# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar os produtos obtidos, correlacionando-os com as variáveis operacionais foram selecionadas corridas representativas entre os ensaios realizados. Para estas corridas estão disponíveis imagens de MEV, bem como o resultado da difração de Raios-X com análise quantitativa baseada no método Rietveld.

#### 5.1. Avaliação do Efeito das Variáveis Operacionais na Conversão

As corridas avaliadas estão identificadas com as letras A a F, e estão apresentadas de acordo com as condições experimentais expostas na tabela 5.1. Nesta tabela está apresentada a relação enxofre/ferro das amostras, determinadas por EDS, bem como o resultado do % final de pirita na amostra produzida, a partir das análises de DRX com Rietveld.

CORRIDA	TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	TEMPERATURA DE VOLATILIZAÇÃO (°C)	TEMPO DE REAÇÃO (h)	%S/%Fe Atômico EDS	PIRITA
А	500	250	0,5	0,02	1,5
В	500	250	1		7,88
С	500	250	2	0,63	55,22
D	550	250	0,5	0,07	7,55
E	550	250	1		13,59
F	550	350	0,5	0,09	9,88
G	550	350	1	0,59	85,97
Н	550	350	2	0,94	87,61

Tabela 5.1 –	Corridas	analisadas e	variáveis	operacionais utilizadas.
	COLLIGAD			operacionals annuades

A partir dos dados da tabela 5.1, percebe-se uma boa correlação entre a resposta do EDS e o resultado do DRX, já que as amostras com baixa conversão, como a A e a F, apresentam baixa relação enxofre/ferro no EDS e baixo

percentual de conversão à pirita no DRX, já para as corridas G e H, observa-se alta conversão de acordo com o resultado do EDS e do DRX.

Ainda a partir da tabela 5.1, é possível construir um gráfico para as diversas condições experimentais de acordo com cada corrida e a conversão obtida no produto final. O resultado está apresentado na figura 5.1.



# Figura 5.1 – Conversão final (%) vs tempo de reação, para diferentes condições, onde Tr é a temperatura de reação e Tv é a temperatura de volatilização de enxofre.

A curva 3 é relativa à temperatura de reação de 500°C e temperatura de volatilização de 250°C. A curva 2 representa a temperatura de reação de 550°C e volatilização a 250°C. Já a curva 1 representa a temperatura de reação de 550°C com a volatilização a 350°C.

Comparando-se as curvas 2 e 3 observa-se um pequeno efeito da temperatura de reação no aumento da conversão, já que para 550°C foi observada uma conversão maior. Do ponto de vista termodinâmico, este resultado já era esperado visto que esta variação de temperatura não implica em grandes modificações no diagrama de predominância, mas, cineticamente, isto pode indicar que há maiores oportunidades de ganho, melhorando as condições de fluidização dentro do reator. Uma das oportunidades notadas durante o desenvolvimento experimental foi a melhor vedação tanto do volatilizador de enxofre quanto da região da placa porosa do reator, reduzindo os caminhos

preferenciais de gás, o que permite, também, uma maior massa carregada no reator.

Entretanto, ao comparar as curvas 1 e 2, observa-se o forte efeito da temperatura de volatilização do enxofre, que ao ser alterada de 250°C para 350°C representa um aumento de 73% na conversão para um tempo de 1 hora de reação. Este comportamento condiz com o gráfico de pressão de vapor do enxofre em função da temperatura, apresentado na Figura 3.8. Ou seja, quanto maior a temperatura, maior será a pressão parcial de enxofre dentro do reator, seguindo uma relação exponencial, portanto maior será a taxa de reação, bem como a conversão teórica que é dada pela constante de equilíbrio. Na temperatura de 350°C a pressão de enxofre está próxima de 2,5.10<sup>-1</sup>.

#### 5.1.1.Lavagem do Produto da Reação

Algumas amostras foram processadas para remoção de qualquer resíduo de reagente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou S. Para isto, as amostras foram lixiviadas com ácido clorídrico concentrado para a remoção de óxidos ou sulfatos. Posteriormente, as amostras foram lavadas com dissulfeto de carbono em um SOHXLET, para remoção do enxofre residual não reagido. Esta metodologia permite obter uma maior pureza do produto, necessária para execução de ensaios eletroquímicos futuros.

A amostra 1 foi obtida a partir da síntese a 500°C no reator, 250°C no volatilizador, com um tempo de reação de 30 minutos. Destaca-se na DRX a presença de quase 15% de marcassita (ver a Figura 5.2), uma variedade alotrópica do FeS<sub>2</sub>. Possivelmente, tendo em vista o baixo tempo de reação pode haver a formação deste composto que não permanece tempo suficiente dento do reator para se recristalizar formando a fase pirita. Entretanto, é preciso fazer análises por outro método, já que a possibilidade de identificação cruzada pela técnica de Raios-X é provável devido à proximidade dos picos específicos dos diferentes sulfetos de ferro.



Figura 5.2 – DRX da amostra 1, após lavagem com HCl concentrado e CS<sub>2</sub>.

Nas imagens do MEV (Figuras 5.3 e 5.4), observam-se partículas regulares, com algum grau de degradação superficial, devido à remoção química do óxido não reagido. Nota-se, também, a presença de cristais facetados que indicam a presença de pirita ou marcassita primárias, não recristalizadas.



Figura 5.3 – MEV a 400x da amostra 1 após lavagem.



Figura 5.4 – MEV a 1800x da amostra 1 lavada.

As condições de síntese da amostra 2 são semelhantes àquelas da amostra 1, diferindo apenas no tempo de reação que foi de 1 hora. Nesse caso, obteve-se praticamente 99% de pirita, reforçando a hipótese de recristalização de marcassita à pirita, demandando um maior tempo de reação.



Figura 5.5 – DRX da amostra 2 após lavagem.

Nesta amostra observa-se uma morfologia bastante irregular (Figuras 5.6 e 5.7), inclusive com crescimento de cristais aciculares, além de partículas esféricas de tamanho reduzido que não podem ser resolvidas a 1800x. Este tipo de morfologia pode indicar a presença de heterogeneidades na fluidização que ocasionou a estagnação localizada da reação e o crescimento de cristais aciculares, dado o longo tempo de residência no reator.



Figura 5.6 – MEV a 400x da amostra 2 lavada.



Figura 5.7 – MEV a 1800x da amostra 2 após lavagem.

Adicionalmente, a partir das análises das amostras lavadas foi a possível observar partículas agregadas formando esferas maiores. A Figura 5.8 mostra, claramente, que estas partículas maiores reagem apenas na superfície, formando assim, um núcleo não reagido. Este fato compromete a conversão final do produto e, até a lavagem do mesmo, já que a "casca" de sulfeto dificulta ou impede a dissolução do óxido não reagido. Além disso, estas partículas não fluidizam dentro do reator.



Figura 5.8 – Imagem de fotografia digital de uma amostra a 500°C com volatilização do enxofre a 250°C e 1 hora de reação, ilustrando dispersão de tamanho de partículas e núcleos não reagidos.

## 5.2. Caracterização dos Produtos

Nas Figuras 5.9 e 5.10, referentes à corrida D observa-se uma grande dispersão de tamanho de partículas variando de 10 a 400 µm, bem como uma rugosidade superficial. A dispersão de tamanho está, provavelmente, relacionada à aglomeração de partículas da matéria-prima que foi observada durante a realização dos ensaios e é favorecida pela colisão entre as partículas no leito e a temperatura.



Figura 5.9 – MEV da corrida D em 400x, utilizado para varredura de EDS.



Figura 5.10 – MEV da corrida D em 1800x.

Na difração (Figua 5.11) foram encontrados 7,55% de pirita, 3,40% de marcassita, 5,74% de pirrotita, 53,08% de hematita e 30,24% de magnetita. A conversão da hematita em marcassita e pirita, que são variações alotrópicas do FeS<sub>2</sub>, está associada ao tempo de reação de apenas 30 minutos.

É interessante observar que houve a formação de magnetita e está associada à baixa pressão de oxigênio no reator, aliada a uma pressão parcial de enxofre não muito elevada. Esta condição da atmosfera do reator, também justifica a formação do  $Fe_7S_8$  (pirrotita) que é um composto intermediário entre FeS e FeS<sub>2</sub>. A temperatura de volatilização que foi de 250<sup>o</sup>C, explica a pressão de vapor de enxofre mais baixa.



Figura 5.11 – Difração de Raios-X da Corrida D.

As Figuras 5.12 a 5.14 referem-se à corrida A que difere da amostra anterior apenas pela temperatura de reação que foi 500°C. Observa-se uma distribuição mais homogênea das partículas entre 10 e 40 µm, o que pode ser explicado pela menor taxa de aglomeração de partículas, basicamente pela menor temperatura interna do reator.



Figura 5.12 – MEV da corrida A em 400x utilizada para varredura do EDS.



Figura 5.13 – MEV da corrida A em 1800x.

Na difração (Figura 5.14) obteve-se uma conversão ainda mais baixa, com 1,50% de pirita, 0,45% de marcassita, 2,64% de pirrotita, 86,80% de hematita e 8,61% de magnetita. Nesse caso a hematita permaneceu em grande quantidade, destacando o efeito da temperatura de reação, no sentido de favorecer cineticamente à reação, como já foi observado na presente discussão.



quantitativa.

As Figuras 5.15 a 5.17 referem-se à corrida C que foi realizada a 500°C com um período de reação de 2 horas. Observa-se nas imagens de MEV uma distribuição de tamanhos de partícula semelhante à amostra A, entretanto, a superfície da partícula apresenta maior rugosidade. Esta rugosidade surge da ocorrência mais intensa da reação, que remove o oxigênio da hematita, deixando porosidades nas superfícies das partículas.



Figura 5.15 – MEV da corrida C em 400x utilizada para varredura de EDS.



Figura 5.16 – MEV da corrida C em 1800x.

A difração da corrida C (Figura 5.17) já apresentou 55,22% de pirita, 0,85% de marcassita, 34,35% de hematita e 8,05% de magnetita. Comparando-se este resultado com a corrida D, em que foi observado um elevado teor de magnetita é possível considerar que a formação de magnetita seja um mecanismo intermediário de reação, já que, de acordo com os diagramas de predominância das Figuras 3.3 e 3.4, não há equilíbrio direto da hematita com o dissulfeto de ferro. É importante mencionar, que a partir desta análise o aparelho de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) foi substituído por outro modelo de especificações semelhantes.



quantitativa.

As Figuras 5.18 a 5.20 referem-se à corrida G que foi realizada a 550°C com um tempo de reação de uma hora. Observa-se um fator de forma (relação entre o maior e o menor diâmetro da partícula) mais regular que nas imagens anteriores e, isto pode ser atribuído a maior conversão observada, de acordo com o difratograma (Figura 20). Isto porque, a conversão elevada está associada ao tempo de reação, bem como, a um regime de fluidização menos turbulento que proporciona o crescimento de partículas com formatos mais equiaxiais.



Figura 5.18 – MEV da corrida G em 400x utilizada para varredura de EDS.



Figura 5.19 – MEV da corrida G em 1800x.

No difratograma da corrida G (Figura 5.20), há a identificação de 85,97% de pirita, 1,94% de marcassita, 4,29% de hematita e 6,89% de magnetita. Há, também, uma quantidade muito pequena de hidróxido de ferro (0,92%) que é conseqüência da presença de alguma umidade na amostra, adquirida durante o manuseio.



Figura 5.20 – Difração de Raios-X da corrida G com análise quantitativa.

As Figuras 5.21 a 5.23 referem-se à corrida H, que foi realizada a 550°C por um período de duas horas de reação. Observa-se, uma dispersão de tamanho de partículas, mas as mesmas possuem uma alta rugosidade superficial, observada em todas as amostras que apresentaram conversões mais elevadas. Esta característica das partículas indica uma possibilidade de desagregação manual e alta superfície ativa, o que pode ser interessante, na prática, para a fabricação de uma pastilha de catodo e sua aplicação eletroquímica.



Figura 5.21 – MEV da corrida H em 400x utilizada para a varredura de EDS.



Figura 5.22 – MEV da corrida H em 1800x.

A difração de Raios-X (Figura 5.23) apresentou 87,61% de pirita, 3,87% de hematita e 5,52% de magnetita confirmando uma alta conversão, além de uma quantidade de magnetita, pelos motivos já apresentados.



Figura 5.23 – Difração de Raios-X da corrida H com análise quantitativa.

## 5.3. Avaliação Fluidodinâmica

A partir dos dados do reator, das características da matéria-prima utilizada e da caracterização do produto da reação, foi possível, utilizando as relações fluidodinâmicas apresentadas no capítulo 3, elaborar um diagrama de Grace, permitindo obter as condições de operação do processo, de forma teórica. Os dados utilizados para os cálculos foram:

- T=500 °C e P=1 atm
- $\rho_{fe2o3}$ =5020 kg/m<sup>3</sup> (densidade da hematita)
- $\rho_g=0,63 \text{ kg/m}^3$  (densidade do Argônio a 500°C)
- $\mu$ Ar=4,509.10<sup>-5</sup> kg/(m.s) (viscosidade do Argônio a 500°C)
- g=9,807 m/s<sup>2</sup> (aceleração da gravidade)
- dp=1 a 160 μm (diâmetro das partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Q=50 ml/min. (vazão de gás durante a reação)
- D=0,047m (diâmetro do reator)
- $v=4Q/\pi D^2=4,803.10^{-3}$  m/s (velocidade do gás no reator).

A Figura 5.24 é o diagrama de Grace obtido a partir destes dados experimentais, onde a linha tracejada ilustra a condição experimental de acordo com a velocidade adimensional ( $U^*$ ) calculada que foi 2,705.10<sup>-4</sup>.

A dispersão de tamanho de partículas utilizada nos cálculos (1 a 160 μm) está de acordo com as micrografias observadas através das imagens de MEV e é justificada pela grande incidência de agregação de partículas menores, como já foi mencionado, apesar da matéria-prima utilizada apresentar uma especificação de granulometria definida (8μm). Desta forma, ocorrem no reator, de acordo com o diagrama de Grace, três regimes diferentes:

- Na região 1, para partículas até 5 µm, há um transporte pneumático das partículas, pois a velocidade adimensional praticada está acima da velocidade terminal.
- Na região 2, entre 5 e 25 µm, o reator encontra-se em regime de fluidização particulada, sem ocorrência de borbulhamento, pistonamento ou turbulência, já que a velocidade adimensional real está logo acima da velocidade mínima de fluidização, mas abaixo das demais velocidades.
- Finalmente, na região 3, para partículas maiores que 25 μm, não ocorre fluidização, permanecendo, o reator, em regime de leito fixo.



Figura 5.24. Diagrama de Grace de acordo com as condições experimentais reais.

As observações extraídas a partir do diagrama de Grace são de fato coerentes com as condições experimentais, já que foi notada durante o desenvolvimento do trabalho uma dificuldade em atingir maiores vazões sem que houvesse arraste de material, em excesso para fora do reator. Esta análise revela uma boa oportunidade de ganho de eficiência no reator se for utilizada uma matéria-prima de granulometria mais grosseira, previamente classificada para garantir uma menor dispersão de tamanho de partículas.

Vale ressaltar que a abordagem fluidodinâmica através dos diagramas de Grace é, exclusivamente, teórica e, para se avaliar as condições operacionais, de maneira explícita, seria necessária a construção de um modelo a frio.