

4

Técnicas Experimentais

4.1.

Materiais, reagentes e equipamentos utilizados

Matérias primas

- Óxido de zinco para análise química; ZnO P.A.
- Óxido de ferro para análise química; Fe₂O₃ P.A.

Materiais secundários

- Mistura equimolar Fe₂O₃/ZnO: 1/1
- Amostras de ferrita de zinco
- Minério de ferro
- Pós de aciaria elétrica - PAE
- Monóxido de carbono (CO).
- Dióxido de carbono (CO₂).
- Nitrogênio (N₂).

Reagentes químicos

- Solução de sulfato de cobre com 4% de pureza.
- Ácido Sulfúrico P.A.
- Acido Ortofosfórico. P.A.
- Zinco metálico em pó (Zn P.A.)
- Papel de filtro de baixa e média porosidade.
- Solução sulfo-fosfórica: 30% Ácido Ortofosfórico, 30% Acido sulfúrico e 40% água.
- Difenilamina sulfonato de sódio (Solução indicadora para ferro).
- Dicromato de Potássio: K₂Cr₂O₇ P.A. 0,1 N (Solução titulante para ferro).

Equipamentos e acessórios

- Análise Térmica Diferencial: DTA-50 “Shimadzu”/Differential Thermal Analyzer.
- Análise Térmica Gravimétrica: TGA-51 “Shimadzu”/Thermogravimetric Analyzer.
- Análise de Difração de Raios X: Difratômetro de Raios X marca: SIEMENS, modelo D5000, do fabricante: Kristalloflex, acoplado ao “software Topas 2.3 Diffrac Plus” de análise quantitativa usando o método de Rietveld.
- Analisador de partículas marca: Mastersizer μ Ver. 2.12 da “Malvern Instruments”.
- Balança Eletrônica Digital de 500 g de carga máxima e 0,001 g de precisão.
- Cadinho de material refratário de diferentes dimensões.
- Forno Elétrico tipo Mufla, fabricante Oga Ind. & Comercial Ltda., temperatura máxima: 1200°C.
- Forno Elétrico Tubular marca: COMBUSTOL, temperatura máxima: 1200°C.
- Gral e/ou grão e pistilo de ágata e/ou porcelana.
- Matriz de aço de 25,45 mm. de diâmetro, para a fabricação dos briquetes cilíndricos.
- Microscópio Eletrônico de Varredura: Digital Scanning Microscope DSM 960 - Zeiss West Germany, acoplado a espectrômetro de dispersão de energia EDS.
- Microscópio Eletrônico de Transmissão: Transmission Electronics Microscope JEOL modelo 2010 de 200 kV, acoplado a espectrômetro de dispersão de energia EDS.
- Microscópio Eletrônico de Transmissão: Scanning Transmission Electronics Microscope TEM/ STEM VC 603 FEC de 250 kV, acoplado a espectrômetro de dispersão de energia EDS.
- Moinho Mecânico “M. S. MISTURA” de 0.7 x 60 Hz 42 RPM.
- Martelos e marretas de ferro fundido ou aço para ferramentas.
- Multipycnometer Quanta Chrome 18 PSI, para determinação da massa específica.
- Paquímetro “Mutitoyo”, com 0,05 mm de exatidão.
- Prensa Hidráulica Mecânica: “Pavitest”, para 24 toneladas (24000 Kgf).
- Termopar tipo Pt – Pt /Rh (10 %) com protetor de cerâmica.
- Quarteador de Jones de 25,45 e 10 mm de abertura.

4.2. Técnicas de caracterização e procedimento experimental

As técnicas e procedimento experimental utilizados na caracterização foram análises térmica, química, estrutural, microscópica e física, das amostras estudadas.

As matérias primas foram: óxido de ferro (III), óxido de zinco, mistura equimolar destes óxidos, amostras de ferrita de zinco produzidas, assim como também os produtos de redução deste composto, minério de ferro e pós de aciaria elétrica como estão detalhadas nesta seção.

4.2.1. Caracterização Térmica

Segundo, Da Luz A. B. et al. (p. 77-79, 2004), as análises térmicas (termodiferenciais e termogravimétricas - ATD/ATG) são adequadas tanto para a identificação de fases, quanto para a sua quantificação. Elas sofreram aquecimento em um forno com controles térmicos preciso e submetidos a monitoramento de transformações em função da programação. No caso da análise termodiferencial (ATD) um microtermopar analisa a temperatura da amostra e a compara com a temperatura de um padrão inerte (geralmente alumina) analisado simultaneamente por outro termopar. Esta análise acusa, portanto, transformações endotérmicas (decomposição, fusão, redução, transformações estruturais e magnéticas) e exotérmicas (oxidação, incluindo a combustão, transformações de estrutura e sua reconstrução). Na análise termogravimétrica (ATG), monitora-se a massa da amostra durante o seu aquecimento precisamente controlado por intermédio de uma microbalança de precisão que quantifica qualquer variação de massa.

A caracterização térmica via análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) foi realizada somente nas matérias primas e na mistura equimolar. O procedimento desta caracterização utilizou uma balança eletrônica digital, na qual pesaram-se pequenas quantidades de óxido de ferro (III), óxido de zinco e mistura equimolar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$: 1/1 (da ordem de miligramas). Em seguida estas amostras eram colocadas nos cadinhos de cada equipamento de caracterização térmica. Finalmente as amostras estudadas foram submetidas ao tratamento térmico respectivo, numa atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 70 mL/min e uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, até atingirem 1250°C (1523K), onde ficaram em repouso por cerca 5 minutos. O tempo de aquecimento total aproximado foi de 2,5 horas.

4.2.2. Caracterização Química Estrutural

A caracterização química estrutural e a quantificação de fases ou compostos presentes nas amostras foi realizada via análise de difração de raios X, usando o método Rietveld para o refinamento de espectro de difração de raios X.

Segundo Brehm F. A. (2004). O princípio da difração por raios-X (DRX) pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). O feixe difratado é produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas.

A DRX é caracterizada por um fenômeno de variação da intensidade em diferentes ângulos de espalhamento. A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas espalhadas. Se estas ondas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado. Se um feixe de raios X atingirem um plano de átomos, estes difratam os raios em duas direções principais. Estas direções correspondem, respectivamente aquelas do prolongamento do feixe incidente e a da reflexão pelo plano. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar, d , constante. Qualquer face do cristal corresponde a um plano (hkl) e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Se dois (ou mais) planos forem considerados, as condições para o espalhamento em fase vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios X certamente o caminho será maior para o plano inferior.

A DRX é um método rápido e preciso para identificar as fases cristalinas de um material. É uma análise considerada como a “impressão digital” de um composto cristalino, onde também os componentes de uma mistura podem ser identificados individualmente (Willard, 1981). Um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX. Embora métodos de difração sejam usados para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa de fases cristalinas (Sibilla, 1988).

A quantificação usando método de Rietveld segundo Da Luz A. B. et al. (p. 77-79, 2004), baseia-se em três considerações iniciais (Philippo et al. 1997): (a) cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro de difração caracterizado pelas posições e intensidades correspondentes a cada pico de difração; (b) a superposição dos espectros de difração faz-se

por simples adição, sem interferência; (c) a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à porcentagem da fase de mistura. Os dados quantitativos são deduzidos de fatores de escala, após a superposição e minimização de diferentes espectros medidos e calculados, este obtido último a partir de modelamento de cada fase na mistura. Três grupos de parâmetros devem ser incluídos no modelamento: (i) parâmetros instrumentais (correção do zero do equipamento), (ii) parâmetros estruturais como grupo espacial e célula unitária, posições atômicas no seu retículo e sua ocupação, absorção e fatores térmicos e (iii) parâmetros de cristalinidade como assimetria dos picos, orientação preferencial, largura a meia-altura e forma dos picos.

A grande vantagem do método de quantificação constitui-se na utilização de todos os pontos de um espectro e a superposição dos picos, que usualmente inviabilizam outros métodos de quantificação por difração de raios X em amostras pulverizadas mas pouco afetando o método de Rietveld, apenas dificultando a identificação qualitativa. Outra grande vantagem, exclusiva dos métodos de quantificação a partir de espectros de difração de raios X, particularmente com o método de Rietveld, é a determinação da quantidade de fases amorfas. Para isto basta adicionar uma quantidade conhecida de um padrão interno, em geral 10 - 15% em massa. O padrão interno deve ser perfeitamente cristalino, não estar entre as fases identificadas na amostra original e de preferência ser de fácil refinamento.

Apesar das enormes vantagens que o método de Rietveld possui com respeito aos métodos tradicionais de quantificação por raios X, são necessários alguns cuidados inclusive na interpretação dos resultados. A influência da orientação preferencial, extinção primária e detecção não-linear podem ser reduzidas nesse método, uma vez que todo o espectro é utilizado e não apenas as reflexões mais intensas (Bish & Post 1993).

A maior dificuldade potencial na parâgenese quantificada é a presença de fases com microabsorção exageradamente diferente de outras fases, particularmente de goethita, hematita e magnetita (para radiação Cu K- α utilizada). Este efeito pode ser eliminado por outra radiação mais apropriada, ou minimizado pela pulverização mais intensa da amostra. Estima-se que a microabsorção interfere menos, a partir de 5 μ m de tamanho de partícula. Neste caso, é necessário tomar cuidado com a sobreposição, que pode afetar a cristalinidade dos materiais.

Um fator de grande importância para um bom refinamento pelo método de Rietveld é a contagem elevada. Como em geral não é possível gerar um feixe de difração de raios X mais intenso, o tempo de contagem em cada passo é que deve ser variado- trabalha-se, de modo geral pelo menos de 3 s por passos, para simples quantificação das fases. Se o objetivo

é cristalográfico podem ser necessários mais de 10 s. O tamanho do passo pode ser também ampliado, o que se traduz em menos precisão dos d_{hkl} medidos, mais ajuda a reduzir o tempo de análise. Também é de grande importância que sejam analisadas as reflexões em ângulos maiores, pelo menos até 100 ou $120^\circ 2\theta$, incluindo o maior número de picos para refinamento. Isto ajuda a compensação do efeito da orientação preferencial, assimetria de picos e outros mais intensos no espectro inicial. Recomenda-se também de verificar a eliminação do início do espectro.

O método de refinamento de espectro de raios X (método de Rietveld), de maneira simplificada, consiste em se minimizar a diferença entre espectros medidos e calculados para cada fase analisada, passo a passo, num difratograma digital (Rietveld 1970), o cálculo da qualidade do refinamento “*GoF*” por minimização das sucessivas aproximações da razão R_{wp} / R_{exp} , segue a formula:

$$GoF = R_{wp} / R_{exp} \quad (4.0)$$

onde:

R_{wp} , *R-fator de Bragg, padrão ponderado,*

R_{exp} , *R-fator de Bragg esperado,*

GoF, qualidade de refinamento ou “Goodness of Fit”

Cabe ressaltar que os valores aceitáveis de qualidade de ajuste estão entre 1,0 e 1,5.

O Procedimento experimental para preparação das amostras de raios X inicia-se com a pesagem de 1 a 3 g de: óxido de ferro (III), óxido de zinco, mistura equimolar, minério de ferro, ferrita de zinco pulverizada e pós de aciaria elétrica. Em seguida estas amostras são colocadas, uma por vez, no porta-amostra do difratômetro de difração de raios X (método do pó). Cada amostra é colocada no centro, entre a fonte de raios X e o detector, (amostra equidista da fonte de raios X e a fenda do detector, posicionamento chamado comumente círculo de Bragg). O método baseia-se na interação de ondas na frequência de raios X (entre $0,70$ e $2,30 \text{ \AA}$) com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino.

O equipamento de raios X, trabalha com uma intensidade de corrente de 30 mA e uma tensão de 40 kV e com a configuração mais comum, chamada $\theta / 2\theta$, onde a amostra move-se numa velocidade angular θ e o detector no dobro desta, de maneira que este esteja sempre detectando as contagens refletidas no plano da amostra. O difratômetro possui anodos

de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, Cu K- α), sendo a faixa do ângulo de varredura do detector do difratômetro: $2\theta = 5 - 80^\circ$ e um tempo total de varredura de 1 hora por amostra.

Finalmente, foi utilizado o software Diffrac Plus, Topas versão 3.0 da Bruker AXS para a análise quantitativa pelo método de Rietveld e determinação da composição percentual das fases identificadas nas amostras tais como: óxido de zinco ou zincita; “ZnO”, óxido de ferro (III) ou hematita ; “Fe₂O₃” e ferrita de zinco ou franklinita ; “ZnFe₂O₄”.

4.2.3. Caracterização Microscópica

A análise morfológica das matérias primas: óxido de ferro (III) e óxido de zinco, amostra de ferrita de zinco (Am 15), pós de aciaria elétrica (PAE) e pequenos fragmentos dos produtos de redução foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e somente a amostra de ferrita de zinco foi caracterizada via microscópio eletrônico de transmissão (MET). Ambos os equipamentos foram acoplados a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) para a determinação e quantificação de elementos químicos presentes.

Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

A análise microscópica via MEV acoplada ao EDS é uma ferramenta muito útil na quantificação de elementos presentes na amostra em regiões com diâmetros entre 2 e 5 μm . O funcionamento do MEV é baseado na interação de um feixe de elétrons finamente colimados com a amostra. O MEV fornece imagens em níveis de cinza proporcionais a um sinal gerado pela interação do feixe com a superfície da amostra (Goldstein et al. 1992). Para aplicações gerais as imagens mais comuns são as de elétrons secundários produzidos pela interação do feixe com os átomos da amostra.

O equipamento de MEV DSM 960 utilizado estava acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia EDS e trabalha com uma intensidade de corrente de 80 mA e uma tensão de 20 kV.

O Procedimento experimental inicializou-se com a pesagem de pequenas quantidades de amostras na ordem de 0,05g de óxido de ferro (III), óxido de zinco, ferrita de zinco produzida e pós de aciaria elétrica. Elas foram colocadas, uma de cada vez, nos porta-amostras do equipamento MEV para serem metalizadas com recobrimento de ouro metálico em alto vácuo.

Analogamente ao procedimento anterior, amostras em pó, pequenos fragmentos dos produtos de redução foram colocados, um por vez, nos porta-amostras do MEV para serem metalizados.

As amostras foram observadas com o detector de elétrons secundários do MEV a fim de capturar imagens representativas e analisar quantitativamente os elementos químicos presentes por EDS em pontos ou zonas selecionadas nas imagens.

Os produtos de redução analisados via MEV, foram identificados segundo as condições às quais foram submetidas, da seguinte forma. Nome genérico da amostra: composição gasosa-temperatura de reação-tempo de reação.

Extensivamente:

PR1: 100%CO-1073K-8min

PR2: 100%CO-1073K-56,5min

PR3: 100%CO-1073K-105min

PR4: 75%CO-25%CO₂-1073K-105min

PR5: 50%CO-50%CO₂-1073K-105min

PR6: 100%CO-1223K-8min

PR7: 100%CO-1223K-56,5min

PR8: 100%CO-1223K-105min

PR9: 75%CO-25%CO₂-1223K-105min

PR10: 50%CO-50%CO₂-1223K-105min

PR11: 100%CO-1373K-8min

PR12: 100%CO-1373K-56,5min

PR13: 100%CO-1373K-105min

PR14: 75%CO-25%CO₂-1373K-105min

PR15: 50%CO-50%CO₂-1373K-105min

Microscopia Eletrônica de Transmissão-MET

Segundo, Rocha A. L. A. & Solórzano-Naranjo I. G. (2007), o equipamento de MET, é composto basicamente de uma coluna mantida sob alto vácuo, na ordem de 10^{-6} Torr, onde um filamento aquecido de tungstênio ou B_6La produz um feixe de elétrons focado. Este tipo de emissão utiliza canhões termo-iônicos que aceleram os elétrons com uma diferença de potencial de até 200 kV, podendo ser até maior para microscópios de alta resolução. Ele atualmente se constitui numa das ferramentas mais poderosas e eficientes para a caracterização de materiais pois sua alta resolução permite, através de uma variação de sinais, obterem informação a respeito da morfologia (imagem direta), estrutura cristalina (padrões de difração), análise química (EDS) e até informações magnéticas e eletrostáticas (halografia de elétrons).

Em seguida definem-se alguns termos que serão utilizados na discussão dos resultados.

Padrão de difração é uma distribuição de intensidade no plano focal da lente objetiva, onde os elétrons espalhados e não espalhados são focalizados fora do eixo ótico e no eixo ótico, respectivamente. Geralmente, áreas de orientação e/ou interesse são selecionadas através de uma abertura para que seja formado o padrão de difração de área selecionada.

Cada reflexão que aparece no padrão de difração depende do ângulo de espalhamento entre o feixe incidente, o feixe difratado e a orientação dos planos cristalográficos do material. A indexação de figuras de difração é de grande importância neste estudo, pois permite obter informação sobre a estrutura cristalina dos materiais. As distâncias nas figuras de difração são inversamente proporcionais às distâncias na imagem, de maneira que, quanto maior é o espaço interplanar da estrutura cristalina, d , maior é o espaço recíproco na figura de difração. Além disso, dado que um padrão de difração é formado tanto pelos elétrons espalhados como pelos não-espalhados, pode ser concluir que nele estão todas as informações necessárias para a reconstrução de uma imagem MET.

O contraste por difração é baseado na mudança da amplitude da onda que sofre o elétron após o feixe ser transmitido por uma amostra cristalina. O contraste de fase pode ser realizado de duas maneiras: por campo claro (elétrons transmitidos) e campo escuro (elétrons difratados).

As imagens em campo claro são obtidas inserindo uma abertura objetiva em torno do ponto central da figura de difração de área selecionada. A idéia é bloquear os feixes difratados e definir um ângulo máximo para a coleta dos elétrons selecionando somente o feixe transmitido e em alguns casos os feixes difratados com ângulo muito pequeno.

A imagem *campo escuro* é uma importante ferramenta para interpretar por difração. Estas imagens podem ser adquiridas por dois métodos: centralizando um feixe difratado (campo escuro centralizado) ou apenas escolhendo um feixe difratado (campo escuro convencional). Em ambos os casos uma abertura objetiva é utilizada para selecionar os feixes de interesse.

A *abertura objetiva* é uma abertura introduzida no plano focal da lente que limita o ângulo de coleção de elétrons espalhados, obstruindo qualquer espalhamento que ocorra em um ângulo mais alto que o ângulo definido por esta. Geralmente algumas escolhas de tamanhos de abertura estão disponíveis. A razão principal para se introduzir esta abertura é obstruir qualquer espalhamento incoerente, sendo que, quanto menor for a abertura introduzida, mais feixes espalhados incoerentemente são obstruídos, e ainda, quanto menos feixes incoerentes forem coletados, melhor o contraste de difração alcançado. Entre tanto a seguinte lógica também se aplica no brilho total da imagem: ele diminui quanto menor for a abertura objetiva.

As imagens de *contraste de fase* são geralmente imagens MET de alta resolução formadas quando a abertura maior é introduzida na figura de difração. Esta abertura deve ser suficiente grande para permitir a coleção dos elétrons espalhados em ângulos maiores do que o ângulo de Bragg. As diferenças no trajeto viajado pelos elétrons espalhados em ângulos diferentes causam um padrão de interferência no plano da imagem.

Iniciando o procedimento de preparação das amostras, pequenas quantidades de pó da ferrita de zinco produzidas foram colocadas em porta-amostras de vidro com 10-20 cm³ de solução de ácido isopropílico. Para garantir ao máximo o nível de dispersão das partículas no solvente, usou-se um equipamento de ultra-som durante 10 a 15 minutos. Finalmente gotas desta solução são colocadas numa grade de cobre (porta-amostra de materiais em pó no MET) e deixadas sob luz incandescente o tempo necessário para o álcool evaporar.

Os equipamentos MET utilizados procedem de duas instituições: (a) DCMM/PUC-Rio, com equipamento TEM marca JEOL modelo 2010, operado a uma intensidade de corrente de 109 mA, com diâmetro de sonda dos espectros, *probe size* de aproximadamente 20 nm e uma tensão de 200 kV; onde se estudaram as microestruturas e nanoestruturas de ferrita de zinco produzida a partir da mistura equimolar. (b) *Massachusetts Institute of Technology (MIT-USA)*, um equipamento TEM/STEM marca VC modelo 603 FEC foi utilizado. Este foi operado a 250 kV com diâmetro de sonda dos espectros (*probe size*) de aproximadamente 2nm, a fim de realizar um mapeamento químico elementar em algumas partículas de ferrita de zinco “Am15” aleatoriamente selecionadas.

4.2.4. Caracterização Física

Foram utilizados diferentes equipamentos e técnicas para a determinação de massa específica ou densidade real, porosidade do briquete, tamanho de partícula e área superficial específica das partículas, nos seguintes materiais: óxido de ferro (III), óxido de zinco, amostras de ferrita de zinco, minério de ferro e pós de aciaria elétrica.

Para determinação da massa específica ou densidade real (D) foram pesadas entre 7g de amostras em pó dos materiais estudados: ferrita de zinco, óxido de ferro (III), óxido de zinco e pós de aciaria elétrica, secadas previamente a 120°C durante 24 horas numa mufla elétrica. A determinação da massa específica ou densidade real das amostras tem sido realizada, utilizando o equipamento Multipycnometer Quanta Chrome que opera a $V=120V$ e $P=18$ PSI, usando o método de diferença de pressões ou comumente chamado método do picnômetro. Este método envolve o uso da seguinte fórmula:

$$D = W/V_p = V_c - V_r[(P_1/P_2)-1] \quad (4.1)$$

Onde:

W : peso da amostra, g

V_p : volume do pó, cm^3

V_c : volume da célula de amostra, cm^3

V_r : volume referência, cm^3

P_1 : leitura da pressão após a mínima pressão sobre o volume de referência (V_r)

P_2 : leitura da pressão após a inclusão do volume da célula de amostra (V_c)

Na determinação da porosidade do briquete cilíndrico (ϵ), foram pesadas amostras em pó de 7g dos diferentes materiais estudados: óxido de ferro (III), óxido de zinco, amostras de ferrita de zinco, minério de ferro e pós de aciaria elétrica, para serem aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos numa prensa hidráulica usando diferentes cargas de briquetagem:

- Óxido de ferro (III) e óxido de zinco: 100 kgf
- Minério de ferro: 6000 kgf
- Amostras de ferrita de zinco: 6000 kgf
- Pós de aciaria elétrica: 2000 kgf

Para obter a porosidade do briquete (ε), precisou-se previamente obter valores das densidades reais e aparentes das amostras estudadas.

A fórmula utilizada para este cálculo é expressa assim:

$$\varepsilon = \text{Volume vazio} / \text{volume aparente do briquete} \quad (4.2)$$

$$\text{Onde: Volume vazio} = \text{Volume aparente do briquete} - \text{Volume real da amostra} \quad (4.3)$$

Logo, substituindo (4.3) em (4.2) tem-se:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\text{Volume.real.da.amostra}}{\text{Volume.aparente.do.briquete.}} \quad (4.4)$$

Sabe-se que:

$$\text{Volume aparente do briquete} = \text{massa aparente do briquete} / \text{densidade aparente do briquete}$$

$$\text{Volume real da amostra} = \text{massa real da amostra} / \text{densidade real da amostra} \quad (4.5)$$

$$\text{Sabe-se que: massa real da amostra} = \text{massa aparente do briquete} = m \quad (4.6)$$

Então se substitui (4.6) e (4.5) em (4.4), obtém-se:

$$\varepsilon = 1 - \text{densidade aparente} / \text{densidade real} \quad (4.7)$$

A densidade aparente do briquete foi calculada pela determinação das dimensões deste briquete (diâmetro e altura) usando um paquímetro calibrado com 0,05 mm de exatidão e a densidade real do material pela técnica de determinação da massa específica já explicada no item anterior.

Para calcular a distribuição de tamanho de partícula ($d(0,5)$ e $d(0,9)$) e a área superficial específica (*A.S.E.*), usaram-se o equipamento Mastersizer μ Ver. 2.12 da *Malvern Instruments*, acoplado a um espectrômetro de difração de raios laser.

Inicialmente, para calibrar o equipamento lançou-se mão de uma amostra “branco” (água deionizada: *obscuration* = 0 %). Após disso utilizou-se uma solução formada por pequenas quantidades de amostras em pó de: óxido de ferro (III), óxido de zinco, amostras de ferrita de zinco, minério de ferro ou pós de aciaria elétrica, colocadas uma por vez, dispersas em aproximadamente 300 ml de água deionizada. Para homogeneizar o dispersóide de cada amostra no solvente empregou-se uma centrifugação/agitação de aproximadamente 900 RPM (*obscuration* < 50%).

Na análise de partículas determinaram-se as percentagens de distribuição granulométrica (In%) ou tamanhos de partículas entre um valor máximo *Size High* e um valor mínimo *Size Low*, para elaborar um quadro de dados e um gráfico respectivo: *Under %*, *In%* vs. Distribuição de tamanho de partícula, a partir do qual se pode calcular o tamanho médio da partícula $d(0,5)$ (tamanho correspondente ao 50% de volume passante acumulado, *Under%*). Analogamente se mede o tamanho de distribuição granulométrica correspondente ao 90% de volume acumulado passante $d(0,9)$, o tamanho de distribuição granulométrica correspondente ao 10% de volume acumulado passante $d(0,1)$ e o valor da área superficial específica da partícula (A.S.E.) em cm^2/g foi calculado pelo software do equipamento. Cabe ressaltar que todos estes cálculos não seriam possíveis se não se conhecesse o valor da densidade real de cada material estudado.

Análise química para determinação do ferro metálico

A análise química via úmida do minério de ferro e alguns produtos de redução de minérios de ferro foram realizados para a determinação da percentagem de ferro metálico ou grau de metalização. Estas análises mediram os valores percentuais de redução obtidas via a perda de peso experimentada pelos produtos de redução de amostras de ferrita de zinco: PR16: 50%CO-50%CO₂-1173K-105min e PR17: 50%CO-50%CO₂-1373K-105min.

4.3.

Produção pirometalúrgica de amostras de ferrita de zinco

Inicialmente, pesou-se 5 a 7g de amostras constituídas pela mistura equimolar ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$: 1/1) as quais foram aglomeradas e briquetadas numa matriz de aço de 25,45 mm de diâmetro usando uma carga da prensa hidráulica mecânica de 1500 kgf. Os briquetes formados foram aquecidos num forno de mufla numa temperatura de 1000°C (1273K) durante 4 horas. Numa segunda batelada de experiências viabilizou-se a produção massiva deste composto, incrementando-se a quantidade da mistura equimolar utilizada de 10 para 15g e tempos de aquecimento de 4 para 12 horas.

4.4.

Preparação das amostras

Os briquetes de ferrita de zinco produzidos a partir da mistura equimolar foram retirados do forno elétrico para serem esfriados, e logo quebrados com marretas, martelos e moídos num moinho mecânico marca M. S. “Mistura”. Finalmente as amostras de ferrita de zinco foram obtidas pela moagem manual ultrafina em gral de ágata para assim garantir a diminuição do tamanho de partícula ao tamanho desejado (aproximadamente 100% - 37 μm).

Uma vez que o material foi cominuído amostras de 5, 7 e 9g de ferrita de zinco foram aglomeradas na forma de briquetes cilíndricas numa matriz de aço de 25,45 mm de diâmetro. Para esta compactação foi usada uma carga de 6000 kgf da prensa hidráulica mecânica “Pavitest” de 24000 kgf de carga máxima, e logo depois foram submetidas ao processo de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

Já os pós de aciaria elétrica a serem utilizados nas experiências de redução foram previamente homogeneizados em quarteadores Jones a fim de obter uma amostra representativa para análise química, estrutural e microscópica.

Amostras de 7g de pós de aciaria elétrica foram aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos numa matriz de aço de 25,45 mm de diâmetro usando uma carga de 2000 kgf da prensa hidráulica mecânica “Pavitest” de 24000 kgf de carga máxima. Após elas foram submetidas ao processo de pré-redução ou eliminação de umidade e matérias voláteis. Após isso, de maneira análoga ao caso da ferrita de zinco foram preparados briquetes cilíndricos para sua posterior redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

4.5. Aparato Experimental

Testes de redução usando CO puro e misturas CO-CO₂, foram realizadas num Forno Elétrico Tubular (FET), marca “Combustol” de 1200°C de temperatura máxima, com perfil térmico longitudinal conhecido e operado por um controlador proporcional de temperatura. Para sua calibração usou-se um termopar de Pt-Pt /Rh (10%) acoplado a um indicador de temperatura com *timer* ou *display* digital.

Para a realização das experiências usou-se uma linha de gases acoplada ao FET, composta por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e nitrogênio (N₂), dotada de rotâmetros calibrados. Uma vez finalizada cada experiência, usou-se o gás nitrogênio (N₂) para purgar os sistemas de redução, principalmente quando se trabalhou com 100% CO e 75%CO-25%CO₂.

A disposição do aparato experimental de circulação dos gases no FET, mostra-se na Figura 16: (a) foto do FET e (b) diagrama operacional do FET.

(a)



(b)

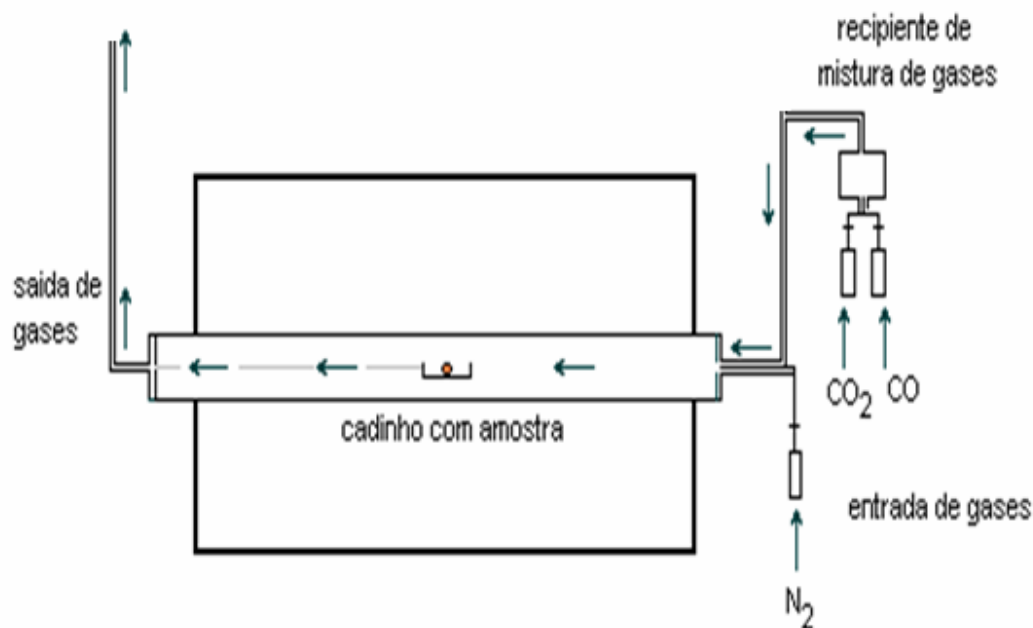


Figura 16 - Aparato experimental de circulação dos gases no Forno Elétrico Tubular - FET: (a) Foto do FET e (b) Diagrama operacional do FET acoplado à linha de gases CO-CO₂.

4.6. Cálculo da vazão de redução

Experiências prévias para o cálculo da vazão crítica de redução do CO puro e misturas CO-CO₂, foram realizadas usando as seguintes condições:

<i>Amostra:</i>	<i>Ferrita de zinco</i>
<i>Peso de amostra:</i>	<i>7 g</i>
<i>Composição gasosa:</i>	<i>100%CO, 75%CO - 25%CO₂ e 50%CO - 50%CO₂</i>
<i>Temperatura:</i>	<i>1000°C (1273 K)</i>
<i>Tempo:</i>	<i>60 min. (1 h)</i>
<i>Vazão total de redução:</i>	<i>0,8 ; 1,0; 1,2; 1,6; 2,0 e 2,4 N-L/min.</i>

4.7.

Redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂

(a) Óxido de zinco e óxido de ferro (III)

Amostras de 7g de óxido de zinco e óxido de ferro (III) foram aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos numa matriz de aço de 25,45 mm de diâmetro usando uma carga de aproximadamente 100 kgf (briquetagem manual por se tratarem das matérias primas constituída por partículas muito finas). Elas foram imediatamente submetidas ao processo de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂, usando a vazão total de redução calculada segundo o item 4.6, nas seguintes condições:

- * *Temperatura de reação:* 1073, 1173, 1223, 1273 e 1373 K.
- * *Tempo de reação:* 8,00; 32,25; 56,50; 80,75 e 105,00 min.
- * *Composição gasosa:* 100%CO, 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂

(b) Minério de ferro

Ensaio prévios de determinação de umidade foram realizados nas amostras de minério de ferro usando uma mufla elétrica aquecida a 120°C. O tratamento térmico durou 48 horas.

Amostras de 7 a 8g de minério de ferro foram aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos numa matriz de aço de 25,45 mm de diâmetro usando uma carga de 6000 kgf da prensa hidráulica mecânica *Pavitest* de 24000 kgf de carga máxima para logo serem submetidas ao processo de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂ segundo as condições do item (4.7 a).

(c) Amostras de ferrita de zinco

Testes de redução com amostras de 5, 7 e 9g de ferrita de zinco (preparadas segundo o item 4.4.) foram realizados num forno elétrico tubular acoplado a linha de gases CO, CO₂ e N₂, segundo procedimento e condições do item (4.7 a).

(d) Pós de Aciaria Elétrica-PAE

Testes de aquecimento utilizando amostras de 7g de pós de aciaria elétrica foram realizados no forno elétrico tubular usando as condições operacionais citadas no item (4.7 a), a fim de determinar a percentagem de redução por perda de peso devido à eliminação de umidade e materiais voláteis, contidos na amostra.

Seguidamente, testes de redução com amostras de 7g de pós de aciaria elétrica (preparadas segundo o item 4.4.) foram realizados num forno elétrico tubular acoplado a linha de gases CO, CO₂ e N₂, segundo procedimento e condições análogas ao item (4.7 a)

Para obter as %Redução ou conversões de: óxido de ferro (III), óxido de zinco, minério de ferro, ferrita de zinco e pós de aciaria elétrica, usaram-se fórmulas calculadas a partir da perda de peso, experimentadas pelos produtos de redução de cada amostra, citadas no Apêndice 1.

4.8. Planejamento experimental

Segundo Carpio Vera J. I.; D'Abreu J. C. (2005), se baseando nos estudos do autor Davies (1976), existe uma grande vantagem e economia no uso de um planejamento experimental para permitir a avaliação dos fatores influentes num processo assim como sua interação de dois a dois e sinergias mais complexas. Com esta filosofia podem ser examinadas combinações nos diferentes níveis dos fatores e serem explicados os efeitos de cada fator assim como possíveis formas, nas quais, cada fator e a sua respectiva superfície resposta possam ser modificadas pela interação dos outros fatores.

As etapas que envolvem o planejamento experimental são:

- Reconhecimento do problema
- Escolha dos fatores e níveis
- Seleção da superfície resposta
- Escolha de um desenho experimental
- Execução das experiências
- Análise estatística dos dados
- Conclusões e recomendações

4.8.1. Metodologia de Superfícies de Resposta

Segundo, Neto B. De Barros et. al, 2003 (p. 251-285), a metodologia de superfícies de resposta ou *RSM (Response Surface Methodology)* é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos cinquenta e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais.

A metodologia de superfícies de resposta tem duas etapas distintas – *modelagem e deslocamento* – que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) às respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Uma questão muito importante da metodologia *RSM* é a escolha da faixa de variação dos fatores que determinará o tamanho do primeiro planejamento e conseqüentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos seguintes se deslocarão ao longo da superfície de resposta.

4.8.2. Método Fatorial Estatístico 3⁴

O método fatorial adotado no planejamento experimental se justifica, pois este tipo de análise estatística minimiza o número de experiências envolvidas no modelamento. Vale à pena sublinhar que o método extensivo envolveria um conjunto de experimentos muito extenso, fruto do grande número de variáveis ou fatores envolvidos.

A finalidade da aplicação desta metodologia estatística é estabelecer uma superfície resposta ou *RSM (% Redução)* nas experiências de redução de amostras de ferrita de zinco de diferentes massas é assim tentar modelar uma equação cinética de redução mediante uma série de experiências realizadas em ordem aleatória com fatores preestabelecidos.

Os fatores escolhidos para este estudo foram: temperatura de reação (T), tempo de reação (t), composição gasosa (%CO) e massa da amostra (m). Os valores extremos dos fatores (níveis máximo e mínimo) foram tomados das condições das experiências de redução (item 4.7a). Esta técnica sempre preserva um valor de fator intermediário que represente o valor intermediário entre o máximo e mínimo. Seguindo a metodologia do planejamento experimental 3^3 , um total de 27 experimentos para cada massa de amostra de ferrita de zinco, perfazendo um total de 81 experiências, será realizado o que representa o mesmo número de experiências de um planejamento experimental 3^4 (3 níveis para 4 fatores).

Na Tabela 6 mostra-se os fatores de estudo, código estatístico, unidades, níveis e valores, usados no planejamento experimental 3^4 .

Tabela 6 - Fatores de estudo, código estatístico, unidades, níveis e valores usados no planejamento experimental 3^4

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 3^4	Fatores	Código Estatístico	Unidades
	Temperatura de reação	T	K
	Tempo de reação	t	min
	Composição gasosa	%CO	%
	Massa da amostra	m	g
	<i>Valores</i>		
<i>Nível</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>
<i>Fatores</i>	<i>(mínimo)</i>	<i>[intermediário]</i>	<i>máximo</i>
Temperatura de reação	1073	1223	1373
Tempo de reação	8,0	56,5	105,0
Composição gasosa	50	75	100
Massa da amostra	5	7	9
SUPERFÍCIE RESPOSTA	% Redução	% Red.	Red., %

A guiza de exemplo na Tabela 7 ilustra-se a metodologia de avaliação do efeito dos fatores (temperatura, tempo e composição gasosa) segundo o planejamento experimental 3^3 na superfície resposta (%Redução).

Tabela 7- Planejamento experimental 3³ para investigar o efeito de: temperatura, tempo de reação e composição gasosa, nas experiências de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

Tratamento fatorial	T	t	%CO	%Redução
()	-1	-1	-1	R ₁
[T]	0	-1	-1	R ₂
T	1	-1	-1	R ₃
[t]	-1	0	-1	R ₄
[T][t]	0	0	-1	R ₅
T[t]	1	0	-1	R ₆
t	-1	1	-1	R ₇
[T]t	0	1	-1	R ₈
Tt	1	1	-1	R ₉
[%CO]	-1	-1	0	R ₁₀
[T][%CO]	0	-1	0	R ₁₁
T[%CO]	1	-1	0	R ₁₂
[t][%CO]	-1	0	0	R ₁₃
[T][t][%CO]	0	0	0	R ₁₄
T[t][%CO]	1	0	0	R ₁₅
T[%CO]	-1	1	0	R ₁₆
[T]t[%CO]	0	1	0	R ₁₇
Tt[%CO]	1	1	0	R ₁₈
%CO	-1	-1	1	R ₁₉
[T]%CO	0	-1	1	R ₂₀
T%CO	1	-1	1	R ₂₁
[t]%CO	-1	0	1	R ₂₂
[T][t]%CO	0	0	1	R ₂₃
T[t]%CO	1	0	1	R ₂₄
T%CO	-1	1	1	R ₂₅
[T]t%CO	0	1	1	R ₂₆
Tt%CO	1	1	1	R ₂₇