

## Apêndice I – Cálculo da relação Carbono / Oxigênio

### Relação C/O

C/O = Carbono disponível para a redução / oxigênio a ser removido dos óxidos de ferro.

- SCM-AL

$$\frac{C}{O} = \frac{C_{\text{fixo}} \cdot \text{Carvão}_{\text{mistura}}}{(Fe_2O_3_{\text{Minério}} \cdot O_{Fe_2O_3} + \%FeO_{\text{Minério}} \cdot O_{FeO}) \cdot \text{Minério}_{\text{mistura}}} \quad \text{eq. (20)}$$

$$\frac{C}{O} = \frac{85,6 \cdot 20,7}{(93,17 \cdot 0,3 + 1,53 \cdot 0,22) \cdot 70,4} = 0,89$$

- MCM-BR

$$\frac{C}{O} = \frac{C_{\text{fixo}} \cdot \text{Carvão}_{\text{mistura}}}{(Fe_3O_4_{\text{Minério}} \cdot O_{Fe_3O_4}) \cdot \text{Minério}_{\text{mistura}}} \quad \text{eq. (21)}$$

$$\frac{C}{O} = \frac{70,54 \cdot 21,72}{(87,14 \cdot 0,2759) \cdot 71,62} = 0,89$$

## Apêndice II – Análise química

### Determinação do Ferro total

- Reagentes Necessários
  - a) Ácido Clorídrico p.a (HCl);
  - a) Cloreto estanoso a 10% – pesar 2,5g e dissolver em 30ml de ácido clorídrico. Após dissolução adicionar mais de 20ml de água deionizada;
  - b) Cloreto de mercúrio a 5% (HgCl<sub>2</sub>) – pesar 5g e dissolver em 100ml de água deionizada;
  - c) Solução sulfo-fosfórica – 300ml de água deionizada, 300ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 300ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Adicionar o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lentamente na água, esperar esfriar e adicionar o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;
  - d) Solução indicadora – pesar 0,1g de difenilamino sulfonato de sódio em 100ml de água;
  - e) Solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1N – secar o bicromato de potássio a 140-150C por 1 hora. Pesar exatamente 4,904g e dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro.
- Procedimentos de análise
  - a) Pesar 0,25g de amostra e transferir para Erlenmeyer de 500ml contendo um pouco de água (5-10ml);
  - b) Adicionar 20ml de HCl e 3 gotas de solução de cloreto estanoso 10%;
  - c) Aquecer em chapa branda (80-90C) até a decomposição total da amostra;
  - d) Retirar da chapa e adicionar, sob agitação, gota a gota, solução de cloreto estanoso até o desaparecimento da coloração amarelada. Adicionar uma gota em excesso;
  - e) Lavar as paredes do Erlenmeyer com água fria até ± 50ml;

- f) Resfriar em água corrente até temperatura ambiente e então adicionar 10ml de solução de cloreto mercúrico 5%, agitar brandamente e deixar em repouso por 5 minutos;
- g) Diluir com água fria até  $\pm 200$ ml;
- h) Adicionar 15ml de solução sulfo-fosfórica;
- i) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
- j) Titular com solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,1N até viragem do indicador de verde para violeta.

$$\%Fe = \frac{\text{Volume}_{K_2Cr_2O_7} \times 0,1 \times 0,055845 \times 100}{\text{peso}_{da}_{amostra}}$$

### Determinação do Ferro metálico

- Reagentes Necessários
  - a) solução de sulfato de Cu a 4%
  - b) ácido sulfúrico p.a ( $H_2SO_4$ )
  - c) zinco metálico p.a (em pó)
- Procedimentos de análise
  - a) Pesar 0,5g de amostra e transferir para o copo de Becker de 300ml;
  - b) Adicionar 50ml de solução de sulfato de cobre a 4%;
  - c) Aquecer e manter em ebulição branda por 60 min. Manter o volume com adições de água quente durante aquecimento;
  - d) Diluir com 30 ml de água fria e filtrar para separar o resíduo, recebendo o filtrado em copo de Becker de 600ml (usar papel de filtro de média porosidade);
  - e) Lavar o resíduo várias vezes com água, até um volume de  $\pm 500$ ml;

- f) Eliminar resíduo;
  - g) Ao filtrado, adicionar 10ml de  $H_2SO_4$  e zinco metálico e cobrir o Becker com vidro de relógio;
  - h) Deixar em repouso por no mínimo 5 horas até que a reação cesse e desapareça todo e qualquer vestígio de coloração azulada (cor azul indica presença de cobre não reduzido. Caso persista a cor azulada, adicionar mais zinco e aguardar novamente);
  - i) Filtrar em papel de baixa porosidade e lavar o resíduo com água quente ( $\pm$  600-700ml);
  - j) Esfriar;
  - k) Adicionar 20 ml de solução sulfo-fosfórica;
  - l) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
  - m) Titular com  $K_2Cr_2O_7$  até virar a cor de verde para violeta.
- Cálculo da percentagem de ferro metálico

$$\%Fe = \frac{V \times (0,1 \times 0,055845 \times 100)}{m}$$

onde :

V - volume gasto de solução de  $K_2Cr_2O_7$  (0,1N)

m - massa de amostra tomada para análise

## Apêndice III - Modelo utilizado

O primeiro autor a propor esta equação para correlacionar experimentalmente as taxas de reação foi Rao<sup>(39)</sup>, com base na equação de taxa para a oxidação do carbono, em temperatura e relação CO/CO<sub>2</sub> constante, proposta por Turkdogan e Vinters<sup>(26)</sup>:

$$\frac{dW_c}{dt} = -\kappa.W_c$$

Esta equação supõe um controle químico da reação global de redução, aliado a reação de Boudouard como sendo a etapa controladora da reação global. Além disto a reação de Boudouard, deve seguir um comportamento de primeira ordem em relação ao carbono, o que foi observado experimentalmente por Turkdogan.

A mesma equação pode ser escrita como:

$$-\frac{dW_c}{W_c} = \kappa.dt$$

integrando,

$$-\int_{W_{c,0}}^{W_c} \frac{dW_c}{W_c} = \kappa \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln\left(\frac{W_{c,0}}{W_c}\right) = \kappa.t$$

sabendo que,

$$\chi = 1 - \frac{W_c}{W_{c,0}}$$

temos,

$$\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right) = \kappa \cdot t$$

ou

$$-\ln(1-\chi) = \kappa \cdot t$$

Outra maneira seria,

Para uma dada reação  $A+B \rightarrow C$ , a partir da teoria das leis cinéticas, temos as seguintes equações básicas:

- Equação de taxa

$$-r = \kappa \cdot C_A^n = -\frac{dC_A}{dt}$$

- Equação de conversão

$$\chi_A = \frac{\text{moles reagidos}}{\text{moles alimentados}} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

como,

$$C_A = \frac{N_A}{V_A}$$

para volume constante,

$$\chi_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \text{ou} \quad C_A = C_{A0} \cdot (1 - \chi_A)$$

derivando,

$$dC_A = -C_{A0} \cdot d\chi$$

substituindo na equação de taxa,

$$-r = \frac{d\chi}{dt} = \kappa \cdot \frac{C_A^n}{C_{A0}}$$

- Observações empíricas comprovaram que as concentrações dos reagentes nas reações de redução apresentam um comportamento exponencial, ou seja,

$$C_A^n = C_{A0} \cdot \exp(-z.t)$$

portanto temos,

$$-r = \frac{d\chi}{dt} = \kappa \cdot \frac{C_{A0} \cdot \exp(-z.t)}{C_{A0}} = \kappa \cdot \exp(-z.t)$$

ou

$$d\chi = \kappa \cdot \exp(-z.t) \cdot dt$$

integrando...

$$\chi = -\frac{\kappa}{z} \cdot \exp(-z.t) + K$$

...e aplicando os limites:

$$t=0 \Rightarrow \chi = 0, \text{ logo } K = \kappa/z$$

$$t=\infty \Rightarrow \chi = 1, \exp(-z.t)=0, \text{ logo } K=1$$

$$\text{portanto } K=1 = \kappa/z \Rightarrow z = \kappa$$

- Logo a equação  $\chi=f(t)$ , fica:

$$\chi = -\frac{\kappa}{\kappa} \cdot \exp(-\kappa.t) + 1$$

ou

$$\chi = 1 - \exp(-\kappa.t)$$

$$-\ln.(1 - \chi) = \kappa.t$$

onde

$r$  = velocidade da reação [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\kappa$  = constante de taxa da reação [ $\text{s}^{-1}$ ]

$C_A$  = concentração do reagente A [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]

n = ordem da reação

t = tempo [s]

$N_A$  = número de moles da substância reagente A [mol]

$N_{A0}$  = número de moles inicial da substância reagente A [mol]

$\chi_A$  = conversão da reação com relação à substância A

$V_A$  = volume ocupado pela substância A [ $\text{m}^3$ ]

$C_{A0}$  = concentração inicial do reagente A [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]

$W_c$ , é a massa de carbono