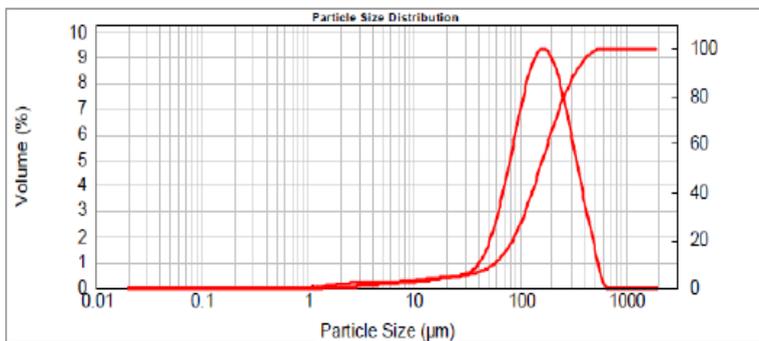
Span : 1.789

Uniformidade: 0.553

D(0.10) : 57.23 µm

D(0.50) : 153.88 µm

D(0.90) : 332.55 µm



Size (µm)	Vol Under %								
0.910	0.00	0.122	0.00	1.484	0.03	18.083	3.78	220.289	71.30
0.912	0.00	0.141	0.00	1.719	0.12	20.947	4.18	255.200	79.05
0.913	0.00	0.165	0.00	1.962	0.23	24.266	4.59	295.630	85.63
0.916	0.00	0.189	0.00	2.307	0.38	28.110	6.03	342.466	90.06
0.918	0.00	0.210	0.00	2.673	0.64	32.589	6.52	398.720	94.00
0.921	0.00	0.234	0.00	3.066	0.72	37.722	6.15	459.570	97.81
0.924	0.00	0.259	0.00	3.587	0.92	43.608	7.05	532.577	99.49
0.929	0.00	0.291	0.00	4.155	1.11	50.621	8.38	618.719	100.00
0.932	0.00	0.305	0.00	4.813	1.31	59.641	10.39	714.423	100.00
0.938	0.00	0.450	0.00	5.570	1.51	67.621	13.29	827.605	100.00
0.944	0.00	0.530	0.00	6.459	1.71	78.660	17.30	959.718	100.00
0.950	0.00	0.614	0.00	7.433	1.82	91.760	22.53	1110.663	100.00
0.958	0.00	0.711	0.00	8.699	2.18	105.602	28.01	1293.550	100.00
0.968	0.00	0.824	0.00	10.041	2.41	122.332	30.61	1490.371	100.00
0.978	0.00	0.955	0.00	11.682	2.70	141.713	45.04	1720.482	100.00
0.991	0.00	1.105	0.00	13.475	3.03	164.194	53.94	2000.000	100.00
0.105	0.00	1.281	0.00	15.010	3.39	190.171	62.87		

Average of 10 measurements from Acsormital Brasil S.A. mes

## Amostra 4

## RESULTADOS

Diâm. médio volume D(4,3): 236.436 microns

Diâm. médio de Sauter D(3,2): 64.951 microns

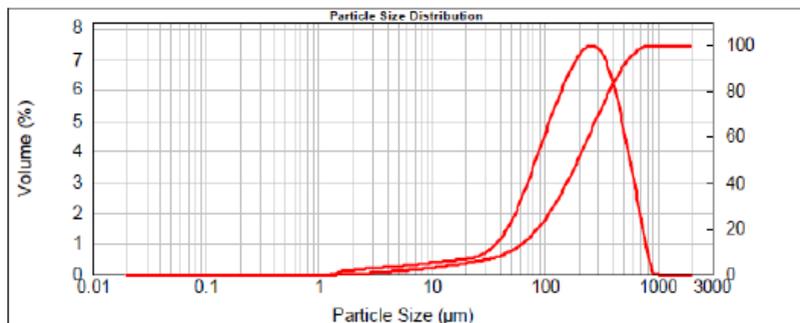
Span : 2.191

Uniformidade: 0.675

D(0.10) : 49.77 µm

D(0.50) : 198.00 µm

D(0.90) : 483.59 µm



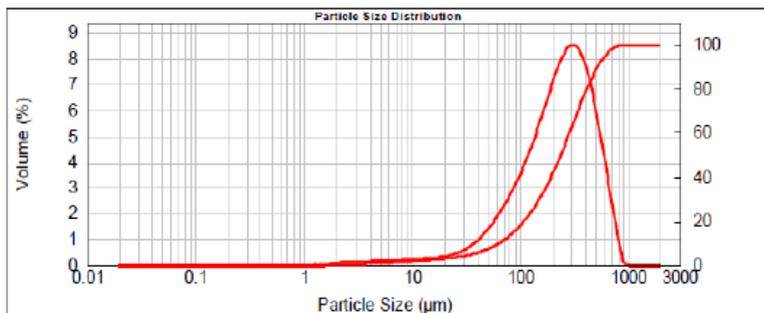
Size (µm)	Vol Under %								
0.010	0.00	0.122	0.00	1.484	0.02	18.093	4.54	220.200	55.01
0.012	0.00	0.141	0.00	1.719	0.11	20.947	5.01	255.200	62.11
0.013	0.00	0.160	0.00	1.992	0.22	24.288	5.53	295.830	66.24
0.016	0.00	0.188	0.00	2.307	0.36	28.110	6.10	342.455	70.18
0.018	0.00	0.219	0.00	2.673	0.53	32.593	6.79	395.720	74.80
0.021	0.00	0.254	0.00	3.099	0.73	37.722	7.64	455.570	79.28
0.024	0.00	0.294	0.00	3.587	0.94	43.588	8.75	532.377	82.92
0.028	0.00	0.341	0.00	4.155	1.16	50.321	10.19	616.718	86.42
0.032	0.00	0.395	0.00	4.813	1.40	58.041	12.00	714.433	89.74
0.038	0.00	0.458	0.00	5.576	1.65	67.981	14.45	827.005	92.87
0.044	0.00	0.530	0.00	6.459	1.83	79.085	17.43	955.718	100.00
0.050	0.00	0.614	0.00	7.483	2.22	91.100	21.04	1110.003	100.00
0.058	0.00	0.711	0.00	8.668	2.54	105.032	25.20	1286.500	100.00
0.068	0.00	0.824	0.00	10.041	2.80	122.332	30.17	1490.371	100.00
0.079	0.00	0.955	0.00	11.632	3.26	141.713	35.84	1726.452	100.00
0.091	0.00	1.106	0.00	13.475	3.67	164.194	41.86	2000.000	100.00
0.105	0.00	1.281	0.00	15.610	4.00	190.171	48.15		

Average of 10 measurements from Acelomital Brasil S.A.\_mea

## Amostra 5

## RESULTADOS

Diâm. médio volume D(4,3): 268.942 microns      Diâm. médio de Sauter D(3,2): 87.735 microns  
 Span : 1.920      Uniformidade: 0.593  
 D(0.10) : 63.78 µm      D(0.50) : 238.41 µm      D(0.90) : 521.60 µm



Size (µm)	Vol Under %								
0.010	0.00	0.122	0.00	1.494	0.00	16.003	2.89	220.200	45.99
0.012	0.00	0.141	0.00	1.719	0.02	20.947	3.21	255.200	53.99
0.013	0.00	0.163	0.00	1.992	0.09	24.268	3.58	295.600	61.85
0.016	0.00	0.189	0.00	2.307	0.19	28.110	4.03	342.400	69.84
0.018	0.00	0.219	0.00	2.673	0.31	32.503	4.60	390.700	77.71
0.021	0.00	0.254	0.00	3.099	0.44	37.722	5.32	449.500	84.81
0.024	0.00	0.294	0.00	3.597	0.58	43.058	6.25	521.700	90.74
0.028	0.00	0.341	0.00	4.155	0.73	50.021	7.45	616.710	95.25
0.032	0.00	0.395	0.00	4.813	0.89	58.941	8.97	714.423	98.26
0.038	0.00	0.458	0.00	5.576	1.05	67.921	10.86	827.809	99.77
0.044	0.00	0.530	0.00	6.459	1.23	78.028	13.16	958.716	100.00
0.050	0.00	0.614	0.00	7.483	1.42	91.193	15.93	1110.003	100.00
0.058	0.00	0.711	0.00	8.658	1.62	106.822	19.23	1285.950	100.00
0.068	0.00	0.824	0.00	10.041	1.84	122.322	23.11	1490.371	100.00
0.079	0.00	0.955	0.00	11.652	2.07	141.719	27.67	1726.462	100.00
0.091	0.00	1.106	0.00	13.475	2.33	164.194	32.97	2000.000	100.00
0.105	0.00	1.281	0.00	15.510	2.60	190.171	39.00		

Average of 10 measurements from Acelomital Brasil S.A. meo