

## 3

### Revisão bibliográfica

#### 3.1.

##### Introdução

Um dos mais importantes problemas da indústria de fabricação do aço a partir da reciclagem da sucata de aço galvanizado no mundo é o beneficiamento ou disposição dos resíduos produzidos nos fornos elétricos a arco (FEA) e conversores LD/FOB. Os custos com transporte, disposição em locais apropriados e as exigências ambientais, cada vez maiores, estão fazendo com que as empresas busquem formas de evitar, minimizar e tratar corretamente seus resíduos sólidos.

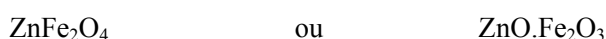
São considerados resíduos sólidos: escórias, carepas de fundição e a matéria particulada (metais pesados em suspensão na atmosfera, tais como: ferro, zinco, chumbo, cádmio, cromo entre outros) chamados pós e lamas de aciaria as quais são emitidas através dos gases de topo dos fornos elétricos a arco e conversores LD. Todos estes resíduos são gerados em várias etapas do processo, desde a redução do minério de ferro, estágios intermediários (obtenção do ferro gusa e o ferro esponja), o refino até a conformação mecânica do aço (estágio final, produção do aço como produto principal). A maior quantidade destes resíduos está constituída pelas escórias (70-80%) as quais estão sendo utilizadas principalmente na indústria do cimento e na construção civil.

Cerca de 10 - 20 Kg de pós de aciaria elétrica, por tonelada de aço produzido (1,5%), são gerados nos Fornos Elétricos a Arco (FEA) e 15 - 20 Kg de pós de aciaria LD/FOB (1,7%) por tonelada de aço são produzidos nos conversores LD/FOB. Os pós de aciaria elétrica são considerados resíduos perigosos por diversos órgãos governamentais, (a classificação conforme NBR 10004 é classe I - perigoso). Atualmente diversos processos para recuperação dos elementos majoritários presentes nos pós de aciaria têm sido

largamente estudados em vários países do mundo. Muitos estudos sobre a redução carbotérmica de pós de aciaria tanto elétrica como de aciaria LD/FOB estão sendo realizados em diversas instituições de pesquisa em parceria com indústrias siderúrgicas. Têm-se a possibilidade de recuperação de elementos valiosos, principalmente ferro e zinco presente nas poeiras de aciaria, através de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, ou por meio da incorporação das poeiras de aciaria no próprio processo de fabricação do aço.

### 3.2. Cinética de formação da ferrita de zinco

Sabe-se que a ferrita de zinco possui estrutura cristalina tipo NaCl (cfc), pertence ao grupo dos compostos espinélios da franklinita, e sua composição química está representada pela seguinte fórmula:



Segundo Wang Jhon (2001) & Guaita et al. (1998), a ferrita de zinco clássica, na forma de composto cerâmico é conhecida por possuir uma estrutura espinélica; onde seus interstícios tetraédricos A, são exclusivamente ocupados pelos íons  $\text{Zn}^{+2}$ , coordenando com os átomos  $\text{Fe}^{+3}$  nos sítios B, que são octaédricos. Quando os íons  $\text{Fe}^{+3}$  ocupam os sítios A e B, produz-se a interação A-B, o que produz uma alta densidade magnética predominante sobre as interações mais fracas B-B. Portanto, as ferritas de zinco ultrafinas preparadas mecanicamente a altas temperaturas pelo método cerâmico, podem se tornar compostos espinélios. Esta mudança na distribuição dos cátions na estrutura proporciona ao material uma gama de propriedades especiais, (geralmente supercondutoras) razão pela qual a ferrita de zinco é um material muito utilizado na indústria eletrônica.

Destacam-se os seguintes estudos sobre cinética de formação de ferrita de zinco abordados pelos diferentes autores, usando métodos termogravimétricos para sintetizar ferrita de zinco principalmente a partir da mistura equimolar,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{ZnO} : 1/1$ . Resultados da síntese de ferrita de zinco foram ajustados segundo métodos de correlação linear de conhecidos modelos de reação sólido-sólido.

A formação das ferritas de zinco obedece a equação cinética, dada por Avrami, para uma reação de nucleação aleatória (Avrami II), expressa por:  $[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}} = kt$ . A energia de ativação associada à síntese da ferrita de zinco foi calculada usando a área limitada pela curva do ATD-ATG vs. Temperatura, resultando em 123 kJ/mol., na faixa de temperatura de 908 até 1053 K. (Kolta G. A. et al., 1980)

Xia D. K. & Pickles C. A. (1997), diz outros autores afirmam que a reação química envolvida na formação da ferrita de zinco é muito rápida para qualquer temperatura dada, mas a taxa de reação desacelera na medida que começa simultaneamente a se difundir e crescer o grão formado de ferrita de zinco ou franklinita. Neste trabalho foi estudada a cinética de formação da ferrita de zinco numa faixa de temperatura de 873 a 1073 K. Os resultados experimentais encontrados descrevem o modelo de Jander, concordando com os autores como o melhor ajustamento, com energia de ativação de 168 kJ/mol. Neste mesmo trabalho citarem-se outros autores tais como:

\*Duncan & Steward (1967), também mostraram que o mecanismo de controle da reação de formação de ferrita de zinco obedece ao mesmo modelo de Jander numa faixa de temperatura de 963 a 1033 K, obtendo uma energia de ativação de 300 kJ/mol.

\*Shimada et al.(1990), usaram a equação de Furuichi para estimar o mecanismo de controle da reação de ferrita de zinco numa faixa de temperatura de 973 a 1273 K, obtendo uma energia de ativação de 180 kJ/mol.

\*Halikia & Milona (1994), usaram a equação de Ginstling-Brounshtein para o modelamento da formação da ferrita de zinco em uma faixa de temperatura de 873 a 1073 K e encontrarem uma energia de ativação de 117 kJ/mol.

No trabalho de Chen Hsi-Kuei & Yang Ching-Yi (2001), baseado em trabalhos anteriores dos autores Duncan & Stewart (1967), Furuichi et al.(1986), Hopkins (1949), Kolta et al.(1980) e Toolenaar (1989), é relatado a formação da ferrita de zinco a partir de óxido de zinco e óxido de ferro, avaliando o efeito dos seguintes fatores sob a taxa de reação da formação da franklinita: tamanho de grão, temperatura de reação, densidade inicial e razão

molar da  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  das misturas. O valor da energia de ativação obtida do gráfico:  $\ln k$  vs.  $1/T$  foi de  $76,51 \text{ kJ/mol}$ .

Segundo Gómez Marroquín M. C. & D'Abreu J. C. (2004), resultados da análise cinética da formação de ferrita de zinco, foram obtidos: a baixas temperaturas (873 - 1003 K), conversões da síntese ajustaram-se tanto ao modelo de reação de interface como ao modelo de nucleação aleatória sendo a reação química o mecanismo de controle. As energias de ativação aparente ( $E_a$ ) obtidas foram de  $272$  e  $275 \text{ kJ/mol}$ . e os fatores de frequência pre-exponencial de Arrhenius ( $A$ ) de  $2,32 \times 10^{13} \text{ h}^{-1}$  e  $1,23 \times 10^{15} \text{ h}^{-1}$  respectivamente. Nas altas temperaturas (1023 - 1273 K) o ajuste ao modelo de crescimento populacional modificado, exibindo um mecanismo de controle pelo crescimento dos grãos de ferrita de zinco foi o modelo mais adequado. Obteve-se para esta faixa de temperatura uma energia de ativação aparente ( $E_a$ ) de  $67 \text{ kJ/mol}$ . e o um fator de frequência pré-exponencial de Arrhenius ( $A$ ) de  $570 \text{ h}^{-1}$ .

### 3.3.

#### **Geração da ferrita de zinco nas poeiras de aciaria**

Na metalurgia extrativa, a ferrita de zinco pode se encontrar: nas calcinas produzidas nos processos de ustulação de minérios de zinco e nas poeiras de aciaria (gerada no processo pela reciclagem de sucata de aço galvanizado nos fornos elétricos a arco e conversores LD/FOB).

A produção de aço é geralmente feita em dois tipos de fornos: Conversor Básico a Oxigênio (FOB) e Forno Elétrico a Arco, (FEA). O processo de fabricação de aço é geralmente acompanhado de uma grande emissão de pós, fumos e lamas os quais são arrastados juntamente com os gases de topo destes equipamentos siderúrgicos. Estes pós, fumos e lamas constituem as chamadas poeiras de aciaria.

Nos processos de fabricação do aço, as temperaturas nos fornos elétricos a arco podem superar os  $1600^\circ\text{C}$ . Nessas condições, virtualmente todo o zinco, chumbo e cádmio presentes na carga passam à fase vapor e pequenas quantidades de ferro e outros elementos como: cromo, níquel, manganês, entre outros, são também parcialmente volatilizados. Sob

altas temperaturas, a turbulência existente no interior destes equipamentos, causada pelo contato dos gases formados com algumas gotas de aço na fase líquida. Certas adições finamente granuladas e a escória formada dentro do forno, promovem a formação das partículas a serem arrastadas. O grau de volatilidade dos elementos é dado pela pressão de vapor respectiva. Quando as temperaturas das fases vapor das gotas de aço e da escória diminuem, elas são condensadas e oxidadas, sendo, então expulsas do reator na forma de partículas sólidas. A interação físico-química destas partículas pode formar compostos complexos e aglomerados muito finos, os quais são chamados em geral poeiras. Estes fumos, pós e gases são coletados na forma de matéria particulada nos chamados sistemas de coleção de gases - filtros de manga (Donald J. R. & Pickles C.A., 1995).

No caso das poeiras, é suposto que a maioria do ferro nos resíduos estudados esteja como óxido férrico livre e como óxido férrico em solução com óxido de zinco na forma de uma franklinita chamada ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ). O zinco é um dos elementos voláteis mais importantes presentes nas poeiras de aciaria, porque este pode atingir teores de 15 até 30% nas formas de zinco gasoso, óxido de zinco e ferrita de zinco. O teor de ferrita de zinco nos pós de aciaria elétrica está entre 14 - 35% em peso. Por outro lado sabe-se que de 20 a 50 % do total de zinco contido nos pós de aciaria elétrica, esta tipicamente na forma de ferrita de zinco e de ferrita de zinco - magnetita, em solução sólida, com o restante presente como óxido de zinco (Xia D. K. & Pickles C. A. 2000).

Nedar Lotta (1996) assinala, que existem quatro mecanismos que favorecem a formação das poeiras de aciaria nos conversores básicos a oxigênio: (a) expulsão de gotículas de metal, (b) expulsão da escória no banho, (c) entrada de carga no forno, e (d) vaporização.

Segundo Pickles C.A. (2002), alguns fatores químicos e físicos que afetam o processo de geração de zinco nos fornos elétricos a arco, são: temperatura, reatividade do redutor, basicidade da escória, relação  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ , agitação do banho, zona acessória do arco, etc. Os estágios de condensação são afetados grandemente pela composição do gás (relação  $CO/CO_2$ , nível de  $H_2$ , etc.).

### **3.4. Caracterização das poeiras de aciaria**

Segundo, Da Luz A. B. et al. (p. 74-75, 2004), em geral a caracterização dos materiais engloba a identificação e quantificação das fases ou compostos de uma amostra determinada. A identificação das fases é baseada principalmente nas propriedades intrínsecas que definem a fase, ou seja, composição química, estrutura e às vezes suas propriedades físicas decorrentes. Para caracterização, normalmente se trabalha em escala microscópica, sendo os métodos mais empregados difração de raios X, e microscopia ótica e eletrônica. A quantificação dos materiais é fortemente dependente da mineralogia ou dos compostos presentes na amostra e dos recursos analíticos disponíveis. Os procedimentos de quantificação mais comumente utilizados são:

(1) Cálculos estequiométricos a partir da análise química ou da composição mineralógica da amostra.

(2) Método de refinamento do espectro de difração de raios X multifásico total, ou apenas método de Rietveld. (Maiores detalhes deste método no capítulo 4 desta tese).

(3) Análises termogravimétricas, quando uma ou mais fases perdem ou ganham massa com aumento da temperatura, e

(4) Análise de Imagens.

Cabe ressaltar que, todas as fases importantes devem estar perfeitamente identificadas, e a composição de cada uma delas tem que ser conhecida antes de serem quantificadas.

A primeira etapa para a possibilidade de reaproveitamento das poeiras de aciaria é fazer a sua caracterização: microscópica, química, estrutural, mineralógica e física, a fim de se escolher o processo adequado para seu tratamento.

### 3.4.1.

#### **Caracterização microscópica, química e estrutural**

As maiorias das poeiras de aciaria apresentam partículas esféricas, junto com alguns fragmentos derivados de esferas quebradas. Raramente as partículas são quebradas e aglomeradas numa fase múltipla (partículas agregadas). Muitas partículas são esferas com vazios internos, resultado da presença de gás nas partículas quando ocorre sua solidificação.

Estudos mineralógicos das poeiras têm sido realizados através das análises em SEM-EDS e Espectroscopia Mössbauer. As análises de Espectroscopia Mössbauer são muito recomendáveis para determinar o estado de oxidação de um elemento (por exemplo; o ferro e posições na estrutura atômica numa fase determinada), mas os resultados requerem certas interpretações para verificar as espécies mineralógicas presentes.

Por exemplo, a mineralogia dos pós de aciaria elétrica, é variada e complexa enquanto algumas partículas são de um só mineral, muitas são de poliminerais e exibem uma variedade de texturas internas que estão especialmente caracterizadas por texturas extremamente finas. O mais comum dos minerais pertencentes ao grupo dos espinélios é a magnetita; mas inclui também a franklinita e a jacobsita. A magnetita é a mais abundante das partículas nas poeiras de aciaria elétrica e ocorre tipicamente na forma de esferas. A maioria das partículas de magnetita são homogêneas, mas algumas partículas exibem graus variáveis de oxidação, incluindo a hematita. Esta oxidação ocorre tipicamente ao longo dos contornos das esferas de magnetita ou ao longo dos planos octaédricos dos grãos da magnetita. A magnetita também se forma no entorno do ferro metálico e se apresenta numa variedade de estruturas cristalinas na forma de um cristal de cálcio-ferro e sílica.

As análises em SEM-EDS, indicam que a maioria das magnetitas contém 1- 4% Zn, 2-9% Mn, e 4-5% Cd, (todas as quantidades estão expressas em porcentagens em peso). Estas análises em SEM-EDS indicam também que muitos grãos foram constituídos como soluções sólidas de franklinita na forma de ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Alguns grãos têm composições que estão mais próximos a franklinita, enquanto outros grãos, estão próximos à magnetita. As soluções sólidas de magnetita-franklinita podem conter pequenas quantidades de alumínio. Outros grãos de espinélios têm composições que envolvem o

membro de extremidade da jacobscita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Esses grãos são soluções sólidas de franklinita-magnetita-jacobscita, e podendo conter pequenas quantidades de magnésio.

Os cristais de silicatos de cálcio-ferro-mangânês formam uma matriz comum para o óxido metálico das fases magnetita, franklinita e jacobscita. Este cristal tem uma ampla faixa de composição, especialmente com relação ao ferro e cálcio. Outras fases de silicatos incluem o  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})\text{O}_4$ , os quais estão entrelaçados ou intercrescidos com a magnetita e a hematita.

A hematita ocorre nas esferas de magnetita parcialmente oxidadas, ao longo das suas periferias e planos octaédricos e contornos de seus grãos finos intercrescidos com outras fases tais como cristais de silicatos de cálcio-alumínio. Embora as partículas de ferro metálico não sejam abundantes nas poeiras de aciaria elétrica, sua alta refletância torna sua presença aparentemente rápida. Tais partículas de ferro ocorrem preferencialmente na forma de esferas e podem estar parcialmente oxidadas na forma de magnetita ao longo de suas superfícies. As análises em SEM-EDS detectaram acima de 2% Zn, em algumas das esferas de ferro metálico.

O óxido de zinco (zincita) é comum e o óxido de magnésio (periclásio), não é comum. A zincita se apresenta como uma partícula de um só mineral e está intercrescida com a franklinita. O periclásio ocorre como partículas retangulares bem cristalizadas, sobre os 100  $\mu\text{m}$  de seção transversal. As análises SEM-EDS indicam 4,5% ZnO e 2% FeO, como podendo estar presentes no periclásio. O cloro foi detectado em muitas fases, como no caso do óxido de cálcio, com 5-10% Cl, 9% na fase de Mg, 4-6% na fase de Fe e sobre 3% na fase de Zn. O cloro tem sido detectado em pequenas inclusões nas esferas de ferro metálico (Hagni, A. M. et al. 1991).

### Constituição mineralógica

Muitos pesquisadores têm usado os seguintes equipamentos: *Reflecting Light Microscopy (RLS)*, *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)* e *Cathodoluminescence Microscopy (CLM)*, para examinar poeiras. Os resultados indicam geralmente a presença predominante de fases mineralógicas de espinélios de ferro, a magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a ferrita de zinco ( $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a jacobscita ( $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), soluções



sólidas destes três espinélios, a zincita ( $\text{ZnO}$ ) e a fayalita ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Nas amostras que contem altos conteúdos de zinco, as fases prevalectentes deste metal estão na forma de óxido de zinco e ferrita de zinco (Donald J. R. & Pickles C.A., 1995).

Também estes mesmos pesquisadores, em outra das suas publicações; assinalam que aproximadamente 50 a 80 % do zinco contido nas poeiras estão na forma de ( $\text{ZnO}$ ) e o restante como um composto espinélio, a ferrita de zinco ( $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Pequenas quantidades de zinco poderiam também estar presentes na forma metálica, em: sulfatos, silicatos, e aluminatos. A maioria do ferro se encontra como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou ferritas espinélias, mas ferro metálico pode também ser detectado. O chumbo ocorre principalmente como óxido, mas alguns compostos como sulfato e cloreto de chumbo, podem também estar presentes. O óxido de chumbo, analogamente ao óxido de zinco, tende a estar presente como partículas individuais, nas regiões menores dentro das partículas maiores. O óxido de chumbo não se encontra dentro de qualquer composto espinélio. A distribuição do cádmio na composição das poeiras de aciaria elétrica, ainda não está bem entendida (Donald J. R. & Pickles C.A.,1996).

### Composição química

A composição das poeiras varia dependendo principalmente da composição da carga que é alimentada no forno. Os principais elementos formados são o zinco e o ferro metálico (podendo atingir ambos conteúdos de até 24 % em peso). Os principais compostos formados são: óxido de ferro, entre eles: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e soluções sólidas envolvendo vários óxidos, tais como: óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e a ferrita de zinco ( $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). No caso do uso das sucatas de aço inoxidável, são produzidos altos níveis de óxidos de cromo e níquel (Donald J.R. & Pickles C.A.,1995).

A Tabela 1 mostra a composição química elementar média das poeiras de aciaria elétrica, segundo entidades controladoras dos países mais desenvolvidos. Pode-se observar, que os maiores conteúdos elementares correspondem ao zinco e ferro, sendo que também se tem uma alta concentração relativa de outros elementos perigosos, tais como chumbo e cádmio. Além disso, as poeiras de aciaria elétrica geralmente contem significativas quantidades de cloretos e elementos alcalinos.

Tabela 1 - Composição química elementar média das poeiras de aciaria, segundo entidades controladoras dos principais países desenvolvidos.

ELEMENTOS	França- XIA, D. K. & PICKLES, C. A. (1999)	Espanha- (XIA, D. K. & PICKLES, C. A. 1999)	Co-Steel, Canada- DONALDS, J. R. & PICKLES, C. A. (1995)	Estados Unidos- NYIRENDA, R. L. (1991)
Ferro (Fe)	21,8	25,9	16,55 ± 1,35%	24,9 - 46,9
Zinco (Zn)	21,2	18,6	24,8 ± 1,4 %	11,12 - 6,9
Cádmio (Cd)		0,1	714 ± 9 ppm	0,03 - 0,15
Chumbo (Pb)	3,6	3,63	3,22 ± 0,07 %	1,09 - 3,81
Cromo (Cr)	0,37	0,31	1340 ppm	0,06 - 0,58
Cálcio (Ca)	12,8	3,50	11,5 ± 0,7 %	1,85 - 10,0
Magnésio (Mg)		1,53	0,75 %	0,77-2,93
Manganês (Mn)	2,5	2,81	1,55 %	2,46 - 4,60
Silício (Si)		1,65	1,3 %	1,35 -2,36
Carbono (C)			0,94 %	
Sódio (Na)	2,23	1,27	4,75 %	0,29 -2,31
Potássio (K)	2,06	1,23	1,9 %	0,06 -1,12
Cloro (Cl)	1,75	3,43	4,05 %	0,51-2,36
Flúor (F)			2550 ppm	0,01- 0,88
Enxofre (S)			4000 ppm	
Níquel (Ni)	0,1	0,07		0,01-0,02
Molibdênio (Mo)				< 0,02 - 0,08
Cobre (Cu)	0,25	0,54		0,06 -2,32
Alumínio (Al)		0,44		

Portanto, a caracterização química das poeiras de aciaria tem mostrado a presença majoritária dos elementos Fe, Zn e Ca, nos vários estudos realizados neste resíduo. A caracterização estrutural também indica a presença majoritária das fases  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$  (cálcio-ferrita),  $Fe_3O_4$  (magnetita), ZnO (zincita) e  $ZnFe_2O_4$  (franklinita). Contudo, a diferença que tem sido encontrada está geralmente relacionada ao teor de zinco presente nas poeiras de aciaria, que depende do processo de fabricação e está diretamente relacionado ao nível de utilização de aço galvanizado por um determinado país (Moraes C. A. M. et al., 2002).

As concentrações de alguns dos principais compostos das poeiras de aciaria elétrica, de países como Brasil, Japão e Canadá, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações de compostos comuns nas poeiras de aciaria, segundo algumas usinas do mundo

COMPOSTOS	Japão (TAKAHASHI R. et al. 2000)	Aços-Villares, Brasil, (TAKANO C. et al. 1999)	Co-Steel, Canada (J.R.DONALDS & C.A. PICKLES, 1995)
Zinco metal (Zn)		10,9 - 27,1	6,45
Óxido de zinco (ZnO)	24,2		21,40
Ferrita de zinco (ZnO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			25,80
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	40,0		2,00
Óxido de cálcio (CaO)	5,1	0,90 - 2,10	15,60
Óxido de chumbo (PbO)	4,1	1,01 - 2,75	3,40
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	4,8	1,96 - 2,40	3,40
Óxido de manganês (MnO)		4,57 - 2,38	2,20
Óxido de magnésio (MgO)	1,3	0,86 - 1,03	1,40
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,4	0,05 - 0,06	0,70
Óxido de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		0,43 - 0,49	0,20
Cloreto de sódio (NaCl)			6,60
Cloreto de potássio (KCl)			3,60
Óxido de ferro (FeO)	2,8		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5		
Na + K	0,4		
Cu + Ni	0,9		
Carbono (C)	1,7	1,09 - 2,30	
Enxofre (S)	0,6	0,36 - 0,43	
Cloro (Cl)	3,3		
Ferro total (Fe tot.)		29,8 - 48,8	
Dióxido de potássio (K <sub>2</sub> O)		0,88 - 2,38	
Dióxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)		0,61 - 1,28	
Perda por ignição	5,3	2,42 - 9,77	

Na Tabela 3, mostra-se uma breve descrição da distribuição das fases mineralógicas dos elementos presentes nas poeiras de aciaria elétrica (Gómez Marroquín M.C. & D'Abreu J. C., 2004).

Tabela 3 - Distribuição de fases mineralógicas dos elementos em maiores teores nas poeiras de aciaria

ELEMENTOS	FASES QUE CONTEM OS ELEMENTOS
Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , no qual os cátions de Fe <sup>+2</sup> , podem estar substituídos por Zn, Mg, Cu, Cr, Mn, etc. Também se encontra na forma metálica e como α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zn	15-30% constituem os Pós de Aciaria Elétrica (PAE), dos quais 30% estão na forma de zincita (4,5-9%Zn), e 70% na forma de ferrita de zinco (10,5-21%Zn). Muitas pequenas quantidades de zinco estão na forma de silicatos, sulfatos ou aluminatos.
Cd	Distribuição não muita bem estabelecida, mas possivelmente como o zinco, considerando algumas semelhanças entre estes elementos.
Pb	Principalmente como óxido. O PbSO <sub>4</sub> e PbCl <sub>2</sub> estão também presentes.
Cr, Ni	Substituindo ao Fe na Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , fase espinélica; algum Cr pode estar na forma de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
Ca	Como CaO e CaCO <sub>3</sub> , principalmente. pode ocorrer como fluoreto, ferrita ou silicato.

### 3.4.2. Caracterização física

Chama-se assim às propriedades físicas obtidas a partir da caracterização das poeiras de aciaria. Entre as mais conhecidas estão: tamanho de partícula, área de superfície específica, densidade e umidade. Às vezes é também considerada como caracterização física a análise morfológica destes materiais.

#### Determinação do tamanho de partícula

Segundo Xia D. K. & Pickles C.A. (2000), as partículas das poeiras tendem a existir como agregados formados de muitas partículas finas individuais, de tamanhos muito menores e possuem menos de 1 µm de diâmetro de partícula (Hogan, 1974, & Pickles et al., 1977). Segundo os diferentes autores poderiam ter um tamanho médio de partícula de 1,0 – 1,2 µm medido pelo instrumento Fisher Sub-Sieve; (Wu & Themelis, 1992); ou 1,0 – 4,3 µm, usando

o instrumento Microtrac. Outros pesquisadores obtiveram resultados similares ( *Lopez et al.; 1993. Stephen et al.; 1983, Hagni & Hagni; 1993*).

Donald J. R. & Pickles C. A. (1996) sinala, as partículas dos pós de aciaria elétrica são geralmente menores que 11  $\mu\text{m}$ . Outras partículas estão na faixa de 1-10  $\mu\text{m}$  e por serem tão finas são facilmente aglomeradas, embora que os métodos de separação física exibem as piores recuperações dos elementos desejados.

### Medição da área superficial específica, densidade e umidade

A área superficial específica das poeiras de aciaria elétrica tem sido estimada em 2,5-4,0  $\text{m}^2/\text{g}$  pelo método BET e 0,7  $\text{m}^2/\text{g}$  usando um aparelho de permeabilidade de ar Blaine (Donald J. R. & Pickles C.A. ,1996).

A densidade das poeiras de aciaria tem sido obtida dentro da faixa de 1,1-2,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Esta densidade é fortemente dependente do conteúdo de umidade, a qual pode variar de 0% (quando se trata de pó procedente de filtro de mangas) até 50% (no caso da lama procedente de “scrubbers”).

Em parte a umidade contida depende da quantidade de cal nas poeiras de aciaria elétrica. A umidade da poeira de aciaria elétrica, não é um parâmetro muito considerado. Entretanto, sempre se tem dificuldade para sua medição, razão da grande finura dos seus grãos.

### **3.5.**

#### **Processos de tratamento das poeiras de aciaria**

A autora Gonçalves J. M. (2004) assinala, muitos processos estão sendo estudados em vários países do mundo buscando a recuperação dos elementos majoritários presentes nos pós de aciaria elétrica-PAE. De acordo com Chang (1999) as tecnologias existentes para tratamento das poeiras de aciaria são: hidrometalúrgicas (lixiviação ácida e básica), estabilização através do uso de cimento ou outros aditivos, vitrificação e pirometalúrgicas. Das tecnologias citadas, a pirometalúrgica é a mais utilizada. Nesta as principais reações envolvidas são as de redução carbotérmica. Nos processos hidrometalúrgicos são utilizadas etapas de lixiviação em meio ácido, básico ou em amônia. Normalmente estas etapas são combinadas com pressão e temperatura. Uma desvantagem destes processos é que é

necessário um tratamento adequado da água utilizada antes de ser descartada; o que aumenta os custos de processamento. Já os processos de estabilização, de acordo com Caijun et. al (1997) envolvem uma mistura do resíduo com aditivos para estabilizá-lo quimicamente e fisicamente. O aditivo mais utilizado é o cimento Portland. Lee et al. (2001) enfatiza que as técnicas de estabilização e vitrificação não são apenas onerosas, mas também apresentam restrições ambientais. Em função das diversas tecnologias empregadas para processamento das poeiras de aciaria é que cerca de 1 a 1,5 milhões de toneladas são tratadas a cada ano recuperando cerca de 250.000 a 300.000 toneladas de zinco.

Segundo Donald J. R. & Pickles C. A. (1995), muitos tratamentos de poeiras de aciaria, especificamente PAE, são classificados nas seguintes classes: processos pirometalúrgicos ou processos de recuperação em altas temperaturas (HTMR); processos hidrometalúrgicos; processos híbridos (piro-hidrometalúrgicos); o processo plasma; tratamento de vitrificação ou estabilização química e outros processos emergentes. Neste trabalho serão apresentados principalmente os processos pirometalúrgicos, mais também será apresentada uma breve descrição dos processos hidrometalúrgicos.

### Processos pirometalúrgicos

Na Tabela 4, mostra-se um resumo dos principais processos pirometalúrgicos usados no mundo para o tratamento de poeiras de aciaria. Nota-se que o principal objetivo dos processos é a recuperação do zinco, devido ao alto valor agregado para a indústria. Muitos processos à alta temperatura têm problemas durante a condensação do zinco, devido à possibilidade de re-oxidação do seu vapor pelo dióxido de carbono (Moraes C. A. et al., 2002).

De uma forma geral, e em especial em países desenvolvidos, os processos utilizados para o tratamento dos PAE visam, principalmente, recuperar o zinco. Isto se deve ao fato de nos últimos 40 anos este elemento ser usado no processo de galvanização dos aços ao carbono. Muitos estudos estão sendo realizados em diversas instituições de pesquisa sobre a redução carbotérmica das poeiras de aciaria e dos principais constituintes presentes no mesmo.

Tabela 4 - Principais processos pirometalúrgicos para o tratamento das poeiras de aciaria.

ANO	PROCESSO	PAIS	PRINCIPIO	PRODUTOS
1925	WAE LZ	desenvolvido na Alemanha (comercial)	Pó + agente redutor + fundentes	ZnO contaminados por Pb + halogênios + produto rico em Fe
1988	St JOE	EUA (comercial)	Redução seletiva dos óxidos dentro de um ciclone de fusão.	Fe, Zn e Pb
1992	ENVIROPLAS	África do Sul (comercial)	Redução seletiva dos óxidos a alta temperatura em presença de carbono.	ZnO e Pb
1992	INMETCO	USA (comercial)	(*) PAE (aço inox.) + material carbonáceo	Pb, Zn, Fe e (Fe - Cr - Ni)
1995	EZINEXX	Itália (comercial)	(*) PAE + eletrólito fraco + agente redutor (carvão mineral) + carepa de laminação	Zn, Fe, Pb, e metais alcalinos
1998	FUSÃO - REDUÇÃO	Japão	PAE + agente redutor (coque)	Zn e Fe
2000	HTR	Japão (comercial)	Redução seletiva	Zn e Pb
2000	IMS	Japão (comercial)	Redução em fornos elétricos dos óxidos dos pós	Fe e Zn
2001	REDUÇÃO DO PAE POR PLASMA	Canadá	PAE + redutor (CO) + plasma	Zn, Pb, Cd e escória
2001	PRIMUS	Luxemburgo (planta piloto)	Minério de ferro + carepa de laminação + PAE + lama BF/BOF + lama oleosa + carvão	Zn, Pb, Cl, Na, K e Fe

Takano et al. (1999), avaliaram o comportamento de pelotas auto-redutoras contendo poeiras de aciaria e carvão. Verificou-se que as pelotas apresentaram bom comportamento mecânico na temperatura de 1200°C quando aquecidas sob alta taxa de aquecimento. Nestas condições obteve-se um nível de extração do zinco de 99% em 10 minutos de ensaio.

Takano et al. (2004), pesquisaram a influência de dois tipos de redutores; carvão mineral e finos de Fe-Si; na redução de pelotas contendo pó de aço inoxidável. Após a fusão-redução das pelotas na escala de laboratório, os rendimentos foram: utilizando redutor de finos de Fe-Si (Ni~90%, Cr~90% e Fe~90%); e com carvão mineral (Ni~12%, Cr~35% e Fe~90%). Os autores salientam que é praticamente inviável a utilização de coque mineral como redutor por apresentar baixa recuperação principalmente do cromo e pelo custo de energia elétrica.

Gonçalves J. M. et al. (2003), estudaram a redução de pós de aciaria elétrica utilizando diferentes agentes redutores a base de carbono (resíduos de processos siderúrgicos), constituídos por: pó de grafite, pó de fundição e uma mistura destes. Os ensaios de redução foram realizados na temperatura de 1000°C em atmosfera inerte, tempo de permanência de 15 minutos e percentual de redutor de 15% em massa de carbono. A autora observou um maior grau de metalização do ferro nos produtos de redução (86%) usando pó de fundição via caracterização química e estrutural (difração de raios X e espectroscopia de Mössbauer).

Na Tabela 5 são apresentados os principais estudos realizados no Brasil, para o tratamento dos pós de aciaria elétrica-PAE.



Tabela 5 - Principais processos pirometalúrgicos em estudo no Brasil para tratamento das poeiras de aciaria

ANO	ESTUDO	PRINCIPIO	REAPROVEITAMENTO
1996	* <sup>4</sup> PUC-RIO * <sup>1</sup> EPUSP	Pelotas de: Pó + agente redutor (carvão mineral) + aglomerante (cimento Portland)	Autoredução para produção de ferro primário e concentrado de Zn.
1997	* <sup>2</sup> IPEN/* <sup>3</sup> IPT	Pó + ligante	Matéria prima do alto forno.
2000	* <sup>1</sup> EPUSP	Pó briquetado	Matéria - prima do forno elétrico a arco
2000	* <sup>4</sup> PUC-RIO	Briquetes: Pó de forno elétrico a arco + agente redutor (lama de alto forno) + ligante	Auto - redução para produção de ferro primário e concentrado de Zn.
2001	* <sup>1</sup> EPUSP	Pó + agente redutor (carvão) + escória de alto forno	Auto - redução para produção de ferro primário e concentrado de Zn.
2003	* <sup>5</sup> UFRGS	Pó + agente redutor a base de carbono (pó de grafite, fundição, e mistura deles)	Auto-redução para produção de ferro primário.

Onde;

\*<sup>1</sup> EPUSP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

\*<sup>2</sup> IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

\*<sup>3</sup> IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas

\*<sup>4</sup> PUC-RIO: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

\*<sup>5</sup> UFRGS: Universidade Federal de Rio Grande do Sul

A Tabela 5 mostra que no Brasil, as pesquisas de reaproveitamento das poeiras de aciaria elétrica visam o retorno deste resíduo ao processo ou sua adição como matéria-prima no processo TECNORED, focado na recuperação do ferro presente, prevendo um futuro enriquecimento de zinco na poeira gerada pela produção de aço.

### Processos hidrometalúrgicos

A grande maioria dos tratamentos hidrometalúrgicos das poeiras de aciaria elétrica, são feitos em menor escala e podem resultar econômicos. Também podem ser ambientalmente

benéficos se comparados com os processos pirometalúrgicos, embora atualmente, os processos hidrometalúrgicos estejam sendo substituídos pelos processos pirometalúrgicos. São alguns exemplos destes processos: lixiviação caustica, lixiviação por ácido sulfúrico, Ezinex, modificado Zincex, Cashman, UBC-Chaparral, lixiviação de ácido acético Hatch, lixiviação ácida versático, lixiviação cloreto, sulfato-cloreto e carbonato de amônia entre outros (D. K. Xia & C. A. Pickles, 2000).

### 3.6.

#### Redução carbotérmica das poeiras de aciaria

Já no caso da redução do óxido de zinco contido nas poeiras de aciaria, autores como Donald J. R. & Pickles C. A. (1996), afirmam que de um modo geral todos os tratamentos pirometalúrgicos de poeiras de aciaria elétrica usam carbono como agente redutor e, assim, liberam o monóxido de carbono na forma gasosa (redução carbotérmica). Esta alternativa do uso de carbono como agente redutor envolve, entretanto, também a redução metalotérmica do óxido de zinco contido nas poeiras de aciaria, pelo ferro metálico sólido ou líquido. Este normalmente estaria presente devido à pre-redução do óxido de ferro, contido nas poeiras de aciaria elétrica a arco, ao ferro metálico. Assim, a reação dos fumos com o ferro líquido ou sólido se daria de acordo com a reação:

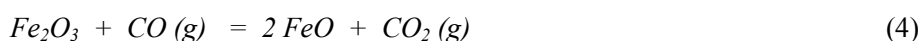


Com o ferro metálico agindo como agente redutor, os volumes dos gases são reduzidos, não estando presente o  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Isto poderia facilitar a condensação do zinco na forma metálica. Adicionalmente, o ferro oxidado resultante desta reação poderia ser recuperado via reciclagem e assim, usado no processo de fabricação do aço.

Masud A. & Abdel-Latif (2002), assinalam que as reações que ocorrem com as poeiras de aciaria são numerosas e complexas. *Dal & Rankin, 1993*, apresentam as reações químicas que ocorrem na extração do zinco, envolvendo a subsequente volatilização deste, sendo descritas como:



Estas reações ocorreriam na interface escória / gás em contato com as partículas de coque. Como resultado da concentração local e assim da atividade, dos íons férricos e da pressão parcial de dióxido de carbono nas bolhas de gás, as reações têm seu progresso alterado. De uma maneira geral, as condições dentro do forno são tais que as seguintes reações ocorrem quase que instantaneamente;



A reação (4) assegura que a atividade do íon ferroso (wüstita), na escória, é mantida no mesmo nível, a medida que o íon férrico produzido, na reação (3), prossegue sua formação para a direita. Ao mesmo tempo, a reação (5) mantém a pressão parcial de monóxido de carbono nas bolhas dos gases, na medida em que a reação (2) ocorre. Obviamente, na presença de suficiente carbono, a reatividade do coque e a temperatura podem ter grandes influencias sobre a extensão das reações mostradas.

### 3.7.

#### **Aspectos termodinâmicos e cinéticos da redução carbotermica**

Atualmente todos os métodos desenvolvidos para o tratamento de poeiras de aciaria são viabilizados por redução carbotermica. Portanto é de grande importância o estudo da termodinâmica e cinética de redução carbotermica de: óxido de zinco, óxidos de ferro e ferrita de zinco, presentes nas poeiras de aciaria.

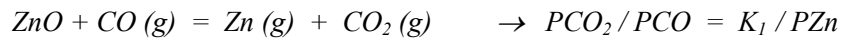
#### 3.7.1.

##### **Redução carbotermica do óxido de zinco**

###### Aspectos termodinâmicos

Segundo Rosenqvist T. (1983, p. 236-237), as condições termodinâmicas para a redução do zinco estão mostradas na Figura 1, onde se tem a relação dos gases  $PCO_2/PCO$

para a reação de redução pelo  $CO$  que considera a atividade do óxido de zinco unitária,  $a_{ZnO} = 1$



Como as razões dos gases  $CO$  e  $CO_2$  é também função da pressão do zinco, são apresentados seus valores para  $PZn = 0,1, 0,5, 1,0$  e  $10 \text{ atm}$ . Nesta figura também se mostra a curva de redução do  $ZnO$  para  $Zn(l)$ ; e as interseções das curvas das varias pressões de vapor nas temperaturas onde o vapor de zinco está em equilíbrio com o  $Zn(l)$ , para as atividades de zinco líquido de  $a_{Zn(l)} = 1,0$  e  $0,1$ . Em relação à reação de Boudouard, tem-se:



Na Figura 1, as razões dos gases são dadas para,  $PCO = 0,1, 0,5, 1,0$  e  $10 \text{ atm}$ . a redução contínua de  $ZnO$  com carbono, a  $PT = 1 \text{ atm}$ ., começa no ponto “A”. A redução do  $ZnO(s)$ , com  $a_{Zn} = 0,1 \text{ atm}$ . e  $PCO = 1 \text{ atm}$ ., acontece no ponto “X”.

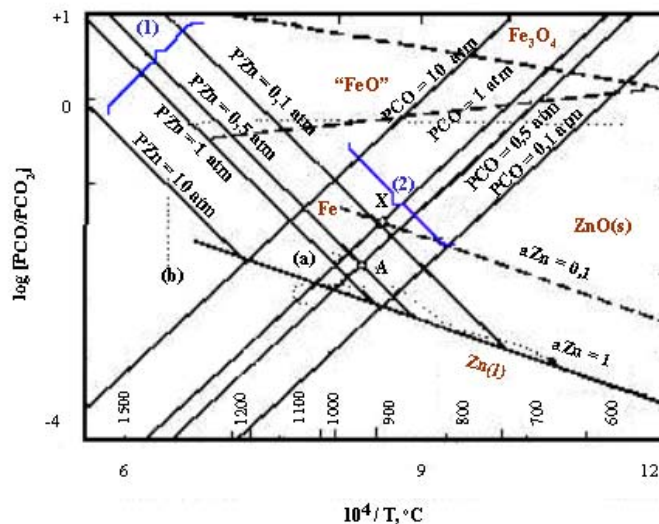


Figura 1 - Equilíbrio da relação dos gases  $PCO/PCO_2$  na redução de  $ZnO(s)$  para  $Zn(l)$  e  $Zn(g)$

A redução do  $ZnO$  representa um caso particular, relativamente ao comportamento dos outros óxidos no equilíbrio químico. Os dados termodinâmicos de mudança de energia livre de Gibbs, no equilíbrio, podem ser apresentados para varias reações de redução dos óxidos, pelo  $C$  e/ou  $CO$ .

A Figura 2 mostra o equilíbrio gasoso ( $\log [PCO_2 / PCO]$  vs.  $1/T$ ), de redução do óxido de zinco e outro número importante de óxidos industriais.

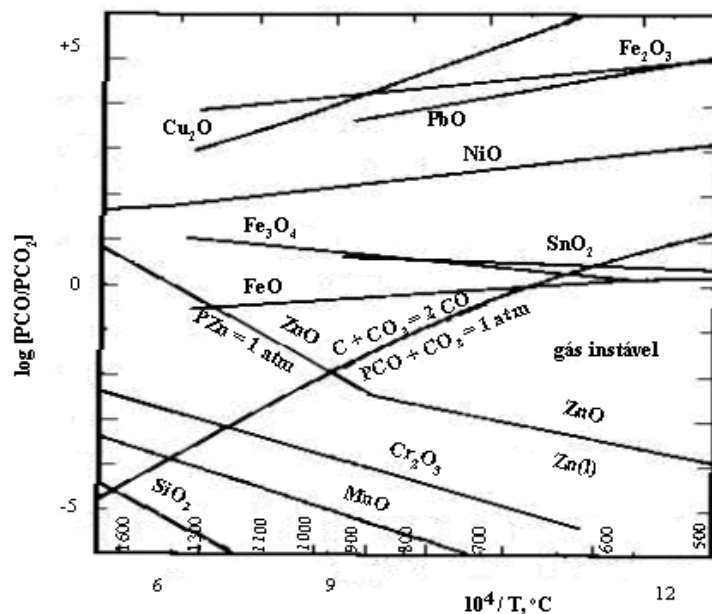


Figura 2 - Relação dos gases  $PCO_2 / PCO$ , no equilíbrio de redução de vários óxidos, como função do inverso da temperatura

No caso da redução do  $ZnO$  em temperaturas mais baixas, este é reduzido a  $Zn$  líquido e a razão dos gases,  $CO/CO_2$  é uma função só da temperatura. Em altas temperaturas é formado o vapor de zinco, e a reação é:  $ZnO + CO = Zn(g) + CO_2$ . Neste caso, a relação dos gases é dada por  $PCO_2 / PCO = K_1 / PZn$ , onde  $K_1$  é a constante de equilíbrio e  $PZn$  é a pressão parcial de vapor do zinco. Desta maneira, o equilíbrio é uma função da temperatura e de  $PZn$ . Na Figura 2, a relação de  $PCO / PCO_2$  está ilustrada para  $PZn = 1 atm.$ , sendo que esta curva intercepta a linha do zinco líquido na temperatura de ebulição do zinco,  $907^\circ C$  o que significa que o líquido e o sólido estão no equilíbrio com a mesma atmosfera, cada um com seu equilíbrio. Para a pressão de zinco de  $0,1 atm.$ , a curva de pressão de vapor do zinco está deslocada para cima, de uma unidade logarítmica, o que implica que a interseção com a

curva zinco líquido se dará a cerca de  $740^{\circ}\text{C}$ , sendo este o ponto de aparecimento da fase vapor do zinco a  $0,1\text{ atm}$ . Para a pressão de zinco  $P_{\text{Zn}} = 10\text{ atm.}$ , a curva estará deslocada para baixo, de uma unidade logarítmica, e desta maneira a temperatura será maior (este efeito também pode ser observado no diagrama Zn-Fe-C-O, da Figura 3). Também observa-se que a relação  $PCO_2 / PCO$  dos gases pode ser dada pela reação de Boudouard,  $C + CO_2 = 2CO$ . Neste caso, a relação dos gases é dada por  $PCO_2 / PCO = PCO / K$ , que é uma função de  $PCO$  e, conseqüentemente, da pressão  $PCO_2 + PCO$ . Nesta mesma figura a razão  $PCO_2 / PCO$  está traçada para uma pressão total  $PCO_2 + PCO = 1\text{ atm}$ . Para valores maiores ou menores da pressão total, esta curva se deslocará para cima ou para baixo dependendo da expressão do equilíbrio.

No trabalho da Universidade de Kyushu - Japão, Nishioka Koki et al. (2001) mostrou que poeiras de aciaria elétrica, reduzidos a zinco gasoso, pela adição de grafite como agente redutor, apresentaram nível de recuperação de zinco e chumbo em fornos a microondas, de quase  $100\%$ , (o zinco na forma de óxido). O óxido de zinco foi reduzido pelo monóxido de carbono em temperaturas acima de  $900^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de  $CO-CO_2$ , sendo os testes conduzidos valendo-se do diagrama mostrado na Figura 3. O gráfico apresenta o processo de redução do  $Fe_2O_3$  e  $ZnO$ , considerando a reação de Boudouard, correspondente à reação global de redução carbotérmica do óxido de zinco:  $ZnO + C(s) = Zn(s,l,g) + CO(g)$

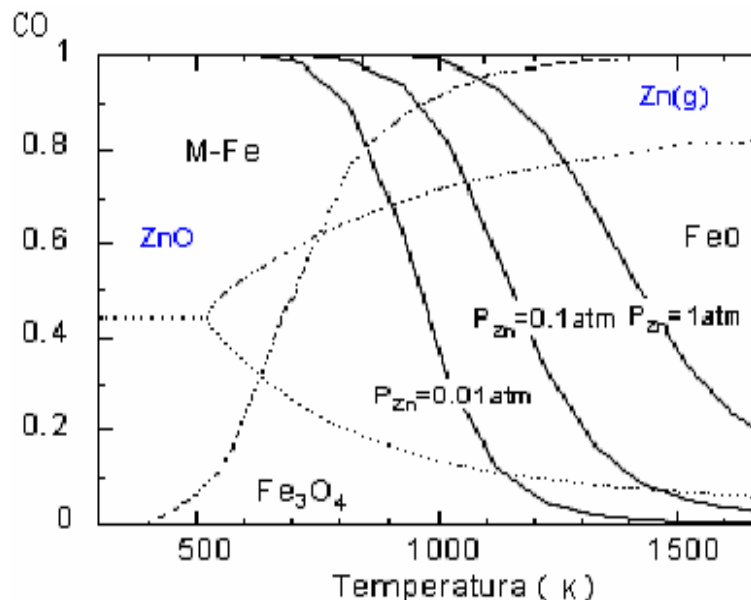


Figura 3 - Diagramas de equilíbrio ZnO - Zn,  $Fe_2O_3$  -  $Fe_3O_4$  - FeO - Fe, em uma atmosfera de CO -  $CO_2$  (diagrama de Boudouard)

### Aspectos cinéticos

Segundo o autor Street S. J. (1997) a redução gasosa do  $ZnO$  ocorre seqüencialmente e mostrou que a redução das pelotas de  $ZnO$  ocorre topoquimicamente e é dependente da energia térmica e da transferência de massa.

Segundo López et al. (1990), a cinética de redução carbotérmica do óxido de zinco pelo C tem lugar em três etapas:

- a) Redução com CO na superfície do ZnO.
- b) Reação de Boudouard na superfície do C, e
- c) Difusão dos gases entre as duas superfícies.

Segundo González, G. et al. (1995), uma serie de experimentos já foram feitos para determinar a cinética de redução do  $ZnO$ , pelo CO em função da temperatura e do conteúdo do gás CO. A seguinte reação:  $ZnO + CO(g) = Zn(g) + CO_2(g)$ , na qual é produzido o zinco gasoso, é de particular importância em muitos processos metalúrgicos e tem sido pesquisada por um bom número de autores, resultando diferentes modelos, devido à forte dependência da cinética, com as propriedades dos sólidos oxidados. Finalmente, o autor conclui que a redução do  $ZnO$  pelo CO é quimicamente controlada, obteve uma energia de ativação em torno de  $252 \text{ kJ/mol.}$ , trabalhando numa faixa de temperatura entre 1183 e 1497 K e concentração de CO entre 17 e 100%. A taxa de redução do  $ZnO$  mostrou uma forte dependência da temperatura, o que também confirma o controle cinético pela reação química.

Segundo Chen Hsi-Kuei (2001), amostras de óxido de zinco e carvão, misturados foram submetidas a um tratamento termogravimétrico (ATG). Conclui-se que, a taxa de reação carbotérmica do óxido de zinco foi incrementada pelo incremento da temperatura de reação, densidade, espessura da amostra e a razão molar C/ZnO contida na amostra, e diminuiu com o incremento do tamanho de partícula da amostra e a vazão de gás nitrogênio injetado, respectivamente.

Outros autores como Hong Lan et al. (2003), assinalam que a energia de ativação aparente da redução carbotérmica de óxido de zinco obtida entre 1073 e 1173 K foi de  $222 \text{ kJ/mol.}$

Segundo, Osinga Thomas et al. (2004), em geral a redução carbotérmica do óxido de zinco tem sido estudada numa faixa de temperatura de 400 a 1600 K. A redução carbotérmica do óxido de zinco ocorre endotermicamente em torno de 1200 K ( $T_v. Zn = 1180 K$ ) via duas reações intermediárias: a reação de redução do óxido de zinco ( $ZnO + CO$ ) e a reação de Boudouard. A energia de ativação aparente obtida via procedimentos termogravimétricos, foi de  $201,5 kJ/mol$ .

Segundo, Chen Hsi-Kuei (2001), na Figura 4 mostram-se os efeitos mais importantes na aceleração da taxa de reação: (a) temperatura de reação e (b) razão molar ZnO/C.

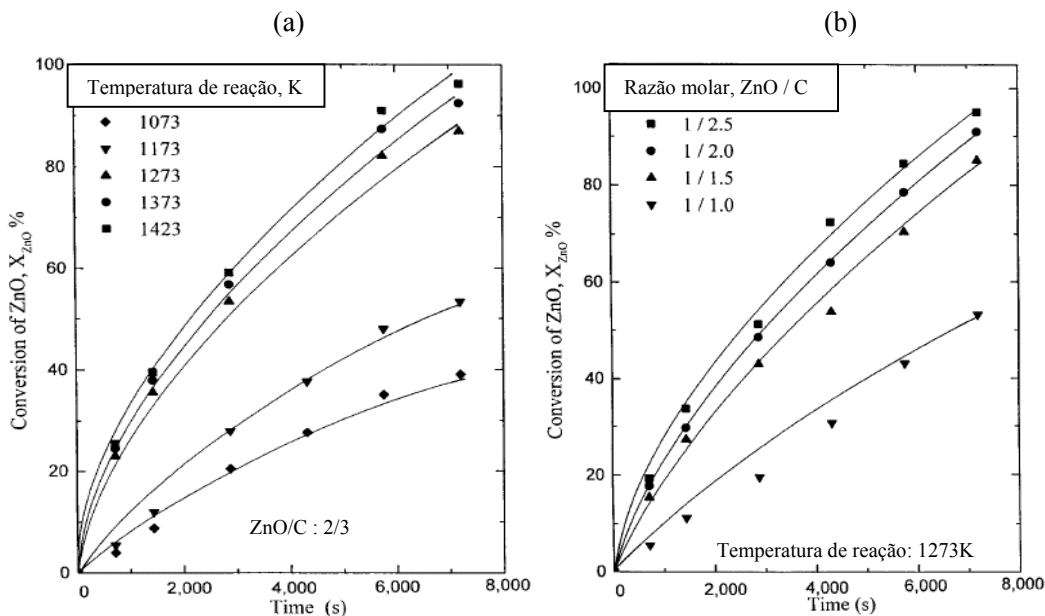


Figura 4 - Efeitos da variação de temperatura e razão molar ZnO/C, sobre a conversão de óxido de zinco: (a) Temperatura de reação e (b) Razão molar ZnO/C

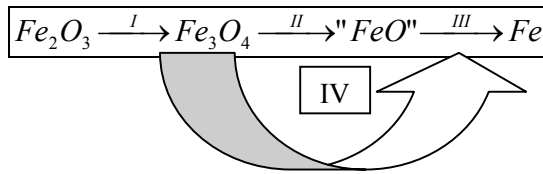
### 3.7.2.

#### Redução carbotérmica dos óxidos de ferro

##### Aspectos termodinâmicos

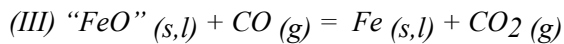
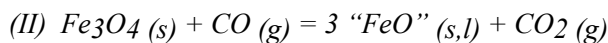
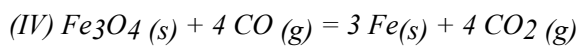
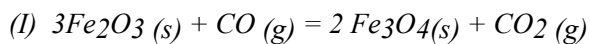
Normalmente a redução seqüencial do  $Fe_2O_3$  é realizada em três estágios: hematita para  $Fe_3O_4$  (magnetita), esta para “FeO” (wüstita) e esta, finalmente para ferro metálico, como se segue:



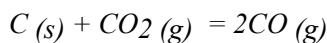


Sabe-se que a magnetita e o composto não estequiométrico “wüstita” formam compostos intermediários, isto devido a “wüstita” ser metaestável abaixo 570°C. Portanto, termodinamicamente se tem casos em que só dois estágios ocorrem na redução sequencial da hematita, ou seja, quando a magnetita formada no primeiro estágio pode ser reduzida diretamente a ferro metálico.

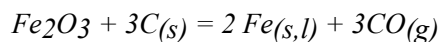
A redução da hematita  $Fe_2O_3$  a  $Fe$  é realizada em estágios, conforme as seguintes equações:



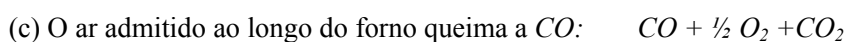
Que na redução carbotérmica é complementada pela reação de Boudouard:



Então a reação global de redução carbotérmica dos óxidos de ferro é:



Segundo Mourão M. B. et al. (2007), a redução dos minérios de ferro ocorre através de dois subprocessos:



onde: “m” e “n” são os coeficientes estequiométricos.

### Aspectos cinéticos

Visando a compreensão e controle dos processos de fabricação do aço uma grande quantidade de pesquisas sobre cinética de redução de óxidos e minérios de ferro, usando C, CO, H<sub>2</sub> e misturas gasosas como agentes redutores tem sido desenvolvidas.

A cinética de redução está intimamente relacionada à redutibilidade dos óxidos de ferro, ou seja, aos fatores que determinam a facilidade com a qual o oxigênio pode ser removido. Estes fatores podem ser: porosidade, quantidade e tamanho de partícula do carbono, área de superfície específica, morfologia, temperatura e tempo de reação.

Mamani Paco L. J. & D'Abreu J. C. (2005), se baseando em estudos de outros autores tais como Yagi e Kunii (1955) e Nabi e Lu (1968), assinalaram que a redução dos minérios de ferro se ajusta ao modelo de redução interna uniforme ou modelo topoquímico. A redução topoquímica por sua vez, se subdivide em dois grupos dependendo do mecanismo que controle a reação. Controle pela camada de ferro ou controle misto se a redução interna é parcial ou parcialmente limitada. No fenômeno de redução a taxa de reação é considerada reversível ou de primeira ordem em relação ao gás redutor, podendo ser o mecanismo controlador químico, difusional ou misto. Quando o produto de reação é suficientemente poroso, o processo de transporte de gás através do sólido não é predominante e a cinética geral do processo tende a ser controlada pela reação química na superfície do núcleo não reagido. Porém pode não se tratar de um só tipo de controle ou etapa controladora de reação: o controle em geral tende a ser do tipo misto, ou seja, reação química e transporte de massa. Sendo fatores tais como a temperatura, tamanho de partícula, mudanças na morfologia, entre outros, os que podem provocar uma variação da importância relativa das etapas controladoras da velocidade de reação, os quais tornam o processo essencialmente dinâmico.

AISE Steel Foundation (1999), baseado em trabalhos de Turkdogan E. T. & Vinters J. V. (1972) afirmaram que é complexa a interpretação dos mecanismos de redução que ocorrem no processo, isto devido à natureza dos poros formados nos óxidos de ferro dos produtos de reação. A formulação matemática das taxas de difusão nos poros e a taxa de reação controlada pela gasificação do carvão nas misturas CO-CO<sub>2</sub> foi muito bem estudada pelos autores Aderibigbe & Szekeley. Muitos estudos que datam desde 1960, tratam da redução dos óxidos de ferro como uma reação topoquímica de camadas concêntricas que

reagem desde a superfície até atingir o núcleo da partícula, sendo que a velocidade de reação cresce com o incremento da temperatura. Existem três mecanismos típicos de controle de reação na redução de óxidos de ferro, vis-à-vis:

1) Quando o grão da partícula do óxido de ferro é fino existe a chamada redução interna uniforme, produzindo uma morfologia do tipo “rosetas” ou “lâminas” de ferro metálico. A taxa em termos da fração de massa reagida é independente do tamanho de partícula.

2) Quando as partículas de hematita são maiores e densas, a difusão do gás é lenta e a reação é controlada pelas variações no diâmetro dos poros que aparecem na superfície dos óxidos. Nos estágios iniciais da redução as camadas de ferro são suficientemente finas para facilitar uma rápida difusão do gás, portanto a taxa inicial de redução é controlada pela difusão através dos poros formados nos óxidos. A equação (3.1) representa este modelo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \frac{\sqrt{\phi S D_e}}{r} \quad (3.1)$$

Onde:

$\alpha$ : é fração em massa do carvão reagido;

$t$ : o tempo de reação;

$k$ : uma constante de proporcionalidade;

$\phi$ : a constante de taxa específica isotérmica de reação química por unidade de área nas paredes dos poros;

$S$ : é a área superficial específica dos poros interconectados por unidade de massa;  $\text{cm}^2/\text{mol}^{-1}$ ;

$D_e$ : representa a difusividade efetiva do CO-CO<sub>2</sub> nos poros.

$r$ : é o raio da partícula de carvão.

3) Quando as camadas de ferro se tornam suficientemente grossas, a taxa de redução será controlada essencialmente pela difusão dos gases CO-CO<sub>2</sub>, razão pela qual a taxa de controle pode ser expressa pela equação (3.2):

$$\left[3 - 2\alpha - 3(\alpha - 1)^{2/3}\right] = \frac{D_e}{\rho r^2} \left[ \frac{p_i - (p_i)_{eq}}{RT} \right] t + C = t / \tau, \quad (3.2)$$

Onde:

$\rho$ : é a densidade bulk molar do carvão

$\tau$ : o tempo de reação quando o raio crítico seja igual a zero;

$p_i$  : a pressão parcial de gás CO para o equilíbrio ferro-wüstita;

$(p_i)_{eq}$  : a pressão de equilíbrio ferro-wüstita; e

$C$  : é uma constante que leva em conta de todos os eventos prévios decorrentes das condições de interface assumidas para este caso.

4) Quando a redução dos óxidos de ferro ocorre a altas temperaturas de reação e baixas vazões do gás redutor CO, o mecanismo de controle predominante é a transferência de massa através da camada gás-filme. Neste caso a taxa de reação é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula.

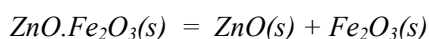
Srinivasan N. S. & Lahiri A. K. (1977), se baseando nos autores Otsuka & Kunni (1969), estudaram a redução da hematita pelo carbono grafítico entre 1050-1150°C numa atmosfera inerte. Os resultados indicaram dois estágios de redução: (a) a hematita é reduzida para magnetita e depois disso é formada a wüstita a partir de CO gerado pela reação de Boudouard e (b) a redução da wüstita procede autocataliticamente e é fortemente influenciada pelo tamanho da partícula de minério de ferro e do aglomerante “bentonita” respectivamente. A energia de ativação associada a estes dois estágios de redução foi: 60-70 kcal/mol a 20% redução e de 15-20 kcal/mol a 60% redução. Finalmente os autores concluem que a taxa de reação foi favorecida pelo incremento da temperatura e a razão molar  $C/Fe_2O_3$ . A energia de ativação global do processo diminui com o decorrer da reação indicando possíveis mudanças nos mecanismos de controle (etapa controlante durante o primeiro estágio pode ser a reação de Boudouard e no estágio final a redução da wüstita pelo CO).

Segundo Piotrowski et al. (2005), a redução da hematita para wüstita é considerada uma reação gás-sólido complexa, isso porque a reação é fortemente influenciada pelas mudanças estruturais dos óxidos intermediários. Além disso, no decorrer da redução a passagem dos gases redutores foi limitada pela difusão nos poros. A estrutura destes poros é determinada pelas interfaces hematita-magnetita e magnetita-wüstita, e elas influenciam notavelmente a taxa global de reação.

### 3.7.3. Redução carbotermica da ferrita de zinco

#### Aspectos termodinâmicos

Numa atmosfera inerte, a ferrita de zinco pura deverá se decompor em óxido de zinco na forma de zincita e óxido de ferro (III) na forma de hematita via a seguinte reação:



$$\text{onde: } \Delta G^\circ \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s) = -10.716 - 7,14 T \text{ J/mol}$$

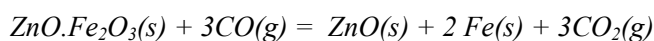
A 1500 K (1227 °C) a variação de energia livre Gibbs padrão para esta reação é nula. Em temperaturas maiores que 1673 K, todas as ferritas de zinco foram experimentalmente decompostas, produzindo óxido de zinco, zincita, óxido de ferro (III) e hematita. (Pickles C. A., 2002).

No trabalho de Fitzner K. (2001), se observam resultados semelhantes de energia livre de decomposição da ferrita de zinco pura:

$$\Delta G^\circ \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s) = -2.740 - 1,6T \text{ cal/mol} \quad \text{ou}$$

$$\Delta G^\circ \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s) = -11.581,3 - 6,76T \text{ J/mol}$$

Segundo Rosenqvist (1971 p.322), a ferrita de zinco reage baixo de 1173 K (900°C), devido ao fato de que o ferro é mais nobre do que o zinco, segundo a seguinte reação:



No trabalho de R.L. Nyirenda (1990) o diagrama de predominância do sistema *Zn-Fe-O*, da Figura 9, mostra a área de decomposição da ferrita de zinco para magnetita. A região de redução ótima indicada mostra uma substancial perda de massa do zinco por vaporização, nelas a pressão parcial do zinco excede  $10^{-3}$  atm. Quando a temperatura é mais baixa que 650 °C e as relações  $\text{CO}_2/\text{CO}$  se tornam maiores que 10 a redução é mais lenta.

Conseqüentemente, usando a temperatura de redução de  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  a relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  será de 3,16. A Figura 5 mostra esta região ótima de redução da ferrita de zinco.

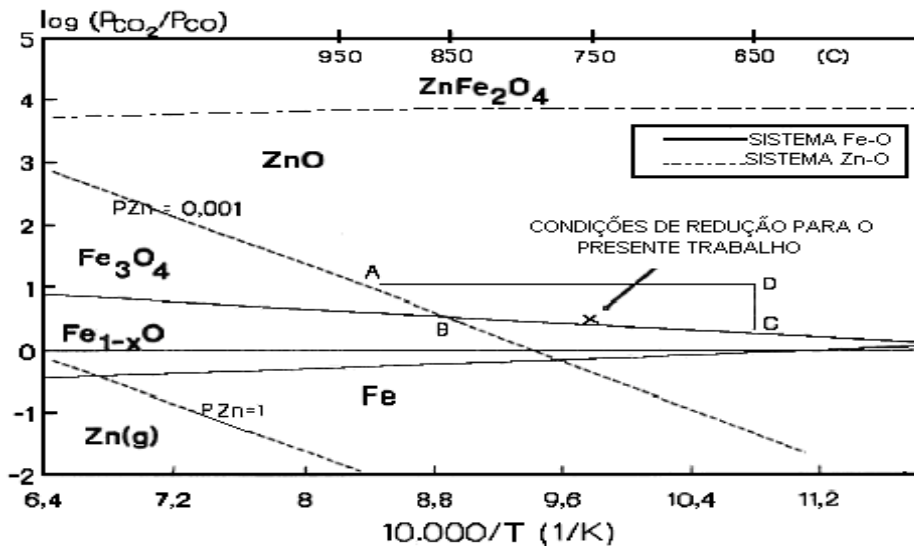


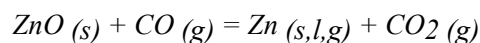
Figura 5 - Sistema: Zn-Fe-O, mostrando a região de redução da ferrita de zinco para magnetita

Segundo, Gómez Marroquín M. C. & D'Abreu J. C. (2004), para fazer a análise termodinâmica da redução carbotérmica do óxido de zinco e óxidos de ferro têm-se que levar em consideração a elaboração dos seguintes Diagramas Operacionais de Predominância de Fases (DOPF):  $\text{Zn-C-O}$ ,  $\text{Fe-C-O}$  e  $\text{Zn-Fe-C-O}$ .

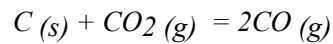
Numa abordagem preliminar, a fim de determinar termodinamicamente a viabilidade da reação e a possível temperatura de formação e/ou decomposição da ferrita de zinco formada a partir da mistura equimolar, considerou-se a superposição dos dois diagramas com os respectivos campos de predominância das fases  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , supondo que as misturas estudadas se comportassem como soluções sólidas ideais. Portanto, no caso de obedecerem à lei de Raoult, sendo o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o solvente, suas atividades seriam iguais às suas concentrações molares. Assim sendo, os constituintes das misturas estequiométricas teriam, teoricamente, os seguintes valores para as suas respectivas atividades químicas:  $a_{\text{ZnO}} = 0,34$  e  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$ . São reações químicas decorrentes dos sistemas em estudo:

**(I) Reações químicas consideradas no sistema Zn-C-O:**

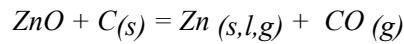
1.1) Redução do óxido de zinco pelo monóxido de carbono



I.2) Reação de Boudouard



I.3) Reação global de redução carbotérmica do óxido de zinco



Na figura 6, mostra-se o diagrama operacional de predominância de fases do sistema Zn-C-O, onde está assinalada a atividade de óxido de zinco igual a 0,34; o que representaria a fração molar do ZnO na ferrita de zinco produzida a partir da mistura equimolar (ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) considerando as atividades químicas das outras espécies sólidas e líquidas iguais à unidade.

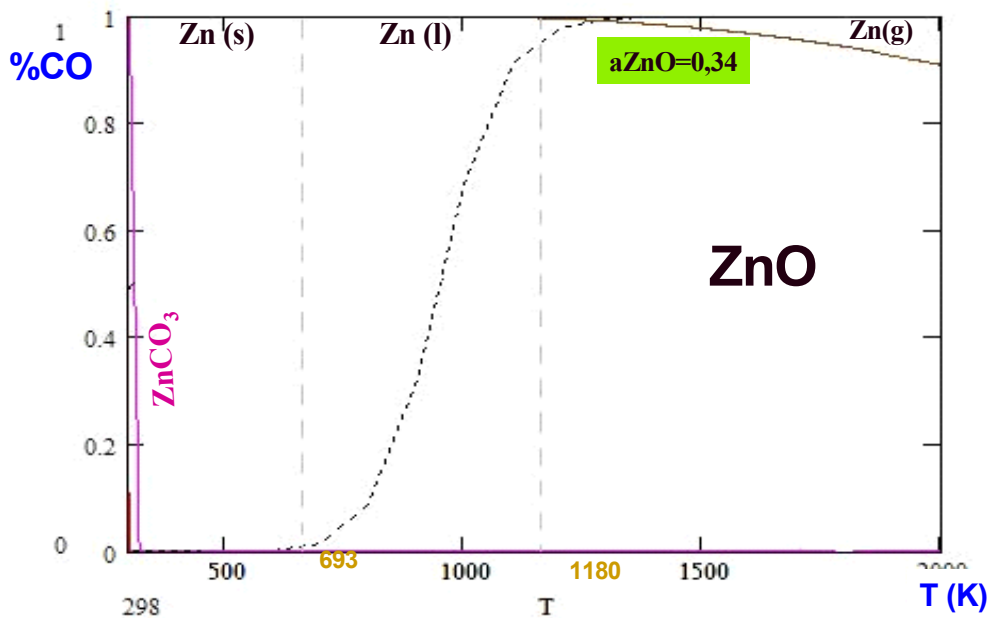
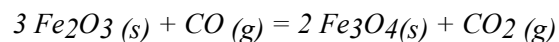


Figura 6 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema Zn-C-O

**(II) Reações químicas consideradas no sistema Fe-C-O:**

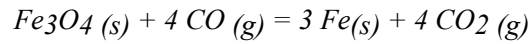
II.1) Redução da hematita pelo monóxido de carbono



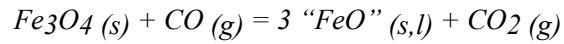
II.2) Redução da magnetita pelo monóxido de carbono

Restrições de temperatura devido à metaestabilidade da wüstita em 843 K

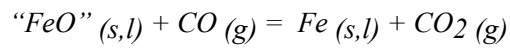
298 - 843 K



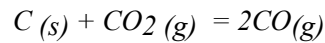
843 - 2000 K



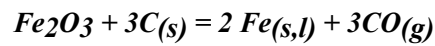
II.3) Redução da wüstita pelo monóxido de carbono



II.4) Reação de Boudouard



II.5) Reação global de redução carbotérmica dos óxidos de ferro:



Na figura 7 está o diagrama operacional de predominância de fases do sistema Fe-C-O, considerada a atividade de óxido de ferro (III), ou hematita, igual a 0,66 e as atividades químicas das outras espécies sólidas e líquidas iguais à unidade.

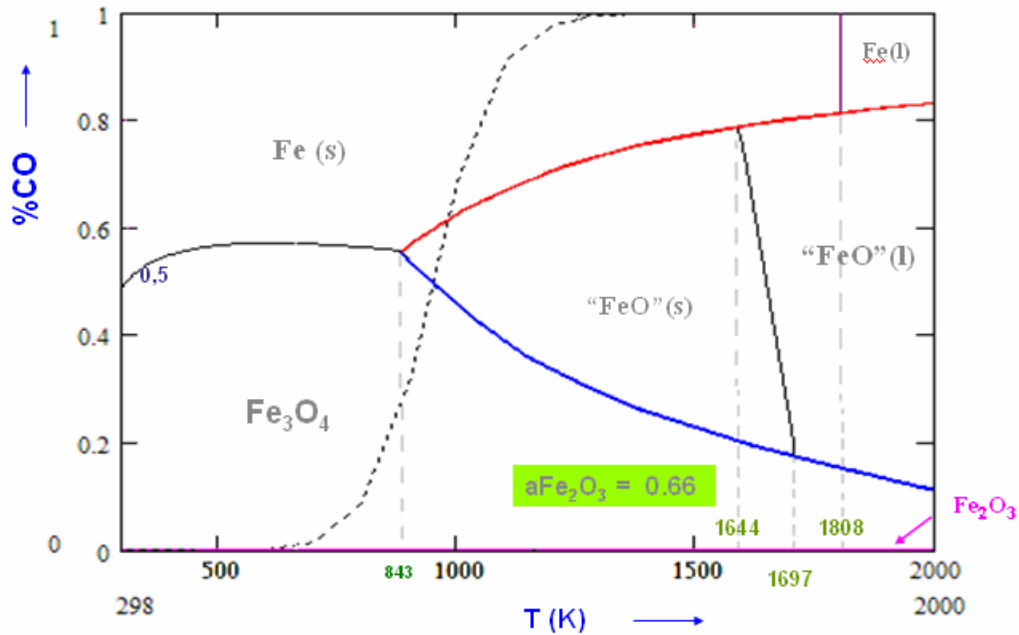
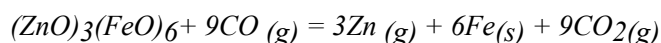
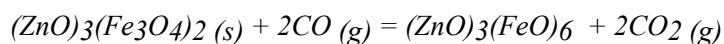
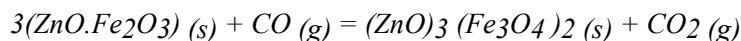
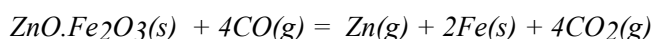
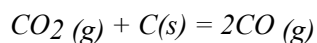
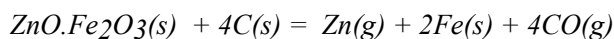


Figura 7 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema Fe-C-O



**(III) Reações químicas consideradas no sistema Zn-Fe-C-O:***III.1) Reações de redução seqüencial da ferrita de zinco**III. 2) Reações com intermediários gasosos:**III.3) Reação de Boudouard**III.4) Reação global de redução carbotérmica da ferrita de zinco*

Na Figura 8, mostra-se o DOPF do sistema *Zn-Fe-C-O*, resultante da superposição dos dois DOPF anteriormente apresentados (Figura 6 e Figura 7), assinalando a composição estequiométrica presente na ferrita de zinco produzida a partir da mistura equimolar ( $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e os compostos intermediários  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{ZnO} \cdot \text{FeO}$  como soluções sólidas na forma:  $(\text{ZnO} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ ,  $(\text{ZnO} + \text{FeO})$  e  $(\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  respectivamente. Também neste DOPF ressalta-se as atividades da wüstita ( $a^{\text{FeO}}=0,64$ ) e magnetita, ( $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0,68$ ) obtidas a partir da comparação com as atividades  $a_{\text{ZnO}}=0,34$  e  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=0,66$  presentes na mistura equimolar (Gómez Marroquín M. C. & D'Abreu J. C. , 2004).

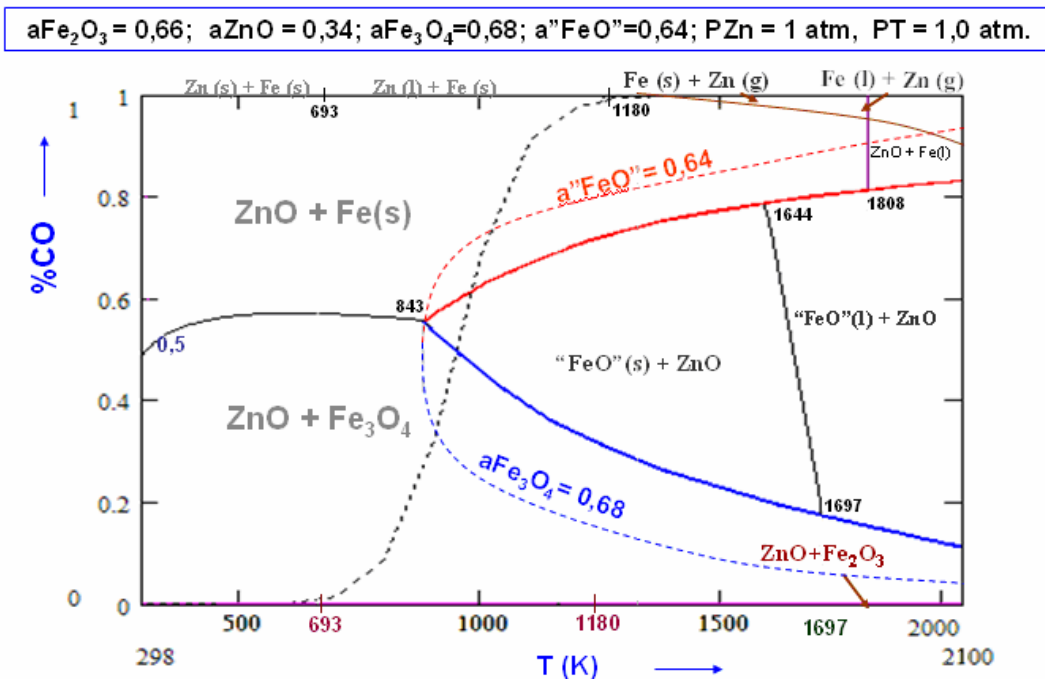
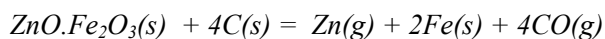


Figura 8 - Diagrama operacional de predominância de fases do sistema Zn-Fe-C-O

### Aspectos cinéticos

Os autores Lee Jyh-Jen et al. (2001) assinalam, que a equação global da redução carbotérmica da ferrita de zinco, é dada pela seguinte reação:



$$\Delta G^\circ = 867,500 - 829,4 T J / \text{mol} \quad (1073 - 1473 \text{ K})$$

A redução carbotérmica, estudada neste trabalho, usou amostras de ferrita de zinco e carvão mineral numa atmosfera inerte de gás argônio. A caracterização dos materiais foi feita via análise de difração de raios X; e análise química via úmida, para determinar as variações na composição das amostras sólidas, com o tempo. O microscópio eletrônico de varredura - MEV, e o aparelho de medição da área superficial específica BET foram usados para determinar as mudanças da estrutura das amostras durante a reação. A análise térmica diferencial foi usada para determinar a taxa de reação. Este trabalho também examinou os efeitos dos seguintes fatores na taxa de reação entre a ferrita de zinco e o carbono: taxa de fluxo de gás argônio, altura da amostra, temperatura, relação molar  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ , tamanho de carbono aglomerado, e densidade inicial da amostra. O autor conclui:

- A  $ZnFe_2O_4$  inicialmente se decompõe em  $ZnO$  e  $Fe_2O_3$ . Após esta decomposição ocorreu a redução carbotérmica destes óxidos de maneira simultânea.
- Inicialmente, a evaporação do vapor de zinco forma poros no  $ZnFe_2O_4$ , os quais incrementam a área superficial específica, o volume e o diâmetro dos poros.
- O incremento do volume do sólido se dá durante a redução dos óxidos de ferro; por outro lado, a sinterização do ferro reduz o volume e o diâmetro dos poros, nas fases intermediárias e final respectivamente.
- A taxa de reação global pode ser incrementada pelo incremento da taxa de fluxo de gás argônio ou a temperatura de reação. Esta também pode ser incrementada pela diminuição da altura da amostra, a relação molar  $ZnFe_2O_4/C$ , o tamanho das partículas de carbono fino e a densidade inicial da amostra.

A simulação da cinética seqüencial da redução carbotérmica da ferrita de zinco foi realizada nas seguintes condições operacionais: taxa de aquecimento de  $2,23 \times 10^{-5} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , espessura de amostra de 0,005m, temperatura de reação de 1323K, raio molar  $ZnFe_2O_4/C$  igual a 1/6, tamanho médio de partícula de  $62,6 \times 10^{-6} \text{ m}$  e densidade inicial da amostra de  $785 \text{ Kg/m}^3$  é apresentado na Figura 9.

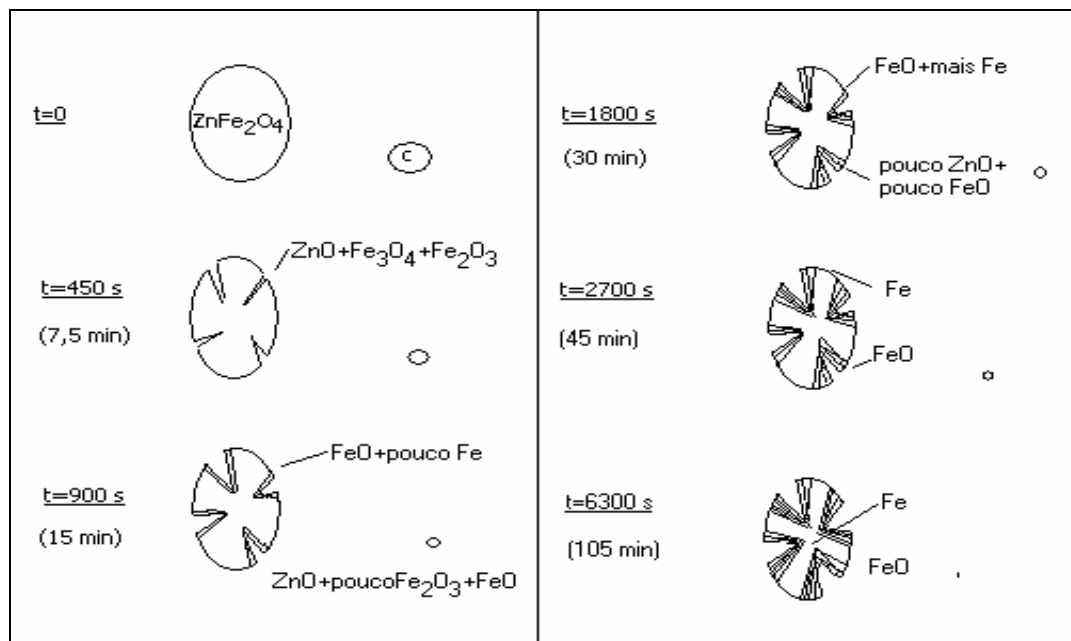


Figura 9 - Diagrama esquemático mostrando a cinética seqüencial de redução carbotérmica da ferrita de zinco

Entre os principais efeitos que influenciam na taxa de redução carbotérmica da ferrita de zinco, tem-se: a temperatura de reação e a razão molar de  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{C}$ . A Figura 10, mostra tais efeitos.

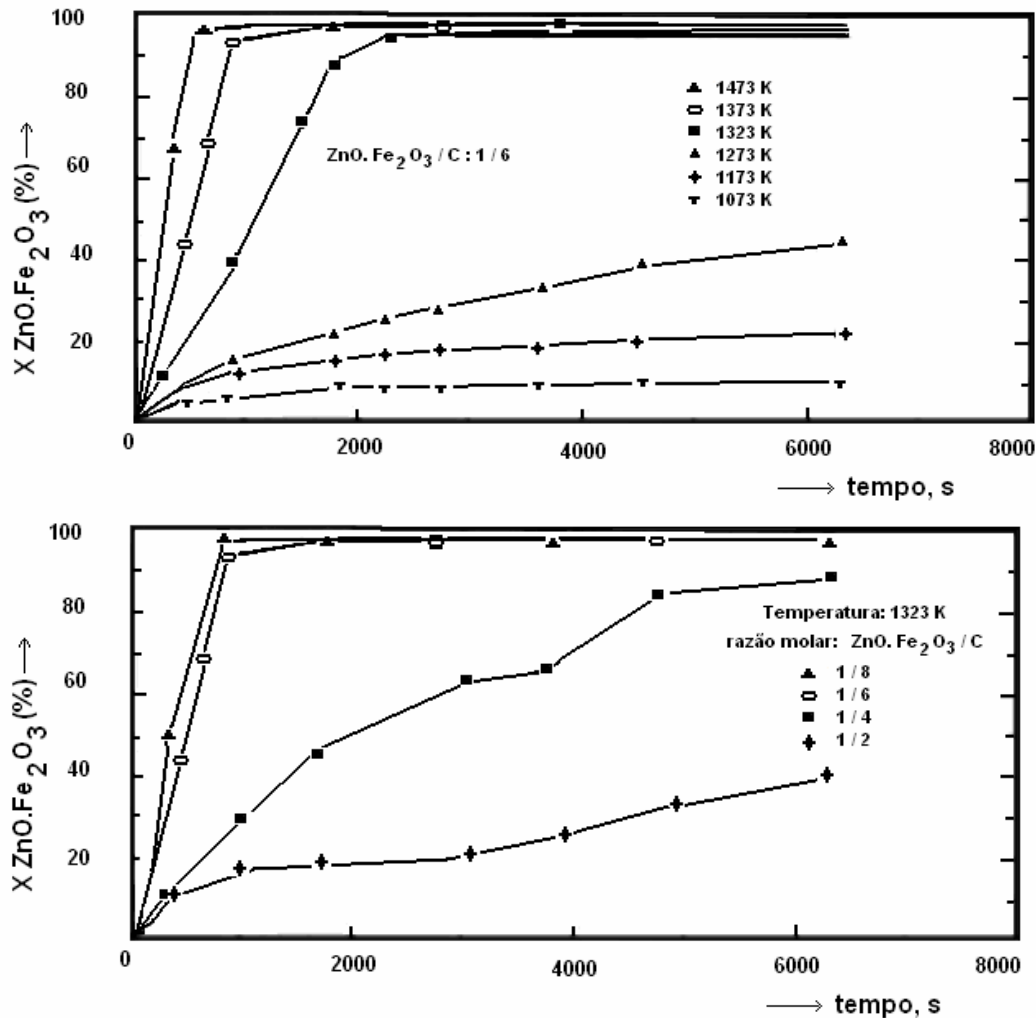


Figura 10 - Efeito da variação de temperatura e razão molar  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{C}$  sobre a conversão da ferrita de zinco (a) Temperatura de reação e (b) Razão molar  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{C}$

### 3.8.

#### Mecanismos de redução da ferrita de zinco pela mistura $\text{CO} \cdot \text{CO}_2$

A cinética de redução da ferrita de zinco está intimamente relacionada à redutibilidade dos seus óxidos constituintes. São fatores que determinam a facilidade de remoção do oxigênio: temperatura, pressão, vazão e composição dos reagentes gasosos ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ). Além disso, a área e a geometria de interfaces  $\text{Fe}/\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

assim como as correspondentes difusividades iônicas e moleculares das espécies gasosas através das camadas porosas, afetam as taxas de reação.

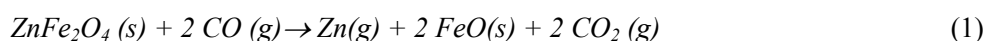
Segundo Tong Lee Fui, (2002) a redução da ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) pode ser comparada com a redução dos óxidos de ferro, isto porque a observação das microestruturas dos produtos de reação da ferrita de zinco, mostra a presença de típicas interfaces  $Fe-FeO$  e  $FeO - ZnFe_2O_4$ . A formação de poros nas interfaces  $Fe - FeO$  direcionam a passagem dos gases facilitando o processo de redução. A existência de finas camadas intermediárias de wüstita é sinal deste fato, e suas espessuras dependeram da temperatura e pressões do gás redutor CO. Em condições estacionárias, as espessuras destas camadas de wüstita são dependentes das suas relativas taxas de formação nas interfaces  $FeO - ZnFe_2O_4$  e a sua decomposição na interface  $Fe - FeO$ .

Analogamente aos produtos de redução dos óxidos de ferro, a morfologia dos produtos de redução da ferrita de zinco em misturas CO-CO<sub>2</sub> são similares aos três tipos de morfologia características do ferro metálico, já estudados por diferentes autores: Tipo A (ferro poroso); Tipo B (wüstita porosa coberta por ferro denso) e Tipo C (wüstita densa coberta por ferro denso). Segundo Tong, Lee Fui, (2001), existem outras ainda morfologias dos produtos de redução da ferrita de zinco para condições menos severas (<50%CO), denotadas também pelas letras: Tipo D (transformação de wüstita porosa para wüstita densa) e Tipo E (grãos de magnetita).

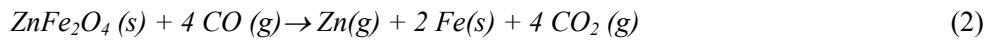
Dependendo da composição gasosa CO/CO<sub>2</sub> e a temperatura de reação, a conversão da ferrita de zinco pode seguir uma destas três seqüências de redução:

- (a)  $ZnFe_2O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$
- (b)  $ZnFe_2O_4 \rightarrow (Fe,Zn)O \rightarrow Fe$
- (c)  $ZnFe_2O_4 \rightarrow Fe_3O_4$

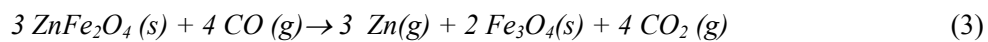
O processo de redução gasosa da ferrita de zinco envolve a remoção do zinco e oxigênio da amostra sólida. No caso das reações usando misturas gasosas de CO-N<sub>2</sub> e/ou CO-CO<sub>2</sub> o processo pode ser representado pela seguinte reação:



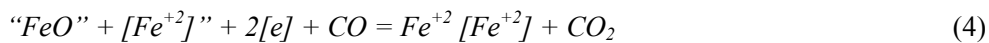
Se o potencial de oxigênio na fase gasosa é insuficiente para estabilizar a fase wüstita, o ferro metálico é produzido através da seguinte reação:



Termodinamicamente, quando o quociente  $\text{CO}/\text{CO}_2$  é relativamente baixo (campo de predominância da magnetita), a reação de redução de ferrita de zinco dá-se como:



Bogdandy & Engell (1971, p.20-23), se baseando em pesquisas feitas por Himmel, Mehl & Birchenall, assinalaram que a redução da wüstita “ $\text{FeO}$ ” ocorre pela migração das vacâncias de íons  $\text{Fe}^{+2}$ , segundo a reação (4).



Segundo os autores Wagner & Schottsky (\*) e Kröger-Vink (\*\*), a terminologia usada na notação de defeitos cristalinos, nas reações químicas apresentadas, é mostrada a seguir:

(\*)  $[\text{Fe}^{+2}]”$ ; vacâncias de íons Fe bivalente,

(\*\*)  $V_{\text{Fe}}”$ ; vacâncias de íons Fe bivalente,

(\*)  $\text{Fe}^{+2}[\text{Fe}^{+2}]$ ; íon de Fe bivalente na posição normal,

(\*\*)  $\text{Fe}_{\text{Fe}}^x$ ; íons de Fe bivalente substituindo íons de Fe bivalente,

(\*)  $[e]$ ; elétron livre,

(\*)  $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}]^\bullet$ ; íons Fe trivalente substituindo íons de Fe bivalente;

(defeito de carga positiva)

(\*\*)  $Fe_{Fe}^{\bullet}$  ; íons Fe trivalente substituindo íons de Fe bivalente;  
 (buraco positivo - positive holes).

Um excesso positivo de carga iônica é produzido durante a troca de posições dos íons  $Fe^{+3}$  com os íons de  $Fe^{+2}$  criando os chamados defeitos de carga positiva ( $Fe_{Fe}^{\bullet}$ ). As vacâncias de íon  $Fe^{+2}$  ( $V_{Fe}''$ ) trocam de lugar com os íons de ferro bivalente ( $Fe^{+2}$ ) vizinhos, permitindo a mobilidade eletrônica em toda a rede da wüstita, segundo a representação esquemática mostrada na Figura 11.

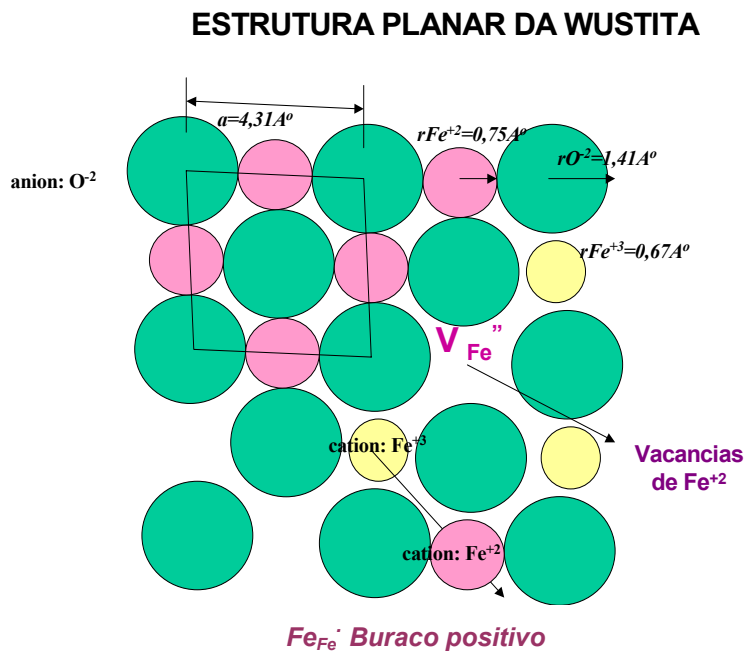


Figura 11 - Representação esquemática da migração de vacâncias de  $Fe^{+2}$  na estrutura planar da wüstita (100) usando a notação de Kröger-Vink

Logo, a difusão na wüstita, pode ser considerada como uma autodifusão dos íons ferro e suas respectivas vacâncias. A equação da difusão é expressa em termos da primeira lei de Fick, segundo (3.3):

$$J(Fe_{Fe}^{\bullet}) = -J(V_{Fe}'' ) \tag{3.3}$$

Ainda, F. Adam, B. Dupré, C. Gleitzer & J. Nowotny, demonstraram que o coeficiente de autodifusão do ferro ( $D^*$ ) diminui com o incremento do desvio estequiométrico ( $1-y$ ), ou aumenta com o incremento da concentração de vacâncias ( $y$ ), segundo a equação (3.4):

$$y D(V_{Fe^{2+}}) = (1-y) D^*(Fe_{Fe^{2+}}) \quad (3.4)$$

Onde:

$J$  é o fluxo de íons ou vacâncias em moles/cm<sup>2</sup>.s

$y$  é a fração molar de vacâncias de  $Fe^{+2}$

$D^*[V_{Fe^{2+}}]$  é o coeficiente de autodifusão das vacâncias de  $Fe^{+2}$  na wüstita

Na Figura 12, mostra-se o equilíbrio entre as fases: ferro, wüstita, magnetita, monóxido e dióxido de carbono. Na região de predominância da wüstita também se podem observar frações molares de vacância de  $Fe^{+2}$  ( $y$ ) que variam entre 0,006 e 0,014, para uma pressão total de 1 atm. (Bogdandy & Engell, 1971, p.38).

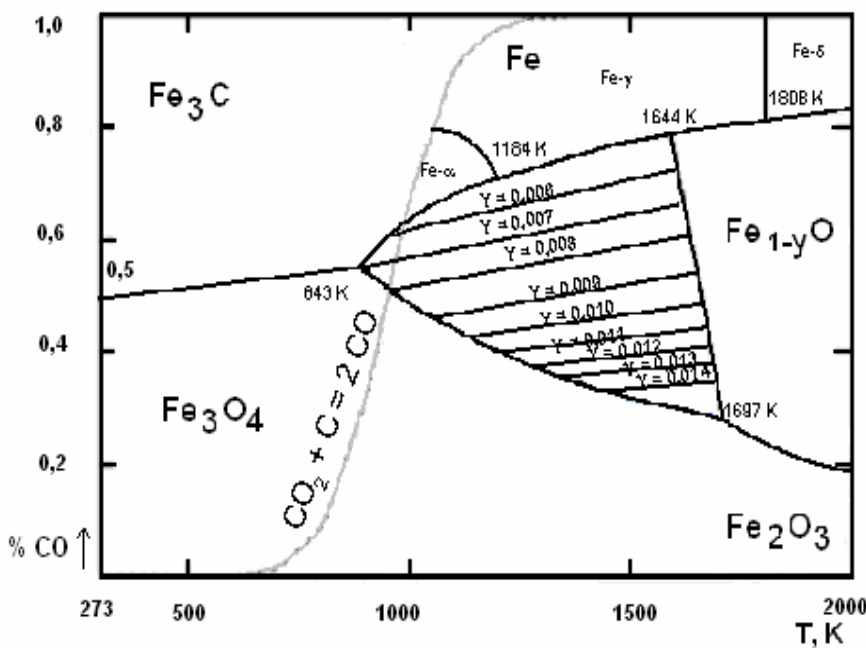


Figura 12 - Equilíbrio de fases: ferro, wüstita, magnetita, monóxido de carbono e dióxido de carbono

Segundo Tong Lee Fui (2001); as vacâncias de  $Fe^{+2}$  ou  $[Fe^{+2}]$  criadas na interface  $ZnFe_2O_4 - FeO$ , podem migrar até a interface  $FeO - Fe$ , onde são eliminadas pela reação (4).

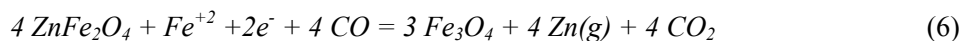


A concentração de vacâncias criadas pelo óxido reduzido na interface  $CO - \text{óxido}$  produz uma supersaturação do metal, provendo-o de uma maior força motriz para a sua difusão. A migração dos íons  $Fe^{+2}$  através da interface  $CO - FeO$  é facilitada pela existência de vacâncias de íons  $Fe^{+2}$  na estrutura da wüstita. Finalmente, o processo de redução ocorre aproveitando esta instabilidade composicional do óxido ( $Fe_{1-y}O$ ). A precipitação do ferro metálico está representado pela reação (5):



O tipo de microestrutura final obtida como consequência do crescimento dos núcleos metálicos depende da difusão dos íons  $Fe^{+2}$  e da taxa de reação química. A composição química do óxido na interface gás – óxido em qualquer instante, está determinado por taxas relativas de reação química e difusão dos íons  $Fe^{+2}$  no seio da solução sólida. O núcleo metálico pode crescer lateralmente recobrando a superfície do óxido ou em direção perpendicular a ela. Se a taxa de difusão dos íons  $Fe^{+2}$  na superfície é maior que a taxa de transporte no interior desta, o crescimento lateral do núcleo é reforçado. Alternativamente, se a taxa de transporte dos íons  $Fe^{+2}$  no interior da superfície (difusão para o seios da solução) fosse maior que a sua difusão na superfície, o núcleo metálico começa a crescer verticalmente. Finalmente, a redução da wüstita depende da autodifusão do ferro, portanto é favorecida pelas altas temperaturas e altas pressões de  $CO$ .

A redução da ferrita de zinco que é mais rápida na interface  $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$ , também ocorre através dos poros presentes nos grãos de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e se vê retardada nas camadas densas de wüstita que constituem o seio da solução, (a difusão dos íons  $Fe^{+2}$  nas interfaces é mais rápida em relação à autodifusão destes na solução). Os grãos individuais de  $FeO$  remanescentes da reação de interface, são reduzidos nos poros da magnetita. A remoção do oxigênio e do zinco nos extremos dos poros da interface gás -  $ZnFe_2O_4$ , pode ser representado pela reação (6):



Onde o excesso dos íons  $Fe^{+2}$  é gerado pela reação química na interface gás -  $ZnFe_2O_4$ . Núcleos de magnetita crescem a expensas dos grãos de ferrita de zinco e do oxigênio que foi extraído do  $ZnFe_2O_4$ , sólido na interface gás –  $ZnFe_2O_4$ .

Quando as temperaturas excedem  $570^{\circ}\text{C}$  ( $843\text{K}$ ) a wüstita está na sua forma estável. Esta estabilidade depende da razão molar  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dos gases redutores. Inicialmente uma densa camada de wüstita é formada sobre a ferrita de zinco devido à reação química produzida na interface  $\text{CO} - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Como a redução acontece a diferentes escalas da superfície até o interior da fase, existe um incremento gradual da taxa de formação de instabilidade desde as camadas de  $\text{FeO}$  mais superficiais até as mais internas. A wüstita formada na interface  $\text{CO} - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mostra mecanismos elementares de transporte de massa e reação química, como são representados esquematicamente na Figura 13.

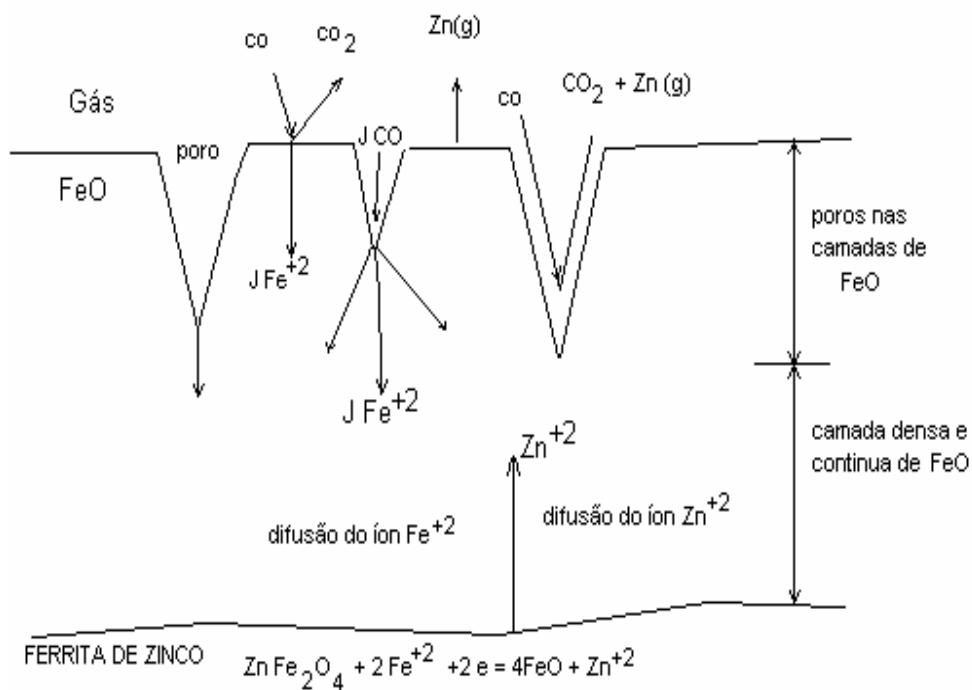
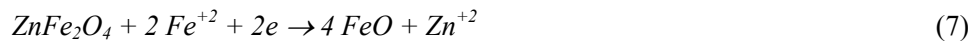


Figura 13 - Representação esquemática do crescimento de interfaces  $\text{FeO}$  densa e  $\text{FeO}$  poroso, mostrando os possíveis mecanismos de redução da ferrita de zinco.

É de se esperar que o volume e o diâmetro dos poros nas camadas superficiais de  $\text{FeO}$  se incrementem durante o processo de redução, isto porque há uma tendência a formação de grandes instabilidades na wüstita, conduzindo à formação de poros nos seus grãos. Entretanto os gases redutores podem se difundir através destes poros e reagirem com o óxido da superfície e das paredes. Por exemplo, se a taxa de formação da wüstita na interface  $\text{FeO} - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  é maior em relação à taxa de crescimento de instabilidade nas camadas contínuas da wüstita, a redução procede via difusão dos íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  através da camada

densa de FeO. Portanto a redução da wüstita para ferro metálico ocorre através dos grãos individuais de wüstita.

A contínua remoção do oxigênio da superfície da wüstita, incrementa a concentração de  $Fe^{+2}$ , criando um gradiente de potencial químico local na estrutura do óxido  $FeO$ . Este excesso de íons  $Fe^{+2}$  pode se difundir, enquanto a concentração do metal diminui na interface  $FeO - ZnFe_2O_4$ , logo a reação ocorre segundo a reação (7).



São sinais da reação na interface  $FeO - ZnFe_2O_4$  a presença de íons de  $Zn^{+2}$  removidos da  $ZnFe_2O_4$  via difusão. Estes transferidos através das camadas densas de FeO até a interface gás -  $FeO$  onde o  $Zn$  liberou-se da superfície do FeO como  $Zn(g)$ .



### **Interface Fe-FeO**

Estudos microestruturais de redução da  $ZnFe_2O_4$  envolvem a conversão deste composto para ferro metálico via a fase intermediária  $FeO$ , porém os seus produtos de redução estão constituídos por camadas  $FeO$  e  $Fe$ . Finalmente os mecanismos de redução da  $ZnFe_2O_4$ , envolvem processos subseqüentes de reação química e de transporte de massa elementar, como são expressos a seguir:

(a) Íons de oxigênio são removidos da estrutura da wüstita na interface gás - wüstita através de uma seqüência de reações, cujo efeito global é:



Considerando a fase wüstita supersaturada com íons  $Fe^+$ , e eventualmente coberta de alguns núcleos de ferro na sua superfície (estes núcleos cresceram de maneira contínua nas paredes dos poros onde substituíram os íons  $Fe^{+2}$ ). Esta reação pode ser subdividida em:





(b) A hematita  $Fe_2O_3$  e o óxido de zinco da estrutura da ferrita de zinco são reduzidos para  $FeO$  e  $Zn$  respectivamente, os íons  $Zn^{+2}$  liberados pela difusão dos íons  $Fe^{+2}$  através da interface *gás - FeO* são direcionados para a interface  $FeO - ZnFe_2O_4$ .

(c) A transferência de massa dos gases remanescentes do processo de redução se faz através dos poros. As altas velocidades de difusão dos gases minimizam a resistência à transferência de massa na interface *gás - filme*.

(d) Os íons  $Fe^{+2}$  e os elétrons liberados são transferidos às camadas de wüstita via difusão de vacâncias. Quando é formada uma camada de ferro denso, a wüstita pode ser reduzida pela difusão dos íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) desde a interface *ferro - wüstita*. Esta difusão ocorre através das camadas de ferro da interface *gás - ferro* e é seguida pela adsorção superficial de  $CO$  na superfície das camadas compactas de ferro metálico para formar o gás  $CO_2$ .

A Figura 14 mostra a representação esquemática do crescimento de interfaces mostrando mecanismos elementares de transporte de massa e reação química envolvidos durante a redução da ferrita de zinco.

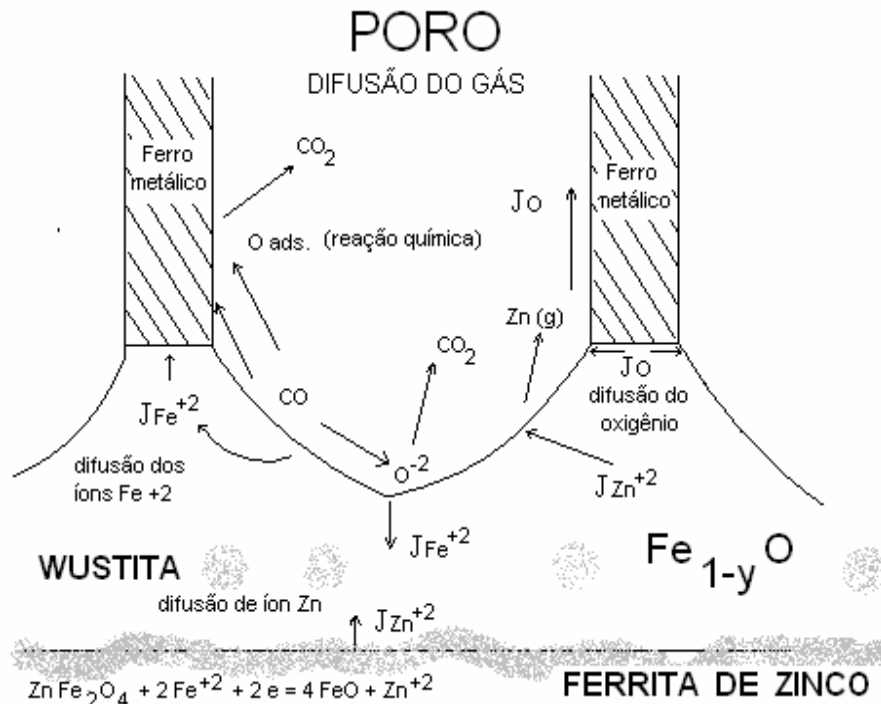


Figura 14 - Representação esquemática do crescimento de interfaces mostrando mecanismos elementares de transporte de massa e reação química envolvidos durante a redução da ferrita de zinco.

### Ferro poroso

O oxigênio removido ( $O^{2-}$ ) da interface  $Fe - FeO$  difunde-se sobre a superfície do ferro ao longo da interface gás - sólido. O gás  $CO$  removerá o oxigênio adsorvido na superfície do metal. Os ânions de oxigênio removidos acarretam um incremento excessivo da concentração dos íons  $Fe^{+2}$  na estrutura da wüstita. Porém, este excesso de íons  $Fe^{+2}$  na interface gás -  $FeO$ , pode-se difundir através da fase metálica enfraquecida ou através do seio do óxido via a interface  $FeO - ZnFe_2O_4$  produzindo  $FeO$  a partir de  $ZnFe_2O_4$ .

Se a taxa de reação dos íons  $Fe^{+2}$  na fase ferro metálico é relativamente incrementada pela taxa de difusão total do  $Fe^{+2}$  na interface  $FeO - ZnFe_2O_4$  as espessuras das camadas intermediárias de wüstita decresceram. Se a taxa de reação da wüstita na interface  $FeO - ZnFe_2O_4$  é maior que a taxa de crescimento da fase metálica então se incrementaram as espessuras das camadas intermediárias de wüstita.

### **Ferro denso**

Os mecanismos de formação de instabilidade durante a redução da ferrita de zinco são similares ao princípio de formação de poros nas soluções sólidas do óxido de zinco antes da nucleação do metal. Na presença de mudanças significativas nos gradientes de potencial químico, se desenvolveu uma maior concentração de instabilidades nos óxidos, o que conduz finalmente ao crescimento de ramificações nas pontas dos poros, na forma de microdendritas.

A Figura 15 mostra o crescimento dos poros de estrutura dendrítica, onde a sua instabilidade se incrementa gradualmente desde a superfície até o interior do sólido. O contínuo crescimento destas microdendritas no interior do sólido conduz à formação de ilhas de wüstita. A fase wüstita encapsulada dentro das camadas de ferro metálico, pode ser reduzida somente pela transferência de oxigênio da wüstita para o ferro, o excesso dos íons  $Fe^{+2}$  gerados na fase wüstita é expulso através da interface  $Fe - FeO$ . Os íons de oxigênio se difundem desde a interface  $Fe - FeO$  até a interface  $gás - ferro$  e são removidos durante a redução.

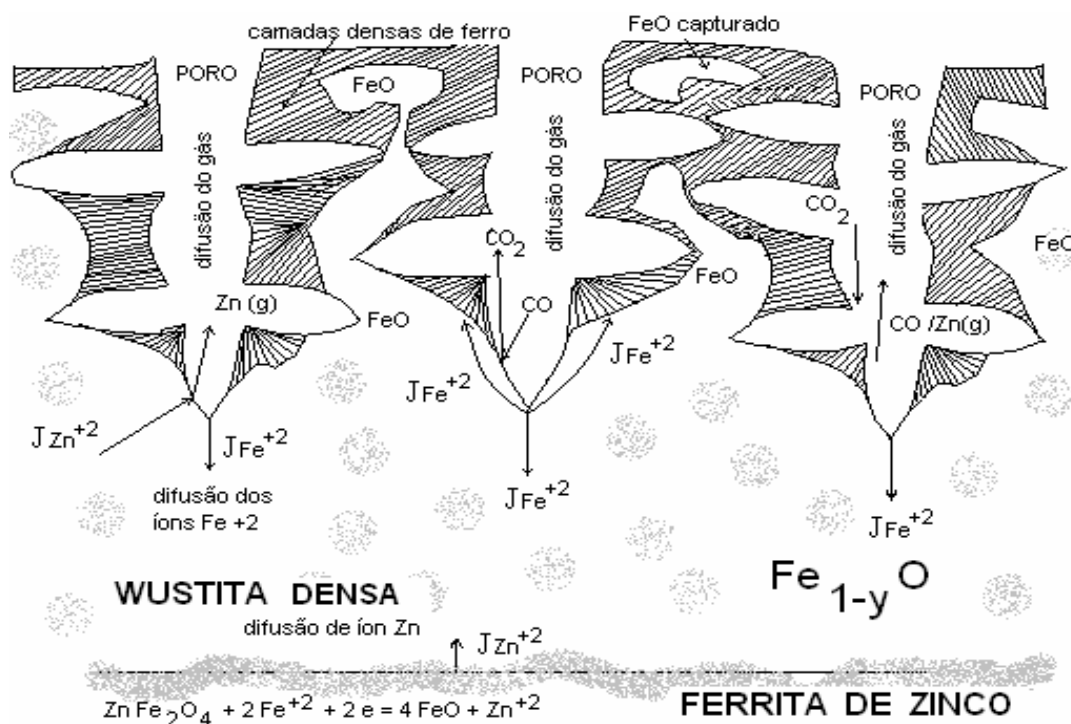
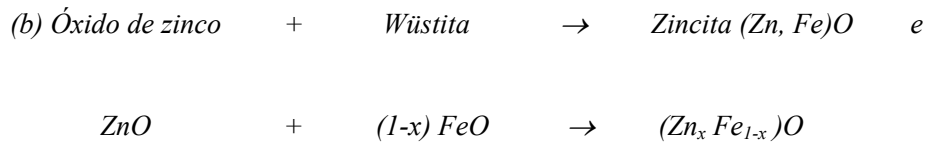
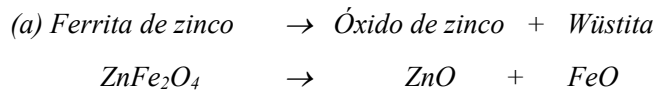


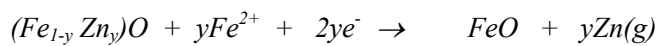
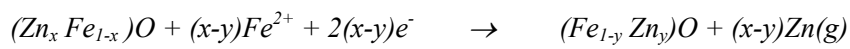
Figura 15 - Representação esquemática da formação de camadas de ferro denso sobre os grãos da wüstita e o crescimento da instabilidade nas pontas dos poros na forma de estruturas microdendríticas

Em geral a seqüência de redução da ferrita de zinco pela mistura  $CO-CO_2$  (20-80%CO) compreende os seguintes passos:



$$\text{Onde: } 0 \leq x \leq 1$$

As contínuas substituições dos íons  $Zn^{+2}$  pelo  $Fe^{+2}$  na estrutura do óxido resultam num incremento do conteúdo de ferro na fase  $(Zn,Fe)O$  e eventualmente esta se torna uma fase rica em ferro na forma  $(Fe,Zn)O$ :



Finalmente, o autor conclui que a redução da ferrita de zinco pela mistura gasosa  $CO-CO_2$  para suas respectivas fases ricas em ferro e zinco é crítica em termos de custos excessivos de energia e insumos gasosos, portanto os óxidos  $(Fe,Zn)O$  e  $(Zn,Fe)O$  requerem maior grau de redutibilidade que a ferrita de zinco pura ou quando está presente nas chamadas poeiras de aciaria.