

5

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos foram divididos em duas partes: caracterização dos materiais e cinética de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

(A) Caracterização dos materiais

5. 1.

Caracterização Térmica

Os resultados obtidos na caracterização térmica de: óxido de ferro (III), óxido de zinco e mistura equimolar via: (a) ATD e (b) ATG, são apresentados na Figura 17.

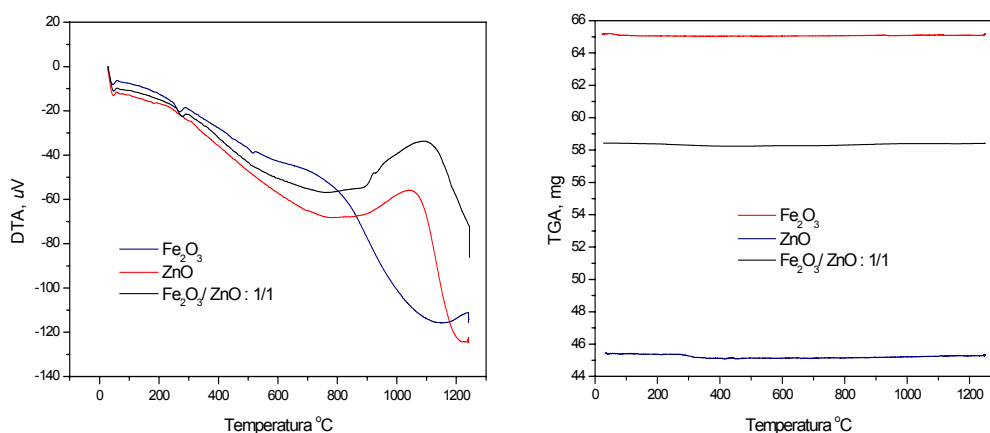


Figura 17 - (a) ATD-Análise térmica diferencial e (b) ATG-Análise termogravimétrica de óxido de ferro (III), óxido de zinco e mistura equimolar, respectivamente.

Na Figura 17-a, análise da curva ATD do óxido de ferro nota-se que os picos endotérmicos e exotérmicos aparecem em temperaturas que oscilam entre 828-1143K e 1178-1448K respectivamente, acusando a mudança alotrópica no estado sólido do Fe (ccc) para Fe (cfc) em torno de 1183 K.

No caso do tratamento prévio do óxido de zinco puro (ZnO), observou-se dois pequenos picos endotérmicos, não muito significativos (descartou-se a presença de algumas moléculas de água ou carbonatos contidos no óxido), portanto o maior pico endotérmico indica uma possível reação do ZnO em aproximadamente 1110K, embora este composto seja um óxido estável na faixa de temperatura testada, 571-1523K (ponto de fusão do ZnO: 2248K).

De maneira análoga, no ATD da mistura equimolar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$: 1/1, nota-se que os picos endotérmicos e exotérmicos aparecem numa temperatura que oscila entre 653-1033K e 1283-1517K, respectivamente, estes picos seriam um indicativo da possível decomposição da ferrita de zinco na faixa de temperatura entre 1033 e 1388K.

Dos resultados observados na Figura 17-b, pode-se concluir que tanto as amostras de óxido de ferro (III), óxido de zinco assim como a mistura equimolar, $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$: 1/1 apresentam a mínima perda de peso total (-0,005 mg. ou 0,009% para o caso da mistura equimolar), resultado que sugere uma boa estabilidade tanto dos óxidos como da mistura equimolar num tratamento térmico mais prolongado.

5. 2. Caracterização Química Estrutural

A caracterização química estrutural foi realizada via difração de Raios X para amostras de: matérias primas (óxido de zinco e óxido de ferro (III)), mistura equimolar ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$: 1/1), minério de ferro, ferrita de zinco e pós de aciaria elétrica.

Com respeito às matérias primas e mistura equimolar na Figura 18 mostram-se os difratogramas comparativos de: (a) do óxido de zinco, óxido de ferro (III) e a mistura equimolar, e (b) óxido de ferro (III) e minério de ferro, respectivamente.

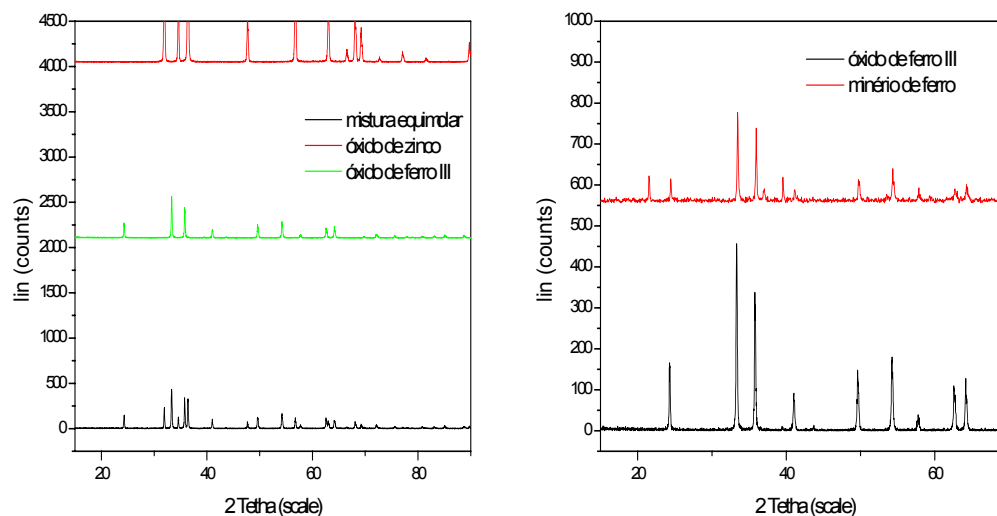


Figura 18 - Difratomogramas comparativos de: (a) óxido de ferro (III), óxido de zinco e a mistura equimolar e (b) óxido de ferro (III) e minério de ferro

Nos difratogramas da Figura 18: (a) mistura equimolar apresenta espectros característicos próprios do óxido de zinco e óxido de ferro (III), portanto este é resultado da superposição dos difratogramas dos óxidos puros, confirmando a veracidade da preparação de amostra. Já no caso (b) os difratogramas comparativos de óxido de ferro (III) e minério de ferro (95,65% Fe_2O_3), os picos correspondentes à fase hematita (Fe_2O_3) são mais longos no óxido de ferro (III) puro quando comparados com os picos exibidos no minério de ferro. A luz de uma premissa muito usual em difração de raios X a maior largura dos picos de difração correspondem a maiores percentuais da fase correspondente.

Resultados da análise química de determinação do ferro total do minério de ferro e calculo da quantidade de silicatos e umidade, são apresentados a seguir:

$$\% Fe_{Total} = 66,90, \quad \% \text{SiO}_2 = 1,50 \quad \text{e} \quad \% \text{H}_2\text{O} = 5,11$$

Difratomogramas mostrando (a) principais compostos presentes no minério de ferro e (b) resultados do ajuste segundo o método quantitativo Rietveld, são apresentados na Figura 19.

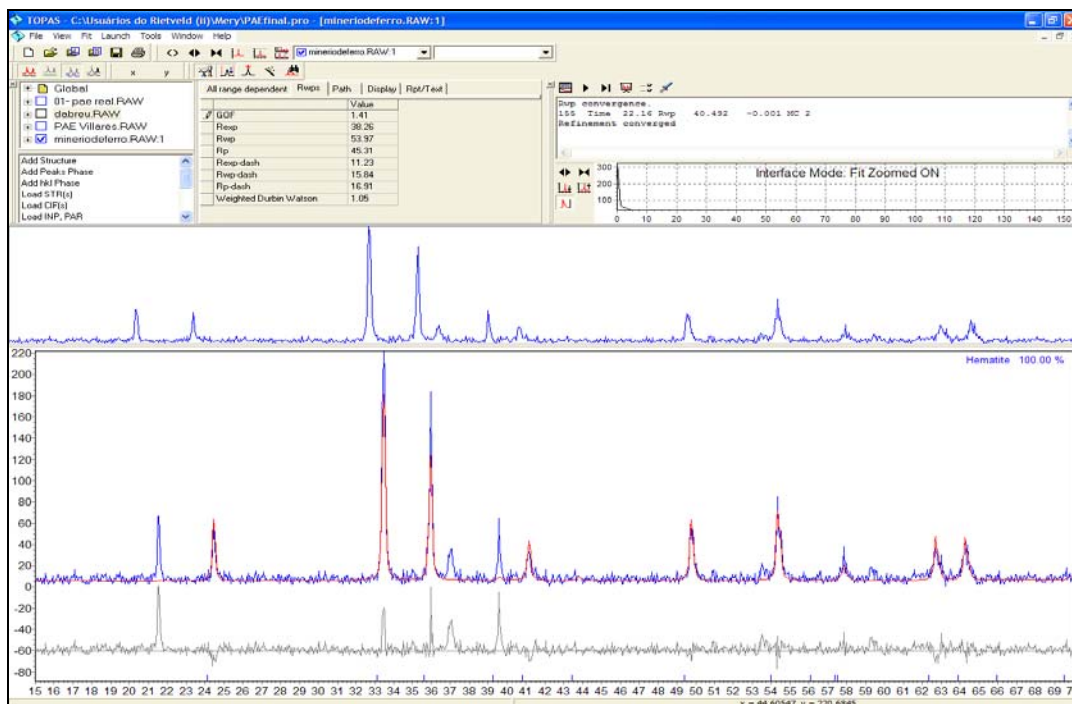
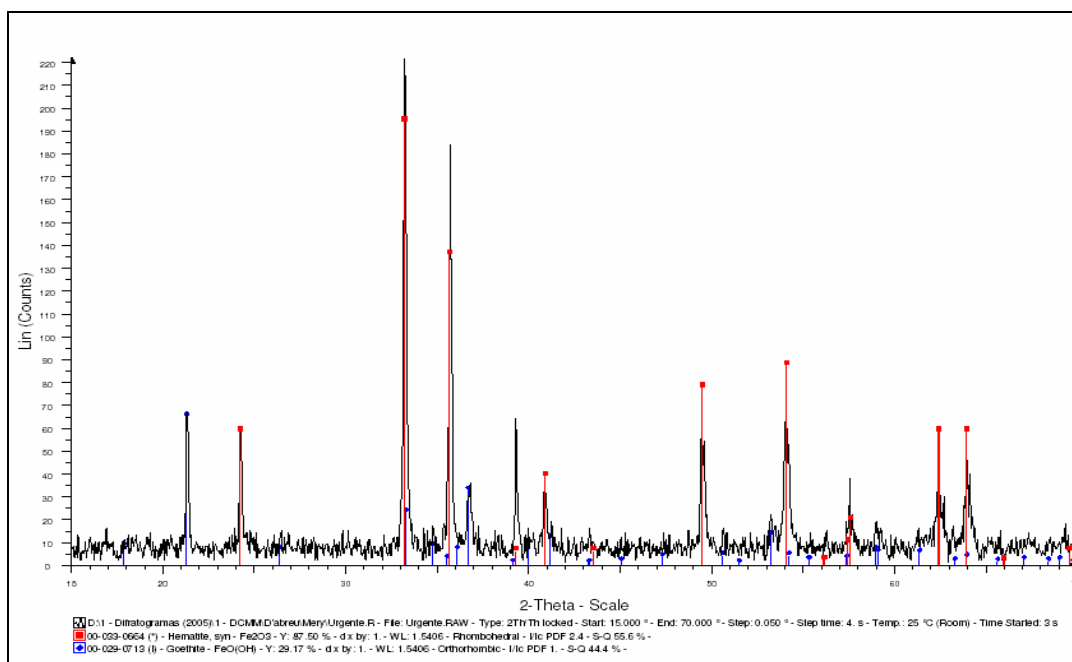


Figura 19 - Difratomogramas do minério de ferro mostrando (a) principais fases constituintes e (b) ajuste segundo o método quantitativo Rietveld.

Notam-se nos difratogramas da Figura 19: (a) a presença de picos característicos de hematita ou óxido de ferro (III)-cor vermelha como composto majoritário e (b) o ajuste pelo método quantitativo de Rietveld, respectivo. Este ajuste de Rietveld fornece um teor 95,65%

Fe_2O_3 e um *GoF* de 1,37 que confirmaram a confiabilidade da análise. Portanto, conclui-se que o minério de ferro pode-se comportar como um óxido de ferro (III) quase puro para posteriores ensaios de redução.

Quanto às amostras de ferrita de zinco os resultados da análise quantitativa segundo o método do Rietveld são apresentados na Tabela 8, onde 5 a 7g de amostras: Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 e amostras de 10 a 15g: Am7, Am8, Am9, Am10, Am11, Am12, Am13, Am14 e Am15, foram aquecidas a 1273K durante 4 e 12 horas, respectivamente.

Tabela 8 - Análise quantitativa segundo o método Rietveld da síntese de ferrita de zinco a partir da mistura equimolar

Amostras	Massa da amostra (g)	Tempo de aquecimento (h)	FRANKLINITA % ZnFe_2O_4	ZINCITA % ZnO	HEMATITA % Fe_2O_3	Qualidade de ajuste (GoF)
Am1	5-7	4	90,81	4,06	5,13	0,91
Am2			89,86	3,76	6,38	0,96
Am3			91,91	3,64	4,46	0,90
Am4			90,33	3,25	6,42	0,99
Am5			92,12	3,53	4,35	0,99
Am6			91,81	3,82	4,36	0,96
Am7	10-15	12	91,22	1,62	7,16	1,19
Am8			96,37	1,72	1,90	1,18
Am9			95,65	3,03	1,32	1,22
Am10			95,24	1,71	3,05	1,22
Am11			92,84	3,08	4,08	1,21
Am12			94,61	3,23	2,16	1,20
Am13			98,61	1,39	0,00	1,16
Am14			95,80	2,79	1,41	1,15
Am15			96,85	0,71	2,44	1,14

É notável que o incremento no tempo de reação contribuiu para melhora na pureza da ferrita de zinco e assim garantir a sua produção a grande escala (experiências de redução).

De certa forma, o valor da qualidade do ajuste “GoF” (*Goodness of Fit*) nos testes preliminares (Am1 até Am6) não fornecem ajustes tão satisfatórios comparados com os resultados obtidos a partir da amostra Am7 até Am15, considerando a faixa de certeza da qualidade do ajuste teoricamente aceitável entre 1,0 e 1,5 ($1,0 < \text{GoF} < 1,5$).

A Figura 20 ilustra os difratogramas das amostras: Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 exibindo as suas fases constituintes.

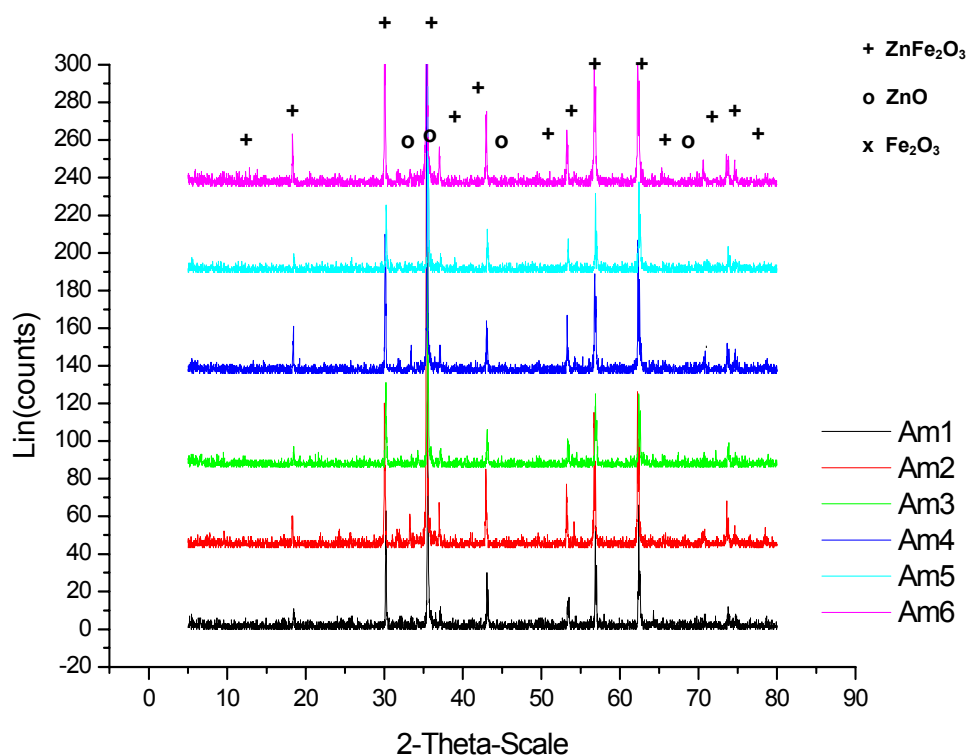


Figura 20 - Difratomogramas das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 mostrando suas fases constituintes.

Na Figura 20, pode-se observar difratogramas similares de diferentes amostras de ferrita de zinco onde os picos característicos mais longos correspondem à ferrita de zinco, os quais crescem a expensas da desapareição dos picos do óxido de ferro (III) e óxido de zinco (reação sólido-sólido entre Fe_2O_3 e ZnO) conforme se incrementa o tempo e a temperatura de aquecimento.

Na Figura 21 a guiza de exemplo mostra-se o ajuste quantitativo pelo método de Rietveld, da amostra “Am15”, sendo que esta técnica tem sido utilizada para calcular as fases presentes em cada uma das amostras de ferrita de zinco produzidas.

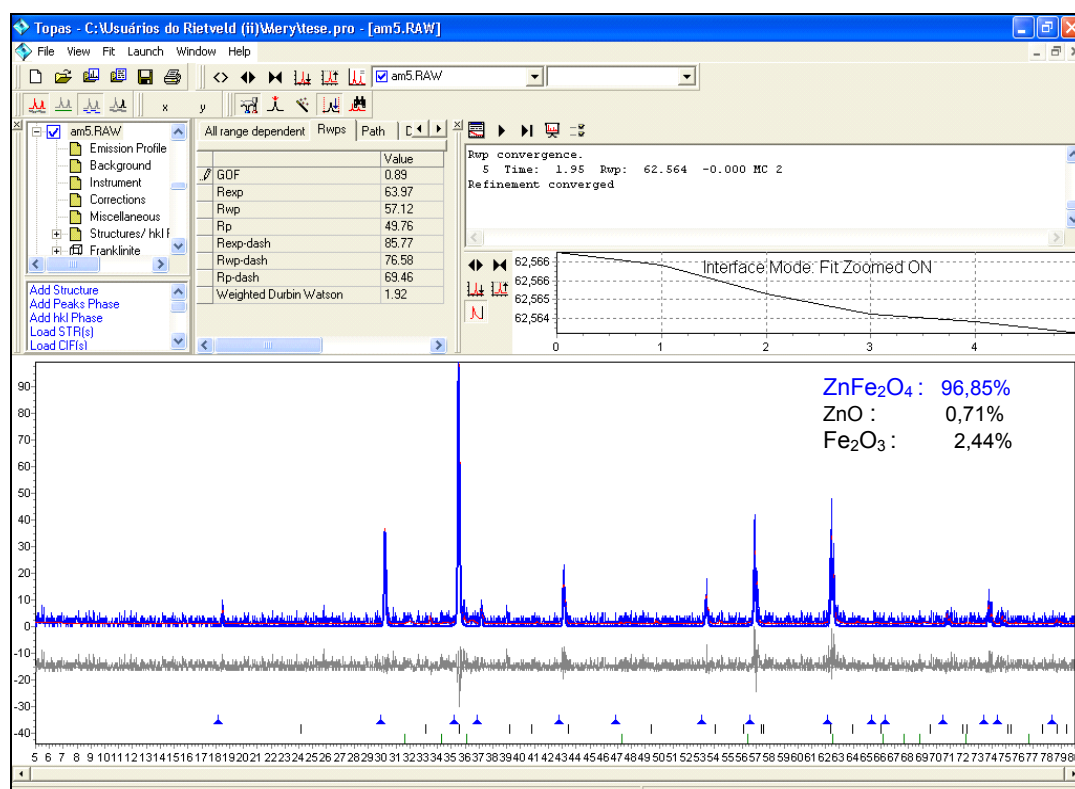


Figura 21 - Difratoograma da amostra de ferrita de zinco “Am15” ajustado segundo o método Rietveld

A Figura 21 ilustra o espectro de difração de raios X original, real ou observado da amostra “Am15”. O difratoograma em cor azul é o característico da fase franklinita ou ferrita de zinco e a minimização dos espectros assemelhando a uma linha reta, cor cinza.

Conclui-se, que o método de Rietveld representou uma ferramenta de determinação direta das fases de interesse presentes nas amostras de ferrita de zinco.

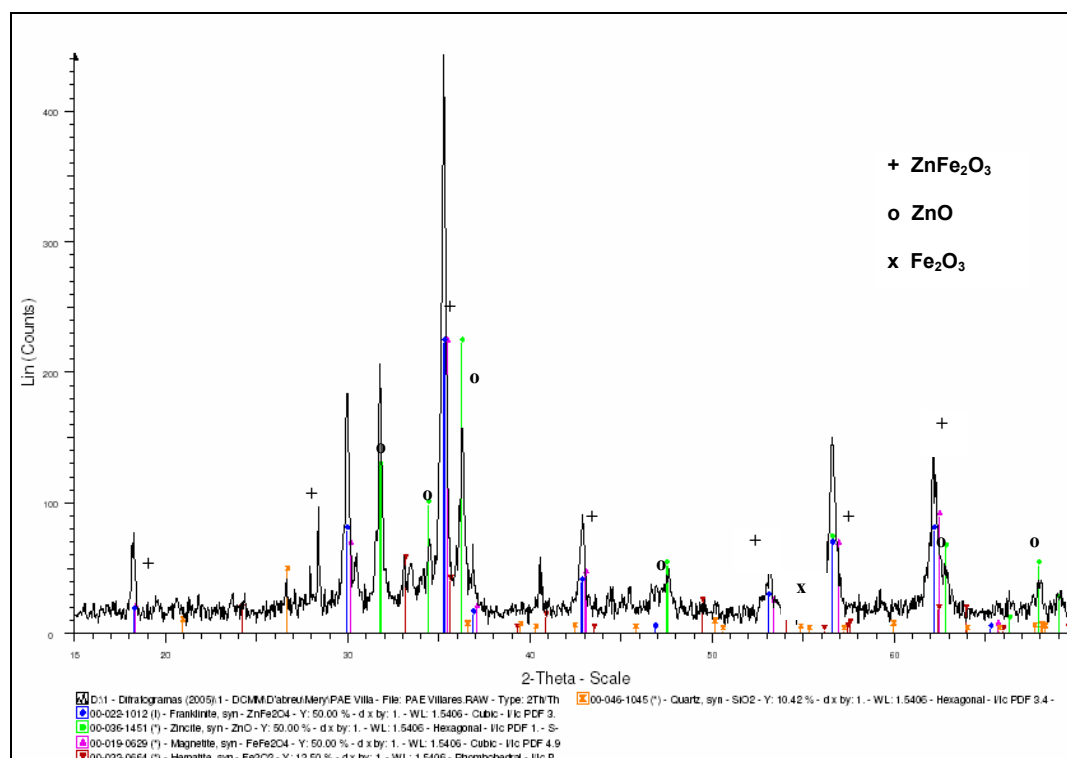
A análise química de compostos e elementos dos Pós de Aciaria Elétrica-PAE é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise química de compostos e elementos presentes nos Pós de Aciaria Elétrica - PAE

SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	“Fe ₂ O ₃ ”	MgO	CaO	“ZnFe ₂ O ₄ ” + “ZnO”	CdO	PbO	Al ₂ O ₃	C	S
2,81	1,87	0,28	0,40	3,77	3,85	44,04	1,19	1,98	28,00	0,06	2,50	0,57	1,38	0,73
Fe	Zn	Si	Mn	P	Cr	Na	K	Mg	Ca	Cd	Pb	Al	C	S
44,92	11,79	1,31	1,45	0,06	0,14	1,40	1,60	0,72	1,42	0,05	2,32	0,15	1,48	0,81

Nota-se, que a análise química não é suficiente para quantificar as fases franklinita ou ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e zincita ou óxido de zinco (ZnO) nos Pós de Aciaria Elétrica - PAE.

Difratogramas mostrando (a) principais compostos presentes nos Pós de Aciaria Elétrica-PAE e (b) resultados do ajuste segundo o método quantitativo Rietveld, são apresentados na Figura 22.



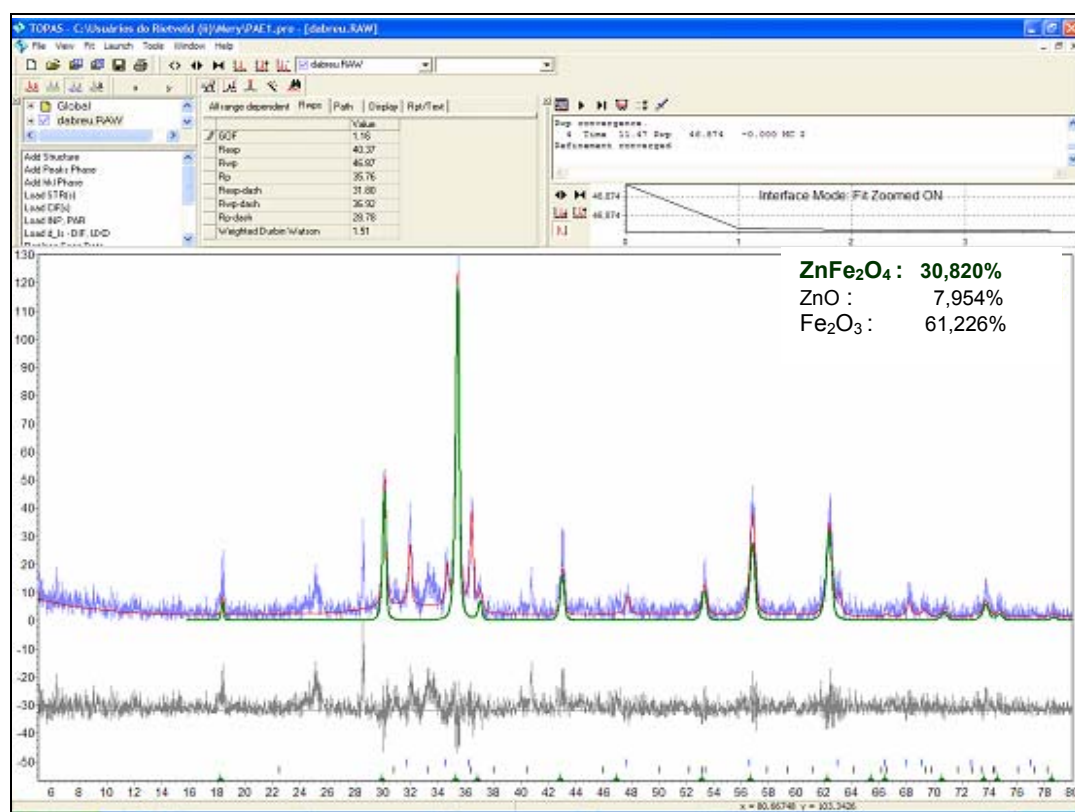


Figura 22 - Difractograma dos Pós de Aciaria Elétrica-PAE mostrando (a) principais fases constituintes e (b) ajuste segundo o método quantitativo Rietveld.

Na Figura 22-a observam-se os picos característicos correspondentes as principais fases presentes no PAE identificadas pelo software EVA do difratômetro de raios X. Estas são: franklinita (cor azul), zincita (cor verde) e hematita (cor vermelha). Já na Figura 22-b exibem-se os espectros de difração de raios X: original, real ou observado (cor azul), calculado pelo ajuste (cor vermelha), picos característicos correspondentes à fase franklinita ou ferrita de zinco (cor verde) e a minimização dos espectros real e calculado (cor cinza).

Neste caso a minimização dos espectros pelo método de Rietveld, não semelham uma linha reta, isto porque foram omitidas as análises e conseqüentes ajustes dos outros compostos presentes na amostra PAE (determinação indireta das fases de interesse).

Determinação de quantidades reais

Sabe-se que a análise química proporcionou os seguintes resultados:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 44,01 \quad e \quad \text{“ZnO”} + \text{“ZnFe}_2\text{O}_4\text{”} = 28 \% \quad (1)$$

Já a análise quantitativa obtida pelo refinamento do espectro de difração de raios X- método de Rietveld, supondo somente a presença das fases de interesse:

$$“Fe_2O_3 + ZnO + ZnFe_2O_4” = 100\% \text{ (i)}$$

O software determinou as seguintes quantidades:

$$\% Fe_2O_3 = 61,226 \quad \% ZnO = 7,954 \quad e \quad \% ZnFe_2O_4 = 30,82 \quad (2)$$

Segundo a análise química (Tabela 9) tem-se um 72,04% corresponde às fases de interesse: “Fe₂O₃” + “ZnO” + “ZnFe₂O₄” = 72,04 % (ii).

Logo, o cálculo proporcional em relação aos subtotais (i) e (ii), determinam:

$$\% Fe_2O_3 = 44,11 \quad \% ZnO = 5,73 \quad e \quad \% ZnFe_2O_4 = 22,20 \quad (3)$$

Como se pode observar, esta técnica determinou 44,11% para Fe₂O₃ comparado com 44,04 % Fe₂O₃ obtido pela análise química. O método de Rietveld ainda desdobrou a análise química das espécies “ZnO” + “ZnFe₂O₄” = 28 % em % ZnO = 5,73 e % ZnFe₂O₄ = 22,20.

A qualidade de refinamento obtida foi de 1,16, sinal de que o ajuste foi muito bom, e alias demonstrou que o método de Rietveld, além de verificar a análise química do Fe₂O₃ é uma ferramenta útil para quantificar de forma indireta as fases ZnO e ZnFe₂O₄ presentes na amostra PAE. Detalhes deste procedimento constam do Apêndice 2.

5. 3. Caracterização Microscópica

A caracterização microscópica dos materiais estudados foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5. 3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

O microscópio eletrônico de varredura trabalhou acoplado a um espectrômetro de difração de energia (EDS) a fim de permitir a determinação quantitativa dos elementos químicos em regiões entre 2 a 5µm de raio de ação. A imagem produzida corresponde a elétrons secundários com resolução de 1024 pixels em tons cinza, tanto na direção do eixo “x” como “y”.

As seguintes variáveis foram consideradas para a análise microestrutural das amostras estudadas:

(a) Análise morfológica realizada tendo em conta o aspecto visual apresentado nas imagens obtidas no MEV.

(b) A análise quantitativa EDS em diferentes pontos escolhidos nas imagens MEV (regiões denotados pela palavra “*spectrum 1, 2 e/ou 3*”), foram realizadas em três zonas estritas do briquete: periférica, intermediária e central.

(c) Imagens com aumentos de:

**10000x e 2000x*, para matérias primas (óxido de ferro (III) e óxido de zinco)

**5000x e 2000x*, para amostras de ferrita de zinco, pós de aciaria elétrica e produtos de redução da ferrita de zinco.

A Figura 23 ilustra as imagens MEV de óxido de ferro (III) e na Figura 24, o EDS correspondente à imagem MEV da Figura 23-b.

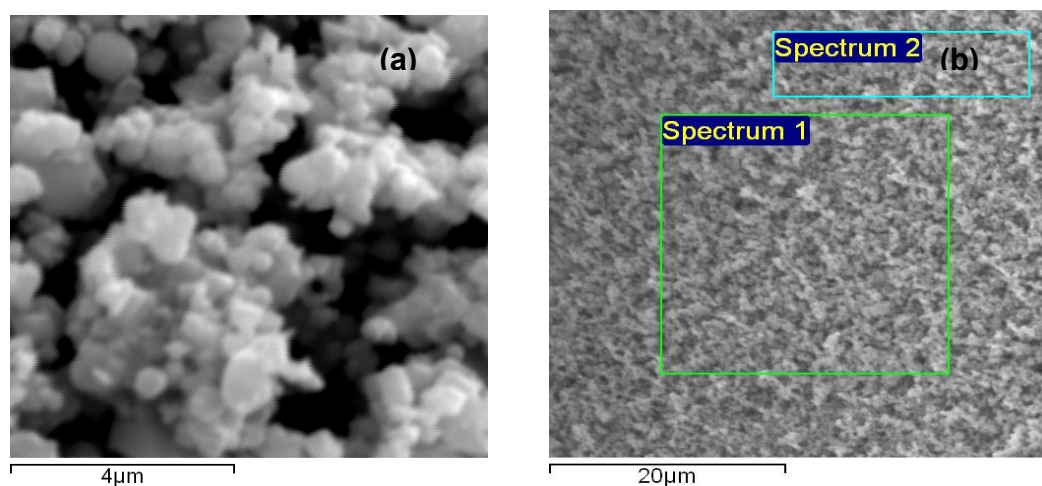


Figura 23 - Imagem MEV do óxido de ferro (III): (a) 10000x e (b) 2000x.

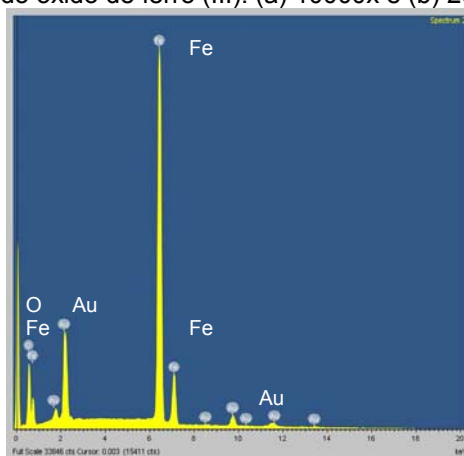


Figura 24 - EDS da imagem MEV da Figura 23-b

Na Tabela 10 mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 23-b.

Tabela 10 - Valores obtidos na análise quantitativa do MEV da amostra de óxido de ferro (III)

Elemento químico	% peso teórico	% peso real no Fe_2O_3	
O	30,06	26,93	27,31
Fe	69,94	73,07	72,69

A Figura 25 ilustra as imagens MEV do óxido de zinco e na Figura 26, o EDS correspondente à imagem MEV da Figura 25-b.

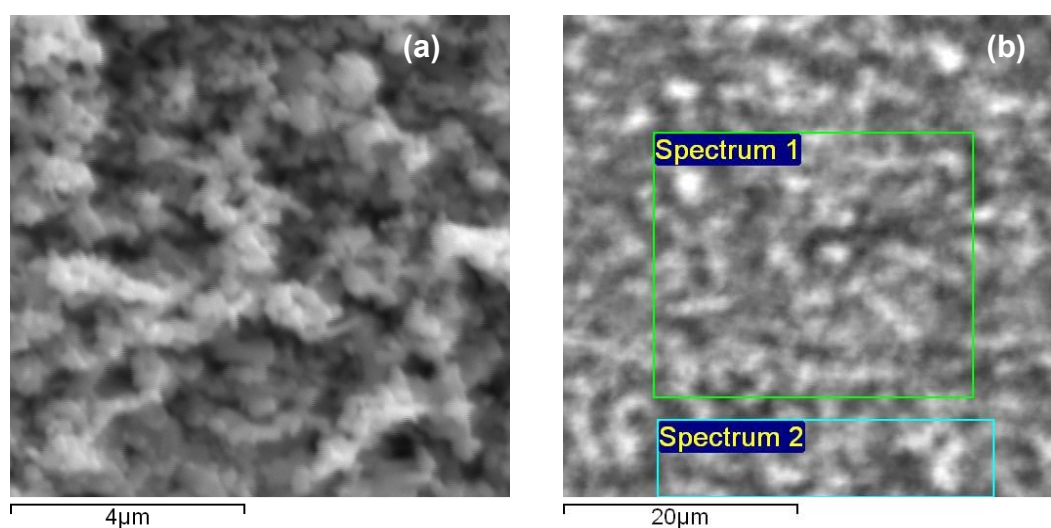


Figura 25 - Imagem MEV do óxido de zinco: (a) 10000x e (b) 2000x.

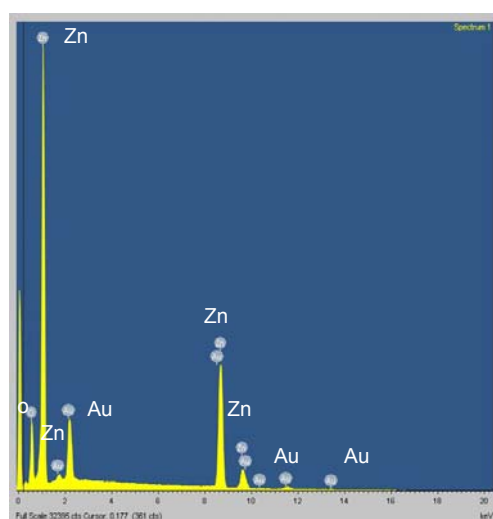


Figura 26 - EDS da imagem MEV da Figura 25-b

Na Tabela 11, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 25-b.

Tabela 11 - Valores obtidos na análise quantitativa do MEV da amostra de óxido de zinco

Elemento químico	% peso teórico	% peso real no ZnO	
O	19,66	16,29	16,37
Zn	80,34	83,71	83,63

Observam-se, tanto no óxido de ferro (III) como do óxido de zinco, composições químicas (% peso teórico) similares às composições obtidas via análise quantitativa por EDS (% peso real). Estes resultados de EDS confirmaram a pureza dos óxidos estudados.

A Figura 27 ilustra as imagens MEV da amostra de ferrita de zinco “Am15” e o EDS correspondente à imagem MEV da Figura 27-a é apresentado na Figura 28.

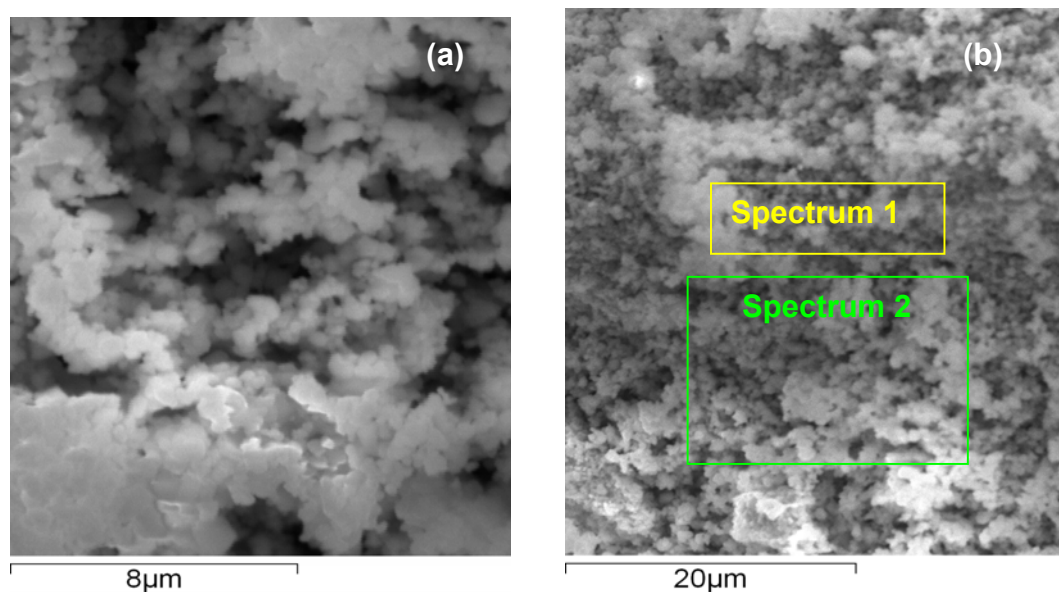


Figura 27 - Imagens MEV da amostra de ferrita de zinco “Am15”: (a) 5000x e (b) 2000x.

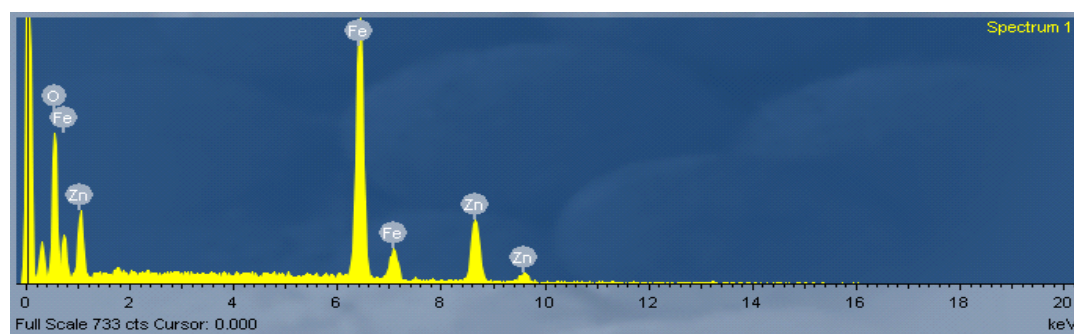


Figura 28 - EDS da imagem MEV da Figura 27-b

Na Tabela 12, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 27-a.

Tabela 12 - Valores obtidos na análise quantitativa do MEV da amostra de ferrita de zinco “Am15”

Elemento químico	% peso teórico	% peso real na ZnFe_2O_4		
O	26,55	22,37	21,29	25,84
Fe	46,33	47,48	48,75	45,34
Zn	27,12	30,16	29,96	28,82

A Figura 27-a mostra a morfologia da amostra de ferrita de zinco “Am15” similar à amostra de óxido de ferro (III) observada na Figura 23-a, isto porque se observam em ambas as imagens, fases predominantes de agregados globulares¹ de óxido de ferro (III) em tons claros.

De maneira análoga ao caso anterior a análise quantitativa via EDS realizada em diferentes pontos escolhidos aleatoriamente na amostra “Am15” (% peso real na ZnFe_2O_4), demonstram composições químicas similares em relação à composição química da ferrita de zinco pura (% peso teórico).

A Figura 29 ilustra as imagens MEV da amostra de Pós de Aciaria Elétrica-PAE, a: (a) 5000x e (b) 2000x. O espectro de difração EDS correspondente à imagem MEV da Figura 29-a, mostra-se na Figura 30.

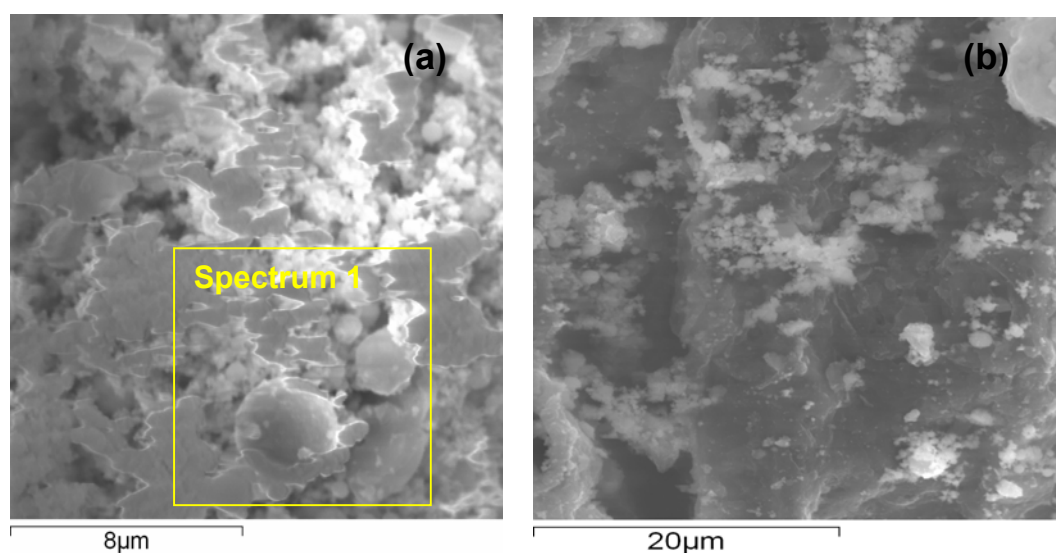


Figura 29 - Imagens MEV da amostra PAE: (a) 5000x e (b) 2000x

¹ Agregado globular: indivíduos radiados formando grupos esféricos ou semi-esféricos.

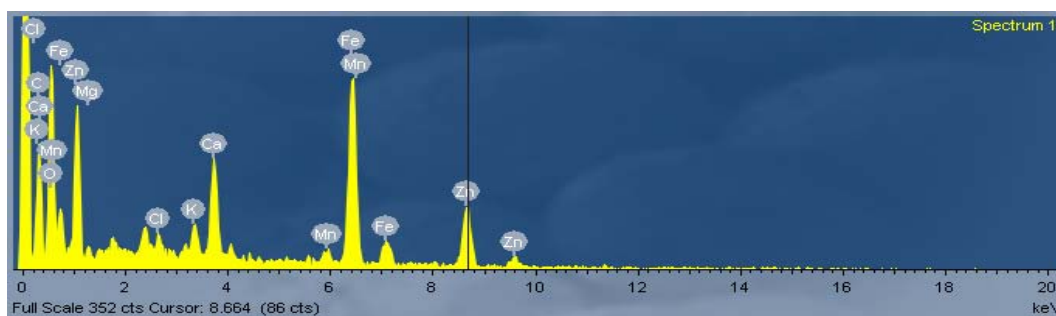


Figura 30 - EDS da imagem MEV da Figura 29-a

A Figura 29-a mostra no “*spectrum 1*” típicos glóbulos esféricos de ferro numa matriz escura não muito bem diferenciada, que pode estar constituída por silicatos ou espinélios de silício, manganês, zinco e/ou ferro. Na Figura 29-b notam-se na matriz escura algumas partículas que tendem a existir como agregados formados de muitas partículas finas individuais.

O gráfico EDS da Figura 30 revela a presença de elementos majoritários tais como ferro e zinco na amostra PAE, confirmando a análise química elementar deste composto mostrada na Tabela 9.

Produtos de redução da ferrita de zinco

Os produtos de redução escolhidos, para a análise morfológica e quantitativa via EDS das suas principais imagens geradas no MEV são os seguintes:

PR1:	100%CO	1073K	8min
PR2:	100%CO	1073K	56,5min
PR3:	100%CO	1073K	105min
PR4:	75%CO-25%CO ₂	1073K	105min
PR5:	50%CO-50%CO ₂	1073K	105min
PR6:	100%CO	1223K	8min
PR7:	100%CO	1223K	56,5min
PR8:	100%CO	1223K	105min
PR9:	75%CO-25%CO ₂	1223K	105min
PR10:	50%CO-50%CO ₂	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

A Figura 31 ilustra as imagens MEV da amostra PR1: 100%CO-1073K-8min e na Figura 32, EDS representativos da imagem MEV da Figura 31-a.

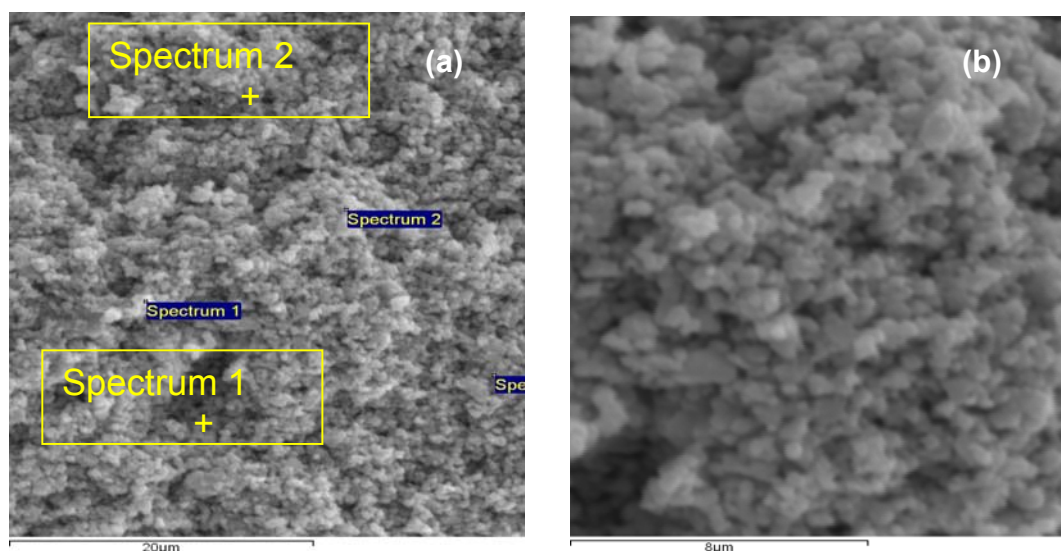


Figura 31 - Imagens MEV da amostra PR1: 100%CO-1073K-8min: (a) 2000x e (b) 5000x

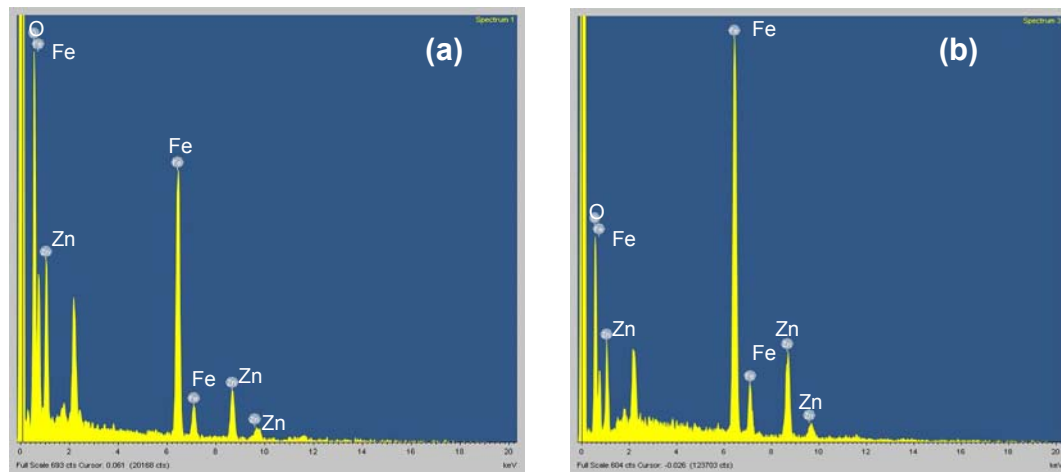


Figura 32 - EDS da imagem MEV Figura 31-a: (a) EDS 1 e (b) EDS 2.

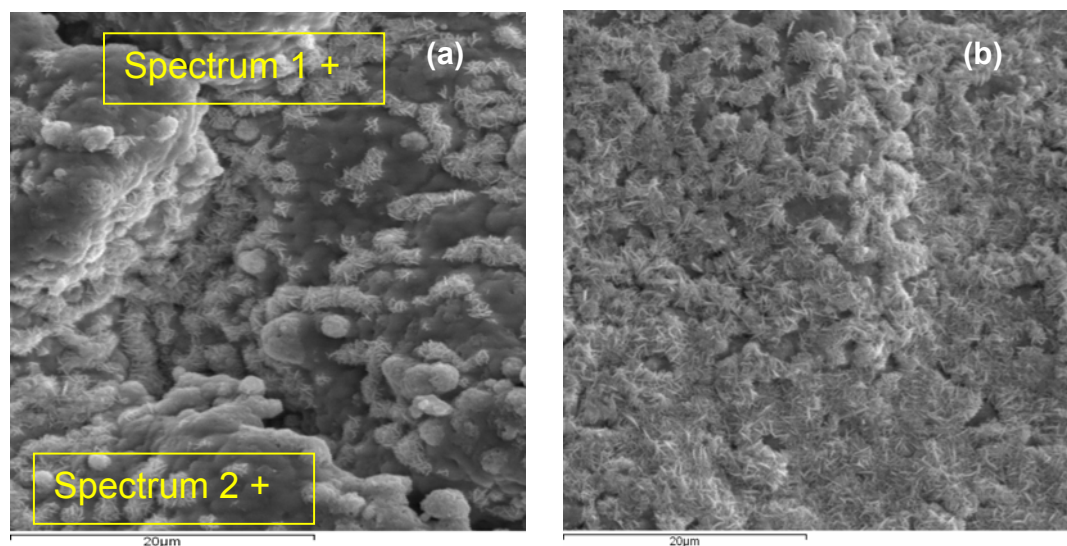
A Tabela 13 ilustra os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 31-a.

Tabela 13 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 31-a

Elemento químico	% elementos					
	EDS 1				EDS 2	
O	37,14	30,4	33,72	30,45	15,87	19,31
Fe	43,32	49,14	45,89	43,95	51,12	53,20
Zn	19,54	20,46	20,39	25,60	33,01	27,50

A morfologia observada na amostra PR1: 100%CO-1073K-8min, não é muito diversificada em relação à morfologia da ferrita de zinco inicial “Am15” (Figura 27-b) mas a análise quantitativa por EDS (Tabela 13) e os gráficos EDS da Figura 32, indicam dois grupos de composições químicas um tanto diferentes entre si (EDS 1 e EDS 2). Estas composições revelaram predominantemente zonas de remoção de oxigênio ou estágios iniciais de redução (reação química na interface ZnFe_2O_4 - CO).

A Figura 33 ilustra as imagens MEV da amostra PR2: 100%CO-1073K-56,5min e na Figura 34, EDS representativos das imagens MEV da Figura 33.



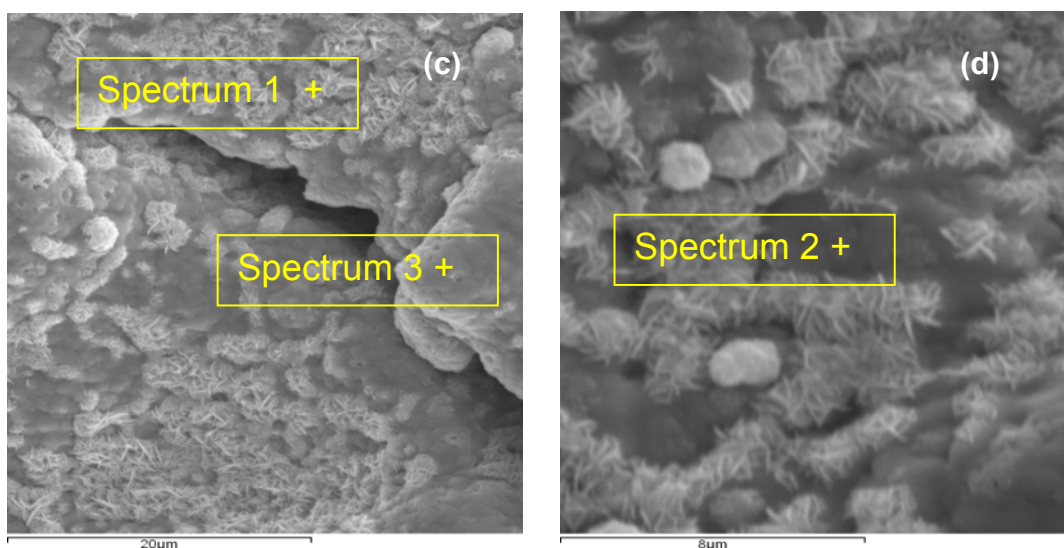


Figura 33 - Imagens MEV da amostra PR2: 100%CO-1073K-56,5min: (a) 2000x-zona periférica 1, (b) 2000x-zona intermediária (c) 2000x-zona periférica 2 e (d) 5000x-zona periférica 1.

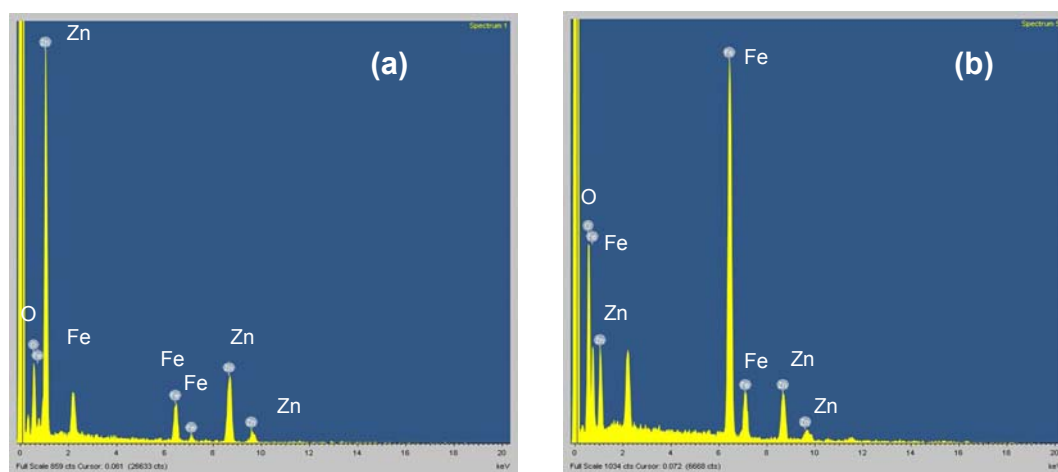


Figura 34 - EDS da imagem MEV da Figura 33: (a) EDS 1 - EDS 2 e (b) EDS 3

No caso da amostra PR2: 100%CO-1073K-56,5min (Figura 33), já a morfologia observada é claramente diversificada em relação à anterior e está constituída por finas camadas de wüstita (FeO) e possivelmente óxidos mistos do tipo $(\text{Zn,Fe})\text{O}$, zonas com ferro denso recobrendo alguns poros na forma de agregados botrioidais² ou reniformes³ - *spectrum 3*. Outras zonas evidenciam a presença de óxido de zinco- *spectrum 1* em finos agregados aciculares que se deslocam desde o interior da amostra reduzida a través dos poros formados

² Agregados botrioidais: quando as formas globulares estão em grupos. A palavra deriva do grego, significando semelhante a um cacho de uvas.

³ Agregado reniforme: indivíduos radiados terminando em massas arredondadas que se assemelham a um rim.

na wüstita e óxidos mistos de ferro e zinco. Observam-se também poros de diferentes volumes.

Cabe ressaltar que a formação de poros na superfície da wüstita, apresenta os óxidos como agregados botrioidais ou reniformes. Esta morfologia evidencia a decomposição da ferrita de zinco e o início da redução simultânea dos óxidos envolvidos (ZnO, wüstita (FeO) e/ou óxidos mistos tipo (Zn,Fe)O).

Na Figura 34, o EDS 1 é um tanto similar ao EDS 2 porém ambos os EDS representou-se como um único gráfico em (a). Nos EDS 1 e EDS 2 mostram-se picos de difração característicos do elemento Zn relativamente mais intensos em relação aos picos do Fe, já (b) no EDS 3 acrescentam-se os picos característicos de difração do Fe em relação aos correspondentes ao Zn (zonas ricas em ferro denso).

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 33-a.

Tabela 14 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 33

Elemento químico	% elementos											
	EDS 1			EDS 2				EDS 3				
O	17,50	20,66	18,03	21,53	29,34	28,48	17,92	21,35	23,36	29,67	22,16	
Fe	30,18	26,42	20,64	29,65	25,59	23,29	37,90	59,25	54,39	54,58	56,90	
Zn	52,32	52,91	61,33	48,83	45,08	48,22	44,18	19,40	22,25	15,75	20,94	

Na Tabela 14 mostram-se grupos de composições químicas quase uniformes em relação ao conteúdo de oxigênio. No grupo de composições EDS 1 observam-se altos teores de zinco e baixos teores de ferro com respeito aos seus correspondentes no EDS 3, mostrando em EDS 1 um estágio inicial de redução. Porém os grupos de composições químicas correspondentes aos EDS 2 e EDS 3 refletem-se como estágios intermediário e final de redução respectivamente. Cabe ressaltar que no EDS 3 mostram-se zonas de relativamente alta remoção do zinco sinal de início da nucleação do ferro. Esta análise confirma o fato de ter iniciado a redução simultânea dos óxidos envolvidos.

A Figura 35 ilustra as imagens MEV da amostra PR3: 100%CO-1073K-105min e na Figura 36, EDS representativos das imagens MEV da Figura 35.

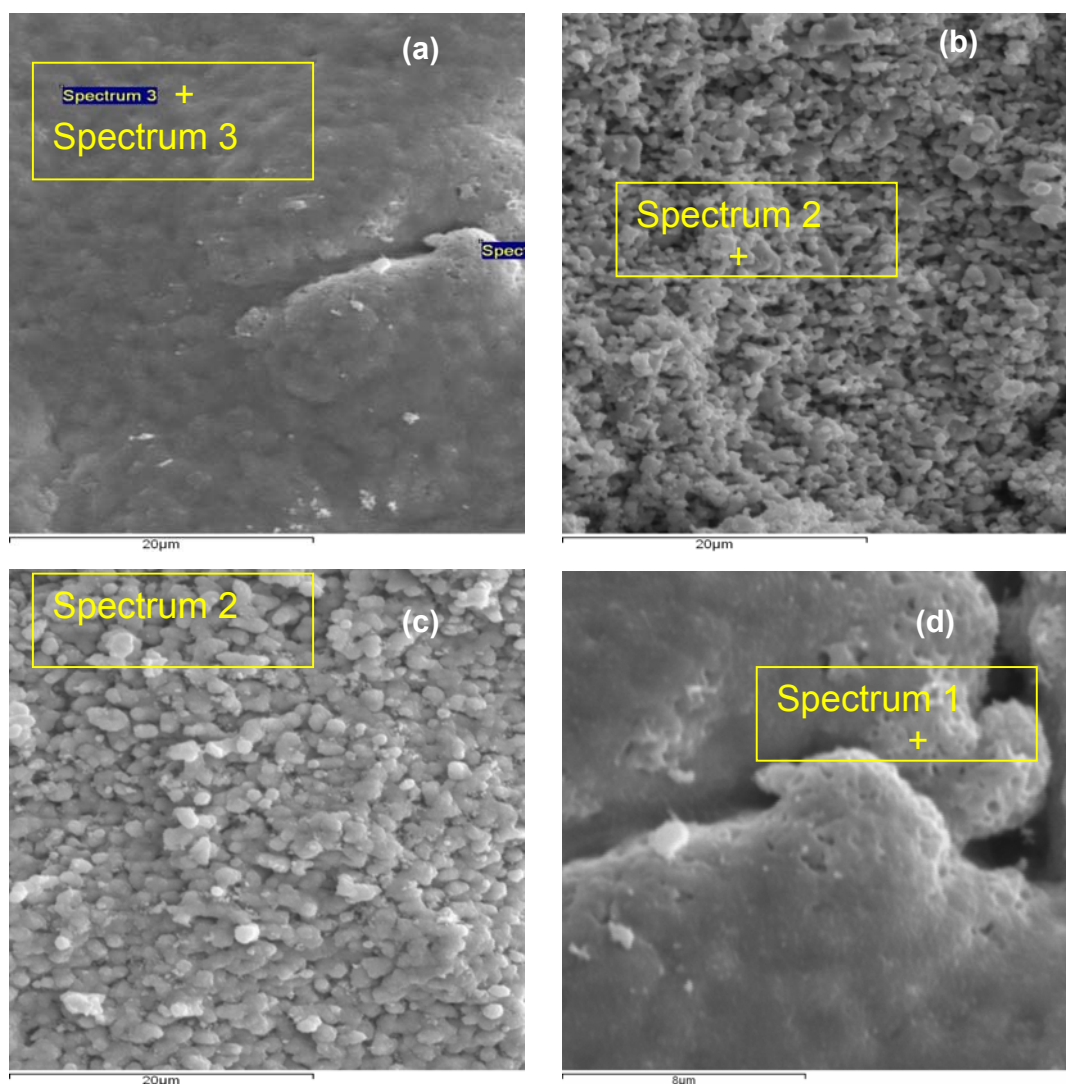


Figura 35 - Imagens MEV da amostra PR3: 100%CO-1073K-105min: (a) 2000x-zona periférica (b) 2000x-zona central (c) 2000x-zona intermediária e (d) 5000x-zona periférica.

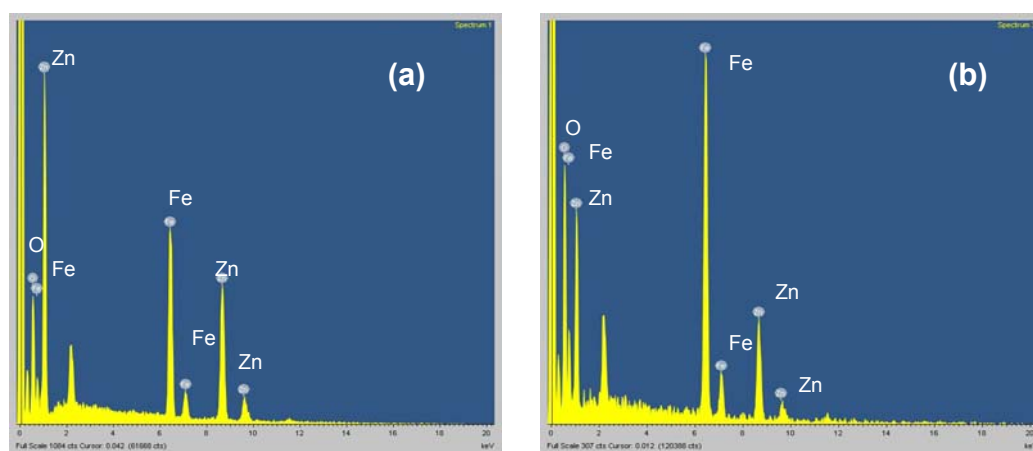


Figura 36 - EDS da imagem MEV da Figura 35: (a) EDS 1 e (b) EDS 2 - EDS 3

Na Figura 35-a e Figura 35-d, a microestrutura da amostra PR3: 100%CO-1073K-105min observa zonas compactas de ferro denso, coerente com a morfologia TIPO C (wüstita densa coberta de ferro denso) - *spectrum 3*. Uma trinca formada desde a zona periférica até o interior do briquete como consequência da formação de grandes ramificações de poros. Notam-se também alguns microporos na zona trincada, dando a aparência de um ferro poroso - morfologia TIPO A (ferro poroso) - *spectrum 1*. Nas microestruturas da Figura 35-b e Figura 35-c apresentam-se morfologias constituídas de minúsculos núcleos de ferro denso bem sinterizados, coerentes com a morfologia TIPO B (wüstita porosa coberta de ferro denso). Observam-se ainda algumas finas inclusões em tons claros de óxido de zinco.

Na Tabela 15 mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 35.

Tabela 15 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 35

Elemento químico	% elementos						
	EDS 1		EDS 2			EDS 3	
O	24,03	28,78	26,49	26,11	25,85	8,39	10,08
Fe	13,42	15,96	69,49	69,62	69,27	84,94	83,58
Zn	62,55	55,26	4,02	4,27	4,88	6,68	6,34

Observa-se na Tabela 15, no EDS 1 ainda há zonas ricas em óxido de zinco e nos EDS 2 e EDS 3, a percentagem de ferro cresceu significativamente comparada com o EDS 1, confirmando o andamento da metalização.

A Figura 37 ilustra as imagens MEV da amostra PR4: 75%CO-25%CO₂-1073K-105min e na Figura 38, EDS representativos das imagens MEV da Figura 37.

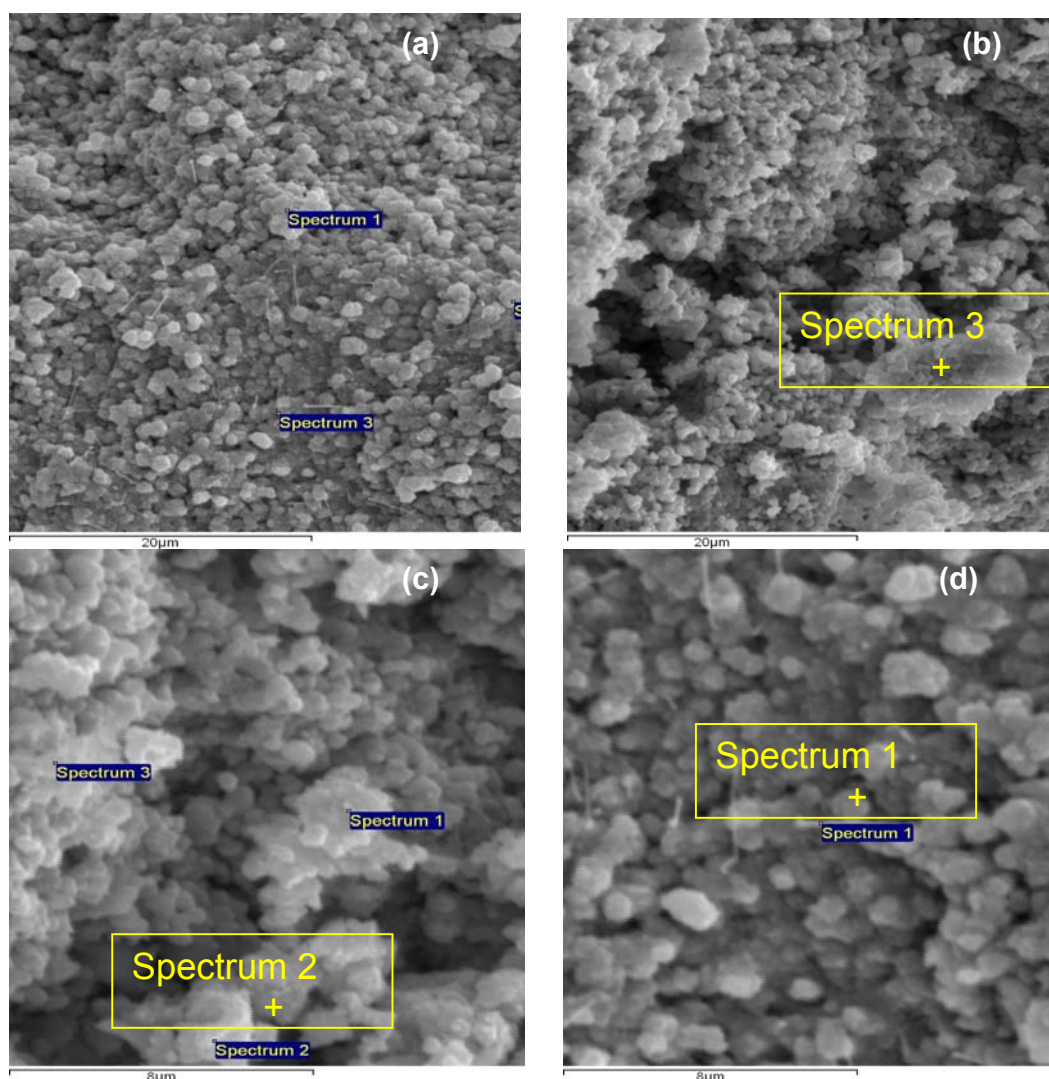


Figura 37 - Imagens MEV da amostra PR4: 75%CO-25%CO₂-1073K-105min: (a) 2000x-zona periférica, (b) 2000x-zona intermediária (c) 5000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica.

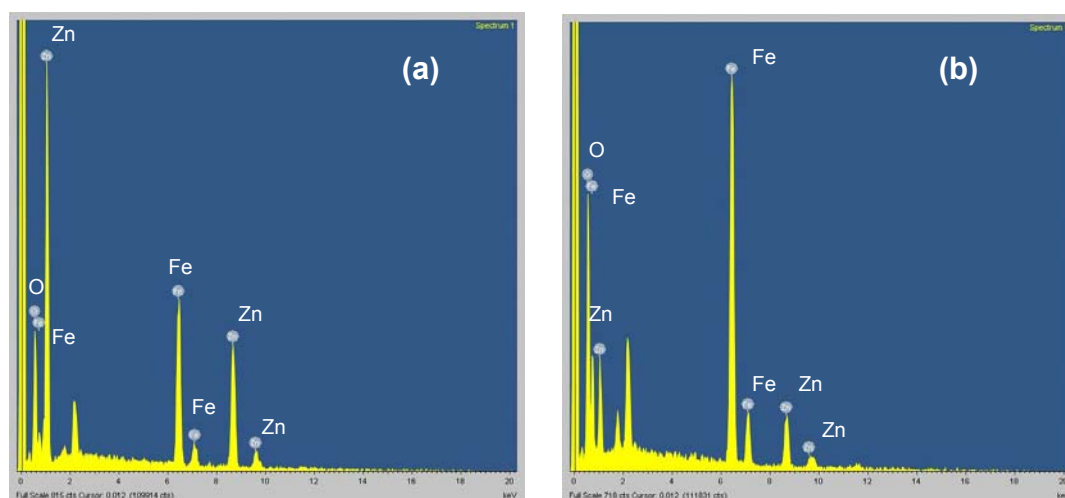


Figura 38 - EDS da imagem MEV da Figura 37: (a) EDS1 e (b) EDS 2 - EDS 3

Na Figura 37, a morfologia apresentada na amostra PR4: 75%CO-25%CO₂-1073K-105min não é muito diversificada porque o processo deu-se em uma atmosfera menos redutora quando comparada com 100%CO. Nota-se em (c) a fase ferrita de zinco em típicos agregados globulares na parte central do briquete ainda sem reagir. Em (b) observa-se a presença de poros na wüstita (FeO) também e alguns núcleos de ferro - *spectrum 3*. Também a presença de alguns finos agregados aciculares de óxido de zinco fica evidenciada em (a) e (d). Esta morfologia trai o início da redução simultânea dos óxidos envolvidos.

Na Tabela 16 mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 37.

Tabela 16 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 37

Elemento químico	% elementos											
	EDS 1				EDS2				EDS 3			
O	19,66	30,29	14,35	11,46	34,58	35,79	35,28	35,51	31,88	34,48	24,98	
Fe	28,10	23,87	36,31	33,71	47,60	48,60	49,30	50,21	50,09	50,04	56,25	
Zn	52,24	45,84	49,34	54,83	17,82	15,61	15,42	14,28	18,03	15,48	18,77	

Pela análise quantitativa da Tabela 16 pode-se concluir por três grupos de composições químicas quase uniformes (EDS 1 e EDS 2-EDS 3). No grupo de composições EDS 1, observa-se a presença majoritária do elemento zinco, sinal de que existe ferrita de zinco e óxido de zinco ainda sem reagir. Já nos grupos EDS 2 e EDS 3, ocorrem uma diminuição dos teores de zinco e incremento dos teores de oxigênio e de ferro em relação ao EDS 1, evidenciando o início da redução simultânea dos óxidos envolvidos. Estas afirmações podem ser confirmadas pelos gráficos EDS da Figura 38.

A Figura 39 ilustra as imagens MEV da amostra PR5: 50%CO-50%CO₂-1073K-105min e na Figura 40, EDS representativo das imagens MEV da Figura 39.

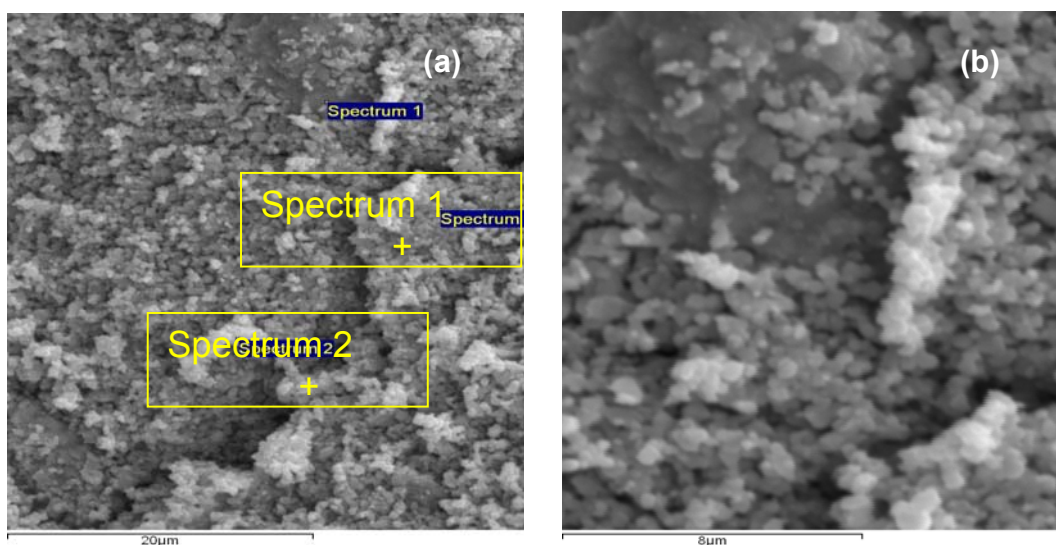


Figura 39 - Imagens MEV da amostra PR5: 50%CO-50%CO₂-1073K-105min: (a) 2000x - zona periférica e (b) 5000x - zona central.

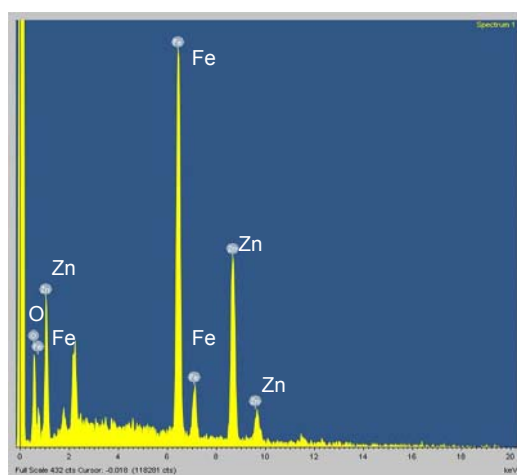


Figura 40 - EDS da imagem MEV da Figura 39-a

Na Figura 39, a morfologia apresentada na amostra PR5: 50%CO-50%CO₂-1073K-105min é semelhante à amostra PR4: 75%CO-25%CO₂-1073K-105min, isto se devendo obviamente à presença de agregados globulares de ferrita de zinco e alguns traços de óxido de zinco nos poros, evidenciando zonas de remoção do oxigênio o início da redução simultânea dos óxidos envolvidos. Esta morfologia é própria do processo a baixas temperaturas, tempos prolongados e atmosfera pouco redutora.

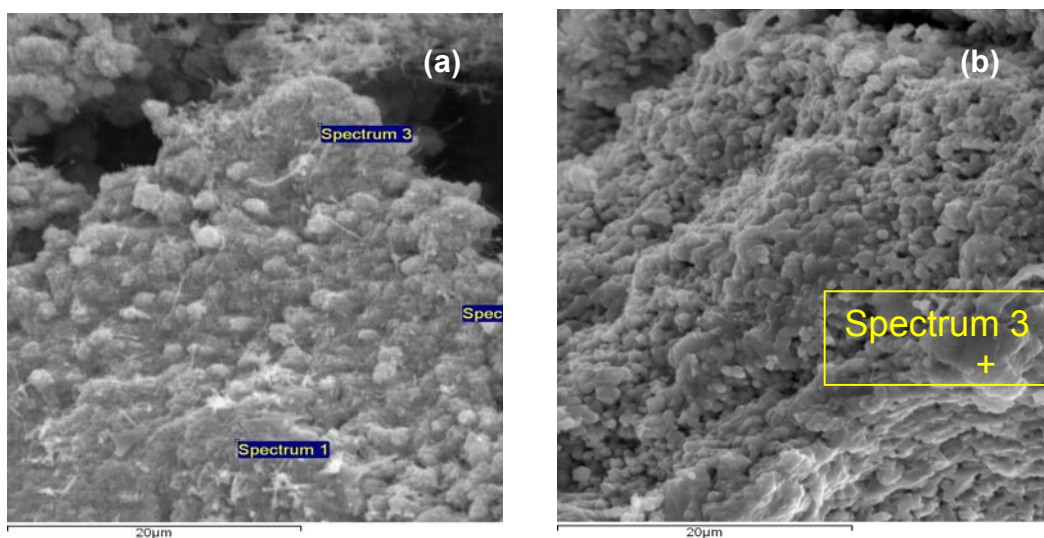
Na Tabela 17, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 39.

Tabela 17 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 39

Elemento químico	% elementos				
	EDS				
O	8,34	13,34	19,13	25,16	31,06
Fe	41,70	56,36	56,16	39,63	44,72
Zn	49,96	30,31	24,70	35,21	24,22

Pela observação dos EDS da Figura 40 e a análise quantitativa da Tabela 17 verificou-se a existência de zonas gradualmente reduzidas. Os resultados do EDS apresentam teores de Fe relativamente altos em relação aos teores do Zn o que é sinal do início da redução simultânea dos óxidos envolvidos.

A Figura 41 ilustra as imagens MEV da amostra PR6: 100%CO-1223K-8min e na Figura 42, EDS representativos das imagens MEV da Figura 41.



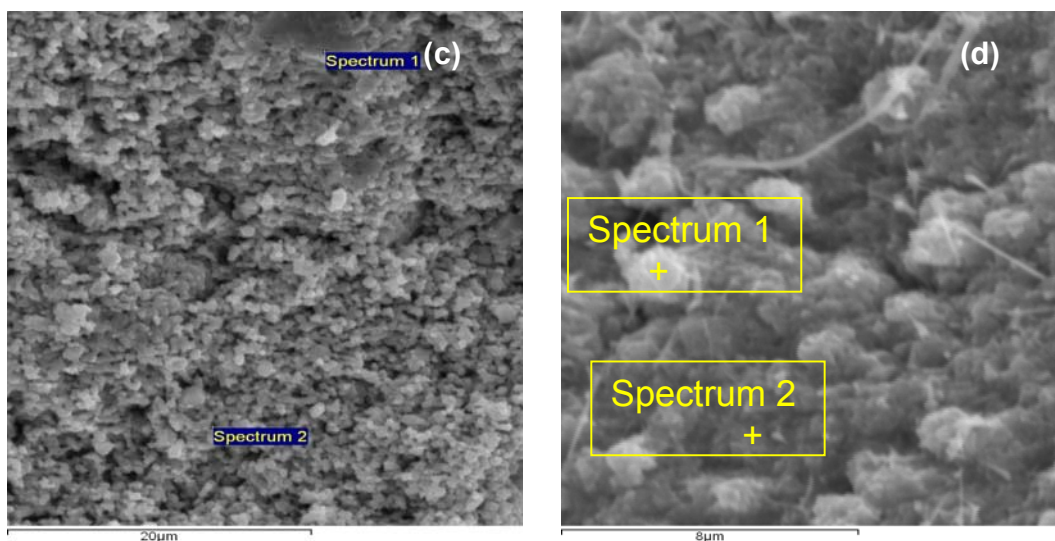


Figura 41 - Imagens MEV da amostra PR6: 100%CO-1223K-8min: (a) 2000x-zona periférica, (b) 2000x-zona intermediária (c) 5000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica.

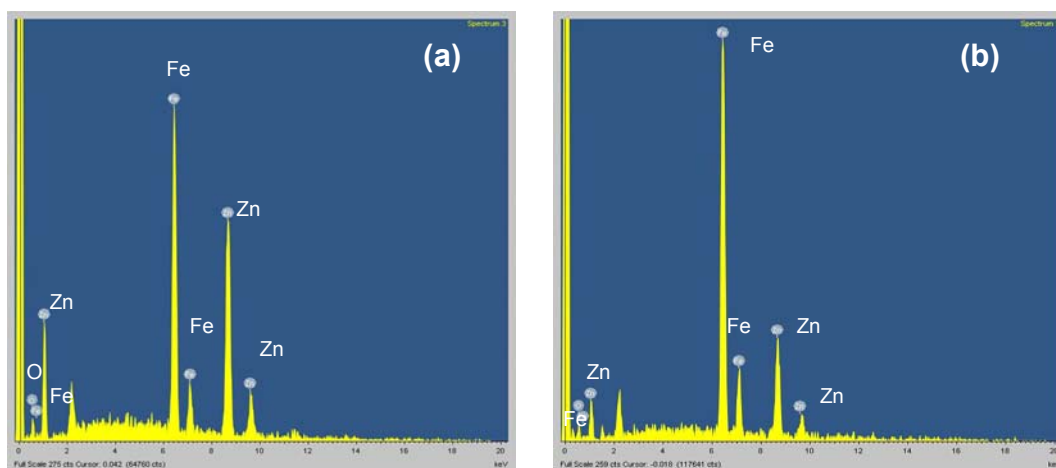


Figura 42 - EDS das imagens MEV da Figura 41: (a) EDS 1 e (b) EDS 2

Da mesma forma que foram descritas as amostras PR1, PR2 e PR3 (atmosfera de redução 100%CO) na Figura 41, a amostra PR6: 100%CO-1223K-8min possui alguns poros de grande volume como resultado da vaporização do zinco (a). Em (b) finas camadas de ferro denso na forma de agregados botrioidais ou reniformes - *spectrum 3* é evidente. Em (c) observa-se zonas não muito bem definidas em quanto a sua morfologia. Em (d) nota-se claramente a decomposição da ferrita de zinco para seus óxidos constituintes e a subsequente redução simultânea destes, denotadas pela presença de finos cristais do óxido de zinco,

constituídos de pequenas ramificações dendríticas⁴ ou agregados aciculares⁵ - em formato claro, imerso nos poros formados na wüstita - em formato escuro.

Na Tabela 18, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 41.

Tabela 18 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 41

Elemento químico	% elementos								
	EDS 1			EDS 2			EDS 3		
O	2,29	8,88		2,17	2,06	11,13	28,67	23,86	21,73
Fe	34,32	18,76		57,99	62,52	41,55	47,02	55,67	50,59
Zn	63,39	72,36		39,84	35,42	47,32	24,31	20,47	27,67

Na análise quantitativa via EDS observada na Tabela 18, podem-se encontrar três zonas de redução: EDS 3 zona inicial de redução, onde se pode observar um ponto com composição química similar à ferrita de zinco teórica (26,55%O, 46,33%Fe e 27,12%Zn), sinal de ainda estar frente à ferrita de zinco sem reagir (parte central do briquete). O EDS 2 revela o início da remoção do oxigênio. O EDS 1 constituído por duas composições elementares diferentes é sinal da existência de algumas zonas ricas em óxido de zinco (zona periférica do briquete). A análise dos EDS da Figura 42, constituídos por picos característicos de difração de Fe mais intensos em relação ao Zn, verificou a existência destas zonas de redução (início da metalização).

A Figura 43 ilustra as imagens MEV da amostra PR7: 100%CO-1223K-105min e na Figura 44, EDS representativos das imagens MEV da Figura 43.

⁴ Dendríticos ou arborescente, agregados de cristais mais ou menos distintos em ramos delgados divergentes semelhantes a uma planta.

⁵ Agregados aciculares: cristais delgados a finos semelhantes a agulhas.

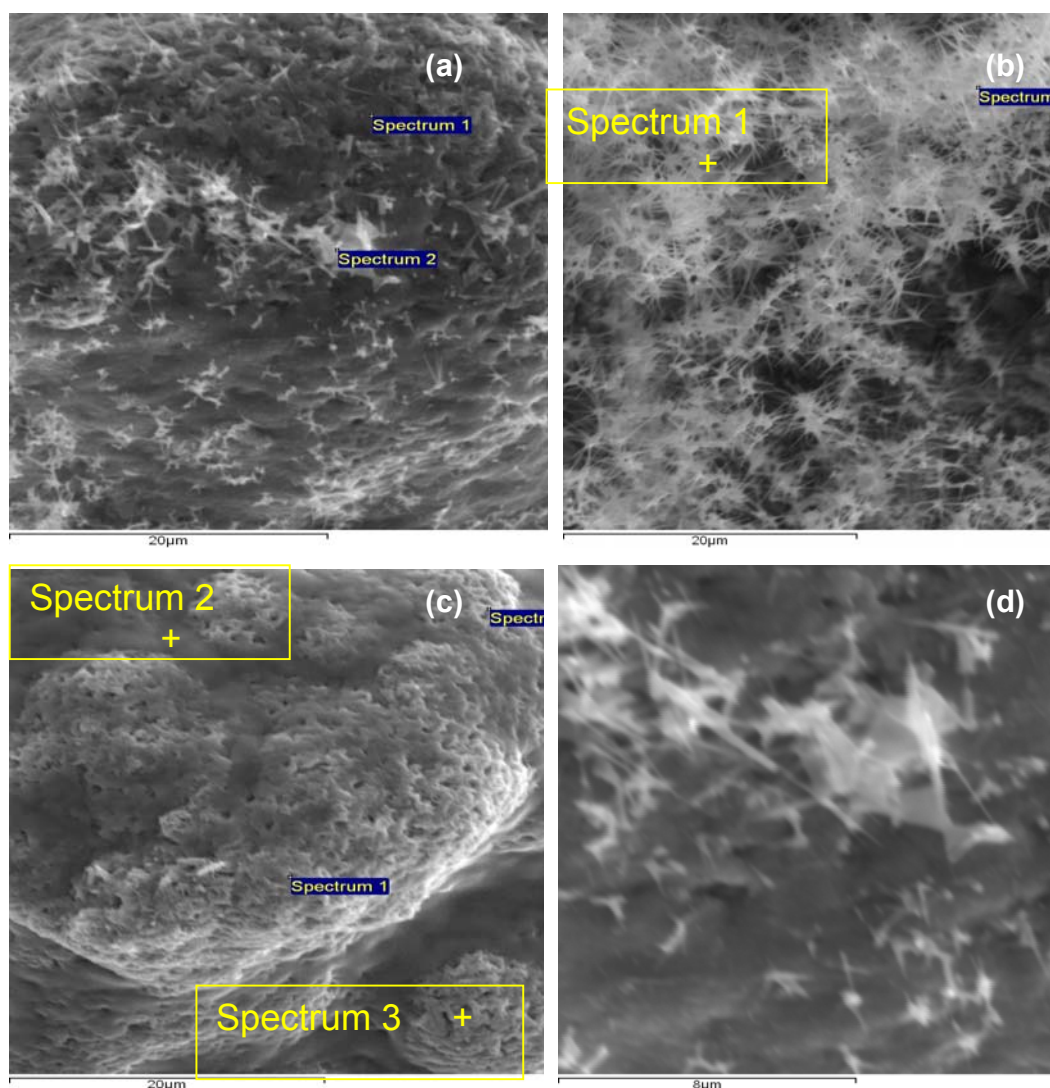


Figura 43 - Imagens MEV da amostra PR7: 100%CO-1223K-56,5min: (a) 2000x-zona periférica 1 (b) 2000x-zona periférica 2 (c) 2000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica 1.

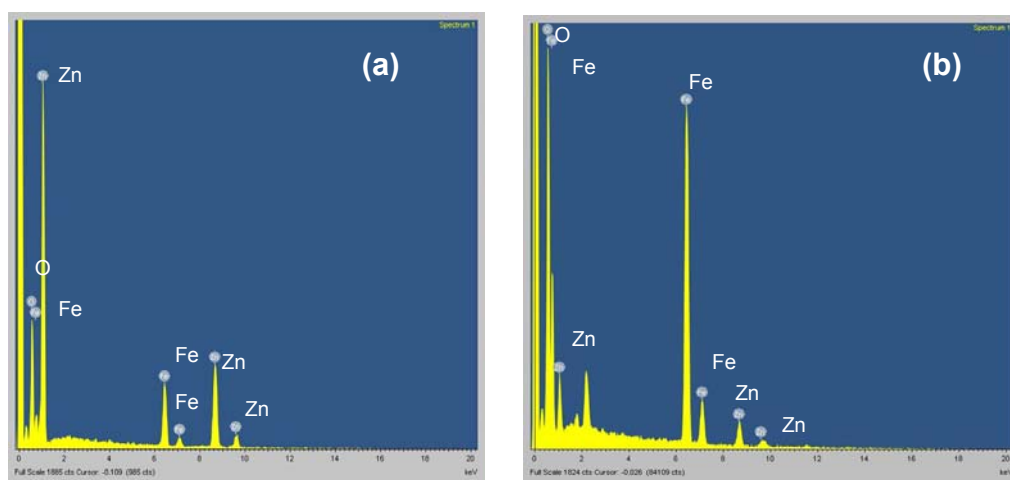


Figura 44 - EDS das imagens MEV da Figura 43: (a) EDS 1 e (b) EDS 2

As microestruturas apresentadas na amostra PR7: 100%CO-1223K-56,5min destacam a morfologia típica do óxido de zinco constituída por cristais bem definidos, na forma de agregados dendríticos ((a), (b), e (d)), recobrindo os poros formados na matriz constituída pela wüstita e/ou óxidos mistos de zinco e ferro- *spectrum 1*. Em (c) nota-se claramente a típica morfologia TIPO B constituída por alguns núcleos de ferro denso recobrindo os poros da wüstita porosa- *spectrum 2* e outras zonas observam a morfologia TIPO A, constituída por ferro poroso- *spectrum 3*.

Na Tabela 19, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 43.

Tabela 19 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 43

Elemento químico	% elementos					
	EDS 1				EDS 2	
O	27,31	33,20	21,62	22,57	35,72	26,83
Fe	16,02	9,72	9,87	10,42	55,07	62,88
Zn	56,67	57,08	68,5	67,01	9,21	10,29

Os gráficos dos EDS mostrados na Figura 44 e a análise quantitativa da Tabela 19 acusam a presença de duas zonas de redução, denotadas por dois grupos de composições químicas EDS 1 e EDS 2 diferentes. No EDS 1, mostram-se estágios iniciais de redução do óxido de zinco denotados por altos teores de zinco e no EDS 2 observa-se uma clara remoção do zinco (redução do óxido de zinco) a expensas do incremento do teor de ferro, porém esta zona reflete numa predominância da redução dos óxidos de ferro.

A Figura 45 ilustra as imagens MEV da amostra PR8: 100%CO-1223K-105min e na Figura 46, o EDS representativo das imagens MEV da Figura 45.

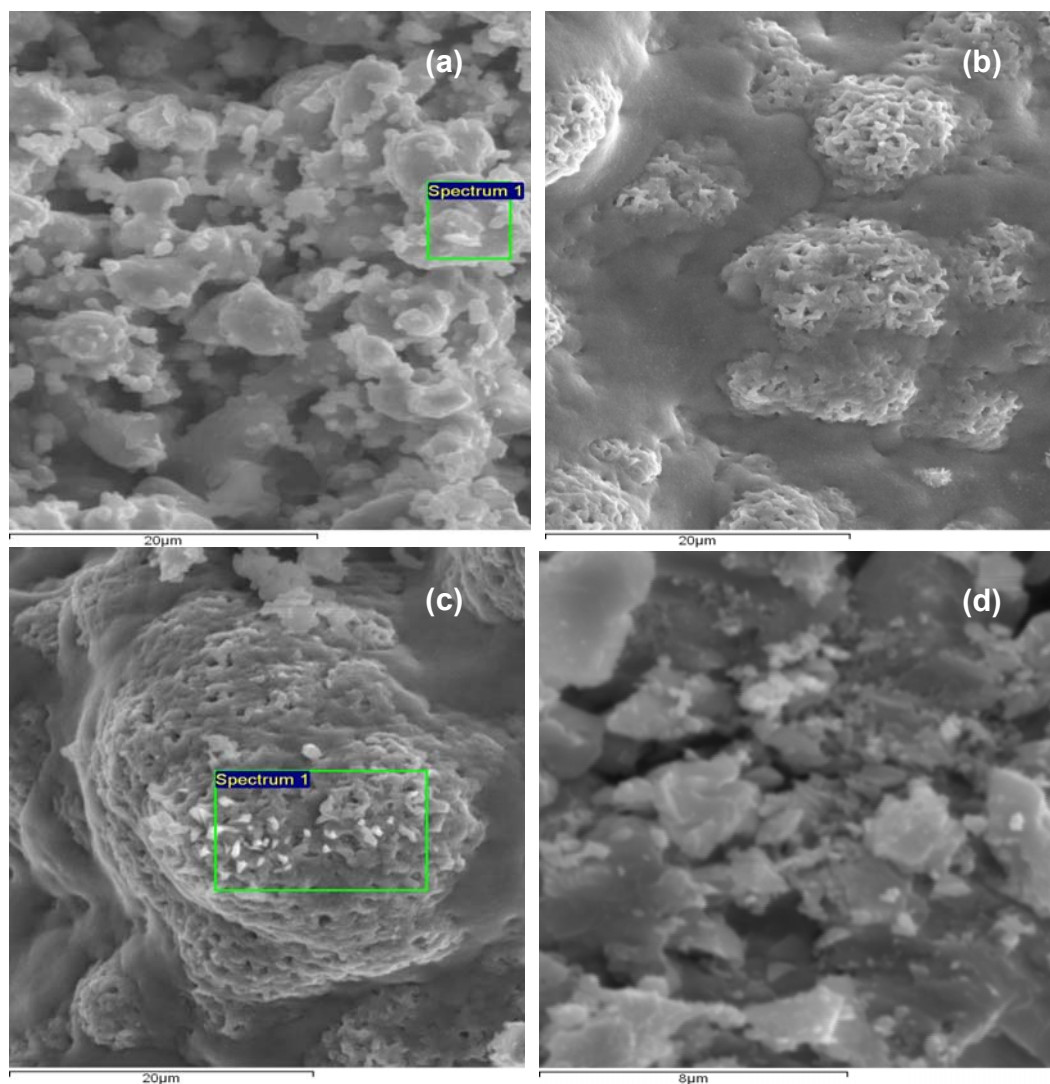


Figura 45 - Imagens MEV da amostra PR8: 100%CO-1223K-105min: (a) 2000x-zona periférica (b) 2000x-zona intermediária (c) 2000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica.

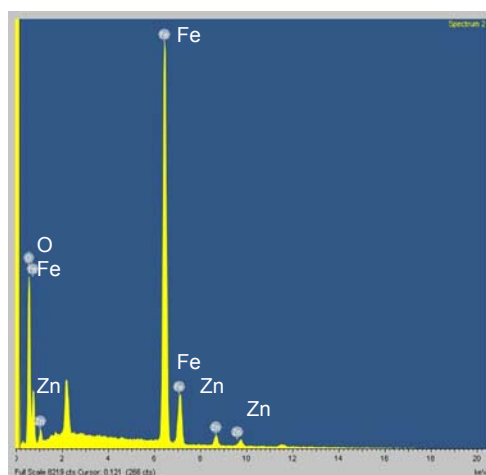


Figura 46 - EDS das imagens MEV da Figura 45

Na Tabela 20, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 45.

Tabela 20 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 45

Elemento	% elementos			
químico	EDS			
O	20,48	19,64	22,05	4,73
Fe	71,83	75,71	74,98	93,61
Zn	7,70	4,65	2,97	1,67

Na Figura 45 mostram-se as microestruturas da amostra PR8: 100%CO-1223K-105min, se observam morfologias consolidadas de ferro metálico característica da redução com CO puro a relativamente altas temperaturas e tempos prolongados de reação. A sua morfologia é muito diversificada e está denotada por: ((a) e (c)) ferro poroso coerente com a morfologia TIPO A - ferro poroso, numa matriz de wüstita densa em tons cinza escuro, (d) agregados laminares ou micáceos⁶, (b) finas ramificações de ferro denso tipo “rosetas”⁷, como consequência do crescimento dendrítico dos poros no interior do briquete (morfologia TIPO B: wüstita porosa coberta de ferro denso), e ainda (c) algumas inclusões de óxido de zinco nos poros do ferro metálico. Estes resultados podem ser confirmados pela análise quantitativa dos EDS da Tabela 20 e o gráfico EDS da Figura 45, onde as percentagens de

⁶ Agregados laminares ou micáceos: semelhante a laminas ou folhas muito delgadas, como nas micas.

⁷ Rosetas: crescimento de ferro metálico a partir da superfície da wüstita, na forma de botões de rosas.

ferro refletem maiores teores e os picos característicos do ferro são mais intensos em relação ao zinco, respectivamente.

A Figura 47 ilustra as imagens MEV da amostra PR9: 75%CO-25%CO₂-1223K-105min e na Figura 48, EDS representativo da imagem MEV da Figura 47.

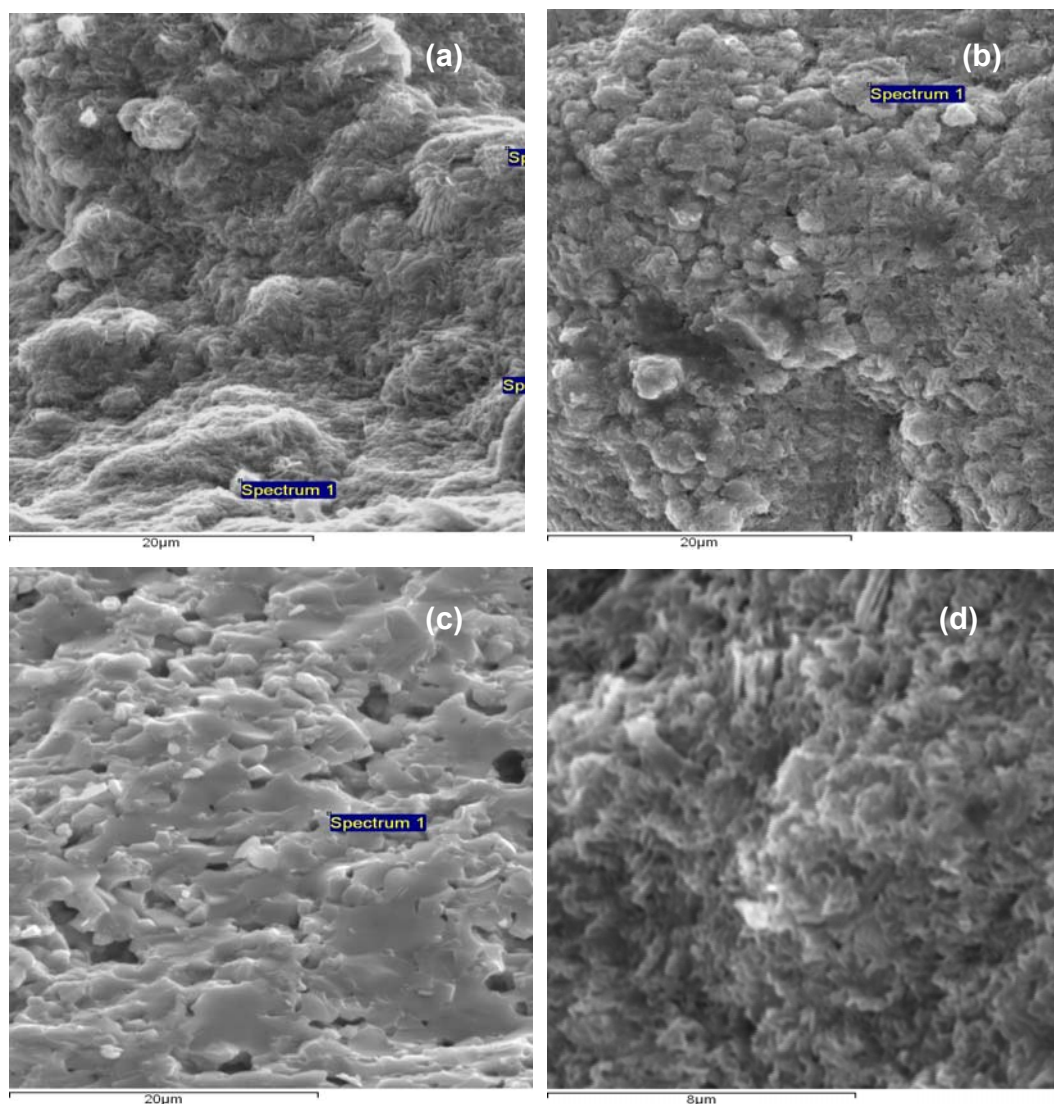


Figura 47 - Imagens MEV da amostra PR9: 75%CO-25%CO₂-1223K-105min, (a) 2000x-zona periférica, (b) 2000x-zona intermediária (c) 2000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica.

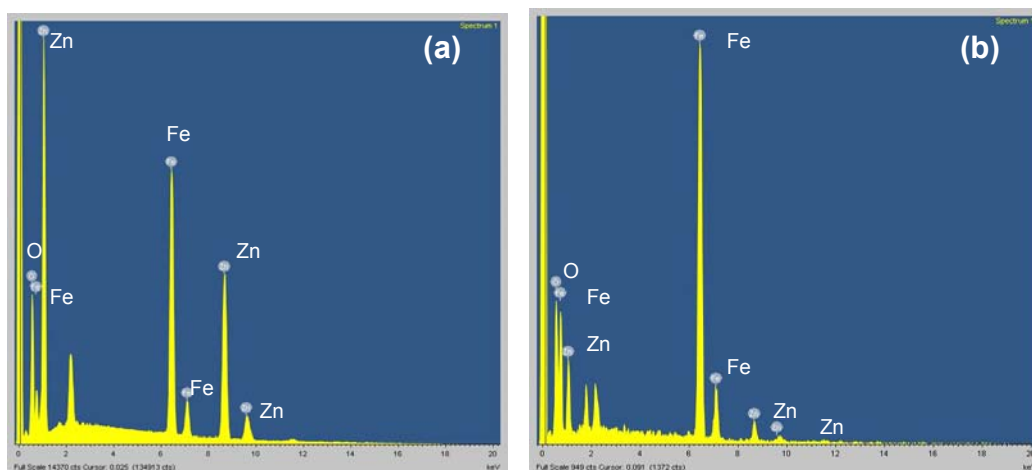


Figura 48 - EDS das imagens MEV da Figura 47: (a) EDS 1 e (b) EDS 2.

Na Figura 47, as microestruturas da amostra PR9: 75%CO-25%CO₂-1223K-105min, mostram-se morfologias típicas de redução com mistura gasosa CO-CO₂, onde são ainda evidentes as zonas ricas em óxido de zinco na forma de agregados aciculares recobrindo os poros formados na wüstita (FeO) e ainda possivelmente óxidos mistos do tipo (Zn,Fe)O, em (a) (c) e (d). Observa-se também uma região de ferro metálico com alguns poros, denominada por alguns autores de ferro poroso- morfologia TIPO A (b).

Na Tabela 21, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 47.

Tabela 21 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 47

Elemento químico	% elementos				
	EDS 1			EDS 2	
O	19,70	21,17	15,14	17,75	16,05
Fe	8,35	11,57	32,59	71,29	75,47
Zn	71,95	67,26	52,27	10,97	8,48

Da Figura 48 e da Tabela 21, pode-se observar dois tipos de EDS 1 e EDS 2 denotados por dois grupos de composições químicas diferentes, onde no primeiro grupo EDS 1 mostra-se zonas ricas em zinco e no segundo grupo EDS 2, zonas ricas tanto em ferro como em zinco. Estas composições também demonstram a redução simultânea dos óxidos envolvidos.

A Figura 49 ilustra as imagens MEV da amostra PR10: 50%CO-50%CO₂-1223K-105min e na Figura 50, EDS representativos das imagens MEV da Figura 49.

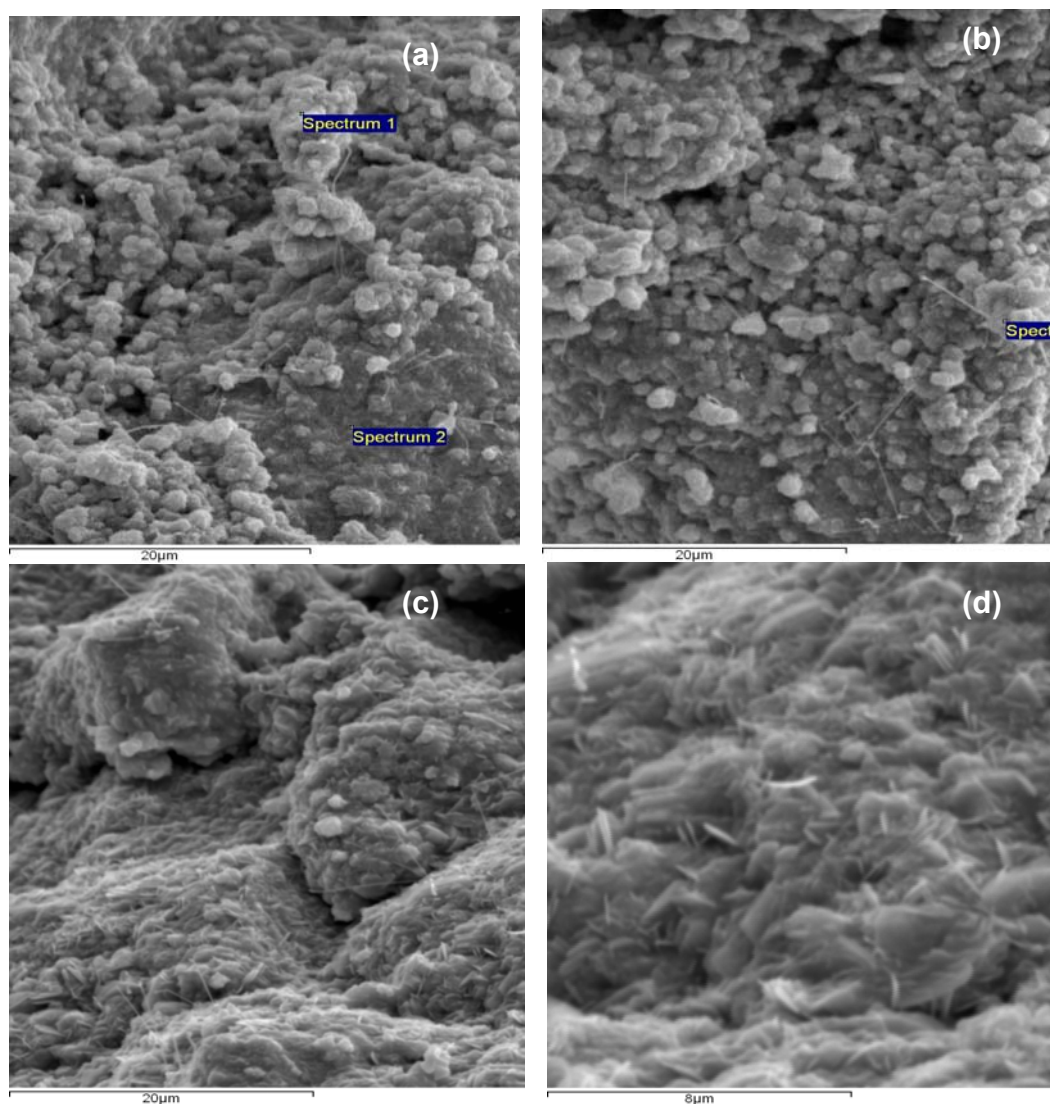


Figura 49 - Imagens MEV da amostra PR10: 50%CO-50%CO₂-1223K-105min, (a) 2000x-zona periférica, (b) 2000x-zona intermediária (c) 2000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica.

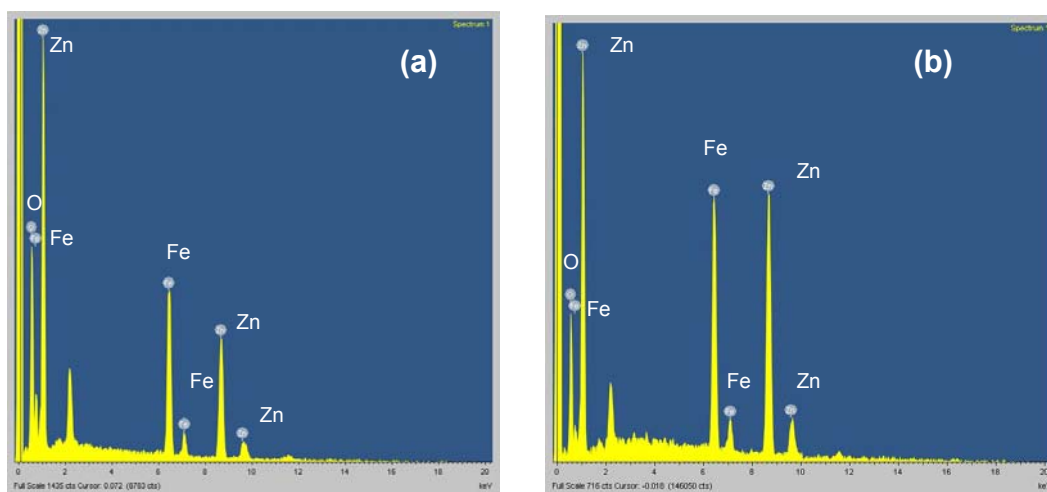


Figura 50 - EDS das imagens MEV da Figura 49: (a) EDS 1 e (b) EDS 2

Na Tabela 22, estão os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 49.

Tabela 22 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 49

Elemento	% elementos					
químico	EDS 1			EDS 2		
O	12,24	23,19	19,04	32,04	25,55	
Fe	24,31	18,96	28,93	20,70	27,20	
Zn	63,45	57,85	52,03	47,26	47,25	

Na Figura 49 mostram-se as microestruturas correspondentes à amostra PR10: 50%CO-50%CO₂-1223K-105min onde se observam morfologias similares à amostra anterior, que é caracterizada por dois tipos de morfologias: óxido de zinco em agregados aciculares numa matriz de wüstita em agregados botrioidais, mas não se observa o ferro metálico. Esta morfologia evidencia a redução simultânea dos óxidos envolvidos.

Estes resultados também podem ser confirmados pelos EDS mostrados na Figura 50 e sua quantificação por elementos químicos na Tabela 22 (análise dos EDS 1 e EDS 2).

A Figura 51 ilustra as imagens MEV da amostra PR11: 100%CO-1373K-8min e na Figura 52, EDS representativos das imagens MEV da Figura 51.

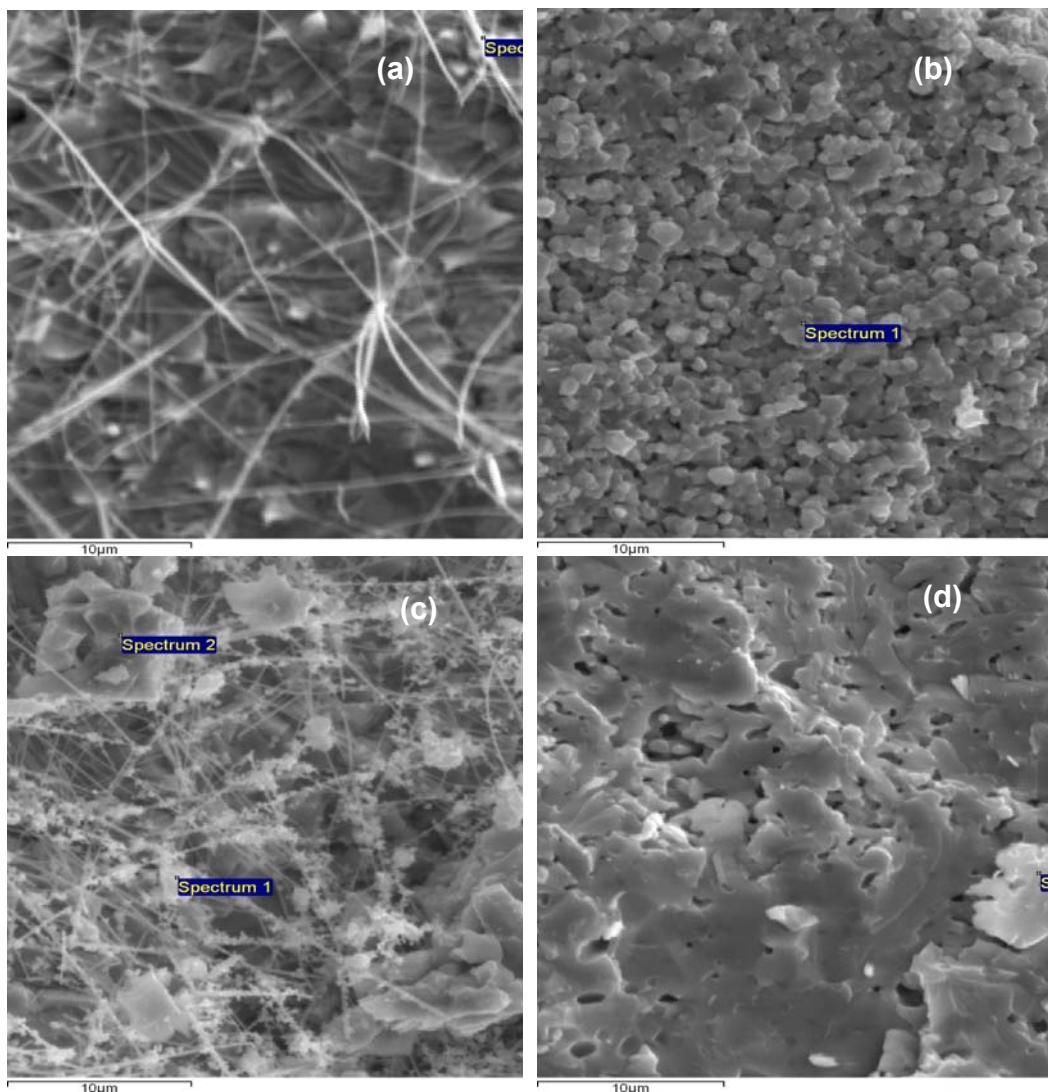


Figura 51 - Imagens MEV a 2000x da amostra PR11: 100%CO-1373K-8min: (a) e (c) zona periférica (b) zona intermediária e (d) zona central.

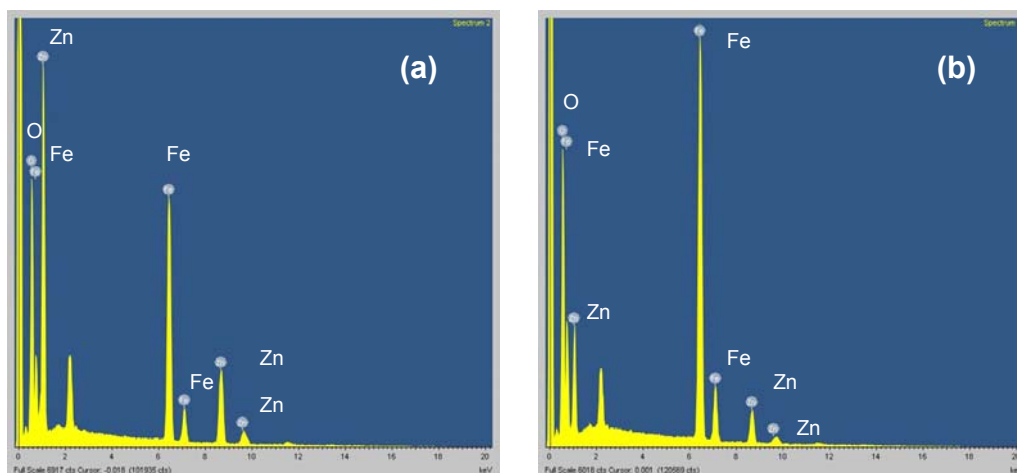


Figura 52 - EDS das imagens MEV da Figura 51: (a) EDS 1 e (b) EDS 2

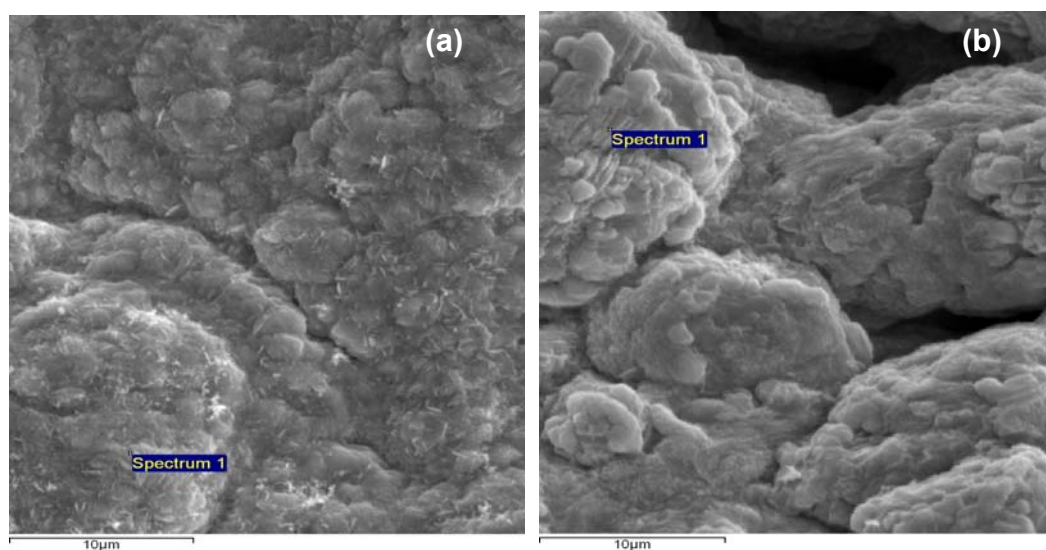
Na Tabela 23, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 51.

Tabela 23 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 51

Elemento químico	% elementos					
	EDS 1			EDS 2		
O	29,00	29,91	31,71	26,97	37,58	32,26
Fe	39,70	42,16	47,82	60,74	52,55	63,64
Zn	31,30	27,93	20,48	12,29	9,87	4,10

Na Figura 51, as microestruturas observadas na amostra PR11: 100%CO-1373K-8min denotam uma diversidade de morfologias típicas do ferro metálico. Nas imagens (a) e (c) é evidente a presença de filamentos bem cristalizados de óxido de zinco nos poros da wüstita. O ferro metálico apresenta-se em finas camadas (agregados laminares ou micáceos). Na imagem (b) o ferro metálico ocorre como: ferro denso recobrindo a wüstita porosa - morfologia TIPO B e ferro poroso - morfologia TIPO A. Já em (d) observa-se um agregado de pequenos núcleos de ferro metálico bem sinterizados. Os gráficos dos EDS da Figura 52 e a quantificação destes EDS, mostrados na Tabela 23, visam confirmar estes resultados.

A Figura 53 ilustra as imagens MEV da amostra PR12: 100%CO-1373K-56,5min e na Figura 54; a imagem MEV a 5000x (54-a) o EDS representativo da Figura 53 (54-b).



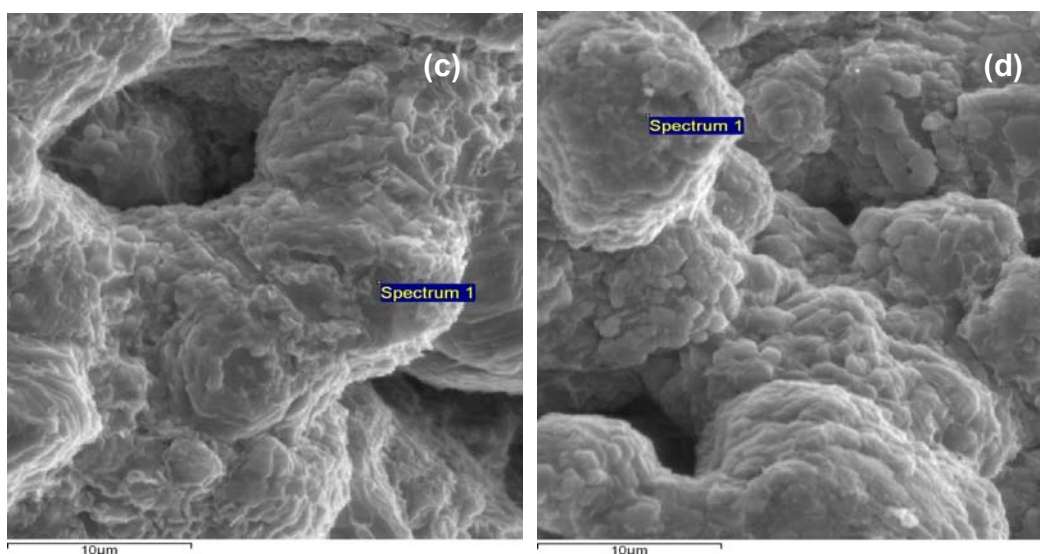


Figura 53 - Imagens MEV a 2000x da amostra PR12: 100%CO-1373K-56,5min: (a) zona periférica, (b) zona intermediária, (c) e (d) zona central.

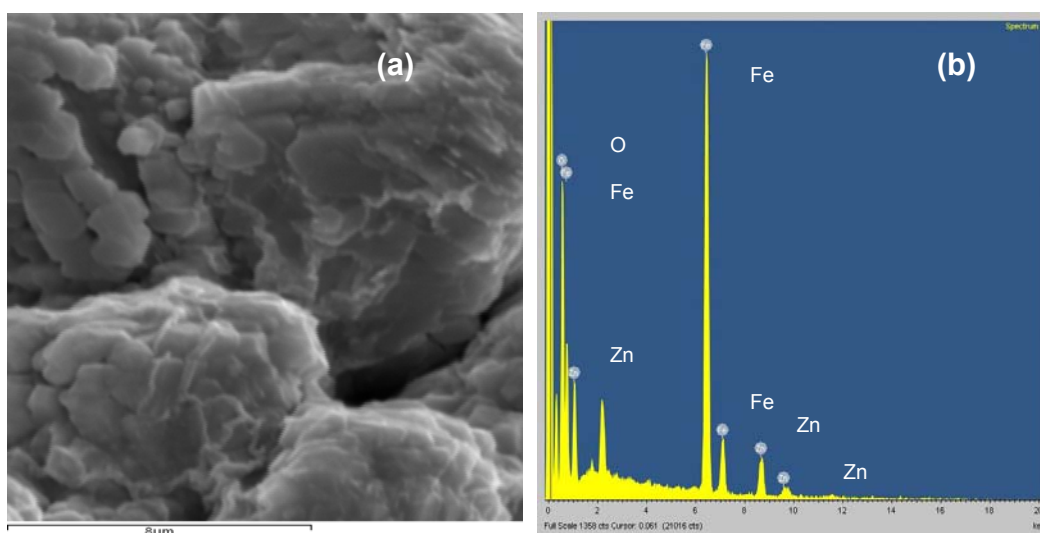


Figura 54 - (a) Imagem MEV a 5000x da Figura 53-d mostrando finas camadas de ferro metálico e (b) EDS das imagens MEV da Figura 53.

Na Tabela 24, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 53.

Tabela 24 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 53

Elemento químico	% elementos				
	EDS				
O	32,18	26,71	30,43	33,67	9,17
Fe	42,84	59,51	57,88	64,76	89,13
Zn	24,98	13,78	11,70	1,57	1,70

Na Figura 53, exibe-se a morfologia apresentada na amostra PR12: 100%CO-1373K-56,5min denotada pela predominância de finas camadas laminares da fase ferro metálico na forma de agregados botrioidais, poros de grande volume, assim como também minúsculos filamentos de óxido de zinco na zona periférica do briquete (a). Analogamente ao caso anterior estas observações podem ser confirmadas pelo gráfico do EDS representativo da Figura 54-b e a análise quantitativa quase homogênea apresentada na Tabela 24.

A Figura 55 ilustra as imagens MEV da amostra PR13: 100%CO-1373K-105min e na Figura 56, a imagem MEV a 5000x (56-a) e o EDS representativo da Figura 55 (56-b).

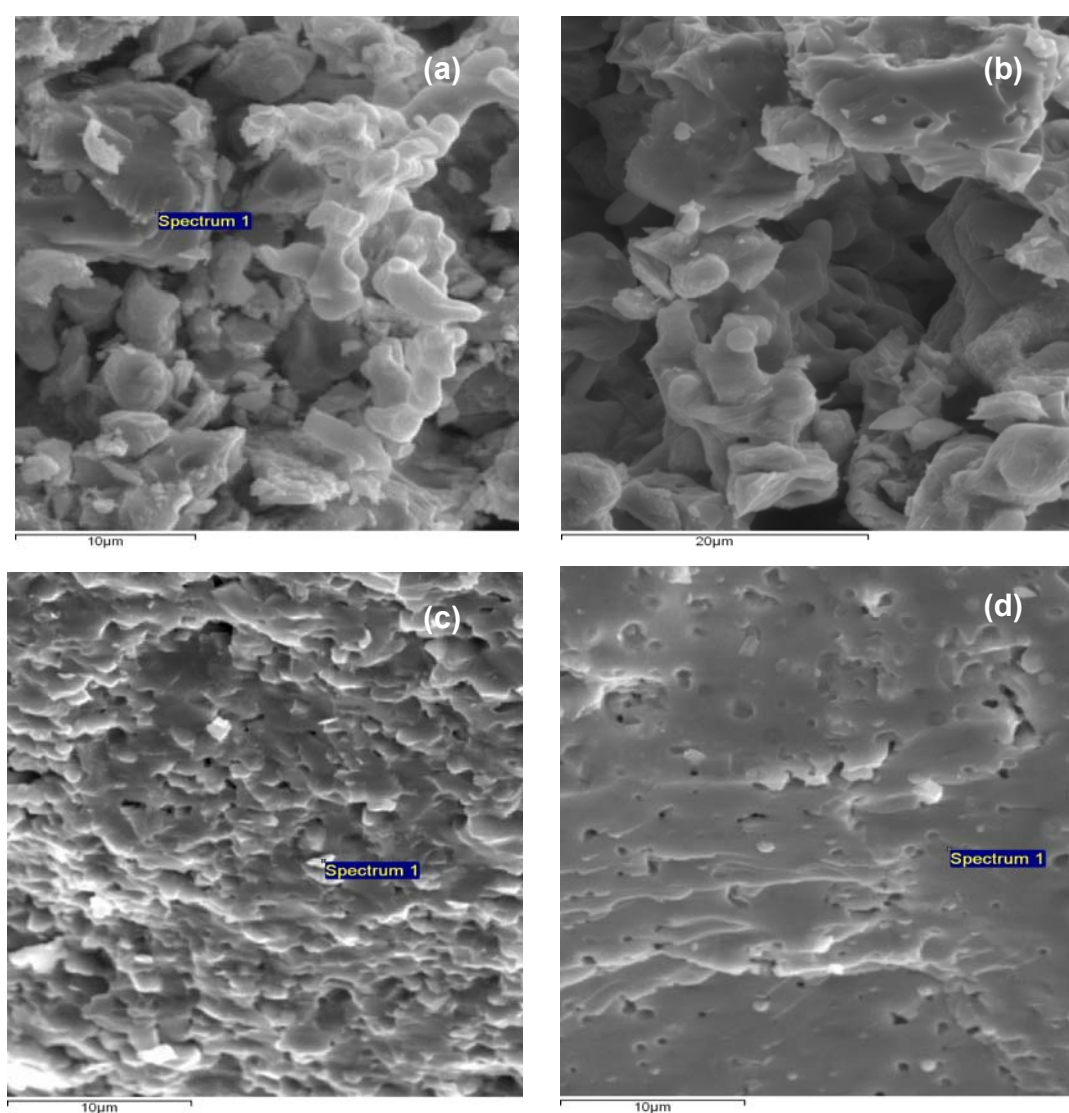


Figura 55 - Imagens MEV da amostra PR13:100%CO-1373K-105min: (a) 2000x-zona periférica 1, (b) 2000x-zona periférica 2, (c) 2000x-zona intermediária e (d) 2000x-zona central.

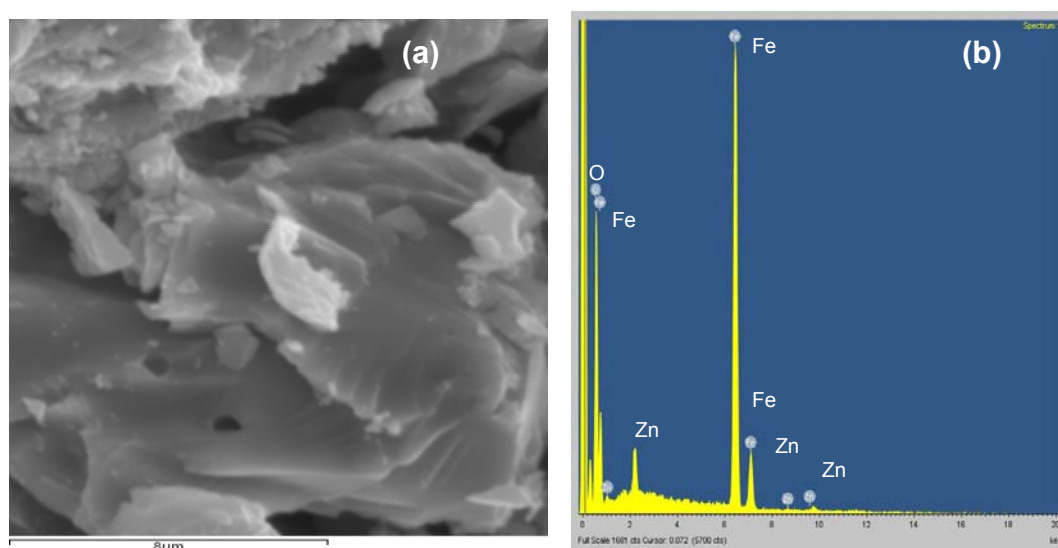


Figura 56 - (a) Imagem MEV da Figura 55-c: (a) 5000x, mostrando finas camadas de ferro metálico e (b) EDS das imagens MEV da Figura 55

Na Tabela 25 mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS das imagens MEV da Figura 55.

Tabela 25 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 55

Elemento químico	% elementos				
	EDS 1			EDS 2	
O	9,02	9,17	9,17	27,01	27,24
Fe	90,18	89,13	89,13	72,45	72,29
Zn	0,80	1,70	1,70	0,54	0,47

De maneira análoga ao caso anterior, na Figura 51, as microestruturas observadas na amostra PR13: 100%CO-1373K-105min mostra uma diversidade da morfologia de ferro metálico. Em (a) e (b) ferro poroso- morfologia TIPO A. E em (c) e (d) finas camadas de ferro na forma de lâminas ou micras e estruturas ramificadas de ferro denso tipo “rosetas”- morfologia TIPO B (wüstita porosa coberta de ferro denso). Esta morfologia é típica da redução com CO puro a altas temperaturas e tempos prolongados de reação. Observa-se uma quase completa remoção do zinco e poros de grande volume nesta micrografia.

Resultados de análise quantitativa dos EDS1 e EDS2 (Tabela 25) e o gráfico do espectro EDS da Figura 56-b evidenciam altos teores de Fe sinal de uma metalização quase completa da amostra.

A Figura 57 ilustra as imagens MEV da amostra PR14: 75%CO-25%CO₂-1373K-105min. Na Figura 58 está uma imagem MEV a 5000x e o EDS representativo da Figura 57 e na Tabela 26 a análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV desta Figura 57.

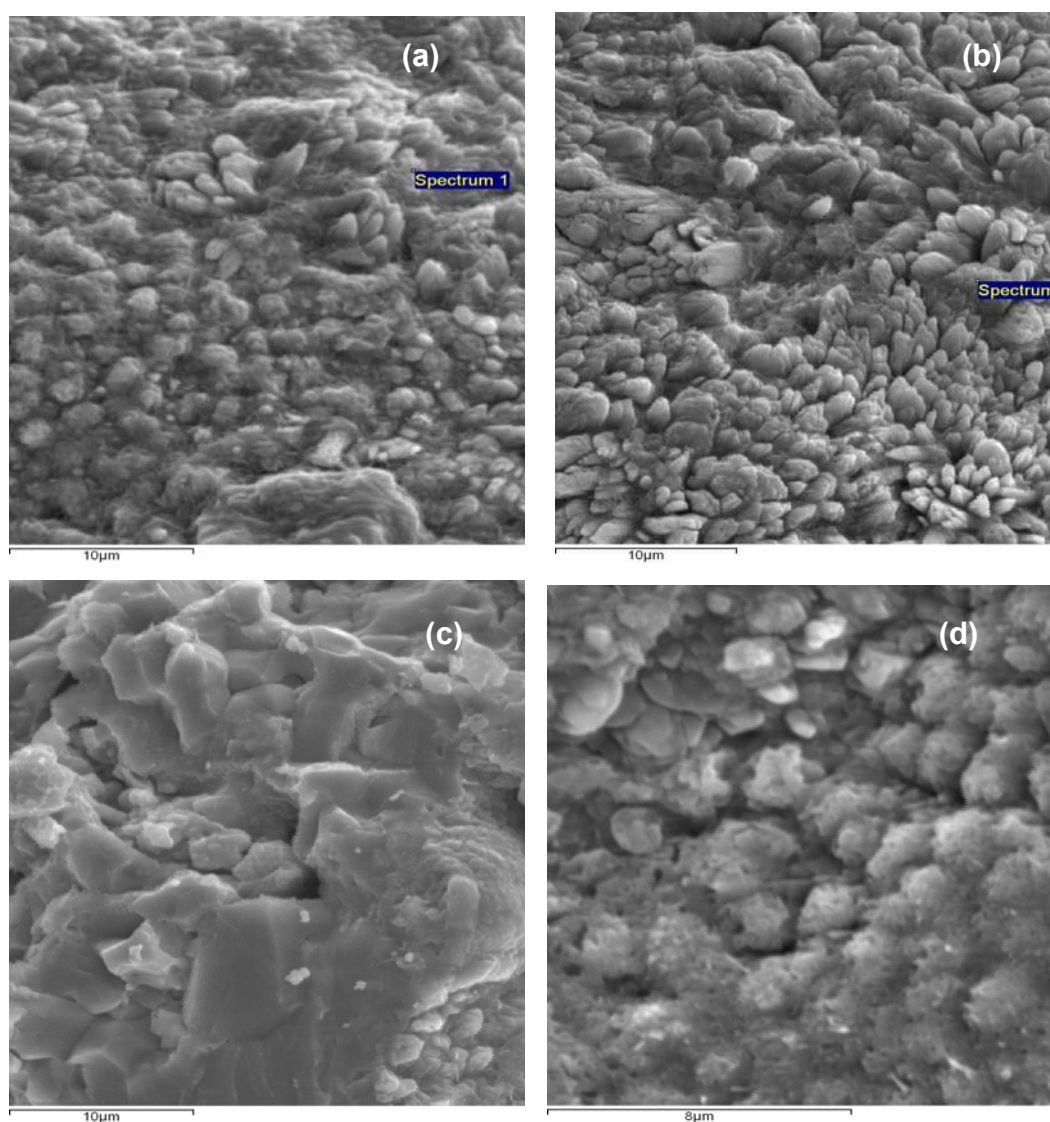


Figura 57 - Imagens MEV da amostra PR14: 75%CO-25%CO₂-1373K-105m (a) zona periférica, (b) 2000x - zona intermediária, (c) 2000x - zona central, e (d) 5000x - zona periférica.

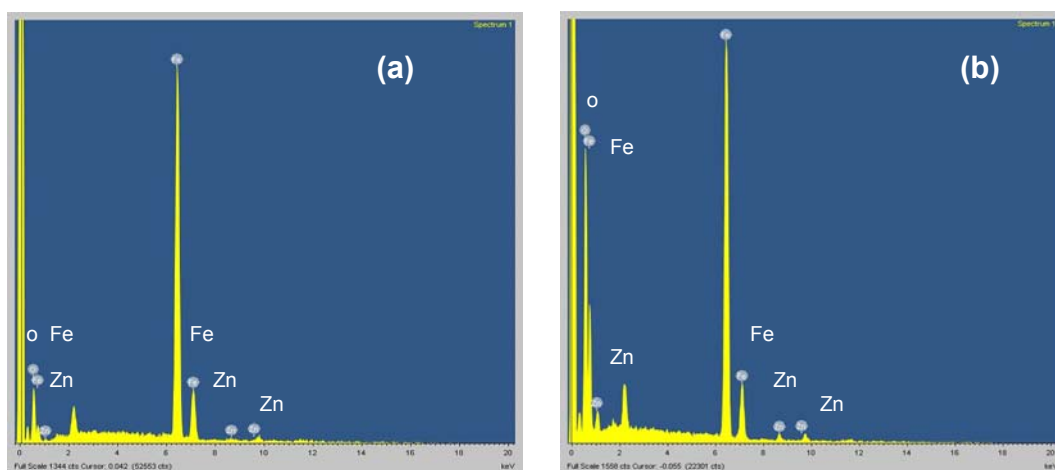


Figura 58 - EDS da Imagem MEV da Figura 49-a: (a) EDS 1 e (b) EDS 2

Tabela 26 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 57

Elemento químico	% elementos				
	EDS				
O	28,73	9,02	15,26	35,09	23,53
Fe	68,80	90,18	84,00	64,59	76,38
Zn	2,48	0,80	0,74	0,32	0,09

Analogamente a o caso anterior, na Figura 57, as microestruturas produzidas na amostra PR14: 75%CO-25%CO₂-1373K-105m são próprias de uma atmosfera ainda fortemente redutora, portanto a morfologia observada está formada predominantemente de finos núcleos de ferro metálico com formas entre piramidais a cônicas ((a) e (b)). Outras zonas com misturas de camadas densas e finas de ferro metálico aparecem em (c). Para (d) tem-se zonas exibindo alguns minúsculos filamentos de óxido de zinco recobrindo os poros do ferro. Estes resultados podem ser confirmados pelo gráfico dos EDS 1 e EDS 2 da Figura 58 e análise quantitativa quase homogênea dos mesmos. Os dados de análise quantitativa constam na Tabela 26.

A Figura 59 ilustra as imagens MEV da amostra PR15: 50%CO-50%CO₂-1373K-105min e na Figura 60; a imagem MEV a 5000x (60-a) e os EDS representativos da Figura 59 (60-b).

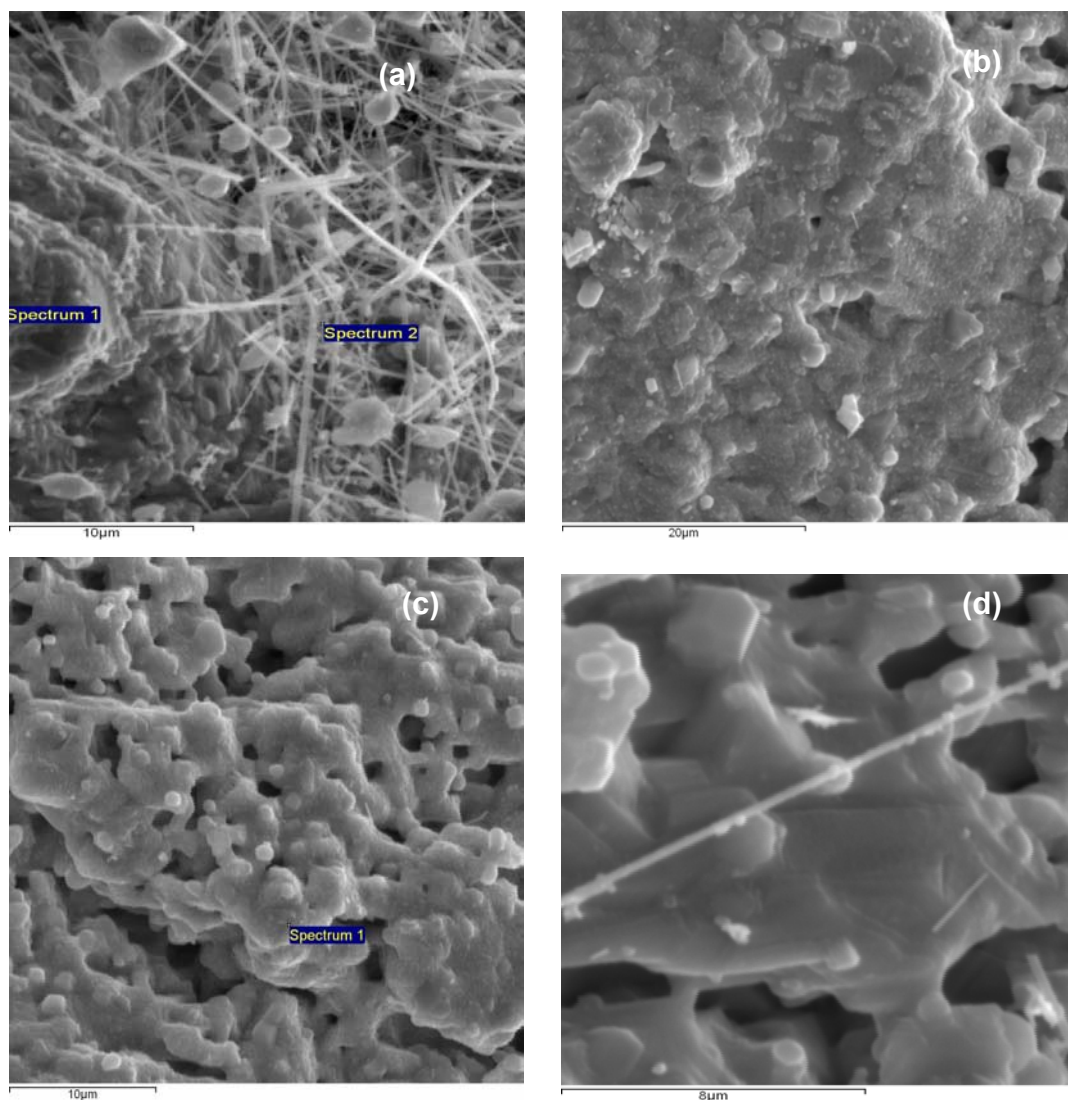


Figura 59 - Imagens MEV da amostra PR15: 50%CO-50%CO₂-1373K-105min, (a) 2000x-zona periférica, (b) 2000x-zona intermediária, (c) 2000x-zona central e (d) 5000x-zona periférica.

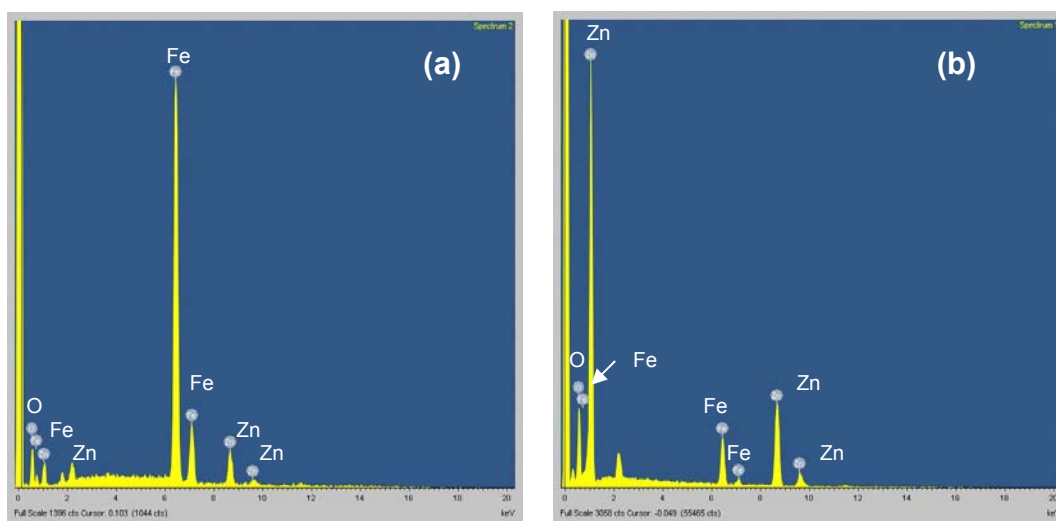


Figura 60 - EDS da Imagem MEV Figura 59: (a) EDS1 e (b) EDS 2

Na Tabela 27, mostram-se os resultados obtidos pela análise quantitativa dos espectros de difração EDS da imagem MEV da Figura 59.

Tabela 27 - Análise quantitativa dos EDS em diferentes pontos das imagens MEV da Figura 59

Elemento químico	% elementos							
	EDS 1				EDS 2			
O	21,00	24,20	25,62		5,22	16,28	7,45	25,67
Fe	13,47	12,62	16,04		78,78	68,24	78,67	61,73
Zn	65,54	63,17	58,34		16,00	15,48	13,88	12,60

Finalmente de maneira análoga à Figura 51, a Figura 59, evidencia nas microestruturas da amostra PR15: 50%CO-50%CO₂-1373K-105m, uma morfologia mista. A fase predominante é o ferro metálico o qual pode estar na forma de ferro denso tipo “rosetas” recobrando os poros da wüstita - morfologia TIPO B((a), (c) e (d)). Na imagem (b) é apresentada uma diversidade de morfologias do ferro metálico, mas ressalta-se o óxido de zinco constituído por grandes cristais aciculares bem definidos às vezes entrelaçados entre si. Resultados de análise quantitativa dos EDS1 e EDS2 (Tabela 27) e os gráficos dos espectros EDS da Figura 60 evidenciam estas afirmações.

Da análise morfológica ou microestrutural estudada pode-se concluir:

A avaliação da influencia dos fatores de estudo: composição gasosa, temperatura e tempo de redução, nas morfologias produzidas nos produtos de redução da ferrita de zinco, permitiram introduzir mais um fator (tempo de reação) aos fatores já indicados pelo autor Tong, Fui Lee em 2001, (composição gasosa e temperatura de reação). Porém a morfologia dos produtos de redução deste composto depende fortemente das variações da composição gasosa, temperatura e tempo de reação às quais foram submetidas no processo.

De uma maneira geral, o estudo microscópico via MEV dos produtos de redução da ferrita de zinco com CO puro e misturas CO-CO₂, permitiram concluir que a redução da ferrita de zinco se inicia pela sua decomposição, liberando seus óxidos constituintes, seguida dos mecanismos simultâneos de redução do ZnO e Fe₂O₃. Os produtos sólidos típicos da redução da ferrita de zinco são constituídos por: óxido de zinco (ZnO), wüstita (FeO), óxidos mistos do tipo (Zn,Fe)O e ferro metálico, com morfologias dependendo da composição gasosa, temperatura e tempo de reação.

Particularmente, o estudo via MEV, da morfologia dos produtos sólidos de redução da ferrita de zinco com 100%CO em temperaturas acima de 1073K e longos tempos (105 min), denotaram-se a presença de wüstita e/ou ferro metálico. Estas morfologias são coerentes com as detectadas por outros autores, ou seja: TIPO A (ferro poroso), TIPO B (wüstita porosa coberta com ferro denso) e TIPO C (wüstita densa coberta com ferro denso). Já no caso dos produtos de redução da ferrita de zinco com misturas CO-CO₂, a observação destas morfologias (TIPO A e TIPO B), ficou restrita a temperaturas superiores a 1223K e tempos de 105 min. Porém, nas condições já mencionadas, a morfologia dos produtos da redução da ferrita de zinco é similar à dos óxidos de ferro.

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão-MET

Usaram-se técnicas de caracterização microscópica via MET acoplado ao EDS para a determinação da estrutura cristalina, morfologia das partículas e mapeamento elementar na amostra de ferrita de zinco “Am15”.

Estrutura cristalina

Na Figura 61 mostram-se: (a) padrão ou figura de difração de pontos e (b) a imagem multi-feixe correspondente.

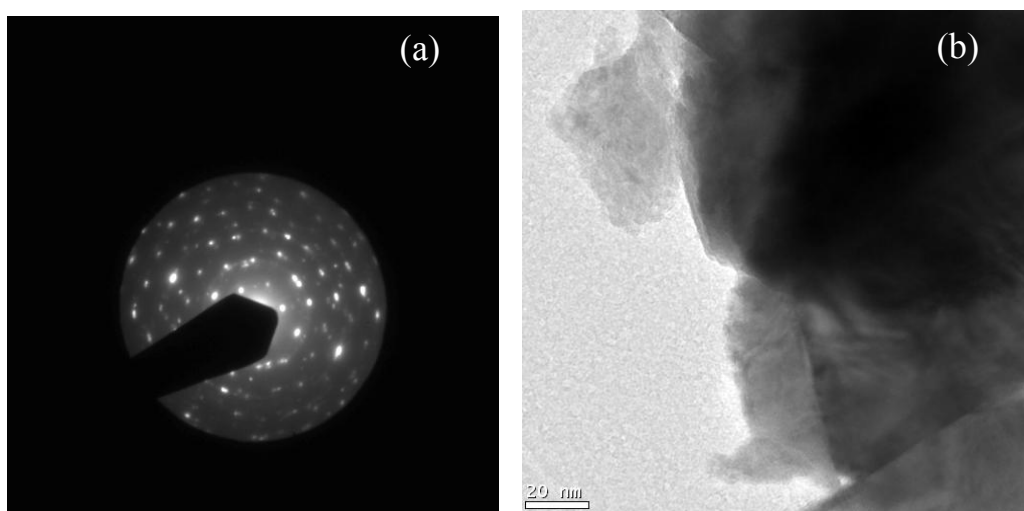


Figura 61 - (a) padrão de difração limitada pela abertura da área selecionada e (b) imagem multi-feixe.

Em (a) observa-se o padrão ou figura de difração de área selecionada de elétrons indica a existência de poucos cristais difratando ao mesmo tempo. Esta imagem foi obtida com um comprimento de câmara de 20 cm.

Em (b) na imagem multi-feixe, pode-se observar um contraste massa espessura de diferentes partículas. Esta imagem MET foi gerada com todos os feixes transmitidos e o seu contraste mostra a diferença ponto a ponto da eficiência da difração dos elétrons, bem como a espessura na região periférica da amostra analisada

A Figura 62 ilustra, (a) o padrão de difração e a imagem MET a uma menor ampliação em relação à anterior e (b) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução – METAR por contraste de fase, revelam estruturas homogêneas de planos cristalográficos bem definidos correspondentes à zona periférica da partícula analisada (assinalada em círculo vermelho).

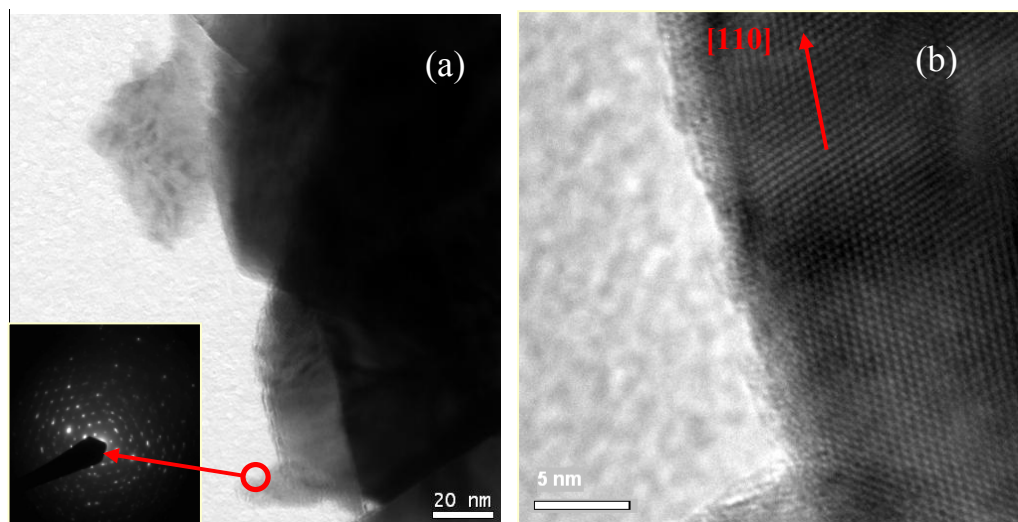


Figura 62 - (a) Imagem MET em campo claro e seu correspondente padrão de difração de pontos e (b) Imagem METAR por contraste de fase, revelando estruturas homogêneas e planos cristalográficos na zona periférica da partícula analisada

(a) Os padrões de difração observados a diferentes inclinações de eixos demonstram uma distribuição de pontos com geometria e intensidades correspondentes a diferentes planos cristalográficos. (b) Entretanto foi preservada a continuidade geométrica da orientação dos planos cristalográficos caracterizados por arranjos atômicos, lineares, simétricos, e paralelos entre si, coerentes com a tendência a se alinhar na orientação cristalográfica [110]. Portanto, pela similaridade existente no arranjo de pontos dos padrões ou figuras de difração analisados, identificou-se a estrutura cristalina da ferrita de zinco como “cfc” (sistema cúbico de faces centradas).

Morfologia das partículas

Na Figura 63, ilustram-se imagens MET correspondentes a: (a) padrão ou figura de difração da partícula (1), (b) campo claro e (c) campo escuro. Finalmente em (d) a imagem METAR evidenciando contraste de fase.

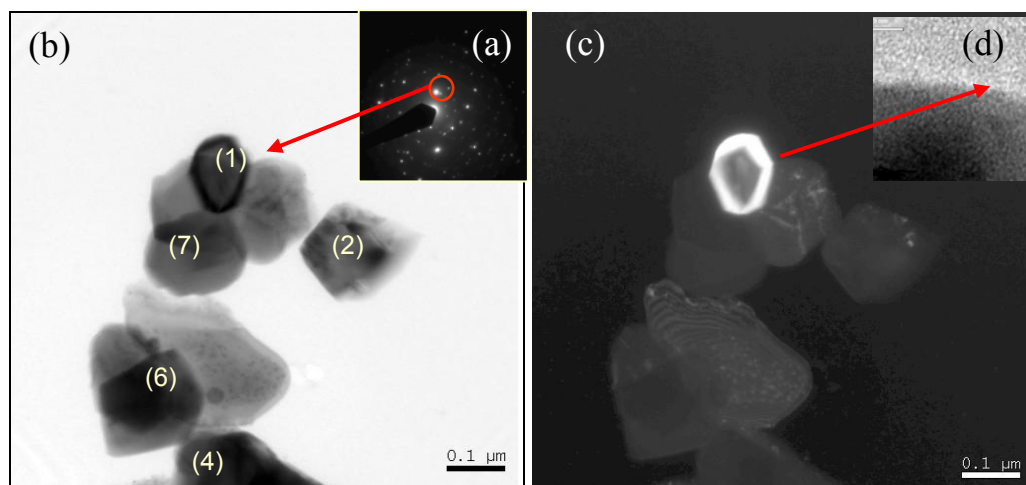


Figura 63 - Imagens MET: (a) padrão ou figura de difração da partícula (1), (b) imagem MET em campo claro (c) imagem MET em campo escuro centrado da partícula (1), (d) imagem METAR por contraste por fase da zona periférica da partícula (1)

Observa-se uma diferença dos tons de cinza das imagens MET observadas em campo claro, isto se deve ao contraste por difração. Portanto foi necessário posicionar uma abertura objetiva sobre o vetor difrator mais brilhante (assinalado em círculo vermelho), a imagem em campo claro revela a partícula (1) correspondente. Em (c) a imagem de campo escuro centrado ressaltando o ponto selecionado a partir do padrão de difração confirma a correspondente partícula (1) e finalmente em (d) uma imagem METAR realizada sobre a partícula (1) sublinha a presença de planos cristalográficos claramente definidos.

A Figura 64 ilustra uma imagem MET seqüencial à imagem da Figura 63-b e que assinala partículas de diferentes formas a serem analisadas por EDS.

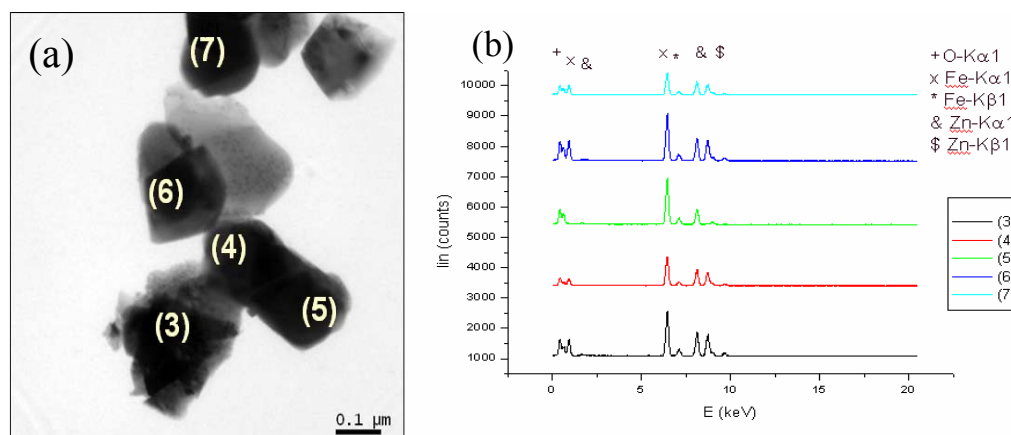


Figura 64 - (a) Imagem MET em campo claro e (b) Gráfico dos EDS das partículas assinaladas na imagem MET (a).

Na Figura 63 estão imagens MET em campo claro (b) onde se observa a predominância de partículas pequenas na ordem de 0,1 μm ou 100 nm de diversas morfologias: partículas arredondadas ou quase esféricas denotadas por (1) e (7) e outras “facetadas” ou “angulosas” ressaltadas por (2) e (6). Já na Figura 64 localizou-se outras partículas maiores de formas “cilíndricas”, denotados por (4) e (5) assim como um agregado de partículas finas aglutinadas ou superpostas assinalado por (3).

Na Figura 64-b a análise EDS de pontos sobre as partículas de diferentes formas assinaladas pelos números (3), (4), (5), (6) e (7) demonstram uma composição química homogênea.

Mapeamento elemental

O mapeamento elemental em Zn, Fe e O foi realizado entre duas partículas vizinhas ((8) e (9) na imagem (a)) e na partícula (11) da imagem (b) como se pode observar nas imagens METAR da Figura 65.

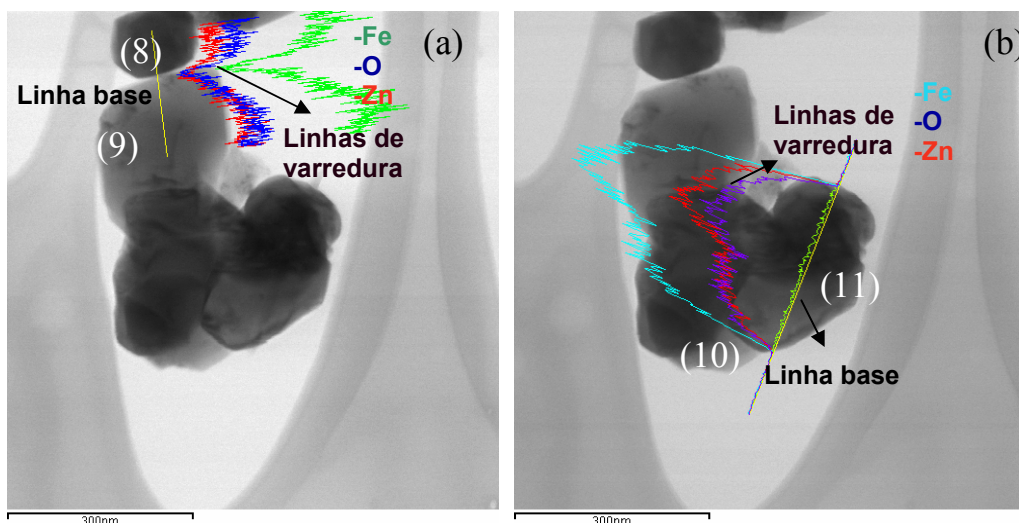


Figura 65 - (a) e (b) Imagens METAR mostrando linhas de varreduras do mapeamento elemental de Zn, Fe e O respectivamente

O mapeamento elementar via METAR da amostra de ferrita de zinco “Am15” analisada, permitiu fazer as seguintes observações gerais:

- Espectros de EDS das partículas da amostra apresentam a mesma relação Fe/Zn : 5/3
- Provável relação estequiométrica medida foi O:28%, Fe: 45% e Zn:27%.
- Mapeamento elementar mostra uma aparente distribuição homogênea de Zn, Fe e O em todas as partículas.
- Imagens MET mostrando linhas de varredura (*scam line*) a 100.000 vezes (100 Kx) confirma a distribuição homogênea, através das diferentes partículas. Outras linhas de varredura a 50.000 vezes (50 Kx), através de outras duas partículas vizinhas mostram a mesma composição elementar.

Portanto, pode se concluir o seguinte:

A orientação cristalográfica [110] do arranjo de pontos assinala uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas - *cfc*, correspondente ao composto espinélio ferrita de zinco.

As composições elementares obtidas, via MET confirmam a análise quantitativa observada pelo EDS do equipamento MEV, resultados que ratificam a veracidade das análises em função da identificação da amostra de ferrita de zinco produzida em laboratório.

5.4.

Caracterização Física

Na Tabela 28 mostram-se os resultados da composição química e caracterização física dos materiais estudados.

Tabela 28 - Resultados da composição química e caracterização física dos materiais estudados, para 7g de amostra.

MATERIAIS	Composição química aproximada	Carga de briquetagem kgf	Porosidade do briquete	Massa específica g/cm ³	Tamanho de partícula μm		Área Superficial Específica (cm ² /g)
					d (0,5)	d (0,9)	
Óxido de ferro (III) - Fe ₂ O ₃ P.A.	99,95% Fe ₂ O ₃ .	100	0,40	*5,26	0,700	18,243	88.271
Óxido de zinco ZnO P.A.	99,99% ZnO	100	0,50	*5,68	2,008	4,536	38.180
Amostras de ferrita de zinco	92-98% ZnFe ₂ O ₄	6000	0,43-0,45	*5,15-5,36 5,42-5,71	3,948	140,252	38.228
Minério de ferro	66,90% Fe 1,50% SiO ₂ 5-8 %H ₂ O	6000	0,35	4,88	18,605	46,007	2.149,5
Pós de Aciaria Elétrica-PAE	44,89% Fe - 11,59% Zn 1-2 %H ₂ O	2000	0,33	4,15	1,587	25,346	54.491

* Massas específicas ou densidades teóricas obtidas no Manual de Mineralogia de James D. Dana, 1969

Dos resultados da caracterização física podem-se fazer os seguintes comentários:

Nota-se que na medida em que o material usado é mais fino precisa-se de menor carga de briquetagem para a sua aglomeração. Obviamente materiais mais grossos precisam de maior carga para assim conseguir uma maior área de contato entre as partículas e possibilitar o seu posterior processo de redução. Pode-se dizer que as relativamente altas cargas de briquetagem não refletem no cálculo de porosidades do briquete de amostras ensaiadas, que exibiram porosidades entre 0,33 e 0,50. Por exemplo, no caso da aglomeração dos óxidos puros, foi impossível usar a mesma carga de briquetagem de 6000 kgf como foi utilizado no caso do minério de ferro e nas amostras de ferrita de zinco. Por outro lado na aglomeração do PAE uma carga de 2000 kgf foi suficiente, devido a sua relativa regularidade

na distribuição de tamanho de partícula. Cabe ressaltar que no caso do minério de ferro e do PAE a aglomeração foi facilitada pela umidade contida nestes materiais.

Observou-se também uma relação direta entre a porosidade do briquete de 7g de amostra e a massa específica dos materiais estudados.

O tamanho de partícula $d(0,5)$ e $d(0,9)$ indicaram uniformidade na distribuição granulométrica de cada material. No caso da amostra de ferrita de zinco a sua distribuição granulométrica foi irregular já que o valor de tamanho médio de partícula obtido ($d(0,5) = 3,948 \mu\text{m}$) foi muito menor em relação ao tamanho correspondente a 90% volume acumulado passante ($d(0,9) = 140,252 \mu\text{m}$). Esta instância pode se dever ao fato das amostras de ferrita de zinco ser os únicos materiais produzidos a alta temperatura e longos tempos de aquecimento. Por tais razões o material ficou completamente sinterizado e os procedimentos mecânicos de moagem foram inadequados. Entretanto foi conseguida uma área superficial específica similar à do óxido de zinco (em torno de $38,000 \text{ cm}^2/\text{g}$). O mesmo aconteceu na análise granulométrica do PAE $d(0,5) = 1,587 \mu\text{m}$ e $d(0,9) = 25,346 \mu\text{m}$. Porém esta observação já tinha sido assinalada pelo autor Mantovani M. C. (1998), onde este explica que isto pode se dever ao estado aglomerado das partículas, já que se trata de um material possuidor de granulometria fina. A autora Gonçalves J. M. (2004) confirmou isto ao dizer que esta aglomeração pode mascarar a real distribuição granulométrica do material, pois quando as partículas estão aglomeradas o feixe de raio laser do aparelho analisador de partículas as atravessa e as contabiliza como se fosse uma só partícula.

O tamanho médio de partícula da amostra PAE é de $1,587 \mu\text{m}$. Este valor está na faixa de tamanho de partícula reportada pelos autores Donald J. R. & Pickles C. A. (1996) que assinalam que as partículas dos pós de aciaria elétrica são geralmente menores que $11 \mu\text{m}$. Outras estão na faixa de $1-10 \mu\text{m}$ e por serem tão finas são facilmente aglomeradas. Xia D. K. & Pickles C. A. (2000), baseando-se em outros pesquisadores, assinalam um tamanho médio de partícula de $1,0 - 1,2 \mu\text{m}$ medido pelo instrumento Fisher Sub-Sieve; (Wu & Themelis, 1992); ou $1,0 - 4,3 \mu\text{m}$, usando o instrumento *Microtrac*.

A área superficial específica do PAE determinada pelo equipamento *Mastersizer*, foi de $5,45 \text{ m}^2/\text{g}$, não concorda com resultados obtidos pelos autores como Nyrenda (1991) e Donald J. R. & Pickles C.A. (1996) que estimaram valores entre $2,5 - 4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ pelo método BET e $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ usando um aparelho de permeabilidade de ar Blaine.

A massa específica do PAE foi de $4,15 \text{ g/cm}^3$, muito maior que a reportada pelos autores Donald J. R. & Pickles C.A. (1996) que encontraram densidades na faixa de $1,1\text{-}2,5 \text{ g/cm}^3$ o que evidentemente deve-se à presença de outros óxidos constituintes do PAE (tais como: óxido de zinco e óxidos de ferro que possuem massas específicas maiores que 5 g/cm^3). Segundo Gonçalves J. M. (2004) talvez a razão para o desvio destes valores esteja na existência de partículas muito heterogêneas em termos de composição bem como a presença de porosidade no interior dessas partículas.

De maneira análoga ao caso do PAE, a massa específica das amostras de ferrita de zinco ensaiadas está entre $5,42$ e $5,71 \text{ g/cm}^3$. Estes valores são ligeiramente maiores que as massas específicas ou densidades teóricas reportadas no Manual de Mineralogia de Dana ($5,15 - 5,36 \text{ g/cm}^3$) obviamente por se tratar de amostras de ferrita de zinco com conteúdos de óxido de zinco e óxido de ferro (III).

Finalmente, todos os materiais ensaiados possuem valores de tamanho médio de partícula e área superficial específica muito similar. Só no caso do minério de ferro existe uma exceção a esta regra, por se tratar de um material mais grosseiro ($d(0,5) = 18,60 \mu\text{m}$) possui uma área superficial específica muito menor ($2.149,5 \text{ cm}^2/\text{g}$). Portanto, a Figura 66 ilustra esta relação inversa existente entre o tamanho médio de partícula $d(0,5)$ e a área superficial específica (A.S.E.) dos materiais estudados.

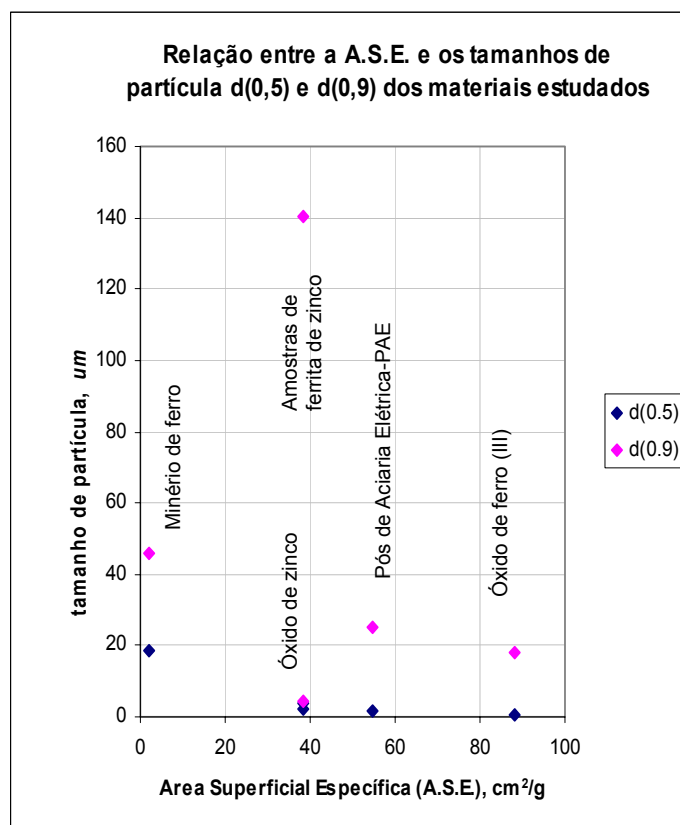


Figura 66 - Gráfico mostrando a relação inversa entre a área superficial específica (A.S.E.) e o tamanho de partículas $d(0,5)$ e $d(0,9)$ respectivamente.

(B) Cinética da redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂**5.5.****Modelos cinéticos de reação**

As equações dos modelos cinéticos sólido-sólido e gás-sólido, utilizadas obedecerão à seguinte nomenclatura: simbologia abreviada; nome da equação cinética e/ou etapa controladora do processo.

(1) Modelo de Reação Química de Interface (M.Q.R.I.) para simetria esférica (s.e.):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$$

(2) Modelo de Reação Química de Interface (M.R.Q.I.) para simetria cilíndrica (s.c.):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$$

(3) Modelo de Difusão segundo a Equação de Ginstling-Brounshtein (M.D.G.B.) para simetria esférica (s.e.):

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$$

(4) Modelo de Difusão Bidimensional (M.D.B.) para simetria cilíndrica (s.c.):

$$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha = kt$$

(5) Modelo de Difusão segundo a Equação de Jander (M.D. J.) para simetria esférica (s.e.):

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$$

(6) Modelo Exponencial de Reação Continua (M.E.R.C.):

$$-\ln(1 - \alpha) = kt$$

(7) Modelo de Nucleação Aleatória ou Modelo de Avrami-I [M.N.A.(A-I)]:

$$\left[-\ln(1 - \alpha)\right]^{1/2} = kt$$

(8) Modelo de Nucleação Aleatória ou Modelo de Avrami-II [M.N.A. (A-II)]:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$$

Terminologias utilizadas

A terminologia utilizada na avaliação cinética usando os diferentes modelos de reação: sólido-gás e sólido-sólido, foi:

- *Tempo de reação em minutos; t (min).*
- *%Redução (%Red. & Red.,%), Conversão experimental (α) ou Fração reagida observada ou experimental ($\alpha_{obs.}$), isto é a percentagem de redução obtida a partir da perda de peso observada nas amostras durante o processo de redução.*
- *%Redução, Conversão ou Fração reagida, ajustado ou calculado ($\alpha_{calc.}$), percentagem de redução ajustada ou corrigida obtida pela substituição dos valores da constante de taxa de reação calculadas ou ajustadas k' (min^{-1}) nas equações dos modelos.*
- *Constante de taxa ou velocidade específica de reação, observada ou experimental, k (min^{-1}), valores de constantes de taxa calculados a partir da divisão do valor obtido na equação de cada modelo entre o tempo de reação $t(min)$ respectivo.*
- *Constante de taxa ou velocidade específica de reação, calculada ou ajustada, k' (min^{-1}), calculada a partir da correlação linear dos gráficos das equações dos modelos versus tempo de reação.*
- *Constante de taxa ou velocidade específica de reação média, $\bar{k}$ (min^{-1}).*
- *Equação de Arrhenius, é a relação exponencial da constante de taxa de reação e a energia de ativação, como:*

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

- *Energia de Ativação Aparente, E_a (kcal/mol e kJ/mol)*, representada pela inclinação da reta calculada a partir da correlação linear dos valores de $\ln k$ e o inverso da temperatura ($1/T$) multiplicada pelo valor da constante geral dos gases (R).
- *Constante geral dos gases R* , cujo valor é: $1.967 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ou $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- *Fator pré-exponencial de Arrhenius, A (min^{-1})*, calculada pelo antilogaritmo natural do intercepto da reta calculada a partir da correlação linear dos valores de $\ln k$ e o inverso da temperatura absoluta ($1/T$).
- *Correlação linear, r^2* , ajuste de pontos com respeito ao comportamento linear.
- *Desvio ou erro padrão (e_k e e_α)*; diferença entre os valores da constante de taxa ou velocidade específica de reação (i.é: $e_k = k - k'$) e a percentagem de redução observada ou experimental e a percentagem da redução calculada ou ajustada (i.é: $e_\alpha = \alpha - \alpha'$), para cada tempo de reação.
- *Somatório dos erros ao quadrado (SEQ)*; são os somatórios dos desvios ou erros dos valores da constante de taxa ou velocidade específica de reação e a percentagem de redução ao quadrado, representados por:

$$SEQ(e_k^2) = \sum_{i=1}^n (k - k')^2 \quad \text{e} \quad SEQ(e_\alpha^2) = \sum_{i=1}^n (\alpha - \alpha')^2$$

onde, n é o número de experimentos.

- *Média dos erros ao quadrado (MEQ)*; são as razões dos somatórios dos desvios ou erros dos valores da constante de taxa ou velocidade específica de reação e o percentual de redução ao quadrado, entre o número de experimentos; n , representados por:

$$MEQ(\hat{e}_k^2) = \frac{\sum_{i=1}^n (k - k')^2}{n} \quad \text{e} \quad MEQ(\hat{e}_\alpha^2) = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha - \alpha')^2}{n}$$

- *Erros ou desvios percentuais (Δe_k e Δe_α)*, são as razões dos somatórios dos desvios ou erros dos valores da constante de taxa ou velocidade específica de reação e

%Redução ao quadrado, entre a constante de taxa ou velocidade específica de reação média e a %Redução média ($\bar{\alpha}$) o número de experimentos; n , representados por:

$$\Delta\epsilon_k = \frac{\sum_{i=1}^n (k - k')}{n}$$

$$\Delta\epsilon_\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha - \alpha')}{n}$$

5.6.

Vazão da redução

Na Tabela 29 e na Figura 65, mostram-se os resultados e o gráfico do cálculo da vazão crítica para os testes de redução de ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂ respectivamente.

Tabela 29 - Resultados do cálculo da vazão crítica para os testes de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Testes de redução	Vazão Total N-L/min	100% CO	75%CO-25%CO ₂	50%CO-50%CO ₂
1	0,80	28,23	19,69	14,36
2	1,00	31,48	23,90	17,67
3	1,20	33,56	25,58	20,37
4	1,60	33,62	25,71	20,58
5	2,00	33,98	25,83	20,75
6	2,40	31,25	24,54	19,95

Vazão de redução

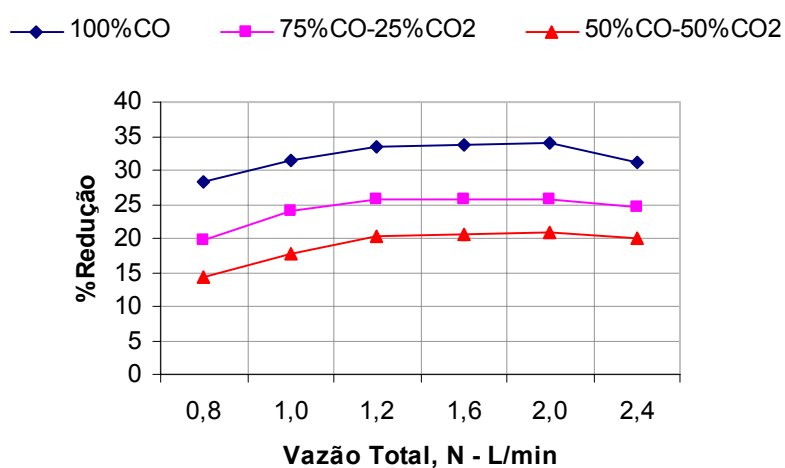


Figura 67 - Gráfico do cálculo da vazão crítica para os testes de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Finalmente a vazão crítica foi estimada em $1,6 \text{ N-L /min}$ por ser o valor de vazão obtido na parte central do patamar de %Redução no domínio dos experimentos.

5.7. Redução do óxido de zinco

Na Tabela 30, mostram-se os resultados da redução de óxido de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

Tabela 30 - Resultados da redução de ZnO pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO		CO ₂ /CO=0				
θ (°C)		800	900	950	1000	1100
T (K)		1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	1,29	5,36	5,76	7,91	16,70
	32,25	6,62	17,77	26,64	34,26	61,14
	56,50	12,66	34,18	42,59	59,47	88,85
	80,75	20,07	43,15	55,95	78,22	95,98
	105,00	21,90	51,75	66,31	93,44	99,99
75%CO-25%CO ₂		CO ₂ /CO=1/3				
θ (°C)		800	900	950	1000	1100
T (K)		1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	0,56	0,47	1,76	3,21	5,52
	32,25	1,21	3,45	6,95	9,89	26,96
	56,50	1,54	6,59	11,55	19,92	48,86
	80,75	2,41	7,16	14,36	23,91	58,57
	105,00	3,33	9,96	15,53	34,58	64,85
50%CO-50%CO ₂		CO ₂ /CO=1				
θ (°C)		800	900	950	1000	1100
T (K)		1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	0,30	1,01	1,27	3,04	4,87
	32,25	0,50	2,37	4,55	8,91	13,91
	56,50	0,77	4,63	7,04	15,32	25,75
	80,75	1,46	5,90	10,55	18,41	34,64
	105,00	1,90	6,87	12,26	23,47	51,70

Na Figura 68, mostram-se as curvas de redução para diferentes temperaturas elaboradas com resultados da redução de óxido de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

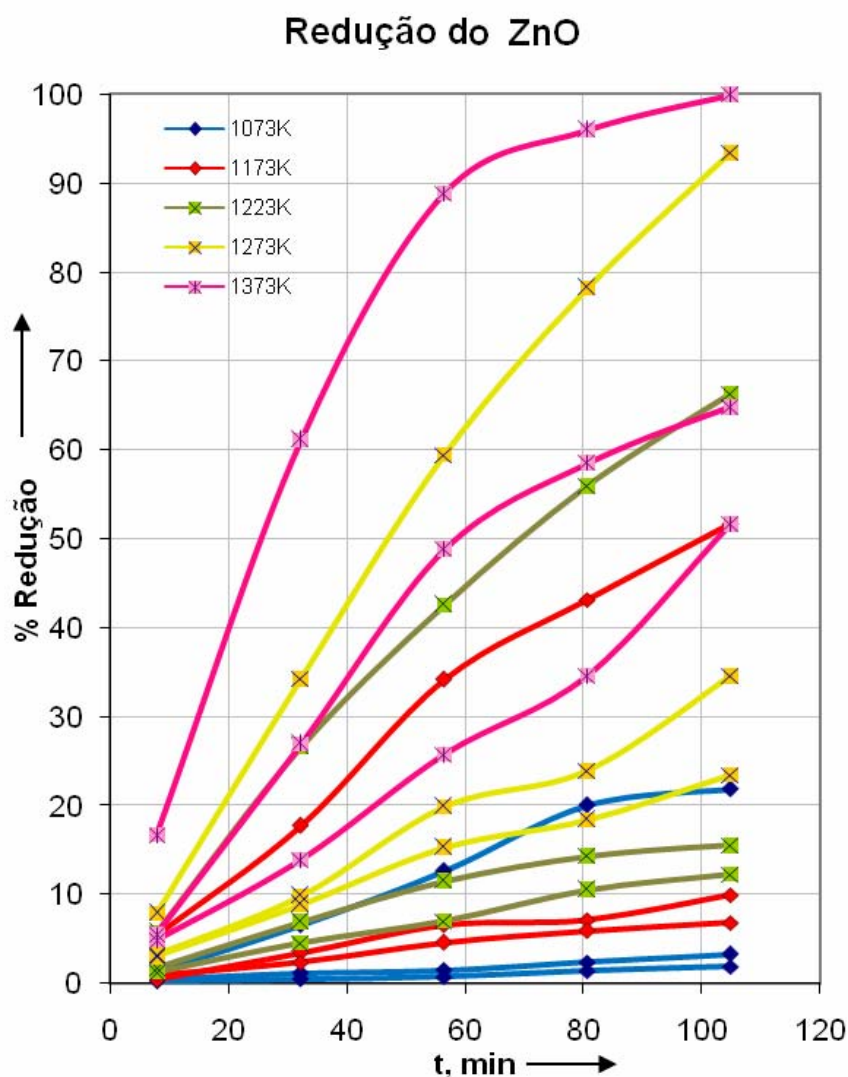


Figura 68 - Curvas de redução do ZnO pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Para se obter o mecanismo de controle predominante da redução do óxido de zinco puro, foi testado cada um dos modelos apresentados no item 5.5 com os valores das conversões ou percentuais de redução obtidos por perda de peso das amostras após o processo de redução em condições isotérmicas. Os resultados dos ajustes de cada modelo para cada composição gasosa, que determinaram a Energia de Ativação Aparente em kcal/mol e kJ/mol (E_a), o fator de frequência pré-exponencial de Arrhenius (A) e o coeficiente de correlação linear (r^2) a partir da correlação linear da velocidade específica de

reação (k , min^{-1}) e ainda os inversos das temperaturas absolutas (Equação de Arrhenius), estão listados nas Tabelas 31, 32 e 33.

Tabela 31 – Resultados de ajustes dos modelos cinéticos na redução de ZnO com 100%CO

100%CO	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G.B. (s. e.)		M.D.B.(s. c.)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,0008	0,9928	0,00109	0,9926	0,000034	0,9549	0,000149	0,8524
1173	0,0021	0,9979	0,00312	0,9974	0,000227	0,9691	0,000966	0,9710
1223	0,0029	0,9996	0,00411	0,9989	0,000414	0,9896	0,001721	0,9744
1273	0,0045	0,9974	0,00062	0,9992	0,001009	0,9573	0,003859	0,9639
1373	0,0084	0,9993	0,01074	0,9944	0,002311	0,9685	0,008123	0,9804
Ea: *kcal/mol* **kJ/mol	*25,539	**99,34	*22,0967	93,25**	*41,4566	**174,96	*39,24	**165,62
A(K^{-1})/ r^2	52,3564	0,9981	40,1365	0,9968	12.514,43	0,9952	19.933,27	0,9935
100%CO	M.D.J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A.(A-II)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,000035	0,9533	0,00225	0,9926	0,00789	0,9040	0,01293	0,9677
1173	0,000254	0,9650	0,00686	0,9974	0,01439	0,8039	0,01952	0,9842
1223	0,000488	0,9658	0,00947	0,9989	0,01641	0,7605	0,02113	0,9751
1273	0,001434	0,9418	0,01682	0,9992	0,02076	0,6981	0,02445	0,9690
1373	0,004295	0,9552	0,04370	0,9944	0,03218	0,4564	0,03252	0,9886
Ea: *kcal/mol* **kJ/mol	*46,9835	198,28**	*28,0599	119,40**	*13,30	**56,12	*8,70	**39,71
A (min^{-1})/ r^{2**}	163.189,32	0,9978	1.382,526	0,9961	4,2902	0,9368	0,8012	0,9658

Tabela 32 – Resultados de ajustes dos modelos cinéticos na redução de ZnO com 75%CO-25%CO₂

75%CO-25%CO ₂	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D. G. B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,00013	0,9892	0,00020	0,9893	0,000001	0,9582	0,000003	0,9585
1173	0,00032	0,9887	0,00047	0,9885	0,000006	0,9660	0,000028	0,9663
1223	0,00067	0,9823	0,00099	0,9814	0,000021	0,9409	0,000095	0,9840
1273	0,00120	0,9942	0,00177	0,9945	0,000075	0,9541	0,000327	0,9554
1373	0,00299	0,9933	0,00427	0,9912	0,000455	0,9718	0,001885	0,9742
Ea: *kcal/mol* **kJ/mol	*30,8795	**130,32	*30,4573	128,54**	*63,66	**268,68	*62,93	**265,6
A (min^{-1})/ r^{2**}	253,2666	0,9930	313,407	0,9933	7131446	0,9981	22998035	0,9983
75%CO-25%CO ₂	M.D. J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	$7*10^{-7}$	0,9582	0,00040	0,9891	0,00374	0,9618	0,00809	0,9425
1173	$6,4*10^{-6}$	0,9655	0,00096	0,9890	0,00509	0,9158	0,00961	0,9023
1223	$22*10^{-6}$	0,9832	0,00203	0,9840	0,00799	0,8424	0,01324	0,9202
1273	$80,1*10^{-6}$	0,9515	0,00373	0,9934	0,01072	0,9137	0,001609	0,9695
1373	0,000537	0,9666	0,00992	0,9957	0,01660	0,6999	0,02123	0,9879
Ea: *kcal/mol* **kJ/mol	*65,1476	**274,94	*31,7722	134,09**	*15,014	**63,363	*9,8039	**41,37
A (min^{-1})/ r^{2**}	1402.9688	0,9977	1140,73	0,9923	4,0855	0,8814	0,7734	0,9353

Tabela 33 – Resultados de ajustes dos modelos cinéticos na redução de ZnO com 50%CO-50%CO₂

50%CO-50%CO ₂	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G.B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,00007	0,9838	0,00010	0,9839	2*10 ⁻⁷	0,9312	0,000001	0,9312
1173	0,00028	0,9920	0,00042	0,9918	0,000004	0,9777	0,000016	0,9779
1223	0,00046	0,9969	0,00068	0,9967	0,000011	0,9826	0,000047	0,9732
1273	0,00096	0,9956	0,00143	0,9951	0,000041	0,9801	0,000183	0,9807
1373	0,00179	0,9894	0,00261	0,9909	0,000166	0,9388	0,000707	0,9411
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*32,1320	**135,61	*31,8898	**134,58	*65,9990	**278,5	*65,5152	276,49**
A (min ⁻¹)*r ^{2**}	294,1512	0,9952	394,94	0,9949	8290248,1	0,9968	30032472	0,9965
50%CO-50%CO ₂	M.D.J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	2 x 10 ⁻⁷	0,9311	0,00021	0,9837	0,00268	0,9755	0,00649	0,9529
1173	3,6 x 10 ⁻⁶	0,9774	0,00086	0,9924	0,00537	0,9090	0,01025	0,9115
1223	0,000011	0,9722	0,00139	0,9972	0,00664	0,9071	0,01171	0,9467
1273	0,000043	0,9788	0,00295	0,9965	0,00983	0,8679	0,01529	0,9607
1373	0,000185	0,9340	0,00567	0,9862	0,01316	0,8704	0,001844	0,9554
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*46,9835	**282,57	*28,0589	137,74**	*15,6982	**66,25	*10,3269	43,58**
A (min ⁻¹)*r ^{2**}	12883.205	0,9974	1111,581	0,9959	4,6496	0,9341	0,8757	0,9635

Na Tabela 34, constam os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos que experimentarem melhores correlações lineares (Tabelas 31, 32 e 33).

Tabela 34 - Parâmetros cinéticos obtidos na redução do ZnO pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO	M.R.Q.I. (s.e.)	M.D.G.B. (s.e.)	M.D.J.(s.e.)	M.E.R.C.
Ea (kJ/mol)	99,3418	174,9595	198,2845	119,3982
A (min ⁻¹)	52,3564	12514,4249	163189,3197	1382,5259
r ²	0,9981	0,9952	0,99769	0,9961
75%CO-25%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	130,3209	268,6809	274,9428	134,0886
A (min ⁻¹)	253,2666	7131446,1960	14029688,6351	1140,7264
r ²	0,9930	0,9982	0,99773	0,9923
50%CO-50%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	135,6068	278,4983	282,5742	137,7378
A (min ⁻¹)	294,1512	8290248,1190	12883204,8226	1111,5809
r ²	0,9952	0,9968	0,9974	0,9959

Indubitavelmente trabalhos sobre redução de ZnO pelo CO puro e misturas CO-CO₂ nas faixas de temperatura utilizadas neste trabalho não estão disponíveis na literatura. Entretanto esta redução pela rota carbotermica tem sido sempre mais acolhidos por serem mais baratos comparados com a redução pelo CO, portanto os resultados aqui apresentados não podem ser comparados com resultados anteriores.

Segundo a revisão bibliográfica, a redução do ZnO pelo CO puro apresenta duas etapas bem diferenciadas: (1) redução com CO na superfície do ZnO e (2) difusão dos gases produzidos na superfície do ZnO, porém o mecanismo de controle global da reação é química.

A avaliação cinética obtida na redução com 100%CO, evidencia um mecanismo de controle de reação química na interface ZnO/CO na primeira etapa, seguido da difusão dos gases produzidos como segunda etapa do processo (CO_2 & $\text{Zn}_{(\text{g})}$). Portanto o modelo de reação química de interface com simetria esférica: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$ com uma correlação linear de 0,9981 seguido do modelo de difusão correspondente à Equação de Jander: $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$, com uma correlação linear de 0,9977 foram as equações que melhor modelarem este processo na faixa de 1073 e 1373K. Foram obtidos os seguintes parâmetros cinéticos de controle químico: E_a variam entre 99,34 e 198,28 kJ/mol e A entre 872,5 mHz e 2,720 kHz. Estes valores de energia de ativação aparente foram menores que os obtidos por outros pesquisadores que realizarem experiências de redução carbotermica, entre eles: (a) Gonzáles et al. (1995) que mediram E_a em torno de 252 kJ/mol num intervalo de 1183 e 1497K, (b) Hong Lang et al.(2003), que trabalharem em intervalos mais estreitos de 1073 e 1173K, encontraram E_a como 333 kJ/mol, e finalmente (c) Osinga Thomas et al (2004) que pesquisarem num intervalo mais amplo, de 400-1600K, obtiveram E_a valendo de 201,5 kJ/mol. A razão de estes valores serem maiores deve-se ao fato das experiências de redução carbotermica envolveram a reação de Boudouard, que é responsável pela alta sensibilidade ao incremento da temperatura (reação altamente endotérmica).

Já no caso das misturas gasosas 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂ as avaliações cinéticas determinaram uma predominância do controle misto de reação devido a uma melhor acomodação dos resultados aos modelos que envolvem mecanismos mistos de reação (reação química e difusão dos gases produzidos) correspondentes à Equação de Ginstling-Brounshtein: $1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$ e Equação de Jander: $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$ respectivamente, seguido pelo modelo de reação química de interface de simetria esférica: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$, como se pode observar na Tabela 34.

Foram obtidos os seguintes parâmetros cinéticos de controle químico: E_a entre 130 e 283 kJ/mol e valores de A entre 4.221,17 mHz e 214,72 kHz. Esta forte dependência da temperatura de reação sobre a velocidade específica de reação produz altas energias de ativação aparente e confirma a reação química como mecanismo de controle global da reação.

Portanto, a partir desta primeira discussão sobre os resultados podemos dizer que tanto a redução com 100%CO quanto às misturas gasosas 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂, possuem um mecanismo de controle eminentemente químico.

Finalmente de acordo com os modelos cinéticos testados encontrou-se: energias de ativação aparente (Ea) que variam entre 99 e 283 kJ/mol e constante pré-exponencial de Arrhenius (A) entre 872,5 mHz e 214,7 kHz.

5.8. Redução do óxido de ferro (III)

Na Tabela 35, são mostrados os resultados da redução do óxido de ferro (III) pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

Tabela 35 - Resultados da redução de Fe₂O₃ pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO		CO ₂ /CO=0				
θ (°C)		800	900	950	1000	1100
T (K)		1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	4,32	5,76	6,75	8,41	11,15
	32,25	7,63	16,34	21,27	28,34	38,77
	56,50	20,65	33,71	43,16	57,44	69,93
	80,75	26,69	41,43	55,97	70,32	77,27
	105,00	37,94	57,98	66,69	76,40	85,53
75%CO-25%CO ₂		CO ₂ /CO=1/3				
θ (°C)		800	900	950	1000	1100
T (K)		1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	1,58	5,17	5,25	7,93	9,95
	32,25	7,37	8,62	8,26	10,96	16,04
	56,50	11,89	17,17	12,64	13,69	18,71
	80,75	13,04	28,56	14,82	15,03	22,12
	105,00	13,24	32,77	15,96	20,07	24,34
50%CO-50%CO ₂		CO ₂ /CO=1				
θ (°C)		800	900	950	1000	1100
T (K)		1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	0,79	4,15	4,78	5,42	13,66
	32,25	7,38	9,91	7,97	10,44	14,03
	56,50	9,52	14,20	9,70	12,01	19,05
	80,75	10,21	29,46	10,35	14,44	22,94
	105,00	11,34	34,92	15,91	19,28	23,36

Na Figura 69, mostra-se as curvas de redução para diferentes temperaturas elaboradas com resultados da redução de óxido de ferro (III) pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

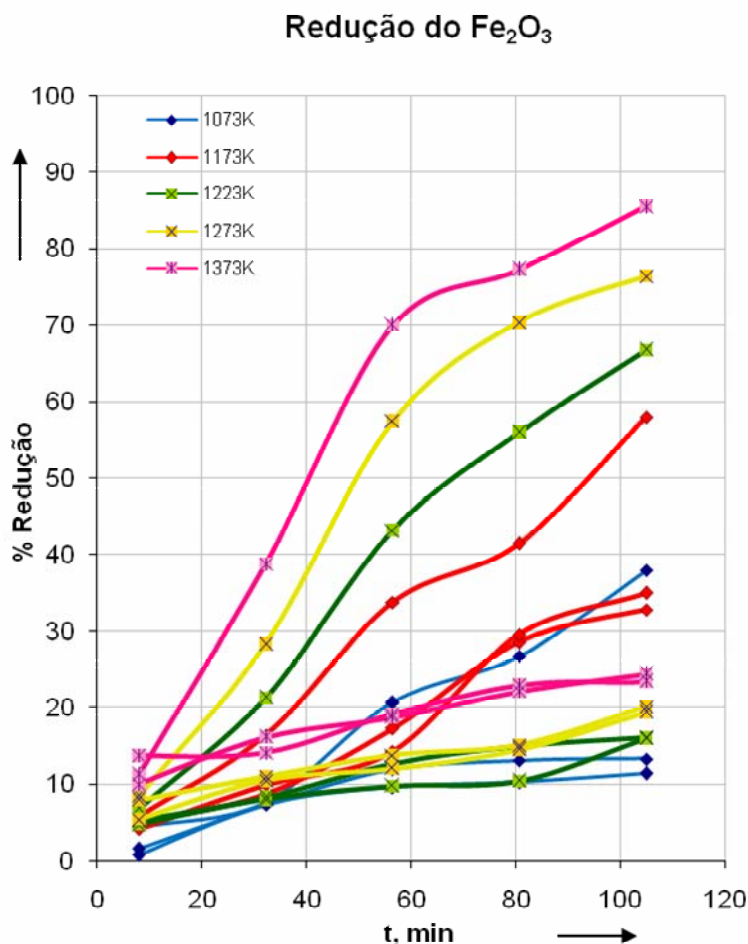


Figura 69 - Curvas de redução do Fe₂O₃ pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Para se obter o mecanismo de controle predominante da redução do óxido de ferro (III), de maneira análoga ao caso anterior (redução de óxido de zinco) foi testado cada um dos modelos apresentados no item 5.5., com os valores das conversões %Redução obtidas por perda de peso das amostras após o processo de redução em condições isotérmicas. Os resultados dos ajustes de cada modelo para cada composição gasosa, que determinaram a energia de ativação aparente – E_a em kcal/mol e kJ/mol, o fator de frequência pré-exponencial de Arrhenius – A , e o coeficiente de correlação linear – r^2 , a partir da correlação

linear entre as velocidades específicas de reação (k , min^{-1}) e os inversos das temperaturas absolutas (Equação de Arrhenius), podem-se observar na Tabelas 36, 37 e 38.

Tabela 36 - Resultados de ajuste dos modelos cinéticos na redução de Fe_2O_3 com 100%CO

100%CO	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G. B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,001313	0,9872	0,001934	0,9882	0,000087	0,9336	0,000380	0,9353
1173	0,002184	0,9936	0,003169	0,9946	0,000241	0,9510	0,001019	0,9536
1223	0,002835	0,9974	0,004067	0,9976	0,000402	0,9608	0,001665	0,9640
1273	0,003805	0,9940	0,005364	0,9931	0,000686	0,9643	0,002769	0,9680
1373	0,004940	0,9939	0,006859	0,9902	0,001036	0,9682	0,004076	0,9740
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*13,2034	**55,72	*12,6135	53,23**	*24,7603	**104,50	*23,7797	**100,36
A(min^{-1})*/ r^{2**}	0,6807*	0,9958**	0,7613*	0,9957**	11,2077*	0,9928**	30,7463*	0,9923**
100%CO	M.D.J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,000094	0,9302	0,00409	0,9882	0,01140	0,9213	0,016840	0,9773
1173	0,000274	0,9456	0,00702	0,9946	0,01456	0,8613	0,019701	0,9666
1223	0,000475	0,9541	0,00936	0,9976	0,01654	0,7706	0,021358	0,9819
1273	0,000859	0,9561	0,01305	0,9931	0,01928	0,6500	0,023567	0,9892
1373	0,001370	0,9639	0,01760	0,9902	0,02248	0,5786	0,026120	0,9893
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*26,8112	**113,15	*14,3183	60,43**	*6,7358	**28,43	*4,3439	**18,33
A(min^{-1})*/ r^{2**}	31,4497*	0,9937**	3,2738*	0,9259**	0,2739*	0,9696**	0,1307*	0,9771**

Tabela 37 - Resultados de ajuste dos modelos cinéticos na redução de Fe_2O_3 com 75%CO-25%CO₂

75%CO-25%CO ₂	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G. B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,000636	0,9482	0,000946	0,9467	0,000019	0,9768	0,000086	0,9767
1173	0,001336	0,9880	0,001973	0,9886	0,000078	0,9454	0,000341	0,9467
1223	0,001013	0,9613	0,001508	0,9597	0,000032	0,9951	0,000141	0,9951
1273	0,001352	0,9396	0,002008	0,9383	0,000051	0,9805	0,000225	0,9804
1373	0,001813	0,9338	0,002683	0,9306	0,000092	0,9916	0,000406	0,9911
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*9,2499	**39,04	*9,2191	**38,91	*12,4310	52,46**	*12,4120	52,38**
A(min^{-1})*/ r^{2**}	0,0554*	0,9050**	0,0811*	0,9075**	0,0084*	0,7451**	0,0370*	0,7504**
75%CO-25%CO ₂	M.D.T. J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2	k, min^{-1}	r^2
1073	0,000020	0,9766	0,001938	0,9509	0,00777	0,7679	0,012980	0,8528
1173	0,000083	0,9426	0,004142	0,9867	0,01179	0,8844	0,017328	0,9847
1223	0,000033	0,9951	0,003090	0,9642	0,01071	0,7714	0,016410	0,9250
1273	0,000052	0,9807	0,004137	0,9420	0,01256	0,7874	0,018292	0,8730
1373	0,000096	0,9926	0,005588	0,9395	0,01454	0,6697	0,020154	0,8868
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*12,4689	**52,63	*9,3115	**39,3	*5,7073	24,09**	*4,0440	**17,07
A(min^{-1})*/ r^{2**}	0,0089*	0,7343**	0,1744*	0,8995**	0,1220*	0,9413**	0,0913*	0,9484**

Tabela 38 - Resultados de ajuste dos modelos cinéticos na redução de Fe_2O_3 com 50%CO-50%CO₂

50%CO-50%CO ₂	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G. B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000501	0,9356	0,000746	0,9345	0,000014	0,9713	0,000061	0,9712
1173	0,001265	0,9804	0,001865	0,9815	0,000079	0,9279	0,000343	0,9294
1223	0,000888	0,9500	0,001323	0,9496	0,000024	0,9698	0,000106	0,9699
1273	0,001088	0,9653	0,001618	0,9644	0,000037	0,9881	0,000164	0,9882
1373	0,001550	0,9552	0,002296	0,9523	0,000075	0,9961	0,000331	0,9959
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*9,5732	**40,40	*9,5456	40,28 **	*12,8589	54,27 **	*12,8241	**54,12
A(min ⁻¹)*/ r ² **	0,0541	0,8592	0,0793	0,8592	0,0080	0,6593	0,0349	0,6647
50%CO-50%CO ₂	M.D.T. J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000014	0,9713	0,00152	0,9379	0,00654	0,7607	0,011382	0,7971
1173	0,000085	0,9247	0,00393	0,9782	0,01125	0,9146	0,016711	0,9721
1223	0,000024	0,9695	0,00270	0,9508	0,01006	0,8576	0,015753	0,8762
1273	0,000038	0,9878	0,00332	0,9669	0,01109	0,8195	0,016779	0,8987
1373	0,000078	0,9964	0,00477	0,9603	0,01324	0,6649	0,018874	0,9306
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*12,9288	**54,56	*9,6285	40,63 **	*6,2451	26,36 **	*4,5245	**19,09
A(min ⁻¹)*/ r ² **	0,0086*	0,6485**	0,1695*	0,8480 **	0,1382*	0,9069 **	0,1039*	0,9154* *

Na Tabela 39, mostram-se um resumo dos parâmetros cinéticos estimados pelos ajustes sobre os modelos cinéticos que melhor modelam o processo.

Tabela 39 - Parâmetros cinéticos obtidos na redução do Fe_2O_3 pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO	M.R.Q.I (s.e.)	M.D.G.B. (s.e.)	M.D.J. (s.e.)	M.E.R.C.
Ea (kJ/mol)	55,7225	104,4960	113,1510	61,3801
A (min ⁻¹)	0,6807	11,2077	31,4497	3,9585
r ²	0,9958	0,9928	0,9937	0,9959
75%CO-25%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	39,0377	52,4626	52,6226	39,2976
A (min ⁻¹)	0,0554	0,0084	0,0089	0,1744
r ²	0,9050	0,7451	0,7343	0,8995
50%CO-50%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	40,4020	54,2685	54,5636	40,6354
A (min ⁻¹)	0,0541	0,00802	0,0085	0,1695
r ²	0,8556	0,6592	0,6484	0,8480

Apesar da redução carbotermica e redução gasosa de minérios hematíticos ou magnetíticos terem sido amplamente estudadas ainda têm-se muitas dificuldades em estabelecer um modelo geral que represente o comportamento cinético destes processos com respeito aos muitos fatores interferentes nas velocidades reacionais. Assim sendo foi eleito

um minério de ferro possuindo 95,65% Fe_2O_3 e 66,90% Fe_{Total} , para tentar explicar o comportamento da redução do óxido de ferro (III) que possui 99,99 % Fe_2O_3 de pureza.

Como se pode observar nos resultados da Tabela 39 e nas curvas de redução da Figura 69, as conversões do óxido de ferro (III) com 100%CO, possuem uma forte dependência com a temperatura e a obtenção de altas energias de ativação aparente via correlação linear de todos os modelos cinéticos estudados, dão luz a estarmos frente a um mecanismo de controle de reação químico global.

Resultados da avaliação cinética da redução do óxido de ferro (III) com 100% CO, estabeleceram maiores correlações lineares para modelos que simulam uma reação química (modelo de reação química de interface ($1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$)) e difusão dos gases através dos poros (Equação de Ginstling - Brounshtein e Jander respectivamente). Nota-se também que o modelo exponencial de reação continua que modela a nucleação aleatória de um núcleo por cada partícula ($-\ln(1 - \alpha) = kt$), foi o que melhor ajustou-se ao processo.

Foram obtidos os seguintes parâmetros cinéticos: E_a entre 55 e 114 kJ/mol e A entre 10 e 516,7 mHz, estes valores em certa forma concordam com os resultados obtidos pelos diferentes autores que usarem redução gasosa, tais como: Pineau A. et al que estudarem a redução pelo CO de minério de ferro constituídos por 80% Fe_2O_3 e 18% FeO numa faixa de 700 a 1150 °C obteve uma energia de ativação aparente de 72,3 kJ/mol. e outros que foram mencionados no trabalho de NOLDIN J. H. J. e D'ABREU J. C. (2002), tais como: Netto e D'Abreu (100 à 117 kJ/mol) e Takano et al. (10,7 à 99,76 kJ/mol).

Por outro lado, os resultados de avaliação cinética da redução do óxido de ferro (III) com as misturas gasosas: 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂ não forneceram as correlações lineares (r^2) e parâmetros cinéticos desejáveis na faixa de temperatura estudada 1073-1373 K, por conseguinte não observou-se uma relação direta entre as constantes de taxa de reação e a temperatura de reação (velocidades sofrem uma diminuição entre 1173 e 1223 K). Logo de certa forma a cinética de redução pelas misturas gasosas não poderia se modelar com tanta precisão como no caso da redução correspondente a 100%CO. Esta queda na velocidade específica de reação pode se dever a sua baixa área superficial específica (2.149,5 cm²/g) por possuir tamanhos de partículas grossas ($d(0,5)=18,605 \mu\text{m}$), que sem dúvida retarda as velocidades específicas de reação e por conseguinte também diminuem as conversões do óxido de ferro (III). Finalmente, analisaram-se somente os intervalos de 1073 - 1173 K e 1223-1373 K, como foi dividida a faixa inicial de temperatura (1073 -1373 K) para

confirmar o que realmente está acontecendo. As energias de ativação aparente em kJ/mol obtidas por estágios de redução do óxido de ferro (III), são mostradas na Tabela 40.

Tabela 40 - Energia de ativação aparente em kJ/mol obtidas na avaliação cinética por estágios da redução do Fe_2O_3 pelas misturas CO-CO₂

75%CO-25%CO ₂	M.R.Q.I.(s.e.)	M.D.G.B.(s.e.)	M.D.J.(s.e.)	M.E.R.C.
1073-1173 K	77,7475	146,117	149,994	79,5059
1223-1373 K	52,7932	183,681	99,2104	53,8129
50%CO-50%CO ₂				
1073-1173 K	96,9622	183,681	188,705	99,1787
1223-1373 K	51,7969	106,739	108,562	52,9353

A análise por estágios de faixas de temperaturas entre: 1073 - 1173 K e 1223 - 1373 K (Tabela 40) determinaram energias de ativação aparente entre 51 e 189 kJ/mol e valores de A entre 2,833 e 524,2 mHz foram obtidas na redução por misturas gasosas: 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂, porém confirmou-se que o mecanismo de controle global de reação nas misturas estudadas também evidencia a reação química.

Entretanto observa-se que as faixas de parâmetros cinéticos obtidos para as misturas CO-CO₂ (Ea e A) incluem também os correspondentes à redução com 100%CO. Finalmente, pode-se dizer que os parâmetros cinéticos que melhor modelam a redução dos óxidos de ferro pelo CO puro e misturas CO-CO₂ na faixa de temperatura entre 1073 e 1373K, segundo ajuste dos modelos cinéticos citados foram: Ea entre 51 e 189 kJ/mol e A entre 2,833 e 524,2 mHz.

Comparação de % Redução e % Metalização

Baseando-se nos resultados da análise química do minério de ferro com % Fe_{Total} = 66,90 e % Fe₂O₃ = 95,65 o grau de metalização ou percentagem de ferro metálico por análise química das amostras reduzidas PR16 e PR17 que experimentaram maiores valores de %Redução por perda de peso (ressaltadas na Tabela 35), os resultados na Tabela 41 são apresentados.

Tabela 41 - Comparação de resultados de % Redução e % Metalização

amostras	Descrição do teste de redução	% Redução	% Metalização
PR16	50%CO-50%CO ₂ -1173K-105min	34,92	39,88
PR17	50%CO-50%CO ₂ -1373K-105min	23,36	24,22

Os resultados da Tabela 41 confirmam a veracidade dos cálculos de %Redução das experiências de redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂ e a análise química das amostras reduzidas mencionadas, além do que estes resultados indicam que tanto o zinco como o oxigênio removido das amostras contribuiu para a metalização.

5.9. Redução da ferrita de zinco

Na Tabela 42, mostram-se os resultados da redução de amostras de ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

Tabela 42 - Resultados da redução de ZnFe₂O₄ pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO		CO₂/CO=0				
	θ (°C)	800	900	950	1000	1100
	T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	2,21	4,25	7,25	10,32	12,91
	32,25	7,77	18,42	20,38	22,69	25,94
	56,50	14,57	23,62	26,28	32,27	49,11
	80,75	26,72	32,15	34,51	46,55	61,60
	105,00	36,02	50,67	56,57	63,03	85,85
75%CO-25%CO₂		CO₂/CO=1/3				
	θ (°C)	800	900	950	1000	1100
	T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	1,29	2,73	4,20	4,90	12,07
	32,25	3,70	12,62	15,14	18,56	23,57
	56,50	5,23	16,68	20,95	24,04	46,63
	80,75	6,40	21,66	24,21	26,83	54,89
	105,00	7,89	25,48	27,52	35,67	61,02
50%CO-50%CO₂		CO₂/CO=1				
	θ (°C)	800	900	950	1000	1100
	T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	1,06	1,36	3,36	3,91	10,57
	32,25	2,40	7,88	9,85	14,94	20,68
	56,50	3,68	12,65	14,68	19,58	40,87
	80,75	4,60	16,29	19,06	25,49	46,00
	105,00	6,42	19,66	20,76	32,19	51,52

Na Figura 70, mostram-se as curvas de redução para diferentes temperaturas elaboradas com resultados da redução da ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

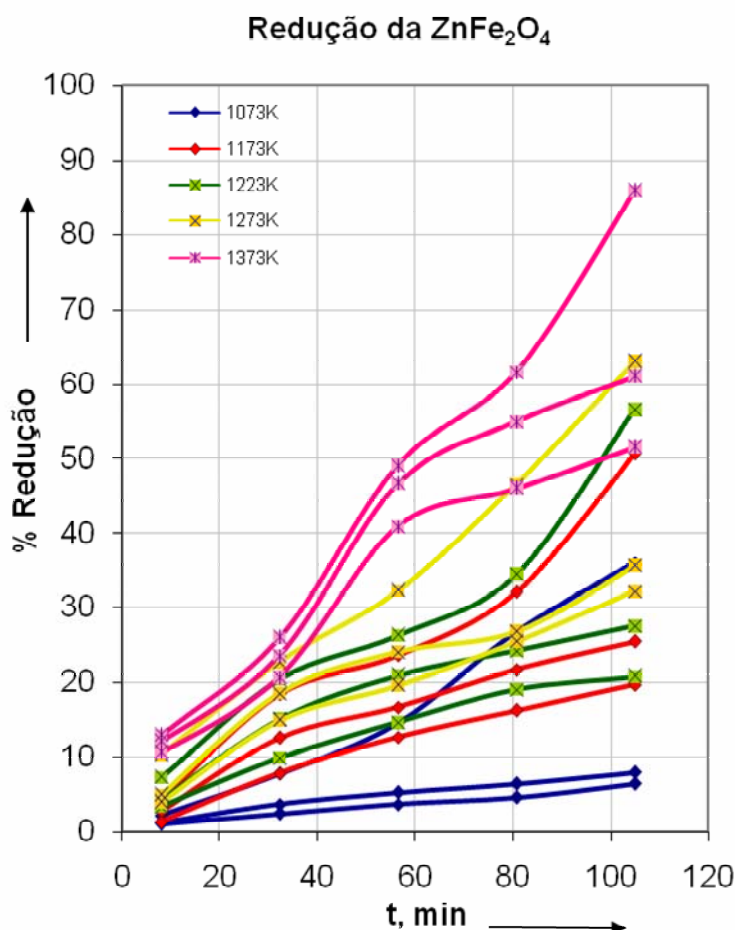


Figura 70 - Curvas de redução da ZnFe₂O₄ pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Para se obter o mecanismo de controle predominante da redução da ferrita de zinco, de maneira análoga ao caso anterior (redução de óxido de ferro (III)), foi testado cada um dos modelos apresentados no item 5.5., com os valores das conversões %Redução obtidas por perda de peso das amostras após o processo de redução em condições isotérmicas. Os resultados dos ajustes de cada modelo para cada composição gasosa, que determinaram energia de ativação aparente em kcal/mol e kJ/mol (E_a), fator de frequência pré-exponencial de Arrhenius (A), e coeficiente de correlação linear (r^2) a partir da correlação linear das velocidades específicas de reação (k , min⁻¹) com os inversos da temperatura absoluta (Equação de Arrhenius), estão nas Tabelas 43, 44 e 45.

Tabela 43 - Resultados de ajustes dos modelos cinéticos na redução de ZnFe_2O_4 com 100%CO

100%CO	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G.B.(s. e.)		M.D.B.(s. c.)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,001039	0,9858	0,001529	0,9869	0,000070	0,9198	0,000304	0,9198
1173	0,001770	0,9819	0,002587	0,9831	0,000161	0,9420	0,000688	0,9441
1223	0,002203	0,9735	0,003214	0,9753	0,000211	0,7801	0,000896	0,9402
1273	0,002837	0,9890	0,004113	0,9907	0,000319	0,9584	0,001343	0,9612
1373	0,004019	0,9835	0,005679	0,9883	0,000675	0,9421	0,002693	0,9452
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*13,1739	**55,60	*12,8078	**54,05	*21,5941	**91,13	*20,8429	**87,96
A (min ⁻¹)*/ r ^{2**}	0,5293*	0,9996*	0,6590*	0,9993**	1,8228*	0,9962**	5,6094*	0,9972**
100%CO	M.D.J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A.(A-II)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000075	0,9146	0,003238	0,9869	0,009560	0,9578	0,01477	0,9895
1173	0,000178	0,9379	0,005609	0,9831	0,012989	0,9134	0,01822	0,9265
1223	0,000237	0,9332	0,005800	0,9753	0,015125	0,9005	0,02038	0,90008
1273	0,000366	0,9528	0,009145	0,9907	0,017467	0,8286	0,02249	0,9260
1373	0,000873	0,9365	0,013804	0,9883	0,020689	0,7009	0,02501	0,9317
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*23,2275	**98,03	*13,9447	**59,228	*7,6204	32,16**	*5,2296	**22,07
A(min ⁻¹)*/ r ^{2**}	4,1376*	0,9935*	2,4442*	0,9935**	0,3542*	0,8977**	0,1766*	0,8961**

Tabela 44 - Resultados de ajustes dos modelos cinéticos na redução de ZnFe_2O_4 com 75%CO-25%CO₂

75%CO- 25%CO ₂	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G.B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000354	0,9871	0,000529	0,9867	0,000005	0,9921	0,000023	0,9924
1173	0,001083	0,9876	0,001602	0,9865	0,000055	0,9861	0,000244	0,9866
1223	0,001364	0,9750	0,002016	0,9729	0,000078	0,8701	0,000340	0,9866
1273	0,001641	0,9801	0,002415	0,9785	0,000113	0,9853	0,000494	0,9920
1373	0,003340	0,9905	0,004820	0,9891	0,000423	0,9766	0,001775	0,9858
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*20,9010	**88,21	*20,5886	**86,89	*41,049	**173,24	*40,4799	**170,84
A(min ⁻¹)*/ r ^{2**}	7,6641*	0,9893**	9,9089*	0,9890**	1791,963*	0,9829**	6156,560*	0,9823**
75%CO- 25%CO ₂	M.D.T. J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000005	0,9920	0,001069	0,9877	0,006056	0,8890	0,01112	0,8997
1173	0,000058	0,9850	0,003339	0,9896	0,010206	0,8382	0,01557	0,9417
1223	0,000082	0,9912	0,004223	0,9788	0,011792	0,7662	0,01725	0,9353
1273	0,000121	0,9840	0,005117	0,9828	0,012919	0,8019	0,01832	0,9287
1373	0,000489	0,9724	0,010872	0,9917	0,019045	0,6615	0,02382	0,9803
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*42,2121	178,15**	*21,5620	90,99**	*10,6958	45,14**	*7,1193	30,05**
A(min ⁻¹)*/ r ^{2**}	3105,9840*	0,9840**	31,4583*	0,9898**	0,9813*	0,8932*	0,3273*	0,8940**

Tabela 45 - Resultados de ajustes dos modelos cinéticos na redução de ZnFe_2O_4 com 50%CO-50%CO₂

50%CO-50%CO ₂	M.R.Q.I. (s.e.)		M.R.Q.I. (s. c.)		M.D.G.B. (s. e.)		M.D.B. (s. c.)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000263	0,9934	0,000393	0,9934	0,000003	0,9755	0,000012	0,9757
1173	0,000714	0,9947	0,001060	0,9942	0,000029	0,9774	0,000126	0,9779
1223	0,000987	0,9859	0,001465	0,9847	0,000040	0,9648	0,000178	0,9906
1273	0,001367	0,9926	0,002016	0,9918	0,000083	0,9832	0,000365	0,9840
1373	0,002812	0,9860	0,004090	0,9839	0,000297	0,9820	0,001263	0,9808
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*22,5596	95,21 **	*22,3030	**94,13	*44,1867	**186,48	*43,7248	**184,53
A(min ⁻¹)*/ r ^{2**}	11,6022*	0,9987 **	15,4127*	0,9987**	3958,921 3*	0,9922**	14320,67 *	0,9919**
50%CO-50%CO ₂	M.D.T. J. (s.e.)		M.E.R.C.		M.N.A. (A-I)		M.N.A. (A-II)	
T (K)	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²	k, min ⁻¹	r ²
1073	0,000003	0,9752	0,000793	0,9935	0,005261	0,9357	0,01015	0,9323
1173	0,000030	0,9763	0,002187	0,9956	0,007940	0,8880	0,01303	0,9417
1223	0,000042	0,9895	0,003026	0,9880	0,010087	0,7967	0,01559	0,9501
1273	0,000089	0,9816	0,004241	0,9939	0,011671	0,8316	0,01709	0,9499
1373	0,000332	0,9767	0,008995	0,9886	0,017472	0,6505	0,02252	0,9827
Ea: *kcal/mol **kJ/mol	*45,4374	190,44**	23,0949*	97,47**	11,5301*	48,66**	7,6892*	32,45 **
A(min ⁻¹)*/ r ^{2**}	6163,949 6*	0,9926**	44,8249*	0,9986**	1,2003*	0,8976* *	0,3761*	0,8953**

Tabela 46 – Parâmetros cinéticos obtidos na redução de ZnFe_2O_4 pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO	M.R.Q.I.(s.e.)	M.D.G.B.(s.e.)	M.D.J.(s.e.)	M.E.R.C.
Ea (kJ/mol)	55,5980	91,1338	98,0273	59,2285
A (min ⁻¹)	0,5293	1,8228	4,1376	2,4442
r ²	0,9996	0,9962	0,9935	0,9995
75%CO-25%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	88,2086	173,2423	178,1478	90,9982
A (min ⁻¹)	7,6641	1791,9631	3105,9895	31,4583
r ²	0,9893	0,9829	0,9840	0,9898
50%CO-50%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	95,2083	186,4814	190,4374	97,4674
A (min ⁻¹)	11,6022	3958,9213	6163,9496	44,8249
r ²	0,9987	0,9922	0,9926	0,9986

Segundo, JYH-JEN Lee et al., 2001, a redução carbotérmica da ferrita de zinco embora complexa é similar à redução dos óxidos de ferro, e pode ser representada pela seguinte sequência cinética: primeiramente ocorre uma decomposição da ferrita de zinco e é seguido da redução simultânea dos seus óxidos constituintes (ZnO e Fe_2O_3). Partindo desta premissa e tendo em conta a inexistência de informações cinéticas sobre redução gasosa da ferrita de zinco, tentou-se analisar a cinética de redução deste composto pelo CO puro e

misturas CO-CO₂ a fim de explicar os mecanismos de redução inerentes a este processo e sua posterior aplicação na redução de poeiras de aciaria.

Da Tabela 46, a informação cinética obtida evidencia um mecanismo de controle de reação química ao longo de todo o intervalo de temperatura. Sendo os modelos que melhor ajustaram as composições gasosas estudadas: o modelo de reação química de interface-simetria esférica: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$, seguido do modelo exponencial de reação contínua $-\ln(1 - \alpha) = kt$.

São parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo que melhor adequou-se ao processo (modelo de reação química de interface-simetria esférica: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$):

- (a) 100%CO: $E_a = 55,60$ kJ/mol e $A = 8,833$ mHz, e
- (b) 75%CO-25%CO₂: $E_a = 88,21$ kJ/mol e $A = 127,74$ mHz.
- (c) 50%CO-50%CO₂: $E_a = 95,21$ kJ/mol e $A = 193,37$ mHz.

Os parâmetros cinéticos encontrados para a redução com 100%CO de óxido de ferro (III) presente no minério de ferro utilizado (E_a entre 51 e 114 kJ/mol) e amostras de ferrita de zinco (E_a entre 55 e 98 kJ/mol) são muito similares. No caso da redução por misturas obteve-se: E_a entre 51 e 189 kJ/mol para a redução do óxido de ferro(III) e E_a entre 88 e 191 kJ/mol para a correspondente à ferrita de zinco, valores que também observam certa similaridade.

Já a comparação dos resultados gerais de ambos os processos determinaram energias de ativação aparente (E_a entre 51 e 189 kJ/mol) para o óxido de ferro (III) similares às correspondentes à ferrita de zinco (E_a entre 55 e 191 kJ/mol mostradas na Tabela 46). Isto é um sinal de que a redução da ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂ na faixa de temperatura estudada (1073-1373K) se comporta similarmente à redução do óxido de ferro (III) presente no minério ensaiado. Porém de maneira análoga ao caso da redução do óxido de ferro (III), o mecanismo de controle predominante ou etapa controlante na redução da ferrita de zinco está dada pela redução dos óxidos de ferro presentes.

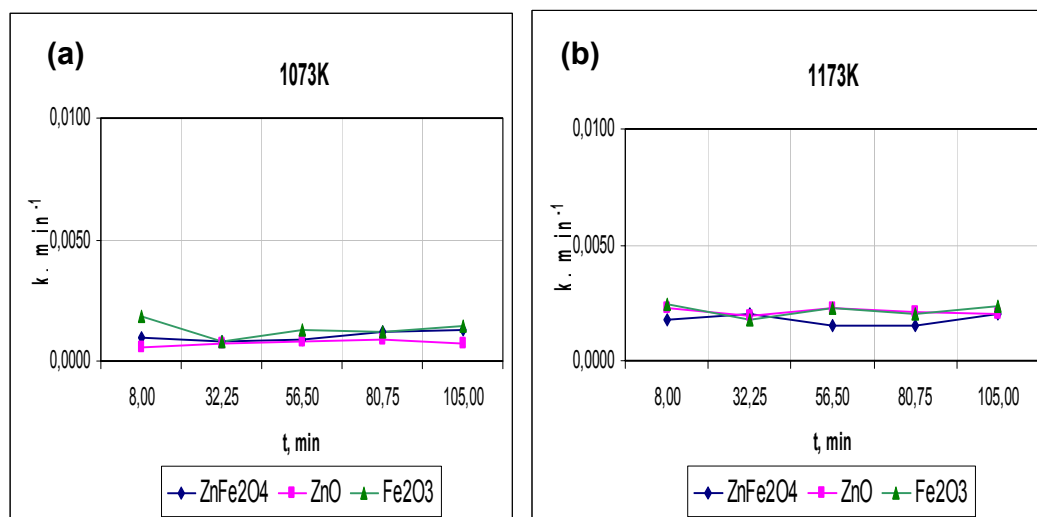
No Apêndice 3, mostram-se os resultados do ajuste das constantes de taxa ou velocidades específicas de reação e %Redução da ferrita de zinco e seus respectivos erros ou desvios padrão, somatória e média dos erros ou desvios padrão ao quadrado, segundo o modelo de reação química de interface (simetria esférica).

5.10. Seqüência cinética de redução

Depois da avaliação cinética dos principais compostos presentes nas amostras de ferrita de zinco e poeiras de aciaria (ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III)), que envolveu o cálculo das constantes de taxa ou velocidades específicas de reação, k para, tempo de reação e velocidades médias para cada condição isotérmica. Determinou-se a seqüência cinética de redução por comparação de velocidades de redução (proporcionais às velocidades específicas de reação, k) corrigidas pelo ajuste segundo o modelo de reação química de interface - simetria esférica: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$. Este estudo contribuirá para determinar a predominância da redução de um ou mais dos compostos envolvidos na redução da ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂, num intervalo de tempo entre 8 e 105 min e temperatura entre 1073 e 1373K.

Redução com 100%CO

Na Figura 71, mostra-se a seqüência cinética de redução com 100% CO da ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III), para cada temperatura de reação e um gráfico final (f) onde se ilustram a velocidades médias dos três compostos citados a diferentes temperaturas de reação.



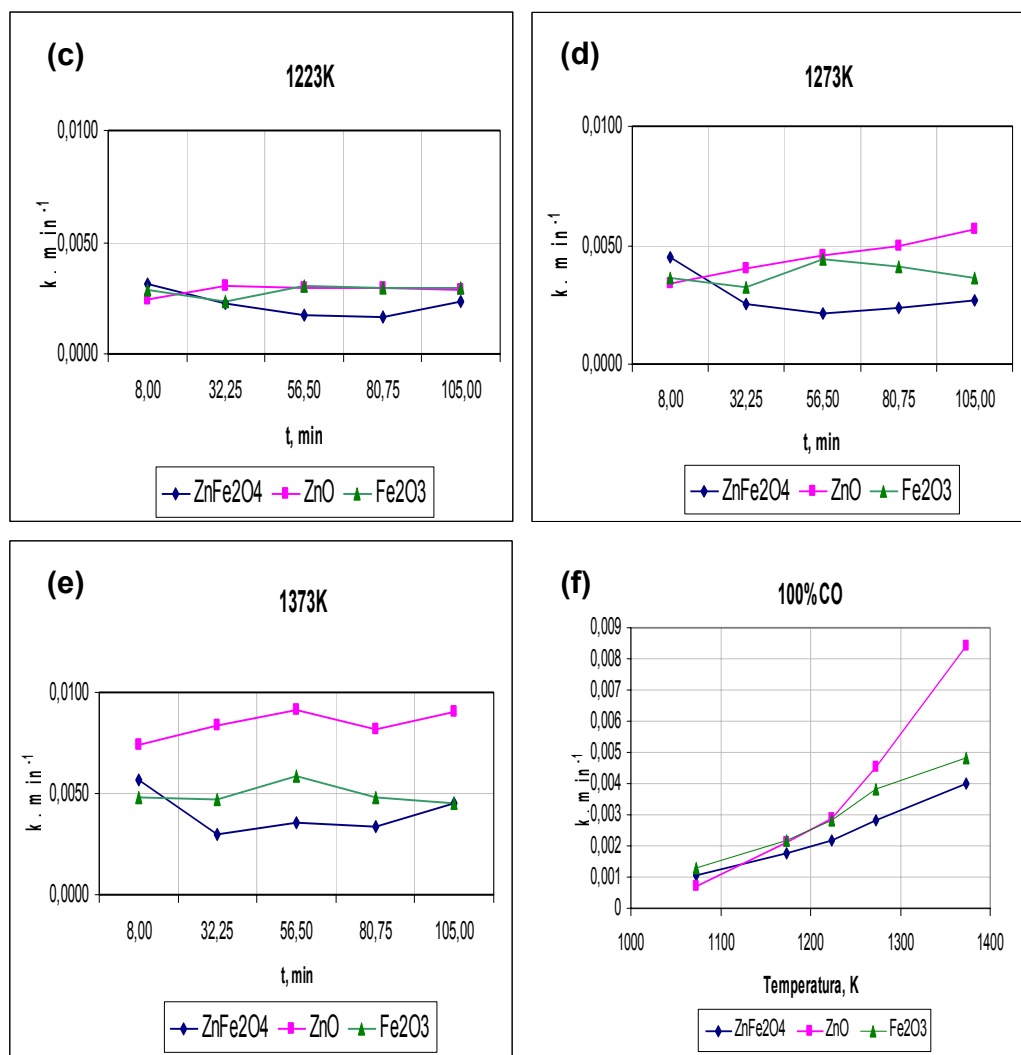


Figura 71 – Sequência de redução com 100%CO:(a) 1073K, (b) 1173K, (c) 1223K, (d) 1273K, (e) 1373K e (f) velocidades médias vs temperaturas de reação.

Os gráficos da Figura 71 mostram a simulação da cinética de redução com 100% CO de ferrita de zinco, óxido de ferro (III) e óxido de zinco. No gráfico (a), a 1073K, aparentemente os três compostos possuem velocidades de redução similares. Em (b) a 1173K, inicia-se a redução do óxido de zinco (temperatura de ebulição normal do ZnO é 1180K) as velocidades de redução do óxido de zinco estão quase superpondo ou igualando às velocidades do óxido de ferro (III) num intervalo de 32,25 - 80,75 min e superando-o num instante de 105 min. Para (c), a 1223K, o óxido de zinco continua se reduzindo até que consegue atingir as velocidades de redução do óxido de ferro (III). Para 32,25 min as velocidades de redução do óxido de zinco permanecem quase constantes igualando às velocidades correspondentes ao óxido de ferro (III) entre 56,5 e 105 min. A 1223K também

se observou o incremento não significativo das velocidades de redução do óxido de ferro (III) e da ferrita de zinco devido ao fato que esta última também contém óxido de zinco e óxido de ferro (III). No gráfico (d), para 1273K, as velocidades de redução do óxido de zinco superam as velocidades de redução do óxido de ferro (III) durante quase todo o intervalo de tempo. Nela a ferrita de zinco e o óxido de ferro (III) incrementam suas velocidades de redução e permanecem quase constantes entre 1273 e 1373K. Em (e), finalmente, a 1373K, existe a predominância da redução do óxido de zinco devido a que as velocidades de redução deste composto são notavelmente altas comparadas com as correspondentes à ferrita de zinco e óxido de ferro (III), que se reduzem de maneira pouco significativa ao longo do intervalo entre 8 e 105 min.

Por outro lado, (f) é um gráfico das velocidades médias contra temperaturas de redução. Estas velocidades denotam a existência de uma predominância da redução do óxido de ferro (III) no intervalo 1073 e 1173K. No intervalo seguinte, entre 1173 e 1223K, o óxido de ferro (III) compartilha esta predominância com o óxido de zinco. Já entre 1223 e 1373K as velocidades deste último se tornam predominantes.

Cabe ressaltar que as velocidades de redução com 100% CO do óxido de ferro (III) e da ferrita de zinco, respectivamente, também são incrementadas com o aumento da temperatura. Observa-se igualmente um segundo intervalo de predominância das velocidades de redução do óxido de ferro (III) sobre as velocidades de redução da ferrita de zinco no intervalo de 1173 - 1373K.

Finalmente pode-se concluir que a redução com 100% CO evidencia a predominância da redução do óxido de zinco sobre os outros compostos, determinando a seqüência: $\text{ZnO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ entre 1273 e 1373K. Propõem-se ainda que a ZnFe_2O_4 reage abaixo de 1173K (Rosenqvist T., 1971 p.322) logo se decompõe em ZnO e Fe_2O_3 (entre 1173 e 1273K) e após isso, entre 1180 e 1373K, se inicia a redução simultânea destes óxidos.

Sabendo que a redução da ZnFe_2O_4 é similar à da Fe_2O_3 , conclui-se que a seqüência cinética de redução com 100% CO entre 1180 e 1373K é: $\text{ZnO} \rightarrow \{\text{óxidos de ferro}\}$.

Redução com 75%CO-25%CO₂

Na Figura 72, mostra-se a seqüência cinética de redução com 75%CO-25%CO₂ da ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III), para cada temperatura de reação e um gráfico final (f) onde se ilustram as velocidades médias dos três compostos citados a diferentes temperaturas de reação.

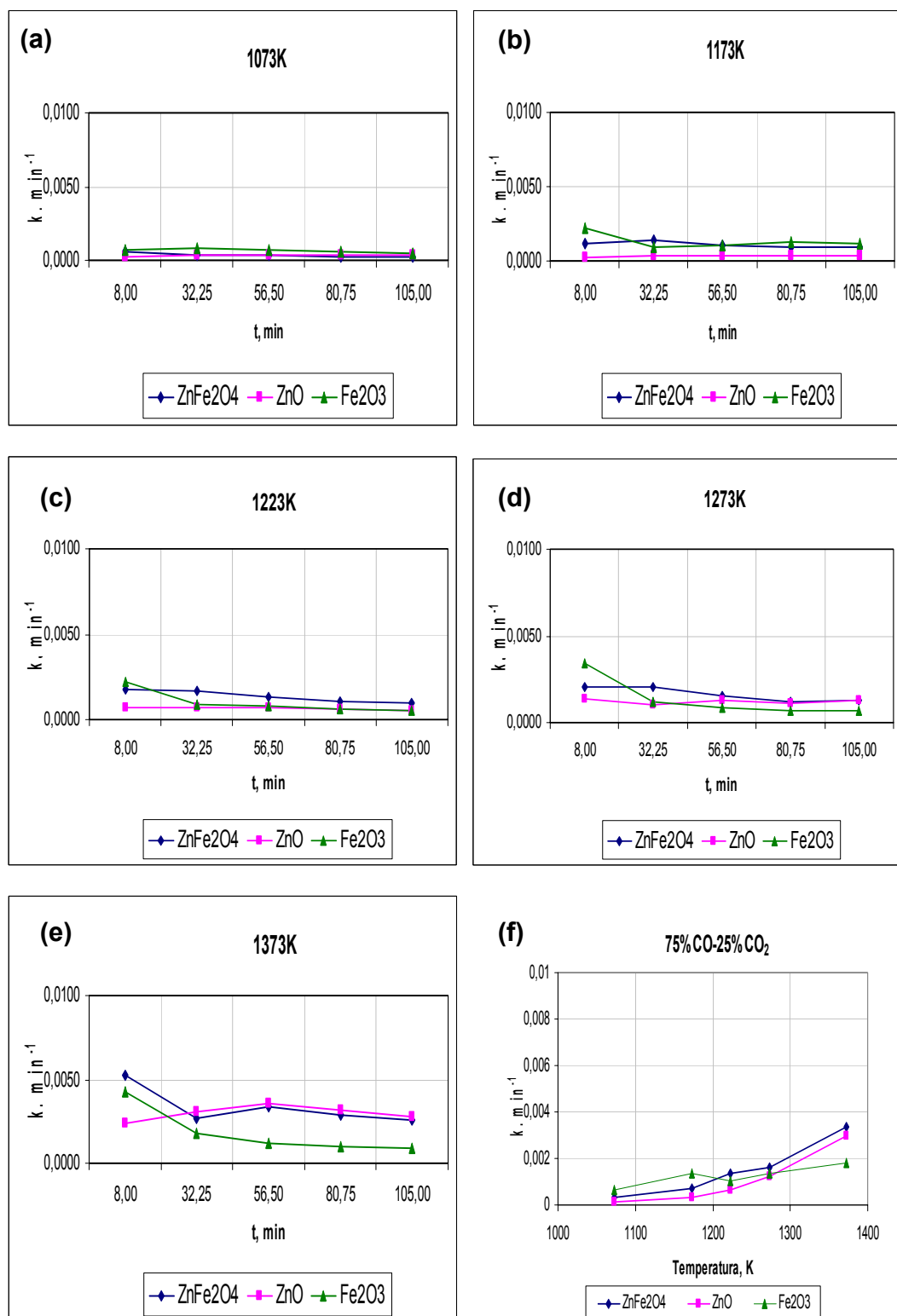


Figura 72 – Sequência de redução com 75%CO-25%CO₂: (a) 1073K, (b) 1173K, (c) 1223K, (d) 1273K, (e) 1373K e (f) velocidades médias vs temperaturas de reação.

De maneira análoga as análises da Figura 71, os gráficos mostrados na Figura 72, evidenciam a seqüência cinética de redução com 75%CO-25%CO₂ dos compostos: óxido de zinco, óxido de ferro (III) e ferrita de zinco.

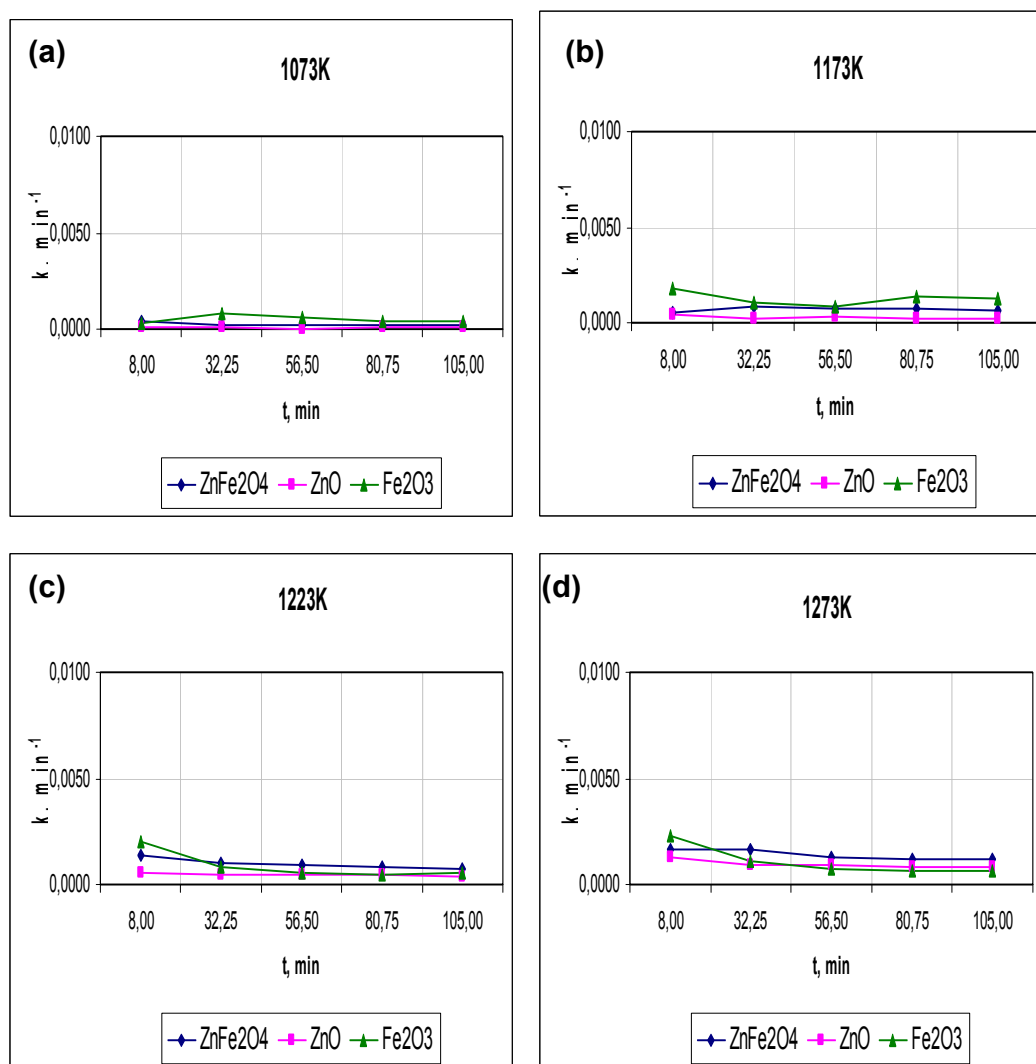
São observações gerais sobre a Figura 72 que para os gráficos (a) em 1073 as velocidades dos compostos aparentemente são similares. Em (b), a 1173K, iniciou-se a redução simultânea dos compostos no instante 32,25 min, sendo que as velocidades de redução da ferrita de zinco crescem até serem similares às correspondentes do óxido de ferro (III) no instante 56,50 min, porém, após isso, predomina ligeiramente a redução do óxido de ferro (III). Em (c), a 1223K inicia-se a redução do óxido de zinco e após o tempo de 32,25 min as velocidades de redução se igualam a aquelas do óxido de ferro (III) e desde esse instante até o fim do processo (105 min) tanto as velocidades de redução do óxido de ferro (III) como do óxido de zinco se igualam. No caso das velocidades de redução da ferrita de zinco, observa-se uma predominância, durante quase todo o intervalo de tempo, em (d), a 1273K. As velocidades de redução da ferrita de zinco sofrem uma queda desde o instante 32,25 min até o fim do processo, e são igualadas pelas correspondentes ao óxido de zinco no instante 80,75 min até o fim do processo. As velocidades de redução do óxido de ferro (III) permanecem quase inalteradas durante todo o intervalo de tempo e finalmente em (e), a 1373K, revela-se uma predominância das velocidades redução do óxido de zinco que são ligeiramente maiores que as correspondentes à ferrita de zinco, desde o instante 32,25 min até o fim do processo.

No gráfico (f), das velocidades médias versus temperaturas, denota-se a existência de uma relativa predominância da redução do óxido ferro (III) sobre a ferrita de zinco e destas por sua vez sobre o óxido de zinco no intervalo 1073 e 1173K. Já entre 1173 e 1223K as velocidades de redução do óxido de ferro sofrem uma pequena queda, dando lugar à predominância das velocidades de redução da ferrita de zinco. Finalmente no intervalo 1223 - 1373K a predominância é da redução da ferrita de zinco sobre o óxido de zinco e este por sua vez sobre o óxido de ferro (III).

A redução com 75%CO-25%CO₂ evidencia a seqüência de redução: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ entre 1273 e 1373K. De maneira análoga ao caso anterior ZnFe_2O_4 decompõe em ZnO e Fe₂O₃ abaixo de 1000°C (1273K). Após isso se iniciou a redução simultânea destes óxidos entre 1273 e 1373K. Portanto, visto que a redução da ZnFe_2O_4 é similar à da Fe₂O₃ conclui-se que a seqüência cinética de redução com 75%CO-25%CO₂ entre 1273 e 1373K também pode ser expressa de forma geral assim: $\text{ZnO} \rightarrow \{\text{óxidos de ferro}\}$.

Redução com 50%CO-50%CO₂

Na Figura 73, mostra-se a sequência cinética de redução com 50%CO-50%CO₂ da ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III), para cada temperatura de reação e um gráfico final (f) onde se ilustram as velocidades médias dos três compostos citados a diferentes temperaturas de reação.



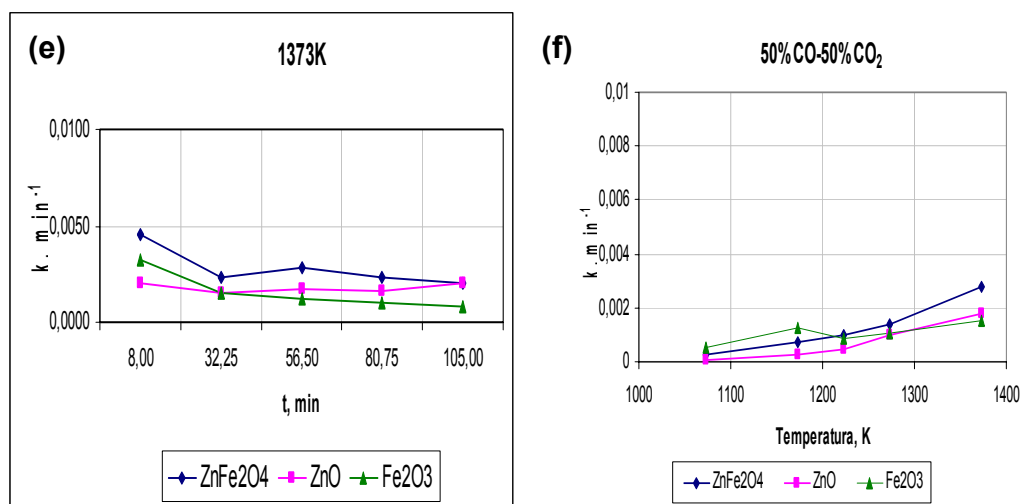


Figura 73 - Seqüência de redução com 50%CO-50%CO₂: (a) 1073K, (b) 1173K, (c) 1223K, (d) 1273K, (e) 1373K e (f) velocidades médias vs temperaturas de reação.

Finalmente, a análise dos gráficos mostrados na Figura 73, análogos em tudo aos da Figura 72, evidenciam a seqüência cinética de redução com 50%CO-50%CO₂ dos compostos óxido de zinco, óxido de ferro (III) e ferrita de zinco. São observações gerais deste processo que: Em (a), a 1073K, as velocidades de redução da ferrita de zinco e óxido de zinco são aparentemente similares. Em (b), a 1173K, iniciou-se a redução simultânea dos compostos nos instantes 32,25 e 56,5 min, sendo que as velocidades de redução da ferrita de zinco crescem até serem similares às correspondentes do óxido de ferro (III), porém, após isso, predomina a redução do óxido de ferro (III). Para (c), a 1223K, iniciou-se a redução do óxido de zinco num instante de 32,25 min e a velocidade de redução da ferrita de zinco se iguala à correspondente do óxido de ferro (III). Desde este instante até o final do processo é predominante a redução da ferrita de zinco. Tanto as velocidades de redução do óxido de ferro (III) como do óxido de zinco se igualam no intervalo 56,5 - 105 min. No gráfico (d), sob 1273K, as velocidades de redução da ferrita de zinco permanecem quase inalteradas e as correspondentes ao óxido de ferro (III) sofrem uma pequena queda desde o instante 56,5 até o final do processo. Elas permanecem quase inalteradas durante todo o intervalo de tempo, também se observando uma predominância da redução da ferrita de zinco, durante quase todo o intervalo de tempo. Finalmente em (e) a 1373K, ao contrário da redução com 75%CO-25%CO₂ as velocidades de redução da ferrita de zinco são notavelmente altas comparadas com as correspondentes ao óxido de zinco. Esta por sua vez, supera a correspondente ao óxido de ferro (III), isto desde o instante 32,25 min até o final do processo.

Por outro lado, (f), como um gráfico das velocidades médias contra temperaturas denota a existência de uma predominância da redução do óxido ferro (III) sobre a ferrita de zinco e estas por sua vez sobre o óxido de zinco no intervalo 1073 e 1173K. Já no intervalo 1173-1223K as velocidades de redução do óxido de ferro (III) sofrem uma pequena queda, dando lugar à predominância das velocidades de redução da ferrita de zinco. Finalmente no intervalo 1223 até a temperatura final 1373K a predominância da redução de ferrita de zinco sobre o óxido de zinco e este a sua vez sobre o óxido de ferro (III).

A redução com 50%CO-50%CO₂ evidencia a seqüência de redução: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ entre 1273 e 1373K. De maneira análoga ao caso anterior, observou-se que ZnFe_2O_4 se decompõe em ZnO e Fe₂O₃ entorno de 1000°C (1273K) e após isso começa a redução simultânea destes óxidos entre 1273 e 1373K. Portanto, como a redução da ZnFe_2O_4 é similar à Fe₂O₃, conclui-se que a seqüência cinética de redução com 50%CO-50%CO₂ entre 1273 e 1373K não indica uma predominância significativa do ZnO, mas numa faixa ainda mais estreita de temperatura (1300-1373K) que pode ser expressa, assim: $\text{ZnO} \rightarrow \{\text{óxidos de ferro}\}$.

Pode-se concluir a determinação da seqüência de redução dos principais compostos dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE (ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III)) com 100%CO e pela mistura gasosa CO-CO₂, mostrou ser a mesma fenomenologia apresentada pelos produtos de redução da ferrita de zinco, ou seja, sua decomposição inicial e redução posterior simultânea dos óxidos produzidos. Entretanto, a redução com 100% CO evidencio-se uma rápida redução do óxido de zinco em relação às misturas estudadas.

Finalmente, estes resultados já discutidos no item 5.3.1. (caracterização via MEV de produtos de redução da ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂) demonstrarem que a fenomenologia de redução da ferrita de zinco entre 1223 e 1373K é similar aos óxidos de ferro.

5.11.**Estudo de caso - Redução de Pós de Aciaria Elétrica**

O estudo de redução dos Pós de Aciaria Elétrica-PAE, envolveu a eliminação de materiais voláteis e a sua redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Eliminação de materiais voláteis

Estão na Tabela 47 e na Figura 74 os resultados de eliminação de materiais voláteis dos Pós de Aciaria Elétrica- PAE.

Tabela 47 - Resultados de eliminação de materiais voláteis do PAE

θ (°C)	800	900	950	1000	1100
T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
8,00	6,29	9,18	11,02	12,08	12,62
32,25	6,68	10,69	14,27	15,55	23,00
56,50	8,28	11,77	16,09	18,97	30,79
80,75	9,56	13,73	17,97	24,80	40,75
105,00	10,09	18,12	21,50	31,79	51,00

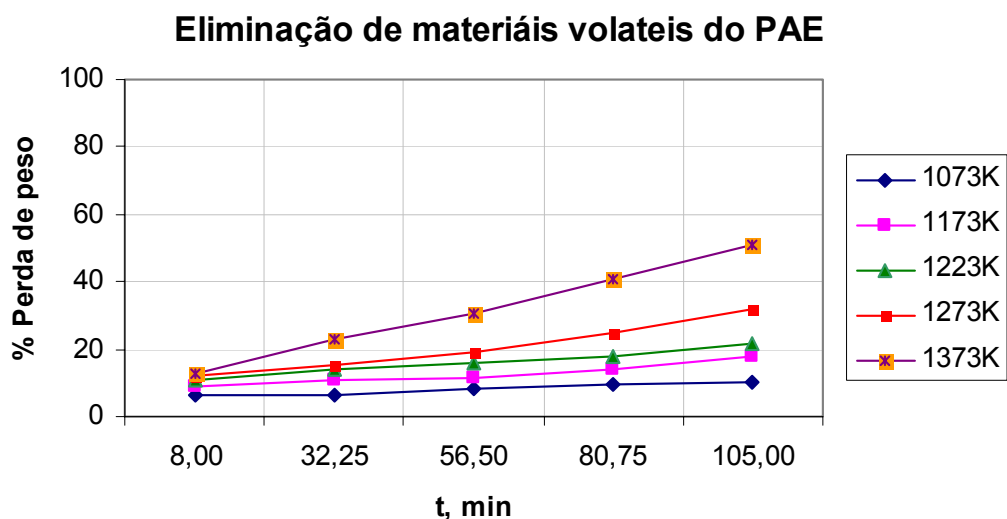


Figura 74 - Resultados de eliminação de materiais voláteis do PAE

Redução pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Na Tabela 48, mostram-se os resultados da redução de amostras de PAE pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

Tabela 48 - Resultados da redução de PAE pelo CO puro e misturas CO-CO₂

100%CO		CO₂/CO=0				
	θ (°C)	800	900	950	1000	1100
	T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	7,25	11,49	12,24	16,02	26,49
	32,25	23,19	32,25	49,27	59,57	68,07
	56,50	35,77	56,89	83,92	89,16	99,40
	80,75	39,42	80,02	98,04	99,99	
	105,00	52,00	92,97	99,55		
75%CO-25%CO₂		CO₂/CO=1/3				
	θ (°C)	800	900	950	1000	1100
	T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	4,05	10,53	13,63	17,00	26,47
	32,25	13,26	21,77	23,23	32,14	50,48
	56,50	13,97	27,79	54,47	67,69	77,58
	80,75	14,71	33,53	62,01	84,78	93,87
	105,00	21,09	36,31	67,07	92,23	99,78
50%CO-50%CO₂		CO₂/CO=1				
	θ (°C)	800	900	950	1000	1100
	T (K)	1073	1173	1223	1273	1373
t (min)→	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	8,00	3,12	5,02	7,23	8,25	9,54
	32,25	10,25	12,33	15,69	18,47	22,41
	56,50	11,85	15,55	24,78	30,12	33,87
	80,75	12,69	22,58	34,46	40,62	47,95
	105,00	13,30	27,85	41,98	54,89	59,60

Nas Figuras 75, 76 e 77 estão as curvas de redução do PAE a 100%CO, 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂, respectivamente.

Redução do PAE com 100% CO

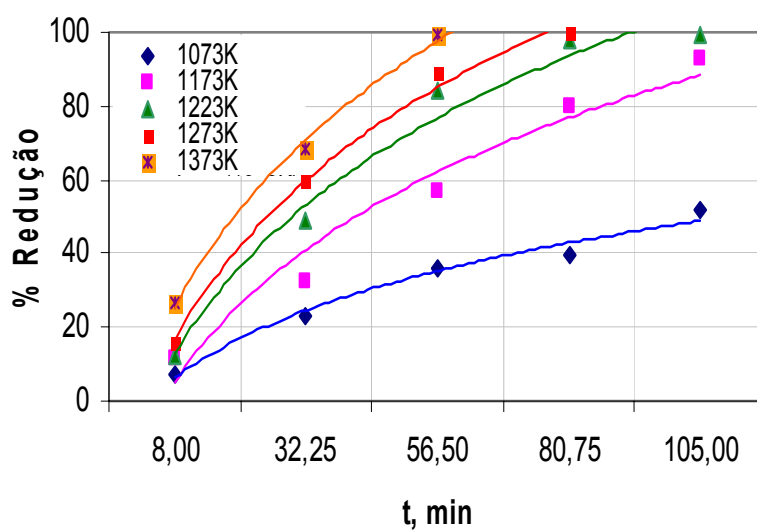
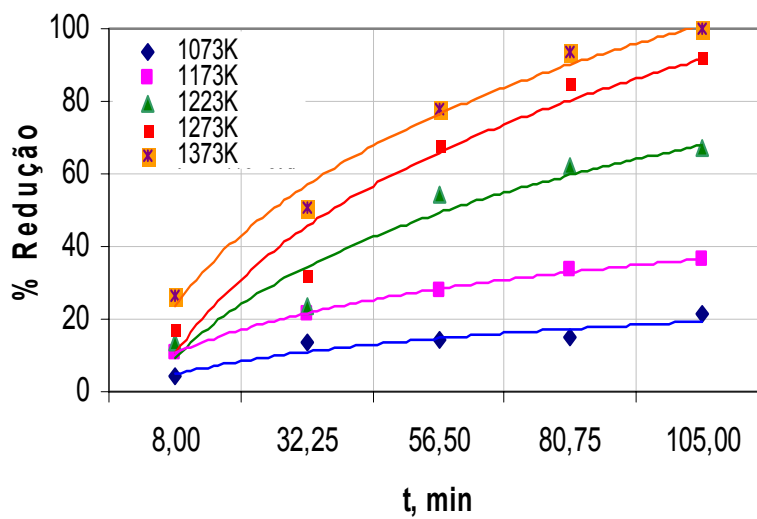


Figura 75 - Curvas de redução do PAE com 100%CO

Redução do PAE com 75% CO-25% CO₂

Figura 76 - Curvas de redução do PAE com 75%CO-25%CO₂

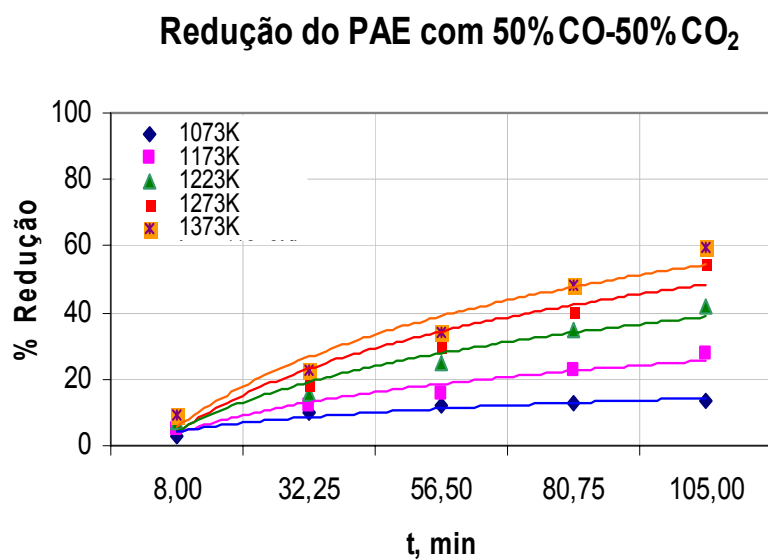


Figura 77 - Curvas de redução do PAE com 50%CO-50%CO₂

Na Tabela 49, listam-se os parâmetros cinéticos estimados a partir do ajuste de modelos de reação química e controle misto que melhor modelam o processo de redução.

Tabela 49 - Parâmetros cinéticos obtidos na redução do PAE pela mistura gasosa CO-CO₂

100%CO	M.R.Q.I.(s.e.)	M.D.G.B.(s.e.)	M.D.J.(s.e.)	M.E.R.C.
Ea (kJ/mol)	52,3383	109,6831	114,3098	54,7365
A (min ⁻¹)	0,2986	5,7375	9,8211	1,1861
r ²	0,9801	0,9778	0,9783	0,9806
75%CO-25%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	66,6974	108,7017	141,967	86,6319
A (min ⁻¹)	4,5637	62,7875	2903,8166	140,1595
r ²	0,9854	0,9585	0,9677	0,9635
50%CO-50%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	86,27861	166,9056	187,8387	100,5131
A (min ⁻¹)	17,37536	5977,455631	59758,0428	247,0143
r ²	0,9941	0,9834	0,9867	0,9958

E notável que a redução dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE (material constituído principalmente por ferrita de zinco, óxido de ferro (III) e óxido de zinco), possuirá um mecanismo de controle eminentemente químico, com energias de ativação aparentes entre 52 e 188 kJ/mol, como indicado pela fenomenologia fundamental dos modelos M.R.Q.I.-s.e., M.D.G.B.-s.e. e M.D.J.-s.e. que melhor ajustam os dados experimentais.

Para avaliar a similaridade entre alguns parâmetros cinéticos estimados durante o estudo individual da redução dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE, elaboraram-se duas tabelas comparativas dos melhores modelos que ajustam cada composição gasosa no processo de redução.

Tabelas comparativas de parâmetros cinéticos estimados pelo ajuste do modelo de reação química de interface $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$, e do modelo exponencial de reação contínua $-\ln(1 - \alpha) = kt$, a partir dos resultados da redução individual do PAE e seus principais compostos constituintes, são mostradas na Tabela 50 e Tabela 51 respectivamente.

Tabela 50 – Comparação dos parâmetros cinéticos estimados pelo modelo de reação química de interface (M.R.Q.I.-s.e.) dos materiais estudados

100%CO	Óxido de zinco- ZnO	Óxido de ferro (III)- Fe ₂ O ₃	Ferrita de zinco- ZnFe ₂ O ₄	Pós de Aciaria Elétrica-PAE
Ea (kJ/mol)	99,3418	55,7225	55,5980	52,3383
A (min ⁻¹)	52,3564	0,6807	0,5293	0,2986
r ²	0,9981	0,9958	0,9996	0,9801
75%CO-25%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	130,3209	65,2703	88,2086	66,70
A (min ⁻¹)	253,2666	2031,26	7,6641	4,5637
r ²	0,9930	0,9939	0,9893	0,9854
50%CO-50%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	135,6068	74,3795	95,2083	86,2789
A (min ⁻¹)	294,1512	13.225,67	11,6022	17,3754
r ²	0,9952	0,9999	0,9987	0,9941

Tabela 51 – Comparação dos parâmetros cinéticos estimados pelo modelo exponencial de reação contínua (M.E.R.C.) dos materiais estudados

100%CO	Óxido de zinco- ZnO	Óxido de ferro (III)- Fe ₂ O ₃	Ferrita de zinco- ZnFe ₂ O ₄	Pós de Aciaria Elétrica-PAE
Ea (kJ/mol)	119,3982	61,3801	59,2285	54,7365
A (min ⁻¹)	1382,5259	3,9585	2,4442	1,1861
r ²	0,9961	0,9959	0,9995	0,9806
75%CO-25%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	134,0886	66,6594	90,9982	86,6319
A (min ⁻¹)	1140,7264	7508,4220	31,4583	140,1595
r ²	0,9923	0,9942	0,9898	0,9635
50%CO-50%CO ₂				
Ea (kJ/mol)	137,7378	76,0570	97,4674	100,5131
A (min ⁻¹)	1111,5809	297,924	44,8249	247,0143
r ²	0,9959	0,9999	0,9986	0,9958

A partir dos resultados da Tabela 50 e 51, observou-se que tanto a estimação dos parâmetros cinéticos segundo o modelo de reação química de interface-simetria esférica (M.R.Q.I.-s.e.), como o modelo exponencial de reação contínua (M.E.R.C.), sobre a redução do óxido de ferro (III), da ferrita de zinco e dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE, respectivamente, são muito similares e conseqüentemente decorreram em mecanismos cinéticos de redução, semelhantes (reação química).

De maneira similar à redução da ferrita de zinco, no caso da redução dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE, o modelo que melhor representou o processo, foi o modelo de reação química de interface - simetria esférica, representado por: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$, sendo os parâmetros cinéticos obtidos:

- (a) 100%CO: $E_a = 52,34$ kJ/mol, e $A = 4,98$ mHz,
- (b) 75%CO-25%CO₂: $E_a = 66,70$ kJ/mol e $A = 76,06$ mHz, e
- (c) 50%CO-50%CO₂: $E_a = 86,28$ kJ/mol e $A = 289,59$ mHz.

Finalmente, dos parâmetros cinéticos obtidos, pode-se concluir que tanto na redução da ferrita de zinco assim como dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE, a etapa controlante da reação global está dada pela redução dos óxidos de ferro presentes.

No Apêndice 3, mostram-se os resultados do ajuste das constantes de taxa ou velocidades específicas de reação e % Redução dos Pós de Aciaria Elétrica – PAE e seus respectivos erros ou desvios padrão, somatória e média dos erros ou desvios padrão ao quadrado, segundo o modelo de reação química de interface (simetria esférica).

5.12.**Planejamento experimental para avaliação de efeitos dos fatores na redução da ferrita de zinco**

Sabe-se, que o primeiro passo no uso de técnicas de planejamento experimental para avaliar os efeitos dos fatores nas superfícies resposta é identificar o problema. Cabe ressaltar que até agora se tem trabalhado com três condições ou variáveis (fatores de estudo) das experiências de redução (composição gasosa, temperatura e tempo de reação), mas à guiza de comentário, o que aconteceria quando se introduz mais um fator, por exemplo, a massa da amostra? Então, o problema será resolvido enquanto estabeleceu-se um planejamento experimental que envolva 3 níveis (máximo, intermediário e mínimo) e 4 fatores (composição gasosa, temperatura, tempo e massa da amostra) usando o método fatorial estatístico 3^4 .

O segundo passo, é o estabelecimento de um modelo cinético simples. O modelo proposto abaixo foi escolhido porque se ajusta a processos homogêneos de primeira ordem.

Modelo Exponencial de Reação Continua (M.E.R.C.)

(nucleação aleatória de um núcleo por partícula)

$$kt = -\ln(1 - \alpha'); \quad \alpha' = A(1 - e^{-kt});$$

(5.1)

$$\frac{d\alpha}{d(kt)} + \alpha' = C \quad e \quad \alpha'(0) = 0$$

Os valores de correlações lineares e os erros relativos indicarão se o modelo escolhido para a modelagem da superfície resposta foi estatisticamente aceitável.

A nomenclatura utilizada no tratamento fatorial das experiências de redução segundo o planejamento experimental 3^4 será:

T	Temperatura máxima: 1373K
t	Tempo máximo: 105 min
%CO	Composição gasosa máxima: 100%CO
m	Massa máxima: 9g
[T]	Temperatura intermediária: 1223K
[t]	Tempo intermediário: 56,50 min
[%CO]	Composição gasosa intermediária: 75%CO–25%CO ₂
[m]	Massa intermediária: 7g.
()	Temperatura, tempo, composição gasosa e massa mínimas (1073K, 8 min, 50%CO-50%CO ₂ e 5g respectivamente)
[T][t][%CO][m]	Temperatura, tempo, composição gasosa e massa intermediários (1223K, 56,50 min, 75%CO-25%CO ₂ e 7g respectivamente)
Tt%COm	Temperatura, tempo, composição gasosa e massa máximas (1373K, 105min, 100%CO e 9g respectivamente).

Resultados das experiências de redução usando o planejamento fatorial estatístico 3^3 com amostras de 5g de ferrita de zinco são expressas na Tabela 52.

Tabela 52 - Resultados do planejamento experimental 3^3 com amostras de 5g de ferrita de zinco.

Tratamento fatorial	No. Experimento	Ordem aleatória	T(K)	t(min)	CO ₂ /CO	Composição gasosa	% Redução
()	1	1	1073	8	1	50%CO	1,48
[T]	2	5	1223	8			4,84
							4,94
T	3	10	1373	8			10,81
[t]	4	18	1073	56,5			5,06
							5,09
[T][t]	5	27	1223	56,5			15,06
T[t]	6	14	1373	56,5			45,09
t	7	11	1073	105			7,39
[T]t	8	24	1223	105			26,52
Tt	9	19	1373	105			57,37
[%CO]	10	8	1073	8	1/3	75%CO	1,72
							1,79
[T][%CO]	11	23	1223	8			6,58
T[%CO]	12	2	1373	8			15,76
[t][%CO]	13	15	1073	56,5			5,56
							6,17
							6,57
[T][t][%CO]	14	4	1223	56,5			25,43
T[t][%CO]	15	3	1373	56,5			56,88
T[%CO]	16	21	1073	105			9,38
[T]t[%CO]	17	22	1223	105			31,57
							29,45
							28,96
Tt[%CO]	18	26	1373	105			72,98
%CO	19	13	1073	8	0	100%CO	2,99
[T]%CO	20	20	1223	8			9,32
T%CO	21	17	1373	8			16,41
							16,78
[t]%CO	22	6	1073	56,5			18,07
[T][t]%CO	23	25	1223	56,5			28,93
							29,19
T[t]%CO	24	9	1373	56,5			60,62
T%CO	25	7	1073	105			51,65
[T]t%CO	26	12	1223	105			74,98
Tt%CO	27	16	1373	105			86,77
							87,06

Analogamente, resultados das experiências de redução usando o planejamento fatorial estatístico 3^3 com amostras de 7 e 9g de ferrita de zinco são expressas na Tabela 53 e Tabela 54, respectivamente.

Tabela 53 - Resultados do planejamento experimental 3³ com amostras de 7g de ferrita de zinco.

Tratamento fatorial	No. Experimento	Ordem aleatória	T(K)	t(min)	CO ₂ /CO	Composição gasosa	% Redução
() [m]	1	1	1073	8	1	50%CO	1,01
[T] [m]	2	5	1223	8			1,11
T [m]	3	10	1373	8			3,29
[t] [m]	4	18	1073	56,5			3,43
[T] [t] [m]	5	27	1223	56,5			10,57
T [t] [m]	6	14	1373	56,5			3,69
T [m]	7	11	1073	105			3,67
[T] t [m]	8	24	1223	105			14,68
Tt [m]	9	19	1373	105			40,87
[%CO] [m]	10	8	1073	8	1/3	75%CO	6,51
[T] [%CO] [m]	11	23	1223	8			6,34
T [%CO] [m]	12	2	1373	8			20,76
[t] [%CO] [m]	13	15	1073	56,5			51,52
[T] [t] [%CO] [m]	14	4	1223	56,5			1,29
T [t] [%CO] [m]	15	3	1373	56,5			4,10
T [%CO] [m]	16	21	1073	105			4,30
[T] t [%CO] [m]	17	22	1223	105			12,07
Tt [%CO] [m]	18	26	1373	105			5,24
%CO [m]	19	13	1073	8	0	100%CO	5,22
[T] %CO [m]	20	20	1223	8			20,95
T %CO [m]	21	17	1373	8			46,79
[t] %CO [m]	22	6	1073	56,5			46,48
[T] [t] %CO [m]	23	25	1223	56,5			7,59
T [t] %CO [m]	24	9	1373	56,5			7,84
T %CO [m]	25	7	1073	105			7,93
[T] t %CO [m]	26	12	1223	105			27,52
Tt %CO [m]	27	16	1373	105			61,02

Tabela 54 - Resultados do planejamento experimental 3³ com amostras de 9g de ferrita de zinco.

Tratamento fatorial	No. Experimento	Ordem aleatória	T(K)	t(min)	CO ₂ /CO	Composição gasosa	% Redução
()m	1	1	1073	8	1	50%CO	0,77 0,74
[T]m	2	5	1223	8			2,73
Tm	3	10	1373	8			4,30 4,02
[t]m	4	18	1073	56,5			3,46
[T][t]m	5	27	1223	56,5			13,22 12,17 11,85
T[t]m	6	14	1373	56,5			27,96 27,59
tm	7	11	1073	105			4,64 4,92 4,85
[T]tm	8	24	1223	105			16,66
Ttm	9	19	1373	105			35,52
[%CO]m	10	8	1073	8	1/3	75%CO	1,16 1,19
[T][%CO]m	11	23	1223	8			3,03 2,99
T[%CO]m	12	2	1373	8			8,18
[t][%CO]m	13	15	1073	56,5			3,88 4,25 4,91
[T][t][%CO]m	14	4	1223	56,5			15,65 15,74
T[t][%CO]m	15	3	1373	56,5			29,88
T[%CO]m	16	21	1073	105			7,08 7,00 7,25
[T]t[%CO]m	17	22	1223	105			18,93
Tt[%CO]m	18	26	1373	105			41,22
%COm	19	13	1073	8	0	100%CO	1,59 1,51
[T]%COm	20	20	1223	8			3,08
T%COm	21	17	1373	8			10,45
[t]%COm	22	6	1073	56,5			13,98 13,79
[T][t]%COm	23	25	1223	56,5			21,27 21,06
T[t]%COm	24	9	1373	56,5			45,43
T%COm	25	7	1073	105			21,93
[T]t%COm	26	12	1223	105			43,78
Tt%COm	27	16	1373	105			73,22

Para facilitar o entendimento da análise estatística e posterior avaliação cinética das experiências de redução de amostras de ferrita de zinco, os resultados das Tabelas 52, 53 e 54 ordenaram-se por temperaturas de reação, como se indica na Tabela 55.

Tabela 55 - Resultados da redução de amostras de ferrita de zinco ordenadas por temperaturas de reação.

1073 K				1223 K				1373 K			
100%CO				100%CO				100%CO			
<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g	<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g	<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g
8,0	1,59	2,35	2,99	8,0	3,08	7,25	9,32	8,0	10,45	12,91	16,41
	1,51	2,07									16,78
56,5	13,98	14,26	18,07	56,5	21,06	26,25	28,93	56,5	45,43	49,63	60,62
	13,79	14,90			21,27	26,31	29,19			48,60	
105,0	21,93	36,02	51,65	105,0	43,78	56,57	74,98	105,0	73,22	76,17	86,77
										75,53	87,06
75%CO				75%CO				75%CO			
<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g	<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g	<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g
8,0	1,16	1,29	1,72	8,0	2,99	4,10	6,58	8,0	8,18	12,07	15,76
	1,19		1,79		3,03	4,30					
56,5	3,88	5,24	5,56	56,5	15,65	20,95	25,43	56,5	29,88	46,79	56,88
	4,25	5,22	6,17		15,74					46,48	
	4,91		6,57								
105,0	7,08	7,59	9,38	105,0	18,93	27,52	31,57	105,0	41,22	61,04	72,98
	7,00	7,84					29,45				
	7,25	7,93					28,96				
50%CO				50%CO				50%CO			
<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g	<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g	<i>t,min</i>	9 g	7 g	5 g
8,0	0,77	1,01	1,48	8,0	2,73	3,29	4,84	8,0	4,30	10,57	10,81
	0,74	1,11				3,43	4,94		4,02		
56,5	3,46	3,69	5,06	56,5	13,22	14,68	15,06	56,5	27,96	40,87	45,09
		3,67	5,09		12,17				27,59		
					11,85						
105,0	4,64	6,51	7,39	105,0	16,66	20,76	26,52	105,0	35,52	51,52	57,37
	4,92	6,34									
	4,95										

Na Figura 78, mostra-se o gráfico de correlação entre a %Redução observada ou experimental ($\alpha_{\text{obs.}}$) e a %Redução calculada ou ajustada ($\alpha_{\text{calc.}}$) nas experiências de redução realizadas. O nível de ajuste encontrado foi de 94%.

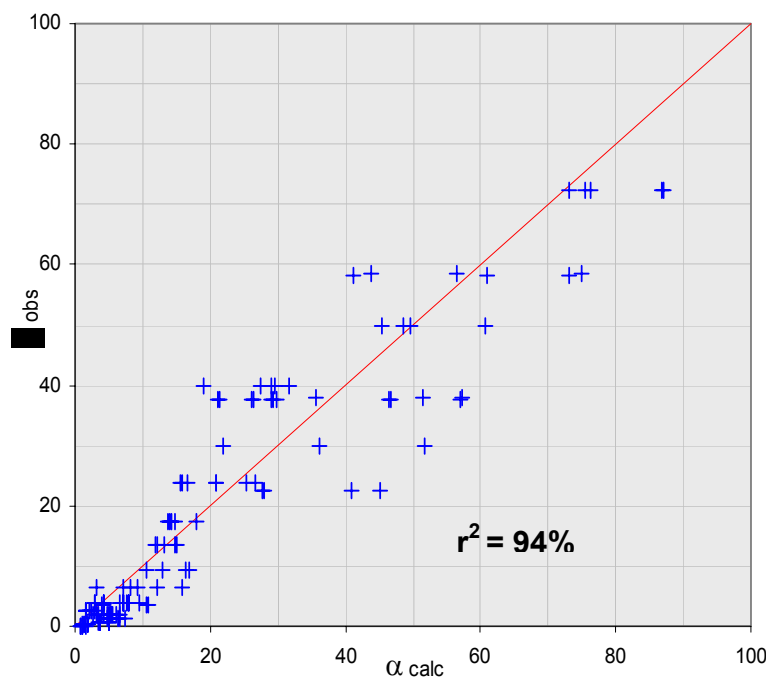


Figura 78 – Correlação entre os dados observados e dados calculados da redução de ferrita de zinco de diferentes composições e massas pelo CO puro e misturas CO-CO₂

Para calcular os valores de variâncias estatísticas e estimar os erros inerentes às experiências de redução segundo a metodologia experimental aplicada (planejamento experimental 3⁴), foi necessário realizar uma análise fatorial de efeitos dos fatores estudados na %Redução média (superfície resposta) e as massas reduzidas calculadas a partir desta %Redução média. Usou-se o programa Colméia, que avaliou os efeitos dos fatores usando o algoritmo de Yates e a função t de Student. Esses fatores analisados são as variáveis de estudo (já citadas na Tabela 6), as quais são: temperatura (T), tempo (t), composição gasosa (%CO) e a massa da amostra (m) e suas interações simultâneas ou efeitos combinados.

Cabe ressaltar que é chamado efeito dos fatores, a medição quantitativa das flutuações que estes sofrem, na mudança dos seus níveis de mínimo ao máximo. Os valores numericamente predominantes demonstram um efeito significativo, enquanto que aqueles menores valores evidenciam efeitos insignificantes no processo de redução estudado.

A Tabela 56, mostra as médias dos resultados das experiências de redução da Tabela 55, ressaltando os valores de %Redução média que serão estudadas.

Tabela 56 - Resultados de %Redução média de amostras de ferrita de zinco

1073 K				
100%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	1,55	2,21	2,99	
56,5	13,88	14,58	18,07	
105,0	21,93	36,02	51,65	
75%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	1,17	1,29	1,76	
56,5	4,58	5,23	6,10	
105,0	7,11	7,79	9,38	
50%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	0,75	1,06	1,48	
56,5	3,46	3,68	5,08	
105,0	4,79	6,42	7,39	

1223 K				
100%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	3,03	7,25	9,32	
56,5	21,17	26,28	29,06	
105,0	43,78	56,57	74,98	
75%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	3,01	4,20	6,58	
56,5	15,70	20,95	25,43	
105,0	18,93	27,52	29,99	
50%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	2,73	3,36	4,89	
56,5	12,41	14,68	15,06	
105,0	16,66	20,76	26,52	

1373 K				
100%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	10,45	12,91	16,60	
56,5	45,43	49,12	60,62	
105,0	73,22	75,85	86,92	
75%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	8,18	12,07	15,76	
56,5	29,88	46,64	56,88	
105,0	41,22	61,02	72,98	
50%CO				
t,min	9 g	7 g	5 g	
8,0	4,16	10,57	10,81	
56,5	27,78	40,87	45,09	
105,0	35,52	51,52	57,37	

Efeito dos fatores na %Redução média

Na Tabela 57 e Figura 79, ilustram-se os valores de %Redução média ressaltados na Tabela 56, segundo o tratamento fatorial 2^4 .

Tabela 57 - Tratamento fatorial 2^4 para avaliar efeitos na %Redução média

Massa inicial: 5g		Massa inicial: 9g	
Tratamento fatorial	%Redução média	Tratamento fatorial	%Redução média
()	1,48	m	0,75
T	10,81	Tm	4,16
%CO	2,99	%COm	1,55
T%CO	16,60	T%COm	10,45
t	7,39	tm	4,79
Tt	57,37	Ttm	35,52
%COt	51,65	t%COm	21,93
T%COt	86,77	Tt%COm	73,22

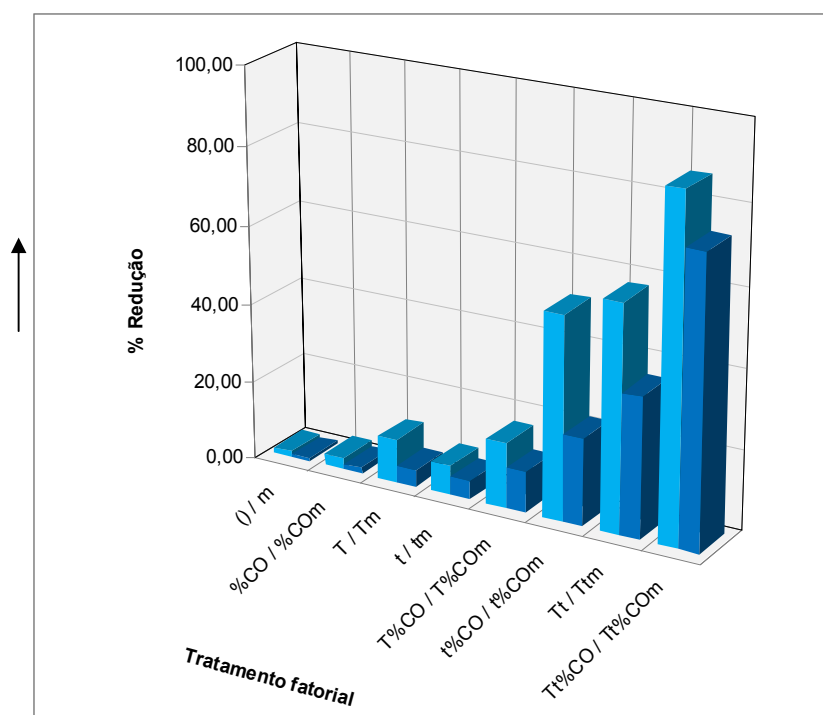


Figura 79 - Gráfico do tratamento fatorial 2^4 para avaliar efeitos na %Redução média.

A Figura 79 apresenta graficamente como os tratamentos com a massa da amostra de 5g têm seu comportamento assemelhado perante a %Redução daqueles tratamentos que utilizaram amostras de 9g. Para confirmar estatisticamente este paralelismo foi feita a Tabela 58 que mostra o cálculo de efeitos dos fatores na %Redução média determinado pelo programa Colméia segundo o algoritmo Yates e a função t de Student encontrados a partir do tratamento fatorial da Tabela 57.

Tabela 58 - Resultados da avaliação de efeitos dos fatores sobre a %Redução média.

#	Tratamento	Efeito (Yates)	t _{Student} (*)
1	T	25,81	24,92
2	%CO	17,38	16,78
3	t	35,75	34,51
4	T%CO	1,45	1,40
5	Tt	16,00	15,44
6	t%CO	14,78	14,27
7	m	-10,85	10,48
8	Tm	-2,23	2,15
9	%COM	-1,89	1,83
10	tm	-6,11	5,90
(*) GL= 15 Prob = 0,99 $\Rightarrow$ t _{crítico} = 5,90			

Nesta Tabela 58 os resultados da %Redução média são apresentados separando os tratamentos com o nível mínimo do fator massa (5g) representados pelos tratamentos cujos códigos não contêm a letra “m” (linhas #1 a #6) e o nível máximo (9g), que possuem a letra “m” (#7 a #10). Os maiores efeitos das variáveis estão nos tratamentos individuais de temperatura, composição gasosa e tempo (#1 a #3) sendo o efeito da massa o menor.

Quanto aos efeitos combinados observa-se que, a menos da fraca sinergia entre a temperatura e composição gasosa (#4), todas as outras superam as baixas sinergias entre a massa e a temperatura, massa e composição gasosa e também massa e tempo reacional. Como conclusão tem-se que a massa das amostras pouco afeta a %Redução, pois os efeitos são e só são fortemente afetados pelos fatores composição gasosa, temperatura, e tempo, como indica o efeito de Yates.

Igualmente os menores valores da medida de t de Student são aqueles obtidos para os tratamentos combinados da massa com as outras variáveis. Unicamente a massa de per si é significativa, apresentando um t medido da ordem de no mínimo o dobro do valor t crítico. As outras variáveis e suas combinações apresentam t de Student fortemente significativos, confirmando o diagnóstico feito com os efeitos de Yates: a massa das amostras tem efeito marginal na %Redução quando comparado com o efeito das outras variáveis - temperatura, tempo e composição gasosa.

Efeito dos fatores na massa reduzida

Na Tabela 59 e Figura 80, ilustram-se as massas reduzidas em mg, calculadas a partir das %Redução média mostrados na Tabela 57, segundo o tratamento fatorial 2^4 para a avaliação do efeito de fatores na massa reduzida.

Tabela 59 - Tratamento fatorial 2^4 para avaliar efeitos na massa reduzida.

Massa inicial: 5g		Massa inicial: 9g	
Tratamento fatorial	Massa reduzida, mg	Tratamento fatorial	Massa reduzida, mg
()	74,00	m	67,95
T	149,50	Tm	139,50
%CO	540,50	%COm	374,40
T%CO	369,50	T%COm	430,65
t	829,75	tm	940,50
Tt	2582,50	Ttm	1973,70
t%CO	2868,50	t%COm	3196,80
Tt%CO	4338,50	Tt%COm	6589,80

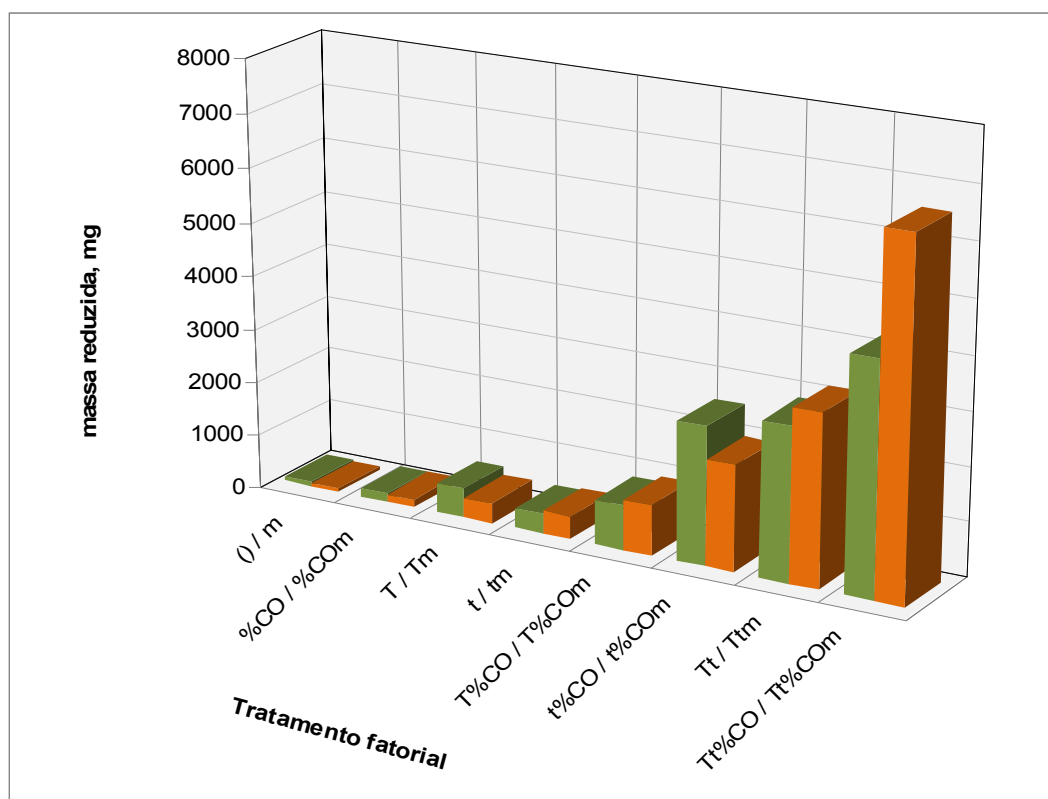


Figura 80 - Gráfico do tratamento fatorial 2^4 para avaliar efeitos na massa reduzida.

A Tabela 60 mostra o cálculo de efeitos dos fatores na massa reduzida determinado pelo programa Colméia segundo o algoritmo Yates e a função t de Student encontrados a partir do tratamento fatorial da Tabela 59.

Tabela 60 - Resultados da avaliação de efeitos de fatores sobre a massa reduzida.

#	Tratamento	Efeito (Yates)	$t_{\text{Student}}^{(*)}$
1	T	1865	3612
2	%CO	1073	2078
3	t	2275	4405
4	T%CO	356	689
5	Tt	1302	2521
6	t%CO	822	1594
7	m	116	225
8	Tm	515	998
9	%COM	62	1,83
10	tm	134	259
$(*) \quad GL = 15$ $Prob = 0,99 \Rightarrow t_{\text{critico}} = 5,90$			

O gráfico da Figura 80, ilustra o tratamento fatorial sobre a massa reduzida incluindo tanto o nível mínimo do fator massa (5g), representados pelas colunas em cor verde como o nível máximo (9g) em cor laranja respectivamente. Nota-se que as diferenças entre resultados diminuíram com respeito aos resultados anteriores. A maior diferença dos resultados está dada pelas combinações: temperatura e composição gasosa máxima / temperatura, composição gasosa e massa máxima ($T\%CO / T\%CO_m$) e temperatura, tempo e composição gasosa, máximos / temperatura, tempo, composição gasosa e massa, máximos ($Tt\%CO / Tt\%CO_m$).

Analogamente ao caso anterior, os resultados apresentados na Tabela 60, mostram efeitos de Yates e valores de t de Student individuais predominantes dos fatores T, t e %CO. Também os efeitos e valores de “t” dos fatores combinados, T com %CO, assim como T com “t” se mostram novamente e são coerentemente predominantes com respeito ao efeito de todos os tratamentos contendo o fator “m”, massa da amostra testada.

Portanto se pode concluir que o fator massa não possui um efeito significativo comparado com outros fatores, na análise fatorial da %Redução média e massas reduzidas, consequentemente a modelagem cinética de redução de amostras de ferrita de zinco não avaliará o efeito deste fator.

Curvas de redução

Nos quadros e gráficos apresentados nas Figuras: Figura 81 (1073K), Figura 82 (1223K) e Figura 83 (1373K), observam-se os valores de %Redução ou conversões calculadas segundo o modelo exponencial de reação continua (M.E.R.C.): $-\ln(1 - \alpha) = kt$ e as curvas de redução das amostras de ferrita de zinco para 100%CO (cor vermelha), 75%CO-25%CO₂ (cor azul) e 50%CO-50%CO₂ (cor preta), respectivamente.

$r^2 = 0,9205$			
T=1073K	0,003404	0,000367	0,000119
t, min	100%CO	75%CO	50%CO
0	0,000	0,000	0,000
10	3,347	0,366	0,119
20	6,581	0,731	0,238
30	9,708	1,094	0,357
40	12,730	1,456	0,476
50	15,651	1,816	0,595
60	18,474	2,176	0,714
70	21,202	2,534	0,832
80	23,839	2,890	0,950
90	26,388	3,246	1,068
100	28,852	3,600	1,187
110	31,233	3,953	1,304

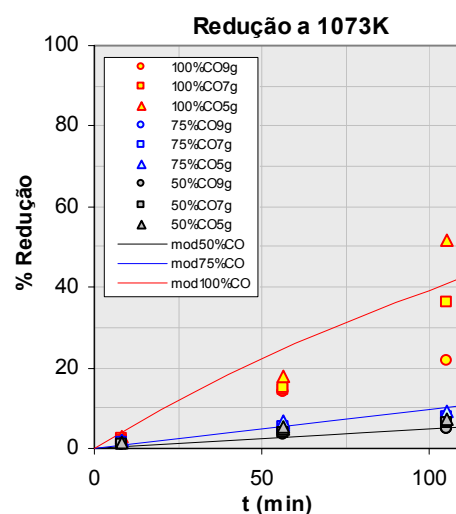


Figura 81 - Ajuste dos resultados segundo o modelo exponencial de reação contínua a 1073K

$r^2 = 0,9258$			
T=1223K	0,008362	0,004829	0,002598
t, min	100%CO	75%CO	50%CO
0	0,000	0,000	0,000
10	8,022	4,714	2,565
20	15,401	9,206	5,064
30	22,187	13,487	7,499
40	28,430	17,565	9,872
50	34,171	21,451	12,184
60	39,452	25,154	14,436
70	44,309	28,683	16,631
80	48,777	32,045	18,769
90	52,886	35,248	20,853
100	56,666	38,301	22,883
110	60,142	41,210	24,861

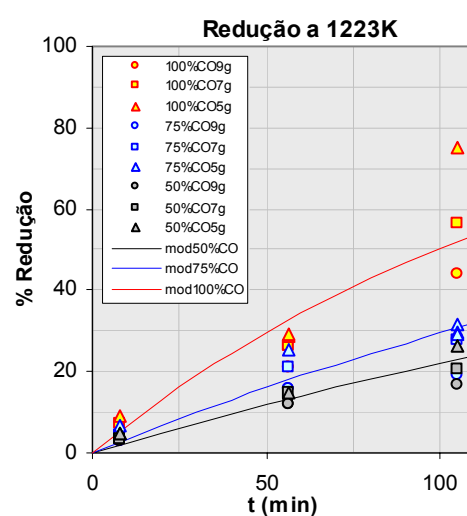


Figura 82 - Ajuste dos resultados segundo o modelo exponencial de reação contínua a 1223K

$r^2 = 0,9242$			
T=1373K	0,012237	0,008316	0,004536
t, min	100%CO	75%CO	50%CO
0	0,000	0,000	0,000
10	11,518	7,980	4,435
20	21,709	15,323	8,672
30	30,727	22,080	12,722
40	38,706	28,298	16,593
50	45,766	34,020	20,292
60	52,012	39,285	23,826
70	57,540	44,130	27,204
80	62,430	48,589	30,432
90	66,757	52,691	33,517
100	70,586	56,466	36,466
110	73,974	59,940	39,283

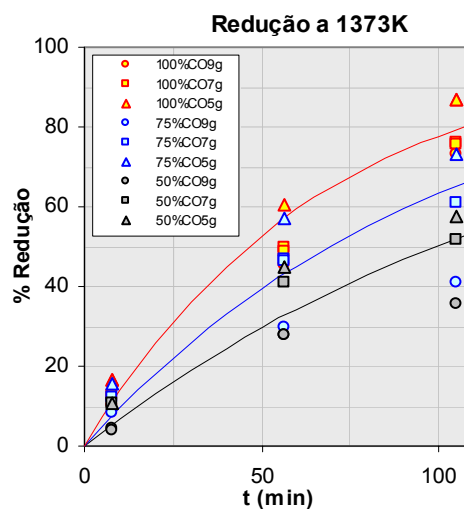


Figura 83 - Ajuste dos resultados segundo o modelo exponencial de reação continua a 1373K

As curvas de redução para cada condição isotérmica (Figura 81, 82 e 83), mostram de maneira geral que incrementos de tempo, temperatura e %CO promovem um incremento nas constantes de taxa ou velocidade específica de reação (k) e nas conversões de ferrita de zinco (%Redução).

Superfícies resposta

As superfícies resposta são nada menos que as curvas de redução, expressas em gráficos 3D. Porém elas devem confirmar que os incrementos de tempo, temperatura e %CO também promovem incrementos nas constantes de taxa ou velocidade específica de reação (k) e conseqüentemente, nas conversões da ferrita de zinco (%Redução).

Nas Figuras 84, 85 e 86, ilustram-se as superfícies resposta em gráficos 3D da %Redução ou conversão de amostras de ferrita de zinco com 100%CO, 75%CO e 50%CO, respectivamente.

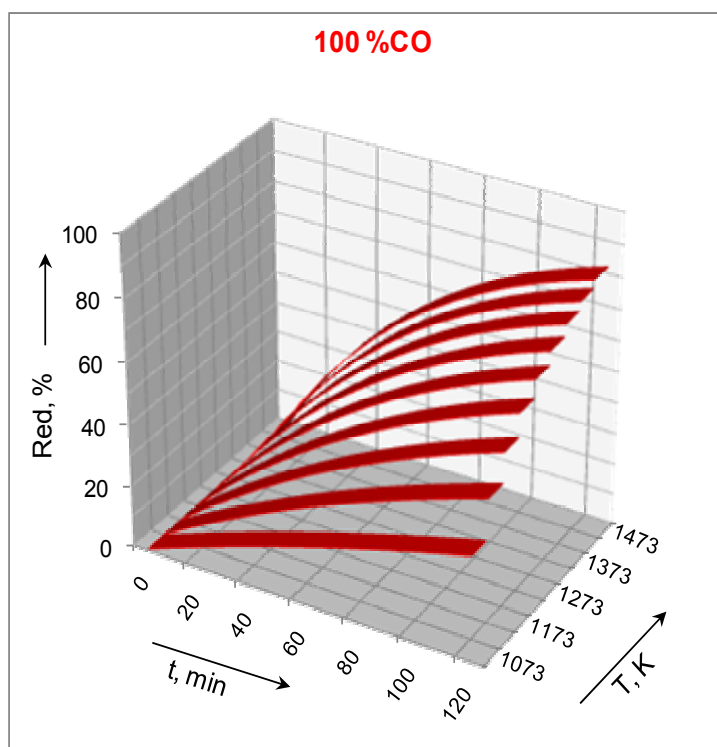


Figura 84 - Superfícies resposta para a redução de amostras de ferrita de zinco com 100%CO

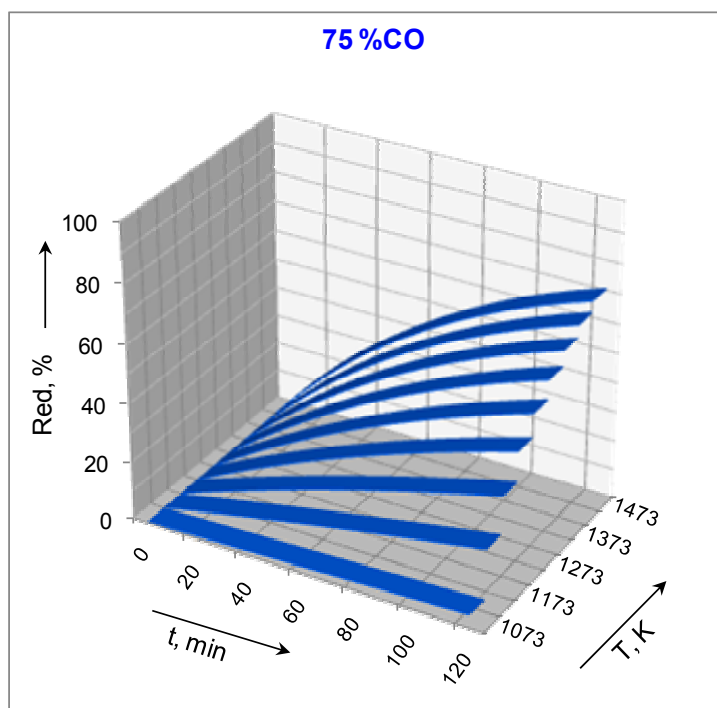


Figura 85 - Superfícies resposta para a redução de amostras de ferrita de zinco com 75%CO

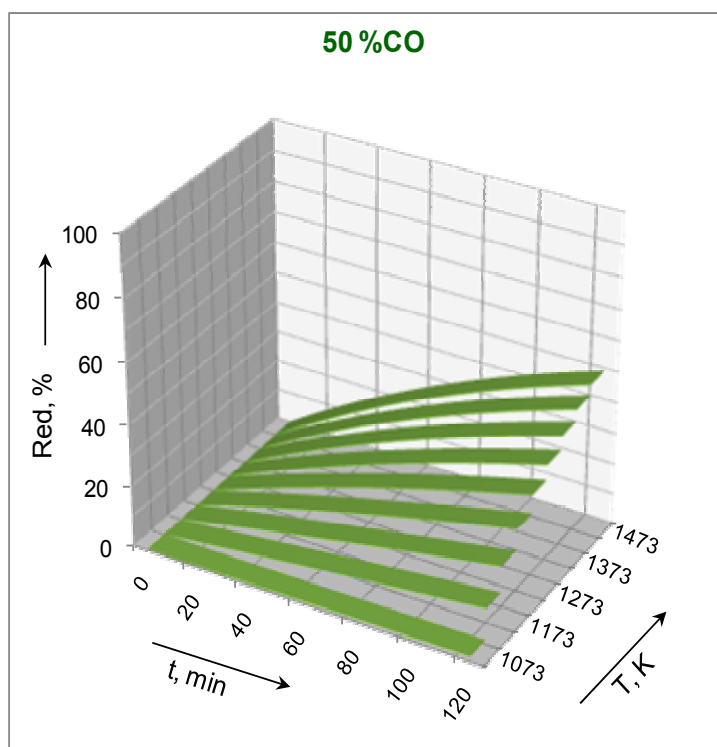


Figura 86 - Superfícies resposta para a redução de amostras de ferrita de zinco com 50%CO

Relação entre k , T e %CO

As Figuras 87, 88 e 89, ilustram os resultados e gráficos: $\ln k$ vs. %CO para as temperaturas de 1073K, 1223K e 1373K respectivamente.

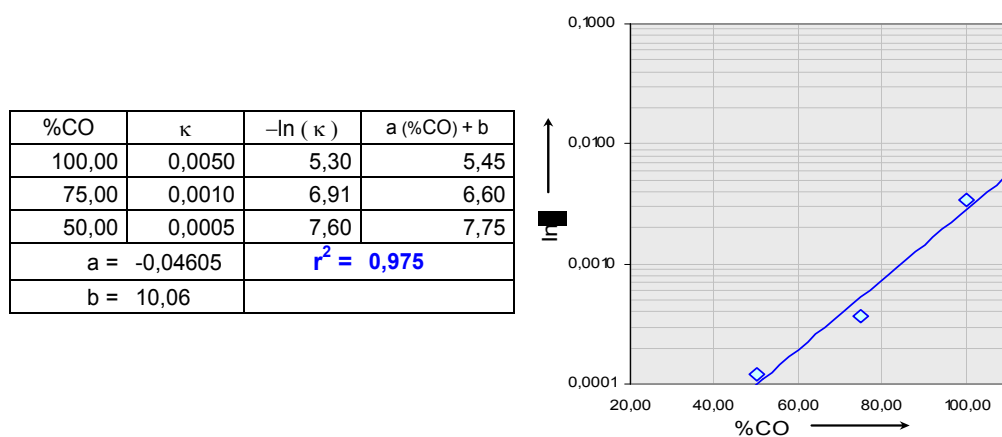
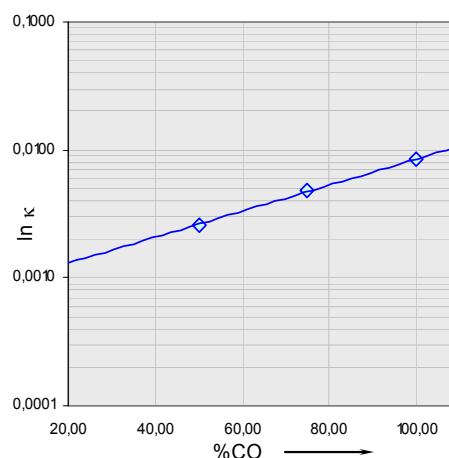
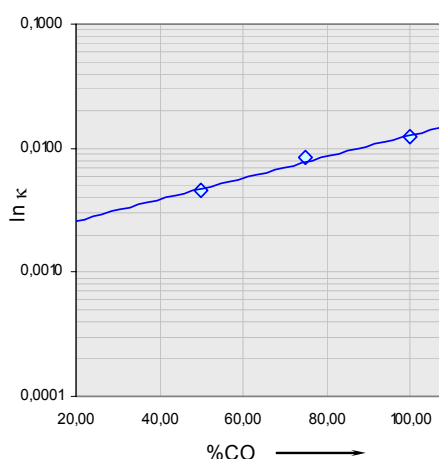


Figura 87 - Gráfico: $\ln k$ vs. %CO para 1073K

%CO	κ	$-\ln(\kappa)$	$a(\%CO) + b$
100,00	0,0070	4,96	5,02
75,00	0,0035	5,65	5,54
50,00	0,0025	5,99	6,05
$a = -0,02059$		$r^2 = 0,981$	
$b = 7,081$			

Figura 88 - Gráfico: $\ln \kappa$ vs. %CO para 1223K

%CO	κ	$-\ln(\kappa)$	$a(\%CO) + b$
100,00	0,0150	4,20	4,21
75,00	0,0100	4,61	4,59
50,00	0,0070	4,96	4,97
$a = -0,01524$		$r^2 = 0,999$	
$b = 5,732$			

Figura 89 - Gráfico: $\ln \kappa$ vs. %CO para 1373K

Nas Figuras 87, 88 e 89, pode-se observar que a velocidade específica de reação (k) tem relação direta com as composições gasosas %CO para qualquer temperatura.

Na Tabela 61 e Figura 90, mostram-se os dados e o gráfico da constante de reação (k) vs. inverso da temperatura ($1/T$) respectivamente, para o qual se usou uma relação entre estes parâmetros, dada por:

$$k(T) = \frac{a(f_{co})}{T} + b(f_{co}) \quad (5.2)$$

Onde:

“a” e “b” são dependentes da fração composicional de CO (f_{CO}).

Tabela 61 - Dados do gráfico k vs $1/T$

		50%CO	75%CO	100%CO
$a(f_{CO})$		-21,6885	-39,03936	-43,37706
$b(f_{CO})$		0,02033	0,03675	0,04383
T, K	$1/T, K^{-1}$	$k_{50\%CO}$	$k_{75\%CO}$	$k_{100\%CO}$
1073	0,0009320	0,00011936	0,0003666	0,0034040
1223	0,0008177	0,00259847	0,0048290	0,0083622
1373	0,0007283	0,00453589	0,0083164	0,0122371

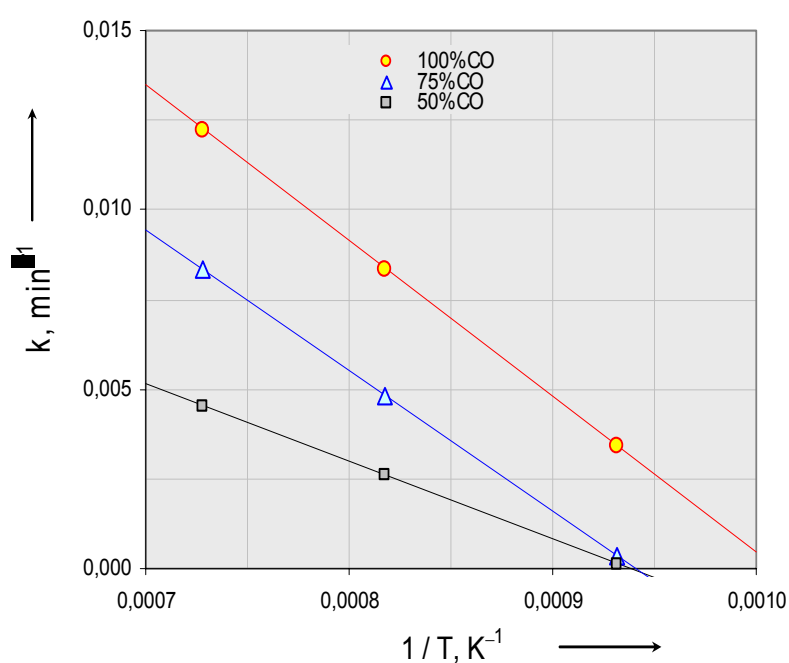


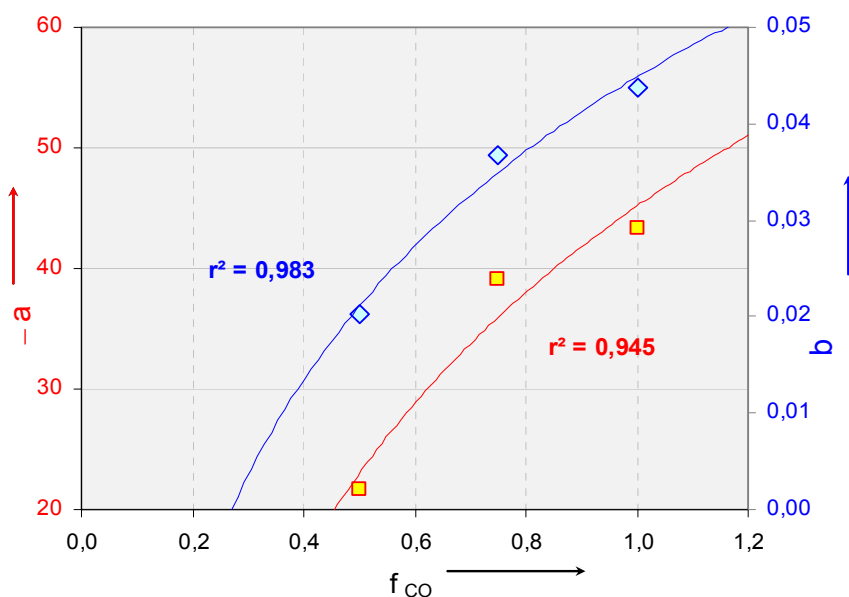
Figura 90 - Gráfico k vs. $1/T$ para diferentes composições gasosas

Na Tabela 62 mostram-se os dados e suas correlações lineares (r^2). Na Figura 91 está o gráfico de $a(f_{CO})$ e $b(f_{CO})$ em função de f_{CO} .

Tabela 62 - Dados do gráfico $a(f_{CO})$ vs f_{CO} e $b(f_{CO})$ vs f_{CO}

$\ln(f_{CO})$	$-a(f_{CO})$	$b(f_{CO})$	f_{CO}
-0,693147	21,6885	0,020332	0,50
-0,287682	39,03936	0,036750	0,75
0,000000	43,37706	0,043830	1,00
$r^2 = 0,9640$			

A relação linear existente entre a constante de taxa ou velocidade específica de reação (k) e a fração composicional de CO, (f_{CO}) é determinada pelo cálculo do coeficiente linear (b) e a inclinação (a) segundo a Figura 91.

Figura 91 - Gráficos $a(f_{CO})$ e $b(f_{CO})$ vs. f_{CO}

Finalmente as relações gerais existentes entre os parâmetros “a” e “b” foram linearmente dependentes do logaritmo natural da fração molar de CO (f_{CO}) e são expressas como:

$$a = m_1 \ln(f_{CO}) + p_1 \quad \text{ou} \quad a = -32,04 \ln(f_{CO}) - 45,18 \quad (5.3)$$

$$b = m_2 \ln(f_{CO}) + p_2 \quad \text{ou} \quad b = 0,03433 \ln(f_{CO}) + 0,04486 \quad (5.4)$$

Parâmetros cinéticos

Na Tabela 63, mostram-se os parâmetros cinéticos obtidos segundo o ajuste estatístico do planejamento experimental 3^4

Tabela 63 - Parâmetros cinéticos de redução de ZnFe_2O_4 pelo CO puro e misturas CO-CO₂ segundo ajuste da equação de Arrhenius

		100 %CO		75%CO		50%CO	
T, K	$10^3/T$	κ	$-\ln(\kappa)$	κ	$-\ln(\kappa)$	κ	$-\ln(\kappa)$
1073	0,9319664	0,003404	5,68	0,00037	7,91	0,000119	9,03
1223	0,8176615	0,008362	4,78	0,00483	5,33	0,002598	5,95
1373	0,7283321	0,012237	4,40	0,00832	4,79	0,004536	5,40
		Ea = 52,8 kJ/mol A = 12,4 kHz		Ea = 130,2 kJ/mol A = 0,016 kHz		Ea = 152,0 kJ/mol A = 0,004 kHz	
		$r^2 = 0,9874$		$r^2 = 0,9585$		$r^2 = 0,9523$	

Na Figura 92 mostra-se o gráfico de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos para a redução de amostras de ferrita de zinco (a) pelo CO e (b) misturas CO-CO₂.

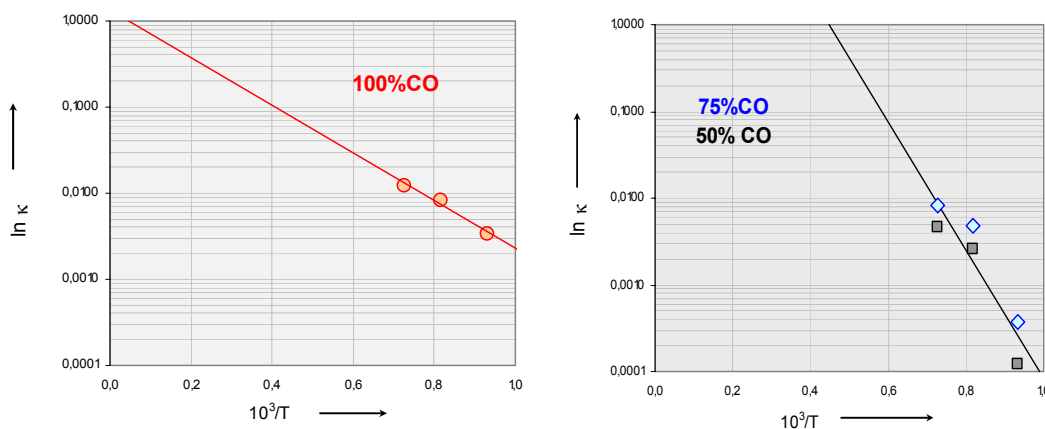


Figura 92 - Ajuste de Arrhenius para a redução de ferrita de zinco: (a) 100%CO e (b) misturas CO-CO₂.

Os erros totais obtidos no ajuste pelo modelo proposto (modelo exponencial de reação continua-M.E.R.C.: $-\ln(1-\alpha) = kt$) foram estimados para cada composição gasosa e são apresentados na Tabela 64.

Tabela 64 - Erros ou desvios padrão totais

Composição gasosa	Erros ou desvios percentuais ($\Delta\epsilon$)
100%CO	$\pm 1,7 \%$
75%CO	$\pm 7,5 \%$
50%CO	$\pm 9,1 \%$

Portanto, pode-se concluir que o modelo proposto deu resultados estatisticamente aceitáveis (erros menores a 10%), porém, pode representar satisfatoriamente a fenomenologia de redução de amostras de ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂.

5.13. Comentários e Discussões Finais

Nota-se na Tabela 63, onde usaram-se amostras de 5, 7 e 9 g de ferrita de zinco na redução com 100%CO, a energia de ativação aparente obtida foi de 52,80 kJ/mol o que está próximo aos valores obtidos pelo mesmo modelo proposto (M.E.R.C.: $-\ln(1-\alpha) = kt$). Corroborando esta medida de energia de ativação aparente o modelo que melhor ajustou as experiências de 7g, como reportado na Tabela 46, o modelo de reação química de interface-simetria esférica (M.R.Q.I.- s.e.), i.é, $1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$, forneceu as energias de ativação aparentes de 55,60 kJ/mol.

No caso da redução com misturas gasosas, as energias de ativação aparentes foram de 130,20 e 152,00 kJ/mol para as correspondentes reduções com 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂ respectivamente (Tabela 63), correspondendo a média 141,10 com desvio padrão de 15,41. Estas energias de ativação aparentes refletem valores ligeiramente altos quando comparados com aqueles obtidos nas mesmas condições de redução usando o modelo M.R.Q.I.- s.e para as amostras de 7g (88,21 e 95,21 kJ/mol segundo a Tabela 46). Porém o modelo de difusão de Ginstling-Brounshtein com simetria esférica (M.D.G.B.- s.e.: modelo fenomenológico de regime misto - reação química e difusão), que se ajusta bem a estes mesmos dados das amostras (correlações de 0,983 e 0,992 para as misturas 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂) fornece as energias de ativação aparentes de redução de 173,24 kJ/mol e 186,48 kJ/mol nitidamente na faixa do modelo M.E.R.C.