

## 4 Fundamentos físico-químicos da auto-redução

### 4.1 A ciência da redução

Historicamente a redução de minério de ferro pode ser considerada mais como arte do que como ciência. O conhecimento era passado entre os povos de geração para geração, e as melhorias eram quase sempre fruto de *feeling* empírico ou pura sorte. Ocorre que o empirismo normalmente chega ao limite relativamente cedo, ou pior, leva à conclusões errôneas: No começo do século 19, os especialistas em redução, acreditavam que usar ar frio em altos-fornos, ao invés de aquecê-lo, resultava em aumentos de produtividade e melhoria na qualidade do produto. Eles chegaram a esta falsa conclusão, observando que no inverno os altos-fornos produziam mais e melhor que no verão, mas de fato, a performance otimizada nos meses frios era devido ao ar mais seco, evitando reações de gás d'água no forno<sup>(05)</sup>.

A produção de ferro somente começou a ter um tratamento científico em meados do século XVIII, e com ela os esforços para melhorias técnicas, alicerçados em resultados de pesquisas teóricas. Isto se deve à algumas pessoas de brilhantismo excepcional, que trabalharam nas condições mais adversas e na absoluta falta de dados prévios.

Na Alemanha, Charles Schinz fez os primeiros balanços de massa e de energia de um alto-forno, mas os resultados foram prejudicados pela ausência de dados termodinâmicos. Schinz conduziu experimentos de laboratório para a determinação da capacidade calorífica e de calores de formação de compostos e foi o primeiro a determinar a redutibilidade do minério de ferro. Mas, sem dúvida, o seu trabalho mais importante foi definir as diferentes zonas do alto-forno e as principais reações que ocorriam em cada uma destas zonas. O seu trabalho foi publicado em um livro em 1868.

Paralelamente à Schinz, Lothian Bell na Inglaterra postulou os principais princípios utilizados até hoje nos processos de redução. O seu livro *Chemical Phenomena of Iron Smelting* foi publicado em 1872 e é reconhecido como o primeiro texto sobre redução de minério de ferro em altos-fornos. Em 1884, ele foi o primeiro cientista a documentar a função dos diferentes componentes da escória e sua influência sobre a temperatura de fusão. Neste trabalho ele observou que existia uma faixa de composição de escória que resultava em melhores condições de fluidez e capacidade de dessulfuração, e que a escória de alto-forno apresentava uma estrutura complexa. Mas provavelmente, a mais importante das contribuições de Bell foi o seu entendimento sobre reações químicas. Ele detectou a importância dos gases CO e CO<sub>2</sub> e foi o primeiro a estudar o sistema de equilíbrio Fe-O-C. Em seu segundo livro, Bell discutiu sobre pré-aquecimento da carga, pré-redução do minério de ferro e a importância da zona do forno onde estas reações ocorriam. Bell demonstrou ainda balanços de carbono, oxigênio e nitrogênio e mostrou que parte do carbono carregado era consumido por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Nos Estados Unidos, o grande precursor foi J. E. Johnson Jr., que no começo do século XX, lançou dois livros sobre o projeto e operação de altos-fornos. Foi o primeiro cientista a aplicar a primeira e segunda lei da termodinâmica na metalurgia do ferro, explicou o efeito da temperatura de sopro sobre o consumo de combustível, e mais importante, a partir de seus conceitos, operadores de fornos se convenceram de que o processo seguia uma racionalidade e portanto, era até certo ponto previsível.

Nos anos 20 e 30, a fluidodinâmica do alto-forno foi estudada por um grupo de cientistas do U.S. Bureau of Mines. Este grupo composto por P. H. Royster, S. P. Kinney, C. C. Furnas, e T. L. Joseph, estavam interessados nos fenômenos físico-químicos que ocorriam nos altos-fornos e para isso sentiram a necessidade de coletar amostras de gases e sólidos em fornos durante operação, através de sondas. Os principais resultados obtidos foram a observação de que o escoamento de gases e sólidos não eram uniformes em qualquer seção transversal e que otimizando o contato gás-sólido a eficiência do processo aumentaria. Furnas e Joseph continuaram o trabalho e determinaram que a granulometria e a redutibilidade da matéria-prima eram críticas para as reações gás-sólido.

Mais tarde em 1962, R. L. Stephenson foi o primeiro cientista a entender o papel da reação de gaseificação do carbono, ou *solution loss*. Até então, acreditava-se que esta reação entre o dióxido de carbono com o carbono gerando monóxido de carbono ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ ) era puro desperdício de combustível. Stephenson demonstrou que a redução do óxido de ferro é uma combinação entre a chamada redução indireta e redução direta, e que a redução indireta seguida da reação de gaseificação do carbono é a redução direta.

## 4.2

### Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro

Os agentes redutores mais usados na redução dos óxidos de ferro, são o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio, ou ainda misturas destes dois gases. A termodinâmica dos óxidos de ferro trata basicamente do equilíbrio existente entre as fases dos óxidos de ferro e estes agentes redutores, ou seja, definirá se uma determinada reação pode acontecer ou não. Entretanto, a termodinâmica não determinará com que velocidade estas reações ocorrerão, pois este parâmetro é definido pelas leis que governam a cinética do processo, necessitando que ambas condições (termodinâmicas e cinéticas) se façam presentes para que as reações ocorram.

Os principais aspectos relacionados à redução dos óxidos de ferro são apresentados a seguir.

#### 4.2.1

##### Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio (Fe-O)

O sistema Fe-O pode ser descrito pelo diagrama de equilíbrio de fases mostrado na figura 4<sup>(23)</sup>. Este diagrama mostra as fases  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  existindo em seis fases condensadas. Estas fases são o ferro metálico (subdividido em ferro-alfa, ferro-gama e ferro-delta), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido. As características de algumas destas fases são apresentadas.

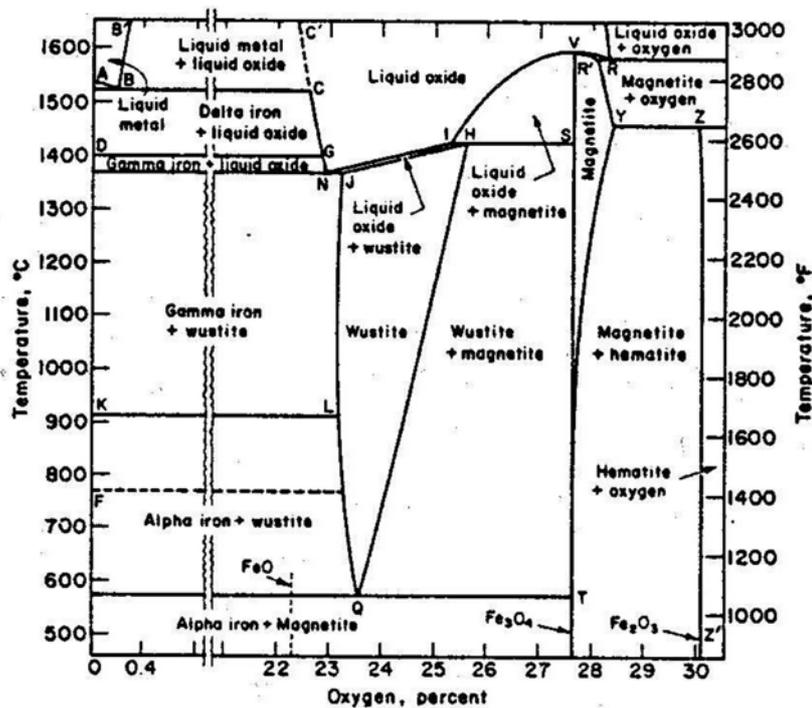


Figura 4 – Diagrama Fe-O<sup>(21)</sup>

### Hematita

A hematita é o maior estado de oxidação do ferro, apresentando a composição química  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , correspondendo à 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura (sem ganga). Apresenta estrutura HC (hexagonal compacta), é de cor normalmente acinzentada e tem peso específico aproximado de  $5.25 \text{ t/m}^3$ . A Hematita é um dos mais importantes tipos de minério de ferro, particularmente o mais importante no Brasil. Ocorre em muitos tipos de rochas e origens. Alguns depósitos de baixo grau tem sido tratados com sucesso, através de técnicas de gravimetria e flotação, para a produção de concentrados de alta qualidade.

A Hematita, pode ser obtida também pela oxidação da Magnetita. Dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) são obtidos: Maguemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e Hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esta diferenciação se faz muito importante pois na redução da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) à Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido CFC (cúbica de face centrada), o que normalmente implica em geração de trincas e microtrincas. A superfície resultante desta reação é maior, logo a Magnetita

resultante desta reação é mais reativa do que a Magnetita mineral, mas por outro lado, apresenta menor resistência mecânica.

Para distinguir a Maguemita da Hematita ( $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a primeira passou a ser chamada de  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A Maguemita possui estrutura cristalina CFC, é um espinélio normal, e apresenta grande similaridade com a Magnetita, sendo inclusive ferromagnética e portanto capaz de ser separada através de concentração magnética.

Nas análises microscópicas, alguns fatores são observados para diferenciar-se a Maguemita da Hematita. A Maguemita é essencialmente circular por ser formada pela oxidação do Ferro metálico solidificado.

As fases Hematita, Magnetita e Wustita, são identificadas pela forma como estas refletem a luz incidente, através de ajustes na luz polarizada direcionada à amostra.

#### Magnetita

A magnetita apresenta a composição química  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , correspondendo a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. Normalmente de cor cinza escuro para preto, tem peso específico da ordem de 5,16 t/m<sup>3</sup>. É fortemente magnética, propriedade extensamente explorada por métodos que tornam possível a separação parcial da ganga nas mineradoras. A magnetita apresenta estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido.

#### Wustita

A wustita apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A wustita é instável em temperaturas abaixo de 560°C, quando ela se decompõe em  $\text{Fe}\alpha$  + magnetita ( $4\text{FeO} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}\alpha$ ), embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável. A fórmula da wustita é comumente descrita como “FeO”, indicando um átomo de ferro para um átomo de oxigênio, mas na verdade a wustita sempre se apresenta insuficiente em ferro, logo o correto é se referir a wustita pela fórmula  $\text{Fe}_x\text{O}$ , onde x está em torno de 0,95. Na auto-redução, a wustita é obtida através da redução da magnetita, ou pela reoxidação do ferro metálico. A figura 5 abaixo mostra o campo de predominância da wustita<sup>(23)</sup>.

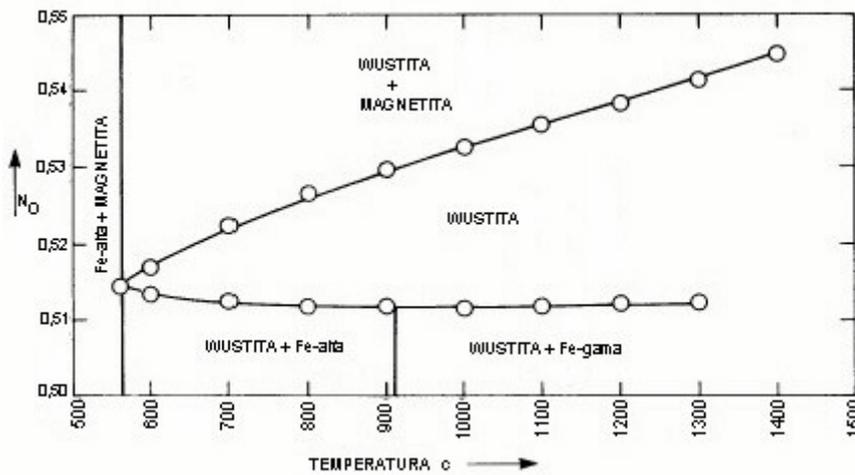


Figura 5 – Campo de predominância da Wustita (“FeO”). Adaptado de <sup>(23)</sup>

### Ferro

É o ferro que está no estado metálico ( $\text{Fe}^0$ ), facilmente determinado por análise química. O ferro puro apresenta-se até  $912^\circ\text{C}$  sob a forma alotrópica alfa ( $\alpha$ ), a partir de  $912^\circ\text{C}$  até  $1394^\circ\text{C}$  no estado alotrópico gama ( $\gamma$ ) e a partir de  $1394^\circ\text{C}$  até  $1538^\circ\text{C}$  no estado alotrópico delta ( $\delta$ ). Essas formas alotrópicas se caracterizam por possuírem reticulados cristalinos diferentes: o Ferro- $\alpha$ , reticulado cúbico de corpo centrado, o Ferro- $\gamma$  reticulado cúbico de face centrada e o Ferro- $\delta$ , novamente reticulado cúbico de corpo centrado;

### 4.2.2

#### Graus de oxidação e de redução dos óxidos de ferro

A hematita, conforme visto, é a que possui o maior grau possível de oxidação do ferro e, por definição, é dito como tendo um grau de oxidação de 100%. O grau de oxidação é expresso como a relação entre a quantidade real de oxigênio combinado com ferro dividido pela quantidade teórica de oxigênio combinada com o ferro, se este estivesse 100% na forma de hematita, conforme equação abaixo:

$$GO = \frac{O_{\text{combinado}}}{O_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad \text{eq. (01)}$$

Grau de Redução (GR) – O grau de redução é simplesmente a diferença entre o 100% e o grau de oxidação, ou seja:

$$GR = 100 - GO \quad \text{eq. (02)}$$

Outra forma freqüentemente utilizada para definir o grau de redução é relacionado à quantidade de oxigênio removida durante o processo de redução<sup>(22)</sup>. Neste caso, a eq. (02) só é válida para os casos em que o grau de oxidação inicial é 100%. Assim as equações válidas para definir o grau de redução são:

$$GR = \left( \frac{\text{Oxigênio}_{\text{Removido}}}{\text{Oxigênio}_{\text{Inicial}}} \right) \times 100 = \left( \frac{GO_{\text{antes}} - GO_{\text{depois}}}{GO_{\text{antes}}} \right) \times 100 \quad \text{eq. (03)}$$

#### 4.2.3

#### Diagrama de equilíbrio ferro-carbono (Fe-C)

Para um bom entendimento sobre os processos de redução, é imprescindível o estudo do diagrama de equilíbrio Fe-C (figura 6). Esse diagrama é geralmente representado para teores de Carbono até 6,7% (limite de solubilidade do composto carboneto de ferro, Fe<sub>3</sub>C, em ferro). Acima de 4,0% de Carbono, as ligas Fe-C apresentam pequena ou nenhuma importância comercial<sup>(24)</sup>.

Algumas considerações são feitas em relação ao diagrama Fe-C:

- O diagrama apresentado na figura 6 corresponde a liga binária Fe-C apenas, no entanto, os ferros produzidos na siderurgia primária a partir dos processos de auto-redução, não são de fato ligas binárias, pois neles estão presentes outros elementos, tais como fósforo, enxofre, manganês e silício. A presença desses elementos, em teores considerados normais, pouco afeta o diagrama Fe-C;
- O diagrama Fe-C é de fato, um diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C, visto que a sua extremidade direita corresponde a 6,7% de Carbono, que é a composição do carboneto de ferro Fe<sub>3</sub>C;

- Vários fatores podem afetar o posicionamento das curvas de equilíbrio apresentadas no diagrama Fe-C, principalmente a adição de elementos de liga.

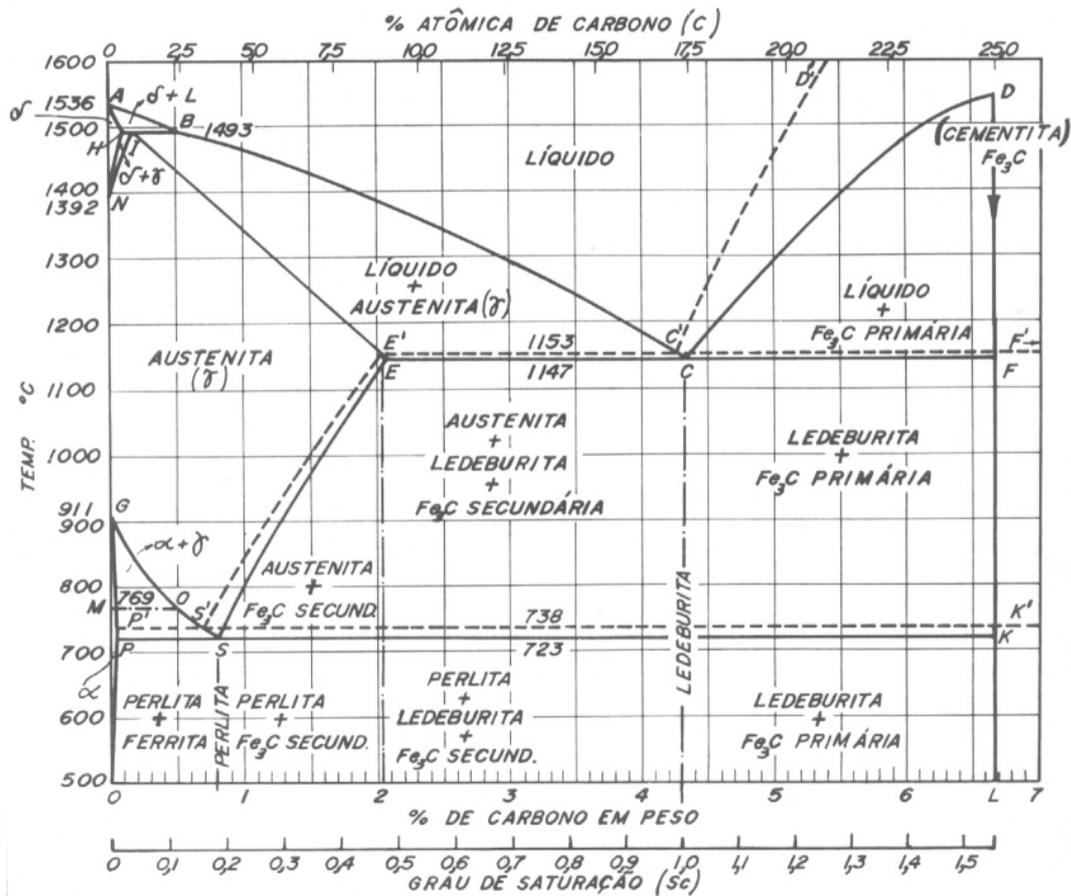


Figura 6 – Diagrama de equilíbrio Fe-C<sup>(25)</sup>

#### 4.2.4 Sistema carbono-oxigênio

O diagrama de equilíbrio entre as fases de Carbono e Oxigênio é mostrado abaixo, conforme trabalho de Mothlag e Esdaile<sup>(26)</sup>.

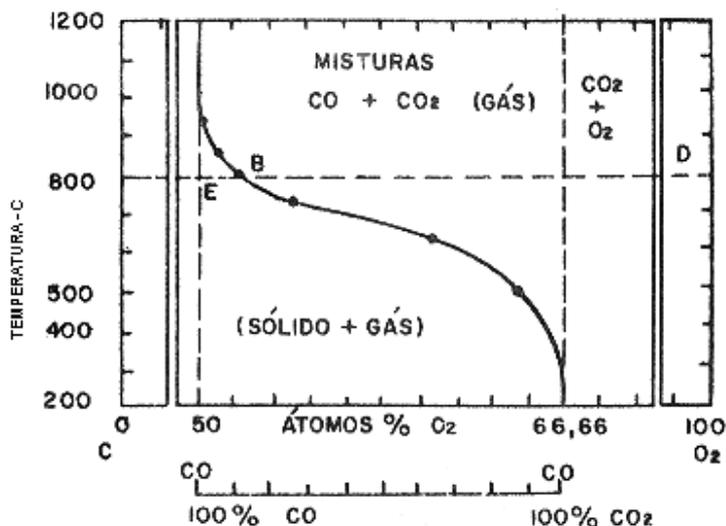
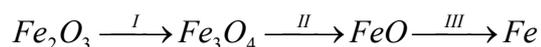


Figura 7 – Diagrama de equilíbrio C-O. Adaptado de <sup>(23)</sup>

#### 4.2.5

#### Redução dos óxidos de ferro por monóxido de carbono

A redução do Ferro pelo CO, começando pelo maior estado de oxidação do ferro, a Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ocorre em três estágios, para temperaturas acima de 570°C:



Estas três reações, com os seus calores de reação à 25°C, são apresentadas a seguir <sup>(22)</sup>:



Conforme mostram as entalpias envolvidas, as reações 01 e 03 são exotérmicas, enquanto que a reação 02 é endotérmica.

Como a wustita, ou “FeO”, é metaestável abaixo de 570°C, a redução em baixas temperaturas ocorre em apenas dois estágios, ao invés de três. Neste caso, termodinamicamente, a magnetita produzida de acordo com a reação 01, é reduzida a ferro diretamente, ou seja, sem a formação de “FeO”:



#### 4.2.6 Diagramas de Oxi-Redução

Da termodinâmica clássica sabemos que a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), ou potencial químico, é definida a partir de uma combinação da primeira e segunda leis da termodinâmica. Ela é aplicada para processos reversíveis, à temperatura e pressão constantes, daí a sua grande importância nas reações metalúrgicas. A energia livre de Gibbs deve ser negativa para que uma reação ocorra espontaneamente, e é representada por:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S = \Delta G^0 + R.T.\ln(J) \quad \text{eq. (4)}$$

Logo, na condição de equilíbrio ( $\Delta G = 0$  e  $J=K$ , onde  $K$  é a constante de equilíbrio), tem-se:

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln(K) = -4,575.\log(K) \quad \text{eq. (5)}$$

Portanto, se a variação da energia livre padrão ( $\Delta G^0$ ) para uma determinada reação é conhecida, a constante de equilíbrio  $K$ , pode ser calculada. Tabelas da variação da energia livre padrão, estão disponíveis em grande número na literatura.

De posse das equações de energia livre padrão para as reações 1 à 4, a constante de equilíbrio e a composição das fases gasosas no equilíbrio podem ser calculadas.

### Exemplo

Para a reação 4.3, ocorrendo à 1000K, temos:

$$\Delta G^0 = + 880 \text{ cal/mol Fe }^{(22)}$$

$$\log K = - \Delta G^0 / 4,575.T = - 880 / 4,575 \times 1000 = - 0,19235$$

$$\text{portanto, } K = a_{\text{Fe}} \times a_{\text{CO}_2} / a_{\text{FeO}} \times a_{\text{CO}} = 0,64217$$

Assumindo que as atividades dos dois gases são iguais as suas pressões parciais, e que o ferro e o “FeO” são sólidos puros, portanto com atividades unitárias, temos:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 0,64217$$

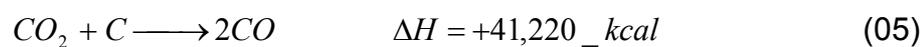
Cálculos análogos podem ser feitos para as outras reações, logo é possível construir o diagrama de Chaudron, cujas coordenadas são, composição dos gases (CO/CO<sub>2</sub>) versus temperatura, conforme a figura 8.

O gráfico mostra as áreas em que as fases estão estáveis, para uma pressão das fases gasosas igual a 1 atm. Estas áreas são conhecidas como campos de predominância. Por exemplo, à temperatura de 800°C, com a fase gasosa contendo 20% de CO, a fase estável é a magnetita. Isto significa que, se a composição do gás permanecer constante, a reação 01 irá ocorrer no sentido indicado, ou seja, a hematita será reduzida a magnetita, mas as reações 02 e 03 irão ocorrer no sentido contrário ao indicado, oxidando o ferro e a wustita para magnetita.

O diagrama de Chaudron fornece as fronteiras de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa. Pode-se então a partir de qualquer temperatura, definir-se a relação CO/CO<sub>2</sub> necessária para que as reações de redução ocorram até cada estado de oxidação possível (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>(1-y)</sub>O e Fe).



De acordo com o diagrama, nota-se que acima de 1000°C a reação de Boudouard é essencialmente completa, ou seja, a fase gasosa consiste de 100% CO. Isto significa dizer que termodinamicamente, CO<sub>2</sub> não pode existir na presença de Carbono para temperaturas acima de 1000°C. Entretanto a redução dos óxidos ocorre, devido às reações 3 e 5 que ocorrem separadamente. Estas duas reações podem ser combinadas, para indicar a reação global:



A reação 06 é chamada de redução direta pelo carbono, enquanto que a reação 03 é chamada de redução indireta pelo carbono.

Nota-se que a curva de equilíbrio da reação de Boudouard cruza a curva do equilíbrio wustita-ferro à aproximadamente 700°C e a curva de equilíbrio magnetita-wustita à cerca de 650°C. Novamente isto significa que, termodinamicamente, wustita não pode ser reduzida diretamente em temperaturas menores do que 700°C e magnetita não pode ser reduzida em temperaturas menores do que 650°C, pelo fato de que o CO tende a se decompor em CO<sub>2</sub> e C, sem reduzir os óxidos desejados.

#### 4.2.7

#### A Gaseificação do Carbono – ( Reação de Boudouard )

Muitos autores sugerem que a cinética de auto-redução, seja controlada pela transferência de calor para o aglomerado e pela reação de oxidação e gaseificação do carbono, também conhecida como Reação de Boudouard.

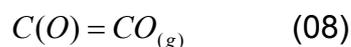
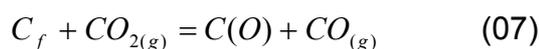


#### 4.2.7.1 Mecanismos da reação de Boudouard

Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos nos últimos anos, visando um entendimento pleno dos mecanismos que regem a reação de Boudouard, sendo que os principais fatores que afetam de maneira mais significativa a cinética da reação, já foram identificados como sendo: temperatura, características da atmosfera gasosa, tipo de material carbonoso (estrutura química, porosidade, etc.), condições de pré-aquecimento, condições experimentais, etc.

Uma excelente revisão dos mecanismos envolvendo as reações Carbono-Gás, deve-se à Walker, Rusinko e Austin <sup>(27)</sup>, conforme mostrado em <sup>(23)</sup>. Em seu trabalho, os autores demonstraram que um dos passos da reação, é a adsorção química na superfície dos carbonos, que ocorre apenas numa pequena fração total da superfície. Os autores reportam que o oxigênio adsorvido nunca pode ser removido da superfície do carbono na forma de oxigênio, mas sim que a gaseificação da superfície implica na extração do oxigênio na forma de óxidos de carbono.

Os autores reportaram dois modelos distintos para a reação, acontecendo na ausência da etapa de transporte da fase gasosa, que resultam na mesma expressão de taxa. Em ambos os mecanismos postulados, as etapas relevantes seriam:



Onde:  $C_f$  e  $(O)$  são, respectivamente, sítios livres e ocupados na superfície das partículas de carbono.

No primeiro mecanismo proposto, as reações reversas de (07) e (08) são desprezíveis e o efeito de retardamento da taxa de reação, devido ao monóxido de carbono, resulta da ocupação de sítios pela reação (09).

No segundo mecanismo proposto, a reação reversa de (08) e a reação (09) são desprezadas. Neste caso, o retardamento da taxa é devido à reação de algum oxigênio adsorvido com monóxido de carbono, produzindo dióxido de carbono (reação reversa de 07).

Independentemente do mecanismo escolhido, a expressão matemática da taxa de reação obtida por Walker, Rusinko e Austin, tem a seguinte forma:

$$R = \frac{k_1 \cdot p_{CO_2}}{1 + k_2 \cdot p_{CO} + k_3 \cdot p_{CO_2}} \quad \text{eq. (6)}$$

A interpretação das constantes de taxa  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  para os dois mecanismos, naturalmente é diferente.

Com relação a ordem da reação, a partir de um estudo cinético da reação de gaseificação do Carbono, em condições de exclusivo controle químico, Walker e seus colaboradores <sup>(27)</sup>, consideraram a taxa final de reação como sendo dada pela taxa de rearranjo da superfície do complexo Carbono-Oxigênio para uma rápida desorção do produto. Neste caso, a taxa de reação é dada pelo produto da fração de superfície coberta pelo oxigênio e uma constante de taxa. Então, para uma dada temperatura, a ordem da reação dependerá da relação entre a superfície coberta com oxigênio e a pressão do gás reagente. Os autores consideraram dois casos extremos: primeiro, se o produto entre, constante de taxa para a formação da superfície de oxigênio e pressão do gás reagente é alto, comparado com a constante de taxa para uma rápida desorção (rearranjo da superfície), a fração de superfície coberta aproximaria de um e a reação seria independente da pressão do gás reagente, logo apresentaria ordem zero. Por outro lado, se o produto entre, constante de taxa para a formação da superfície de oxigênio e pressão do gás reagente é baixo, comparado à constante de taxa do rearranjo, a cobertura da superfície seria muito pequena e a ordem da reação seria próxima de um. Neste sentido os autores estimam valores para a ordem da reação de gaseificação, entre zero e um.

Outro trabalho exploratório sobre a gaseificação do carbono, foi feito por Turkdogan e Vinters <sup>(28)</sup>, conforme Fortini <sup>(23)</sup>, que estudaram extensivamente a

queima do carbono. Em seu trabalho, a oxidação de pós de eletrodos de grafite, carvão de coco e coque metalúrgico em misturas de CO/ CO<sub>2</sub>, foi estudada. Os pós, na faixa granulométrica entre 30 e 50 mesh, foram queimados e a perda de massa monitorada até que se atingisse valores em torno de 20%. A relação CO/ CO<sub>2</sub> do gás reagente foi mantida entre 0 à 10. Eles observaram o retardamento causado pelo CO, aumentar com o decréscimo da temperatura para todas os materiais estudados. Baseado nos dados experimentais, eles propuseram um novo mecanismo para a oxidação do carbono com base em dois casos limites. No primeiro caso, para altas pressões de CO, a etapa controladora é postulada como sendo a dissociação do CO<sub>2</sub> na superfície do carbono, e a taxa é então proporcional à pressão de CO<sub>2</sub> na mistura reagente. No segundo caso, para baixas pressões de CO, a etapa controladora passa a ser a formação do CO na superfície. Para pressões intermediárias de CO, a cinética de oxidação é controlada por um misto das duas reações em série. O retardamento na taxa de oxidação do carbono na presença de CO, é explicado por Turkdogan e Vinters <sup>(28)</sup>, primeiramente pela contaminação da superfície devido à forte adsorção do gás CO e, de maneira secundária, pelo aumento da atividade do complexo ativo para a dissociação do dióxido de carbono.

Infelizmente nenhuma expressão foi desenvolvida de maneira a contemplar o caso geral de controle pela dissociação do CO<sub>2</sub> e formação do CO na superfície da partícula de Carbono.

Autores como Walker, Rusinko e Turkdogan apontaram a importância do transporte de massa nas reações envolvendo carbono. Todos eles parecem convergir em três diferentes casos para o controle da reação, dependendo das faixas de temperaturas envolvidas <sup>(23)</sup>. Estes três casos são:

#### Caso I – Queima interna completa

Em temperaturas moderadas, abaixo de 900°C, com partículas menores do que 1cm de diâmetro, a difusão das espécies gasosas pelos poros é praticamente completa. A taxa de queima de carbono, é então controlada pela reação química na superfície interna dos poros. Nesta região, a taxa é diretamente proporcional à

massa de carbono, sendo a constante cinética diretamente proporcional à área superficial do poro por unidade de massa de carbono.

#### Caso II – Queima interna parcial

Em temperaturas maiores, da ordem de 1000 à 1300°C, a taxa de reação é controlada pela combinação da taxa de reação na superfície dos poros e da difusão dos reagentes e produtos pelos poros.

#### Caso III – Queima externa

No caso de baixas pressões, pequenos tamanhos de partículas de carbono e baixas velocidades dos gases, sob temperaturas suficientemente altas, a taxa de reação pode ser controlada pela difusão dos reagentes e produtos através do filme criado pela camada limite, existente na superfície das partículas de carbono. Neste caso, a taxa é proporcional à área superficial externa e depende muito pouco da temperatura.

#### **4.2.7.2**

#### **Efeito da Pressão sobre a Reação de Boudouard**

Na reação de Boudouard um volume de  $\text{CO}_2$  produz dois volumes de  $\text{CO}$  à pressão constante, logo esta reação causará um aumento na pressão total do sistema. Se o sistema C-O estiver em equilíbrio, a pressão aumentando, acarretará em uma resposta do sistema no sentido de aliviar a pressão, decompondo o  $\text{CO}$  em  $\text{CO}_2$  e C. Para manter a mesma relação  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , em pressões maiores, a temperatura aumentaria.

Em suma, para aumentos de pressão a curva de equilíbrio da reação de Boudouard desloca-se para à direita, e vice-versa, conforme mostra a figura 9.

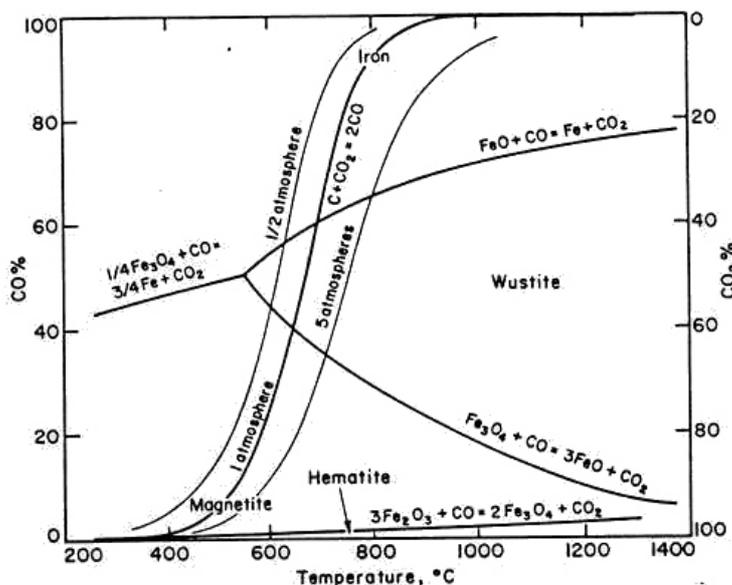


Figura 9 – Efeito da variação na pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard

### 4.3 Cinética da redução dos óxidos de ferro

#### 4.3.1 Cinética das reações de redução dos óxidos de ferro

A cinética das reações de redução dos óxidos de ferro, apesar de exaustivamente estudada, ainda apresenta várias discussões sobre a validade dos diversos modelos desenvolvidos. Mesmo quando se consideram sistemas puros, o estudo cinético é bastante complexo, envolvendo diversas fases (sólidos metálicos, sólidos iônico-covalentes, gases), defeitos cristalinos, difusão em gases e em sólidos, reações de interface, transporte ao longo de capilares (através de difusão e convecção), etc<sup>(22)</sup>.

Os principais modelos cinéticos desenvolvidos são o modelo topoquímico e o modelo do núcleo não reagido<sup>(29)</sup>. Nestes casos considera-se que a redução acontece a partir das superfícies das partículas para o centro; no caso específico do modelo topoquímico, as partículas manteriam a sua geometria inicial.

As etapas de redução dos óxidos de ferro, via um redutor gasoso seriam as seguintes:

- a) Penetração do gás redutor através da camada-limite;
- b) Difusão nos microporos da camada de produto;
- c) Adsorção do redutor pelo óxido;
- d) Reação química com o óxido;
- e) Desorção do produto gasoso do óxido;
- f) Difusão do produto gasoso na camada produto;
- g) Difusão do produto gasoso na camada-limite.

A reação de redução dos óxidos de ferro pelo CO é considerada de primeira ordem em relação aos reagentes, podendo ser o mecanismo controlador químico, difusional ou misto, dependendo do modelo admitido e das variáveis do processo, sendo usualmente encontradas energias de ativação da ordem de 63 à 125 kJ/mol.

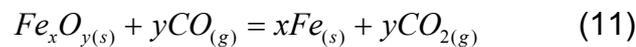
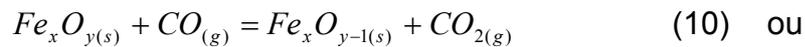
As principais variáveis que influenciam a redução de óxidos de ferro por redutores gasosos são:

- a) Temperatura;
- b) Vazão e composição da atmosfera redutora;
- c) Porosidade do material;
- d) Granulometria e morfologia das partículas de óxido de ferro;
- e) Presença de impurezas e ganga;
- f) Área de contato entre metal formado e óxidos não reduzidos;
- g) Difusão iônica e gasosa através das camadas porosas.
- h) Variação do tamanho de partícula dos reagentes

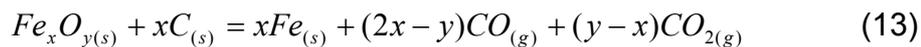
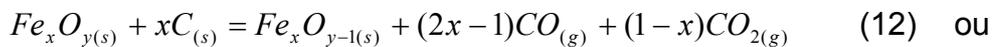
### 4.3.2 Cinética das reações de auto-redução

As reações de auto-redução hoje são foco de várias pesquisas aplicadas, dado a sua grande importância aos processos emergentes de redução, e outras tendências, como a utilização de aglomerados auto-redutores nos processos clássicos. Estas pesquisas foram iniciadas devido ao desenvolvimento do processo SL/RN, que usa carbono sólido como redutor na produção de ferro <sup>(30)</sup>. Vários pesquisadores tem estudado os mecanismos de redução do óxido de ferro por redutores sólidos, preponderando as reações químicas e transferências de massa entre eles.

Diversos sistemas de misturas óxido de ferro-carbono foram pesquisados, e pode-se dizer que é consenso, que a reação global da auto-redução, é uma reação sólido-sólido via intermediário gasosos. Estes intermediários gasosos seriam produtos formados pelas seguintes reações ocorrendo em paralelo:



A reação global de redução seria estequiometricamente:



Na auto-redução, as reações reais sólido-sólido, entre os grãos de carbono e os óxidos de ferro, ocorrem de maneira muito limitada, devido às condições cinéticas extremamente desfavoráveis a partir de seu início, podendo normalmente ser desprezadas, sem afetar as análises dos mecanismos de reação.

#### 4.4 Etapas da auto-redução

As etapas em que se divide a auto-redução são mostradas esquematicamente na figura 10.

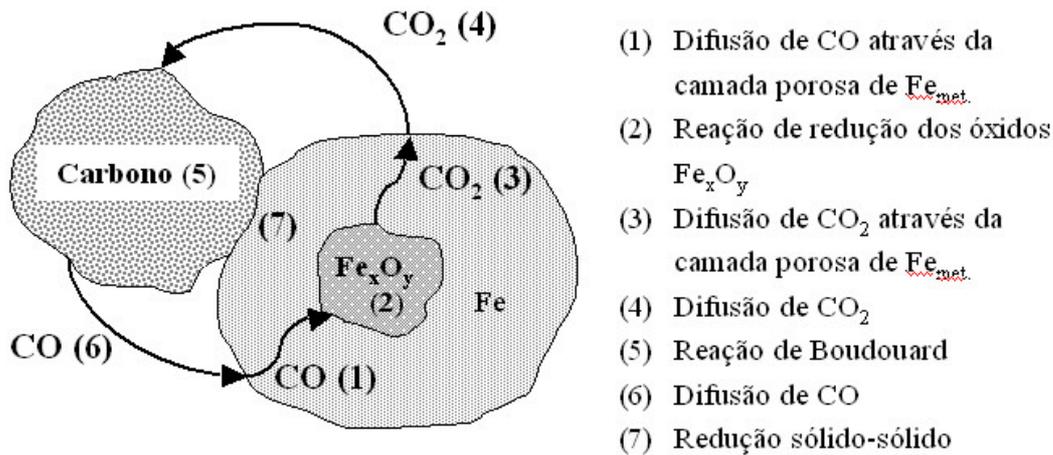


Figura 10 – Etapas da auto-redução

Dependendo do sistema utilizado em cada análise, uma ou outra etapa apresentará maior importância relativa. Por exemplo, em processos como o SL/RN, o óxido de ferro e o redutor (carvão, coque, *char*) são carregados separadamente, e formam um macrosistema (óxido de ferro e o carbono contido no redutor), em que a etapa de difusão e transferência de massa, toma proporções diferentes de sistemas auto-redutores.

Os principais fatores que influenciam a auto-redução, segundo a maioria dos pesquisadores, são:

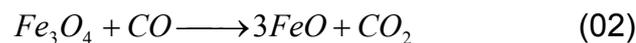
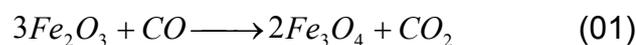
- a) Temperatura de trabalho;
- b) Composição dos aglomerados:
  - Estequiometria (relação carbono/óxido);
  - Presença de catalisadores ou inibidores
- c) Propriedades das matérias primas (reatividade, condutividade térmica, etc.);
- d) Propriedades relativas à mistura (granulometria, porosidade e tortuosidade dos materiais, homogeneidade da mistura, etc.);

- e) Propriedades de leito (permeabilidade, porosidade, etc.);
- f) Propriedades do gás.

#### 4.5

#### Carbono mínimo necessário para a redução dos óxidos de ferro

A redução sólido-sólido dos óxidos de ferro, via intermediário gasosos, pode ser dividida em três passos: redução da hematita para magnetita, redução da magnetita para wustita e por fim, a redução da wustita para ferro, através das seguintes reações:



Os valores das energias livres padrões para as três reações acima podem ser obtidas a partir das energias livres de formação das várias espécies envolvidas. As seguintes expressões usadas de energia livre em função da temperatura foram obtidas na literatura <sup>(31)</sup>:

Tabela 1 – Energias livres padrão para o equilíbrio entre os óxidos de ferro em atmosfera CO/CO<sub>2</sub>. T em Kelvin

Reação	$\Delta G^0$ (cal/mol)
$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$ (01)	$-13880 - 6,66.T$
$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2$ (02)	$6757 - 8,1.T$
$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$ (03)	$-4467 - 5,35.T$

Assumindo a atividade química das fases sólidas igual a 1 (um) e seguindo o procedimento de cálculo apresentado na seção 4.2.6, a relação CO<sub>2</sub>/CO pode ser computada para cada reação em função da temperatura. O carbono total

necessário é calculado pela soma do carbono gasto em cada reação. A figura 11 a seguir mostra a quantidade teórica mínima de carbono necessária para reduzir uma grama de hematita em função da temperatura. Para a construção deste gráfico foi considerado que todas as reações ocorrem isotermicamente à mesma temperatura e a composição dos gases igual ao equilíbrio entre as fases de ferro. Entretanto na prática, a temperatura não é conhecida a cada instante, e a composição dos gases varia, tornando virtualmente impossível determinar a quantidade mínima de carbono exata necessária as reações de redução.

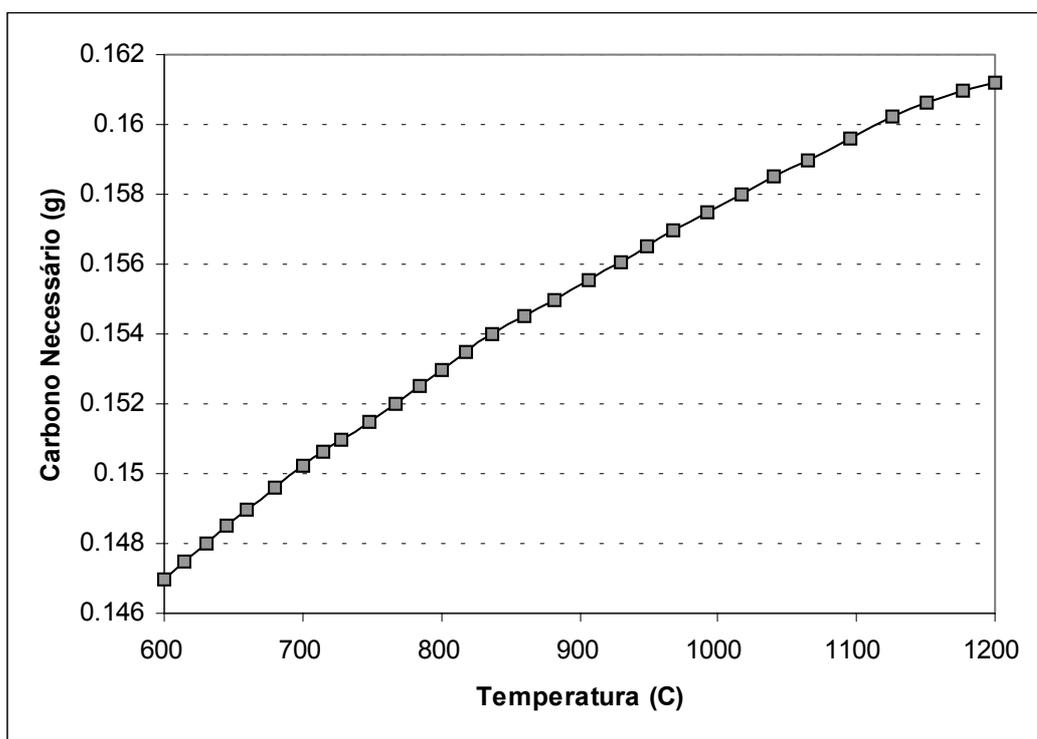


Figura 11 – Carbono necessário à redução em função da temperatura de reação

#### 4.6 Estado da arte

Vários estudos na área de auto-redução foram apresentados nas últimas décadas, abordando de maneiras diferentes, os mecanismos que regem a taxa global de reação e a cinética, a construção de modelos físico-químicos, etc. Nota-se que a maioria dos trabalhos foi feito para amostras esféricas (pelotas), devido a

maior facilidade de modelagem, mas poucos trabalhos foram feitos para briquetes apesar da sua importância industrial <sup>(32)</sup>.

i) Jander <sup>(33)</sup>

Jander<sup>(33)</sup> desenvolveu um modelo considerando que as reações sejam controladas por difusão (sólido-sólido e gás-sólido). Neste modelo a conversão é definida pelas seguintes equações:

Para volume do sólido constante:

$$[1 - (1 - \chi)]^{1/3} = \frac{\kappa' t}{r_0^2} \quad \text{eq. (7)}$$

$$\frac{1 - 2\chi}{3 - (1 - \chi)^{2/3}} = \frac{\kappa' t}{r_0^2} \quad \text{eq. (8)}$$

Para volume do sólido variável:

$$\frac{\left\{ z - [1 + (z - 1)\chi]^{2/3} - (z - 1)(1 - \chi)^{2/3} \right\}}{[2 \cdot (z - 1)]} = \frac{\kappa' t}{r_0^2} \quad \text{eq. (9)}$$

As seguintes hipóteses foram admitidas no equacionamento acima:

- a) As partículas reagentes são esféricas durante toda a reação;
- b) Difusão segundo à lei de Fick;
- c) Gases reagentes se difundem de maneira independente.

Outros pesquisadores além de Jander, como Ginstling<sup>(34)</sup> e Carter<sup>(35)</sup>, tentaram equacionar as taxas de reação, com base em reações sólido-sólido, onde átomos de carbono supostamente difundiriam através de uma camada reduzida para alcançar o núcleo central não reagido. De qualquer maneira, pelo fato de as equações propostas em todos os casos, terem se mostrado inapropriadas para

correlacionar os dados experimentais obtidos com misturas auto-redutoras, aglomeradas ou não, estes respectivos trabalhos não serão apresentados.

ii) Rao<sup>(36)</sup>

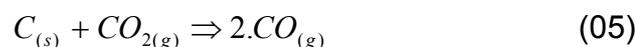
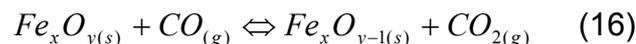
Rao trabalhando com pequenas amostras de materiais de alta pureza, desenvolveu um ‘modelo físico-químico’ para reações do tipo sólido-sólido via intermediário gasosos. O autor usou uma mistura porosa de hematita e carbono em um cadinho, expondo apenas a parte superior da mistura à uma corrente de gás inerte.

Rao considera que as reações ocorrem de acordo com o seguinte mecanismo:

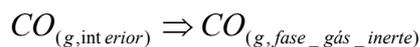
Início da reação:



Propagação:



Término da reação:



De acordo com Rao, o carbono reage com o oxigênio do ar (se houver), mais o oxigênio proveniente da dissociação dos óxidos de ferro, segundo a reação

(14), formando CO. A reação sólido-sólido (óxido + carbono), apesar de em pequena quantidade, também contribui para a formação de CO.

A partir da formação de CO, haveria a propagação da reação de redução dos óxidos de ferro, segundo as equações (01), (02), (03) e (05).

O autor considera que, como a taxa de reação de gaseificação do carbono ocorre menos intensamente do que as reações de redução dos óxidos de ferro (dependendo da reatividade do carbono), mesmo em temperaturas relativamente altas, a composição da fase gasosa, no estado estacionário, seria semelhante à composição de equilíbrio entre as fases envolvidas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , “FeO” e Fe).

O seu modelo leva em consideração mecanismos de transferência de massa (incluindo fluxo viscoso), difusão de Knudsen, difusão molecular e difusão na superfície. Estes mecanismos estariam representados no modelo através da inclusão de fatores relacionados à estrutura física da amostra (tamanho dos poros, área superficial, etc.).

O modelo proposto por Rao, apresenta as seguintes simplificações:

- a) O processo ocorre isotermicamente;
- b) O estado é quase estacionário;
- c) Contaminação da amostra pela penetração do gás inerte externo é desprezada;
- d) Não ocorrem modificações estruturais na amostra.

Pode-se dizer que Rao conseguiu muito boas correlações entre os dados experimentais e as previsões do seu modelo, principalmente se as faixas de aplicação forem atendidas. Até hoje os trabalhos exploratórios de Rao são utilizados como referencial por vários pesquisadores.

iii) Sohn e Szekely<sup>(37)</sup>

Os pesquisadores Sohn e Szekely deduziram uma expressão cinética para a redução sólida, assumindo que o mecanismo controlador da reação isotérmica é simultaneamente a redução do óxido de ferro e a gaseificação do carbono, e que a composição do gás é uniforme ao longo da amostra. A condição limite é que os

gases reagentes se difundem de maneira independente logo, as interações entre eles e a atmosfera do forno são desprezíveis.

Os autores afirmam que a redução dos óxidos pelo carbono, segue um modelo sólido-sólido via intermediário gasosos, exceto no vácuo absoluto onde a redução seria predominantemente sólido-sólido.

A taxa de reação é expressa em função da concentração de “FeO” e de carbono, razão entre a granulometria dos grãos de carbono e de óxido de ferro, constantes de equilíbrio para a reação de redução do “FeO” e para a reação de Boudouard, e ainda forma das partículas. O equacionamento confirmou razoavelmente os dados experimentais.

Este modelo abordou situações em que os grãos individuais de um aglomerado são reduzidos conforme a sua posição na amostra, ou seja, maiores ou menores distâncias do centro do aglomerado determinariam maiores ou menores graus de conversão, respectivamente.

iv) Wang<sup>(38)</sup>

Muitos pesquisadores fizeram abordagens mais simples a respeito dos mecanismos de auto-redução dos óxidos de ferro, dado ao consenso pela maioria deles de a cinética global da reação ser controlada pela reação de gaseificação do carbono. Este consenso gerou a elaboração de modelos ‘químicos’, em que as velocidades globais de reação seriam controladas por mecanismos químicos. Com a utilização dos modelos químicos, a aplicação das equações se tornou mais fácil e mais ampla.

Wang e seus colaboradores estudaram a redução de pelotas, via aquecimento rápido, usando um forno com aquecimento controlado por uma resistência elétrica. Os resultados encontrados pelos autores confirmam a redução envolvendo intermediários gasosos, conforme proposto por Rao. Neste trabalho, observou-se que o mecanismo controlador da redução mudou de reação química na superfície dos óxidos à 1050°C para transferência de calor para as pelotas à 1300°C.

v) Srinivasan e Lahiri <sup>(39)</sup>

Os autores fizeram uma análise de caráter teórico, para determinar sob que condições a redução do óxido de ferro se dá através de duas etapas, ou seja, redução do óxido pelo CO e gaseificação do carbono.

A base dos autores foi de que sob vácuo, a redução sólido-sólido predomina, por não haver tempo suficiente para a redução via intermediário gasosos, conforme Szekely <sup>(37)</sup>. O instrumento que os autores usaram para esse fim é a conceituação de ‘temperatura mínima’ ( $T_{\min}$ ), abaixo da qual não há condições de ocorrência da reação de Boudouard, logo esta não afeta o processo de redução. O efeito de variáveis tais como a reatividade do carbono e a pressão total no momento da ‘temperatura mínima’ foi estudado.

Nas simulações, foram consideradas duas atmosferas: uma atmosfera de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  e outra somente de  $\text{N}_2$ . Foi concluído que  $T_{\min}$  aumenta com o aumento da fração molar de  $\text{CO}_2$  na corrente gasosa e diminui com o aumento da fração molar de  $\text{N}_2$  e que, quando a fração molar de  $\text{CO}_2$  na corrente gasosa é grande, existe um gradiente de concentração de  $\text{CO}_2$  no interior da mistura, principalmente se a granulometria for alta. De acordo com o modelo dos autores,  $T_{\min}$  seria mínima no centro da pelota e, como a taxa global de reação pode ser considerada proporcional à diferença ( $T - T_{\min}$ ), deduz-se que a taxa de redução é maior no centro da pelota que em qualquer outro lugar. Apesar de estar em desacordo com vários autores, Srinivasan e Lahiri citam o trabalho de Ree e Tate, que teriam encontrado o núcleo de uma pelota de magnetita e antracito bem mais reduzido do que a superfície, quando submetidos a uma atmosfera externa de  $\text{N}_2 - 30\% \text{CO}_2$ .

Os autores ressaltam a importância de altas reatividades de carbono, relação volume/área da mistura e pressão total no sentido de se obter baixas  $T_{\min}$ , e foi verificado o efeito catalisador do ferro na reação de Boudouard.

Neste trabalho, os autores encontraram energia de ativação igual à 414,5 kJ/mol.

vi) Abraham e Ghosh <sup>(40)</sup>

Os autores estudaram os índices de redução de amostras de minério de ferro hematítico por pó de grafite, em temperaturas na faixa de 1153 à 1315K. As

amostras foram preparadas na forma de pelotas de hematita, misturas intimamente ligadas e micro-pelotas auto-redutoras. A redução foi estagiada a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{“FeO”} \Rightarrow \text{Fe}$ ).

Abraham e Ghosh também concluíram que a gaseificação do carbono controla a taxa de reação global.

Os ensaios foram realizados usando atmosfera de  $\text{N}_2$ , sendo as taxas de reação calculadas a partir da análise da relação  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dos gases de saída. Neste trabalho, os autores encontraram dois picos de reação; o primeiro a aproximadamente 10% de redução e o segundo a cerca de 50%. A fração de CO no gás é inicialmente baixa e aumenta para mais de 80% a partir de 30% de redução. Durante todos os experimentos a relação  $\text{CO}/\text{CO}_2$  do gás reportou à relação de equilíbrio entre as fases ferrosas, indicando que a redução ocorreu de maneira estagiada e claramente controlada pela taxa de gaseificação do carbono.

Para os experimentos realizados com pelotas de óxido e pó de grafite separados, as taxas de reação foram em média menores. Os autores atribuíram este fato à ausência do efeito catalítico do ferro na reação de Boudouard.

Para as misturas foram encontradas energias de ativação ( $E_0$ ) da ordem de 296 à 305 kJ/mol na primeira região (início da redução) e, no segundo estágio, com a contribuição do efeito catalítico do ferro, energias de ativação de 230 kJ/mol para misturas não compactadas e 140 kJ/mol para misturas compactadas. Nos experimentos realizados com micro-pelotas, os resultados foram muito similares aos das misturas.

Para os experimentos realizados com pelotas de óxido e pó de grafite, separados à 1,6 cm, foi encontrada energias de ativação da ordem de 314 kJ/mol. Foi observado ainda que, para distâncias maiores entre os sólidos reagentes, a taxa de reação diminuía, o que sugere um controle parcial por transferência de massa, apesar de não haver influência significativa sobre  $E_0$ . Os autores sugerem então que, para  $E_0$  muito altas, existe um controle parcial por transferência de massa.

vii) Rao <sup>(41)</sup>

Rao também contribui para a geração de modelos menos sofisticados, que correlacionassem a conversão observada em misturas de alta pureza de pós de hematita e grafite, na forma de cilindros prensados, reagidas em atmosfera de

argônio (Ar). O autor buscou neste trabalho, determinar a influência de variáveis diversas, como a temperatura, granulometria do redutor, estequiometria da mistura e ação de catalisadores e inibidores, na faixa de temperatura de 850 à 1087°C.

Rao relacionou a perda de peso total da mistura com o grau de conversão obtido, usando um fator  $\beta$  que indicava a fração de CO gerado e efetivamente utilizado na redução da hematita. Na apresentação dos resultados, Rao considera o caso limite  $\beta=1$ , presumindo que todo o CO gerado seria oxidado antes de ser arrastado.

As principais hipóteses consideradas pelo autor foram:

- a) Sistema isotérmico;
- b) Não existe contaminação da mistura pelo gás inerte externo;
- c) Resistências desprezíveis à transferência de massa.

O equacionamento de Rao previa que a gaseificação do carbono, em misturas CO/ CO<sub>2</sub>, obedecia à cinética de primeira ordem de acordo com a seguinte expressão, definida por Turkdogan<sup>(42)</sup>:

$$\kappa = -\frac{1}{w_c} \cdot \frac{dw_c}{dt} \quad \text{eq. (10)}$$

Rao também observou que a redução ocorre em 3 etapas, até a obtenção do ferro.

Utilizando a equação acima para analisar os dados experimentais, o autor encontrou perfis lineares com inclinações que variavam ao longo do tempo. Rao relacionou estas inclinações à etapa de redução, sendo que para temperaturas acima de 950°C, os estágios não eram mais distinguidos. Esta indistinção das etapas, segundo Rao, seria devido à uma ação catalítica do ferro, formado em taxas maiores com aumentos de temperatura, devido as condições cinéticas mais favoráveis.

Com relação a granulometria, o autor observou que para granulometrias menores do redutor, as taxas de reação foram maiores. Rao utilizou três granulometrias diferentes para o material redutor.

Rao observou que, excessos de carbono na relação (C/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aumentam a velocidade de redução.

O mérito do uso de óxido de lítio em adição ao ferro formado, como catalisador da reação de Boudouard, foi comprovado. Um mecanismo proposto para justificar este efeito catalítico, seria a formação de carbonato de lítio líquido (acima de 726°C) ‘molhando’ uniformemente as partículas de carbono da mistura, tornando esta ação catalítica homogênea em toda a superfície. Efeito contrário tem a adição de sulfeto de ferro (FeS), provavelmente devido à formação de SO<sub>2</sub> pela reação entre o sulfeto e o óxido de ferro, que diluiria o CO<sub>2</sub>, ocupando os sítios de reação disponíveis na superfície do carbono.

Rao encontrou energias de ativação (E<sub>0</sub>) da ordem de 301 kJ/mol na faixa de temperatura de 957 à 1087°C, e determinou como mecanismo controlador a reação de gaseificação do carbono (Reação de Boudouard).

viii) Fruehan <sup>(30)</sup>

Fruehan em seu trabalho, investigou até que faixa de temperatura a gaseificação do carbono seria a etapa controladora da reação global de redução, dependendo da reatividade do redutor utilizado. O autor determinou a temperatura média de 1100°C, como sendo o limite entre o controle pela gaseificação do carbono e o controle misto pelas reações de redução e gaseificação.

Fruehan verificou que as taxas de reação são semelhantes, mesmo partindo de estados de oxidação diferentes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e “FeO”), concluindo que a redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seria realizada em dois estágios, uma passagem rápida de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à “FeO”, e uma segunda passagem, desta vez lenta, de “FeO” à Fe.

O autor utilizou em seus experimentos amostras cilíndricas com profundidade de 0,7 cm e pelotas de 0,6 à 1,4 cm de diâmetro, preparadas a partir de misturas de óxido de ferro e três tipos diferentes de redutor: carvão de coco, *char* de carvão e coque, todos desvolatilizados, reduzidos em atmosfera inerte de Hélio e Argônio, na temperatura de 900 à 1200°C.

O cálculo das constantes cinéticas das reações foi dado por:

$$\ln.(1 - \chi_c) = -\kappa_c.t \quad \text{eq. (11)}$$

Os valores de  $\kappa_c$  foram definidos para os dois estágios da reação. A conversão foi definida pela perda de peso, sendo considerada uma atmosfera gasosa de 100% CO<sub>2</sub> no primeiro estágio de reação, e 25% CO<sub>2</sub> no segundo estágio. Isto significa que no primeiro estágio a composição dos gases seria semelhante ao equilíbrio Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO, e no segundo estágio seria um valor médio entre as relações CO<sub>2</sub>/CO mínimas observadas experimentalmente e a razão de equilíbrio FeO-Fe para temperaturas na faixa de 1000°C. A análise dos gases de saída mostrou significativas variações no segundo estágio de reação.

Fruehan encontrou energias de ativação aparentes na faixa de 293 à 334 kJ/mol.

Nas experiências realizadas com atmosfera de gás Hélio, as conversões foram menores do que as observadas em atmosfera de Argônio. Fruehan atribui isto ao fato de que o gás Hélio apresenta maior facilidade de penetração nos poros das partículas sólidas, diluindo os gases reagentes.

Fruehan também estudou os efeitos da pressão, tamanho de partícula e relação carbono/óxido. O efeito da pressão é complexo, mas foi concluído que a taxa de reação aumenta em condições onde a taxa de oxidação do carbono aumenta com a pressão. Também foi concluído que a taxa de reação aumenta com a diminuição na granulometria do redutor e com o aumento da relação carbono/óxido.

Outras conclusões do autor:

- a) O redutor tem significativa influência no processo devido às diferenças de reatividade apresentadas;
- b) Para os redutores, nas condições estudadas, a reatividade diminui na seguinte ordem: carvão de coco, *char*, coque e grafite;
- c) A variação da pressão total do sistema tem efeitos diferentes sobre a taxa de reação, dependendo do redutor;
- d) O gás CO tem efeito retardador na reação de gaseificação do carbono;

- e) Ao contrário de vários outros autores, Fruehan não observou efeitos catalíticos do ferro na reação de gaseificação do carbono;
  - f) A formação de fayalita ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), composto de difícil redução, formado pela reação do “FeO” com a  $\text{SiO}_2$  das cinzas do redutor implica no decréscimo da velocidade de reação nos últimos períodos de redução;
  - g) A penetração dos gases inertes externos, facilitada pela queda da pressão interna dos gases, também implica em decréscimo da velocidade de reação nos últimos períodos de redução.
- ix) Wright <sup>(43)</sup>

Em seus experimentos com pelotas de óxido de ferro cobertas com pó de grafite, Wright e seus colaboradores encontraram valores de  $E_0$  semelhantes à Fruehan. O objetivo dos autores foi o de analisar o comportamento à redução de pelotas de óxido de ferro contendo quantidades apreciáveis de ganga.

Considerando cinética de primeira ordem para a gaseificação do carbono, os autores encontraram desvios significativos de linearidade no gráfico de Arrhenius para temperaturas baixas. Os autores creditaram estes desvios à uma mudança de controle de mecanismo, devido ao maior percurso necessário ao gás redutor (CO) para atingir os grãos de óxido de ferro neste sistema, onde o redutor e o óxido não estão intimamente ligados.

Uma queda na fração final de conversão foi observada para temperaturas acima de  $1075^\circ\text{C}$ . Após análises via microscópio eletrônico de varredura (MEV), os autores concluíram que houve reação do “FeO” com a escória primária formada previamente durante a queima, levando a um processo de escorificação crescente com a temperatura e tempo de reação. Com a formação da fayalita e com o impedimento da passagem do gás, houve uma primeira queda da velocidade de reação, e posteriormente, a formação de uma camada externa densa de ferro dificultando ainda mais a passagem do gás redutor e dos gases da redução. Os autores sugerem que a partir daí, a redução somente seria possível pela difusão no estado sólido.

x) Seaton et al.<sup>(45,46)</sup>

Os mecanismos de transferência de calor, e a sua influência sobre a auto-redução, foram ponderados por Seaton e seus colaboradores que realizaram experimentos com pelotas de óxido de ferro e *char* aglomeradas a frio em autoclaves.

Em seu trabalho os autores discordaram que a redução se dê em estágios no interior da pelota, pois a partir de análises de Raios-X, muitas vezes observaram a coexistência de três fases distintas no interior das pelotas, confirmando os achados de El Moujahid e Rist<sup>(44)</sup>. Esta coexistência de fases, caracterizada pela presença de ferro na superfície e óxidos na direção do núcleo, é explicada pelo gradiente de temperatura, dado à alta endotermicidade da reação de Boudouard. No entanto, os autores consideram como relativamente rápida a redução total à wustita (“FeO”), e desta a ferro, de acordo com a temperatura utilizada.

Para os cálculos de conversão, os autores consideraram que o mecanismo controlador da reação é químico e definido pela gaseificação do carbono. Os autores apresentaram gráficos de  $\ln(1-\chi)$  versus  $t$ , para diferentes temperaturas, mas deixaram dúvidas quanto ao método utilizado nos cálculos de conversão visto que, apesar de mencionarem que monitoraram continuamente as perdas de peso das amostras, não esclarecem se utilizaram composições de gás medidas ou consideradas, e quais seriam estas considerações.

Os autores encontraram  $E_0$  da ordem de 159 kJ/mol para pelotas de magnetita e de 239 a 125 kJ/mol para pelotas de hematita, sendo esta queda na energia de ativação devida à mudança de controle em temperaturas mais altas, conforme os autores.

As principais conclusões dos autores, a partir do seu trabalho foram:

- a) O mecanismo controlador da velocidade global da reação pode ser térmico, isto é, depende da intensidade do aporte térmico, necessário à reação de Boudouard;
- b) A utilização de maiores percentagens de CaO no agente aglomerante, acelera significativamente a velocidade de redução da hematita;

- c) Nas fases finais de redução ocorre uma diminuição da velocidade de reação, provavelmente devido à:
- Diminuição da área superficial da wustita e do *char*;
  - Penetração de gás inerte, baixando as pressões parciais de CO e CO<sub>2</sub> no interior da amostra;
  - Decréscimo do fluxo de calor à medida em que se aproxima do equilíbrio térmico, entre a pelota e as paredes do forno.

xi) Mourão <sup>(48)</sup>

Mourão estudou a cinética de auto-redução de pelotas de minério de ferro e vários tipos de redutores, em fluxo inerte de argônio. O autor analisou principalmente os efeitos das variáveis temperatura, tipo e quantidade de redutor na mistura, uso de adições, composição e vazão dos gases no recipiente de reação e tamanho da pelota.

Na apresentação dos resultados encontrados, Mourão faz uso de dois conceitos: perda de peso (massa instantânea / massa inicial de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e fração reagida de oxigênio. As principais conclusões do autor foram:

- a) A reação global ocorre em duas etapas distintas: passagem de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à “FeO”, e passagem de “FeO” à Fe;
- b) Existência de gradientes térmicos no interior da pelota;
- c) Ocorre a penetração de gases externos na pelota, principalmente nos últimos estágios de reação;
- d) A reação é controlada quimicamente pela reação de Boudouard, sendo importante o suprimento de calor;
- e) O uso de redutores mais reativos, ou em excesso, leva a acréscimos nas velocidades de reação;
- f) Há possibilidade de catálise da reação de Boudouard pelo ferro metálico formado;

- g) A diminuição do diâmetro das pelotas aumenta a velocidade de reação nos estágios iniciais e diminui nos estágios finais;
- h) Foram encontradas  $E_0$  na faixa de 183,5 à 398,5 kJ/mol no segundo estágio de reação.

xii) Lu <sup>(49,50)</sup>

Recentemente, Bryk e Lu <sup>(49)</sup> realizaram uma extensa pesquisa na redução de aglomerados auto-redutores, incluindo o estudo de amostras de dimensões maiores, onde a transferência de calor para a amostra tem efeito significativo na taxa de reação. A partir das observações das amostras cilíndricas, maiores do que 30mm, os autores enumeram os seguintes fatores como significativos à taxa de reação global:

- a) Temperatura do forno e conseqüentemente a taxa de transferência de calor;
- b) Granulometria do redutor;
- c) Relação carbono/óxido;
- d) Tipo de material redutor.

Em um trabalho subsequente <sup>(50)</sup>, Huang e Lu, usaram amostras ainda maiores (118 mm de diâmetro), na forma de cilindros vazados, para medir os perfis de temperatura na mistura durante a redução. Nesta situação, a troca térmica foi determinada como a etapa limitante do processo, baseado na existência de gradientes térmicos e na análise de que as reações químicas são ativadas termicamente e a gaseificação do carbono é altamente endotérmica, o que vem ao encontro das conclusões preliminares de Mourão e Seaton.

As demais conclusões deste trabalho foram:

- a) Os gases gerados na redução, tem papel fundamental na transferência de massa e calor;

- b) Para o mesmo grau de redução, menos carbono é consumido nas regiões internas (longe da fonte térmica) devido a contribuição na redução dos gases redutores das regiões externas (próximas à fonte térmica);
- c) Para o mesmo grau de redução, menores temperaturas são necessárias nas regiões internas devido a maior redução via gases e maior convecção térmica;
- d) Ferro metálico, formado nas regiões de baixa temperatura, coexistem com a Magnetita e Wustita, confirmando as observações de El Moujahid e Rist<sup>(44)</sup>;

Com relação a construção de um equacionamento matemático fiel da redução, Lu<sup>(51)</sup> enumera as seguintes complicações:

- a) Existência de vários materiais, em várias fases;
- b) Existência de vários gases (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc);
- c) Possibilidade de várias reações químicas acontecendo;
- d) Reações altamente endotérmicas;
- e) Reações ocorrendo somente em algumas faixas de temperatura.

Usando as amostras cilíndricas vazadas, Lu desenvolveu um modelo complexo envolvendo transferência de calor e limitações cinéticas. Neste modelo, a equação de condução de calor em cilindros longos foi combinada com as seguintes condições de contorno: temperatura constante na superfície interna e fluxo de calor na superfície externa. No modelo, Lu assumiu a variação da condutividade térmica com a temperatura, desprezível em comparação aos efeitos da mudança de porosidade e propriedades dos sólidos durante a redução. A contribuição da convecção foi considerada como duas vezes maior do que a radiação.

A introdução de limitações cinéticas das várias reações foi calculada usando equações de Arrhenius, exceto para a desvolatilização do carbono, que foi considerada independente da temperatura e proporcional à concentração de carbono. Considerando o fluxo gasoso interno às amostras, Lu introduziu uma série de equações diferenciais de conservação de massa, para cada componente da mistura.

Na solução das equações foi utilizado o método das diferenças finitas e determinados os valores de energias de ativação das equações de Arrhenius, por tentativa e erro, até ajustar os cálculos aos resultados experimentais. A Tabela 2 mostra os valores de  $E_0$  encontrados por Lu, para as várias reações consideradas.

Tabela 2 – Energias de Ativação

Reação	Energia de Ativação (kJ/mol)
$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2$ (02)	37,681
$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$ (03)	41,868
$Coal = C + voláteis$ (18)	87,923
$CO_2 + C \rightarrow 2CO$ (05)	104,670

Variando os calores de reação, constantes de condutividade térmica da mistura inicial e taxas das reações químicas, Lu concluiu que o mecanismo controlador da reação global é a transferência de calor e aponta a importância do fluxo gasoso interno na troca térmica.

xiii) Netto, D'Abreu e Carvalho <sup>(29, 52)</sup>

Netto, D'Abreu e Carvalho estudaram a redução de dois tipos de pelotas auto-redutoras de finos de minério de ferro e carvão, ou coque, na faixa de temperatura de 900 à 1200°C. Neste trabalho, os autores avaliaram os efeitos na redução da temperatura, tipo de pelota, vazões de gás inerte e CO e tipo de atmosfera externa. As pelotas, na faixa de 15 mm de diâmetro, foram preparadas segundo uma composição industrial, ou seja, com a adição de agentes ligantes que garantissem resistência suficiente às pelotas para suportar as solicitações industriais, e agentes fluxantes da escória.

As pelotas foram então reduzidas e a fração de perda de massa determinada a partir da análise, ponto-a-ponto, do gás de saída do experimento. O procedimento experimental previa um ciclo de aquecimento inicial, e um tempo de espera de uma hora à 700°C, para a remoção da umidade, matérias voláteis e água ligada, antes de colocar a amostra na zona de temperatura do experimento.

Conforme esperado pelos autores, as taxas de reação aumentaram com aumentos na temperatura de teste. Gradientes térmicos entre a periferia e o núcleo das pelotas também foram observados devido, segundo os autores e em acordo com as observações de Seaton <sup>(45)</sup>, à presença de óxidos atuando como refratários, grandes diâmetros de pelotas e a ocorrência de reações altamente endotérmicas. Estes gradientes diminuem durante os estágios finais da reação, provavelmente devido à menor intensidade da reação de Boudouard, e à alta condutividade térmica garantida pela formação de uma densa camada de ferro metálico. Além disto, os gradientes térmicos são responsáveis pela coexistência de várias fases (ferro metálico na superfície e óxidos em direção ao núcleo), em pelotas parcialmente reduzidas em baixas temperaturas de teste, conforme observado pelos autores e, novamente de acordo com o trabalho de Seaton.

O efeito do tipo de pelota, foi explicado pelos autores em termos das diferentes quantidades de catalisadores potenciais à reação de Boudouard, visto que as mesmas foram preparadas a partir de matérias-primas com a mesma faixa granulométrica, pelas mesmas técnicas e apresentaram os mesmos níveis de porosidade. A pelota I apresentou, moderadamente, maiores conversões, para ambos níveis de temperaturas (900 e 1200°C), e tendo esta pelota, maiores níveis de cinzas e CaO, evidencia que estes componentes atuaram como catalisadores da reação de Boudouard. Entretanto os autores ponderam que, este efeito catalítico depende do grau de contato entre as partículas e da homogeneidade da mistura.

Nos experimentos, o aumento da vazão de gás inerte, resultou em queda nas taxas de reação para as pelotas-I à 1000°C. Os autores atribuem este efeito à diluição dos gases gerados no interior da pelota, pela penetração de N<sub>2</sub> externo, diminuindo o potencial redutor dos mesmos. Esta contaminação por N<sub>2</sub> é maior, quanto maior a vazão de N<sub>2</sub>, devido ao favorecimento à transferência de massa por uma camada limite menor, aliada a uma menor geração interna de gás nos estágios finais da redução. Em contrapartida, em atmosfera de CO, aumentos na vazão não afetam significativamente as taxas de reação, ou seja, os níveis de redução pelo CO da atmosfera externa não dependem da vazão do gás, ao menos para os níveis de vazão adotados.

Com relação ao efeito dos diferentes tipos de atmosfera externa, as taxas de reação das pelotas reduzidas em CO foram maiores do que em N<sub>2</sub>, devido à redução adicional pelo CO externo. Cálculos mostram que a redução devido ao

CO externo, para os níveis de vazão usados, é da ordem de 60%, sendo o restante devido aos intermediários gasosos gerados internamente das pelotas. Os autores consideram estes níveis de redução pelo CO externo, consistente com a alta porosidade das pelotas, da ordem de 34%.

Para o caso de atmosferas de CO<sub>2</sub>, as taxas de reação são inicialmente maiores (até 5 minutos), diminuem significativamente (até 15 minutos), quando então as reações de redução cessam. Um explicação para este comportamento, seria a alta geração de gás redutor no início da redução, devido ao excesso de carbono disponível para reagir com o CO<sub>2</sub>, impedindo a contaminação excessiva por CO<sub>2</sub> externo. Com a diminuição da quantidade de carbono, a geração de gás é menor permitindo a penetração dos gases CO<sub>2</sub> sem condições de restabelecimento do potencial redutor do gás interno, re-oxidando a pelota e paralisando a redução.

Os autores confirmaram, conforme outros pesquisadores, que a redução se dá em dois estágios (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à “FeO” e “FeO” a Fe), que a composição dos gases de saída é próxima ao equilíbrio entre as fases (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/"FeO" e "FeO"/Fe) e portanto a reação de Boudouard é a etapa controladora da reação global.

Os autores aplicaram um simples, mas eficiente modelo, para correlacionar os dados experimentais. Este modelo, conhecido como modelo da reação contínua, assume um mecanismo de controle químico e relaciona a conversão (como uma função logarítmica) em função do tempo de reação.

$$-\ln.(1 - \chi) = \kappa.t \quad \text{eq. (11)}$$

Este modelo, já utilizado por outros pesquisadores <sup>(30,41,45)</sup>, apresentou excelente correlação com os dados experimentais para baixas temperaturas, mas desviou para maiores conversões à altas temperaturas. Isto se deve possivelmente ao início de um mecanismo misto de controle da reação global, ocasionado pela penetração de gases externos, formação de gases de baixa reducibilidade / ponto de fusão, formação de uma camada densa de ferro impermeabilizando a pelota, etc. Neste caso, a constante de taxa (*k*) irá mudar com o progresso da reação, ou seja *k*=*f*(*t*), e a eq. (11) acima não poderá ser mais usada.

Os autores, usando a equação de Arrhenius, eq. (12), encontraram energias de ativação (*E*<sub>0</sub>) iguais à 117 e 100 kJ/mol, e fatores de frequência (*k*<sub>0</sub>) 4971 e 1378 min<sup>-1</sup>, para as pelotas I e B-13 respectivamente.

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{R.T}\right) \quad \text{eq. (12)}$$

Conforme dito anteriormente, os autores concluíram que a etapa controladora da redução era a reação de Boudouard, até temperaturas da ordem de 1200°C, a partir da qual um controle misto entre a reação de gaseificação do Carbono e a redução dos óxidos passa a atuar. Ainda, segundo os autores, dada a alta endotermicidade da reação de Boudouard, a taxa de transferência de calor tem papel fundamental na redução sólido-sólido via intermediário gasosos.

#### xiv) Rodrigues Filho e D'Abreu <sup>(53)</sup>

Neste trabalho os autores estudaram a fenomenologia da metalização do ferro em pelotas auto-redutoras, reduzidas em atmosfera de N<sub>2</sub> e misturas CO/CO<sub>2</sub>, variando a temperatura dos testes de 900 à 1200°C, e a vazão dos gases. As alterações de volume nas pelotas, devido ao inchamento, também foi avaliada.

Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- O grau de metalização depende da atmosfera usada no experimento. Os menores graus de metalização foram encontrados nos experimentos realizados em atmosfera de N<sub>2</sub>, aumentando nos experimentos com atmosfera CO/CO<sub>2</sub>=1, chegando aos maiores índices de metalização nos testes com atmosfera puramente de CO. Neste último caso (atmosfera 100% CO), ocorrendo simultaneamente a auto-redução e a reação gás-sólido convencional, confirmando os achados de Netto, D'Abreu e Carvalho;
- Em atmosfera de N<sub>2</sub> e CO, a metalização crescia gradativamente com o tempo de reação enquanto que, em atmosfera de CO/CO<sub>2</sub>=1 e CO<sub>2</sub>, a metalização aumentava ao longo da reação, até um limite máximo quando começava a diminuir. Este fato foi explicado pelos autores, como devido à oxidação da camada externa de ferro metálico. Através de análise micrográfica destas pelotas, os autores observaram uma frente de reoxidação, avançando da periferia para o centro, conforme esperado em modelos topoquímicos característicos;
- Os graus de metalização obtidos foram maiores, quanto maior a temperatura do experimento, para todos os tipos de atmosferas utilizadas;

- Em atmosfera de  $N_2$  e temperaturas maiores do que  $1200^\circ C$ , ocorreu a formação de um vazio central nas pelotas, devido a migração do Fe metálico para as regiões periféricas. Os autores atribuem este fenômeno, à tendência do processo em alcançar uma menor energia superficial;
- Com relação aos testes para avaliar a variação de volume das pelotas, observou-se que para baixas temperaturas ocorre um inchamento das pelotas, devido à presença e crescimento dos whiskers de Fe, e para mais altas temperaturas ocorre uma contração das pelotas, devido à sinterização destes whiskers;
- O inchamento máximo, ou catastrófico das pelotas, ocorreu à temperatura de  $900^\circ C$ , após tempos da ordem de 20 minutos de reação, sob atmosfera de  $N_2$ . Novamente, este inchamento se deve à presença de whiskers de Fe que, a partir de  $1200^\circ C$  sinterizam, ocasionando um encolhimento das pelotas.

xv) Oliveira e D'Abreu <sup>(54)</sup>

Em continuidade ao trabalho realizado anteriormente por Rodrigues Filho e D'Abreu, os autores estudaram a influência combinada da temperatura, tempo e relação  $CO/CO_2$ , sobre a redução de pelotas auto-redutoras. Assim como no outro trabalho, os autores utilizaram uma linha de gases, conectada a um forno aquecido por resistência elétrica, realizando experimentos na faixa de temperatura de  $950$  à  $1250^\circ C$ , e variando a relação  $CO/CO_2$  desde  $0\%$   $CO$  à  $100\%$   $CO$ . Neste mesmo trabalho, uma avaliação da morfologia de metalização do ferro foi feita, através de observações por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Em atmosferas ricas em  $CO_2$ , foi observado um comportamento padrão, no qual a porcentagem de Fe metálico é máxima em tempos próximos à 5 minutos, quando inicia-se um processo de reoxidação das pelotas.

Os seguintes limites na relação  $CO/CO_2$  foram observados:

- a)  $CO:CO_2 < 70:30$ , a reoxidação inicia após 5 minutos;
- b)  $CO:CO_2 = 70:30$ , a reoxidação inicia após 30 minutos;
- c)  $CO:CO_2 > 90:10$ , não ocorre reoxidação das pelotas dentro do tempo observado.

Impedida a reoxidação das pelotas, devido aos altos teores de CO na mistura gasosa, os aumentos no tempo e na temperatura resultaram em aumentos nos índices de Ferro metálico.

Outras conclusões dos autores:

- Para misturas gasosas contendo teores superiores a 60% de CO, na faixa de temperatura estudada, o efeito da temperatura sobre a porcentagem de Fe metálico obtido é muito pequeno;
- A partir das observações realizadas no MEV, constatou-se a presença de Ca na base dos whiskers, confirmando ser este elemento um dos responsáveis pelo surgimento destes filamentos de ferro.

xvi) Fortini e Fruehan <sup>(23, 55, 56)</sup>

Num projeto de pesquisa que envolve a avaliação técnico-econômica de uma nova rota proposta para a produção de ferro primário, Fortini e Fruehan estudaram as taxas de reação de pelotas auto-redutoras, em duas fases.

Na primeira fase as pelotas eram preparadas com hematita pura, dois tipos de redutor (grafite e carvão vegetal com tamanho de partícula menor que 200 mesh) em diferentes estequiometrias, e aglomeradas com adição de água, sem ligantes. Os estudos foram feitos isotermicamente, usando uma termobalança, na temperatura de 900 à 1200°C. Além dos estudos de taxa de reação os pesquisadores efetuaram medidas de contração e temperatura da superfície das pelotas. Para o cálculo das taxas de reação, a perda de massa foi monitorada constantemente, e a composição dos gases foi assumida como a de equilíbrio entre as fases ferrosas das várias etapas de redução.

Para as pelotas com a relação 1g grafite e 4g hematita, a taxa de reação aumentou com o aumento da temperatura (1100 para 1180°C), e a perda de massa esperada, em função da suposição da composição do gás próxima ao equilíbrio entre as fases de ferro, se confirmou, o que está de acordo com as observações de Netto, D'Abreu e Carvalho <sup>(52)</sup>. Os autores também confirmaram que a taxa de reação aumenta com a quantidade de carbono na mistura (relação Carbono/Óxido), conforme observado nos experimentos com pelotas de relação carbono/hematita iguais à 1:4 e 1:1,5. Este comportamento era esperado visto que a etapa controladora do processo é a gaseificação do carbono mas, todavia a taxa

de reação não se mostrou diretamente proporcional a concentração de carbono nas amostras.

As pelotas contendo finos de carvão vegetal como agente redutor, nas proporções carvão vegetal/hematita iguais à 1:3 e 1:1,875 (equivalentes às relações do grafite como redutor após as correções devido às cinzas e voláteis), confirmaram as observações dos experimentos de grafite como redutor, ou seja, aumento das taxas de reação com o aumento da temperatura e da quantidade de redutor na mistura.

A influência do tipo de redutor na taxa de reação se mostrou importante. Enquanto no caso do uso de grafite a perda de massa total convergiu para o mesmo valor para as duas relações carbono/óxido utilizadas, a presença de voláteis no carvão vegetal, segundo os autores, resultou em diferenças de perda de massa total entre as duas relações utilizadas.

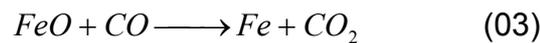
Outro aspecto interessante relacionado ao trabalho de Fortini e Fruehan, foram os cálculos da constante de taxa de reação da oxidação do carbono. Os valores encontrados para a constante de taxa mostraram que a taxa de oxidação do carbono é mais rápida em pelotas com menos carbono, o que é explicado considerando que a reação depende da área específica por unidade de massa de carbono.

Na segunda fase dos estudos os autores estudaram as taxas de reação de pelotas auto-redutoras de magnetita, carvão vegetal e bentonita como ligante. A relação carvão vegetal / concentrado de taconita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4=94,75\%$ ) foi igual à 1:5 considerando que apenas cerca de 79% da massa do carvão vegetal é carbono disponível para a redução. Este raciocínio seguiu a lógica de que, a contribuição dos voláteis na auto-redução é desconhecida, mas acredita-se ser mínima, ou nenhuma, visto que os voláteis são liberados abruptamente em baixas temperaturas onde a redução dos óxidos cineticamente seria desfavorável.

Conforme observações anteriores, a taxa de reação aumentou com o aumento da temperatura, e novamente a correlação entre os dados experimentais e os esperados, assumindo a composição dos gases próxima ao equilíbrio entre as fases de ferro, foi satisfatória.

Na construção de um modelo matemático para determinar a taxa de reação, os autores utilizaram a seguinte metodologia:

- Realização de experimentos em termobalança, com amostras muito pequenas para evitar a influência da transferência de calor;
- Desconsiderada a redução de hematita para wustita, por ser rápida e consumir pouco carbono relativamente à redução da wustita para ferro;
- Considerado um mecanismo misto de controle da reação: reação na superfície do carbono (reação de Boudouard) e reação na superfície dos óxidos, na fase final de redução da wustita para ferro;
- Wustita considerada como tendo um átomo de oxigênio para cada átomo de ferro;
- Atividade química unitária das fases sólidas;
- As reações consideradas no modelo foram:



Os autores chegaram a seguinte equação para determinar a mudança da massa da mistura:

$$\frac{dm}{dt} = M.W_o k_{FeO} \omega_{FeO} (X_{CO} - X_{CO}^{FeO}) + M.W_c k_c \omega_c (X_{CO_2} - X_{CO_2}^C) \quad \text{eq. (13)}$$

onde:

$MW_i$  representa a massa molecular da substância “i” em g/mol;

$\kappa$  é a constante de taxa em mol/mol.s<sup>-1</sup>;

$\omega_y$  é o número de moles da substância “y”;

$X_z$  é a fração molar do gás “z”;

$X_z^t$  é a fração molar do gás “z” em equilíbrio com “t”.

Naturalmente para usar a equação  $dm/dt$  acima, é necessário saber a composição do gás a cada instante, o que foi equacionado da seguinte forma pelos autores:

$$X_{CO_2}^2 + X_{CO_2} \cdot (1 + \phi - X_{CO_2}^C) - \phi \cdot X_{CO_2}^{FeO} - X_{CO_2}^C = 0 \quad \text{eq. (14)}$$

$$X_{CO}^2 + X_{CO} \cdot (2 + \phi - X_{CO}^C) + 2 \cdot X_{CO}^C + \phi \cdot X_{CO}^{FeO} = 0 \quad \text{eq. (15)}$$

onde:

$$\phi = \frac{k_{FeO} \cdot \omega_{FeO}}{k_c \cdot \omega_c} \quad \text{eq. (16)}$$

Desta maneira, no começo quando a reação da wustita é rápida comparada com a reação de Boudouard, o valor de  $\phi$  é grande, a composição do gás fica próxima ao equilíbrio da wustita, e a reação é controlada por Boudouard. Em contrapartida, com a redução na taxa de reação da Wustita, tem-se um mecanismo de controle misto, com influência na composição dos gases.

O gráfico a seguir (figura 12), levantado pelos autores, mostra a mudança na pressão parcial de CO e as pressões parciais de CO em equilíbrio com o “FeO” e C, ao longo do tempo. A diferença entre a pressão parcial de CO calculada e as pressões parciais de CO de equilíbrio, é diretamente relacionada à força motriz para as equações de Boudouard e redução da Wustita.

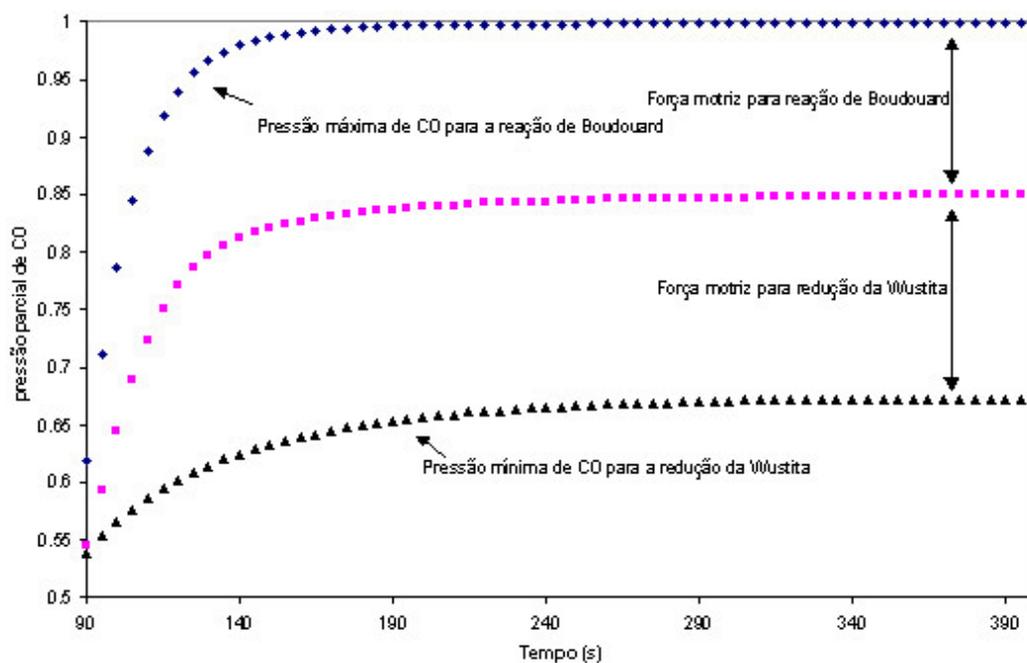


Figura 12 – Pressão parcial de CO, calculada e em equilíbrio com “FeO” e C

xvii) Moon, Sahajwalla e Bultitude-Paull <sup>(32)</sup>

Recentemente, Moon, Sahajwalla e Bultitude-Paull pesquisaram o efeito da geometria das amostras na auto-redução, para diferentes tipos de redutor e níveis de temperaturas. Briquetes cilíndricos foram produzidos, com diâmetro de 22mm e alturas variando de 25 à 35mm, utilizando como fonte ferrosa um óxido de ferro ultra-fino, com tamanho de partícula entre +1-2 $\mu$ m, e como redutor, *char* e *coke breeze*, com granulometria menor que 210 $\mu$ m.

Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio e temperatura máxima de 1200°C. Como o objetivo principal dos autores era avaliar a influência da geometria, os resultados foram analisados em termos de taxas de reação (perda de massa dividida pela massa de ferro contida), em seguida dividindo-se as taxas de reação encontradas pela área superficial inicial.

Os autores observaram nos testes variando apenas a altura das amostras (temperatura e composição constantes), que o grau de redução foi maior para as amostras mais altas (maior área superficial), devido a maior facilidade para o transporte das fases gasosas, que é proporcional à relação área/volume. Isto foi confirmado dividindo as taxas de reação pela área superficial inicial, que resultou em taxas de conversão ‘normalizadas’ muito próximas.

A influência do tamanho dos briquetes sobre o grau de redução, em diferentes temperaturas, também foi comprovada. Os autores encontraram graus de redução similares entre os briquetes de 35,5mm reduzidos à 1000°C e os briquetes de 24mm reduzidos à 1100°C. Após serem normalizados pela área inicial, os resultados confirmaram a influência da temperatura sobre a cinética e grau de redução, que aumentaram com o aumento da temperatura.

Os resultados dos testes mostraram uma menor reatividade do *coke breeze* em relação ao *char* à 900°C, onde as diferenças de reatividade entre as fontes carbonáceas são mais evidentes. Para os testes realizados à 1000°C, o grau de redução dos briquetes de *coke breeze* e de *char* foram semelhantes, indicando que em maiores temperaturas, as diferenças de reatividade não são mais significativas.

Como conclusões os autores sentenciam que:

- a) A geometria dos briquetes tem papel fundamental sobre a cinética e grau de redução;

- b) Para temperaturas próximas à 900°C (limite inferior de Boudouard), o mecanismo controlador da gaseificação do carbono, mostra-se diferente do que em altas temperaturas, confirmando os achados de Rusinko e Turkdogan;
- c) Dependendo da temperatura, o grau de redução pode ser limitado pela redução da wustita, gaseificação do carbono ou difusão dos gases, de maneira isolada ou conjunta;
- d) Variáveis como tamanho e densidade do briquete, temperatura, tipo de redutor e tamanho das partículas, influenciam a redução dos óxidos de ferro.

xviii) Santos, Mourão e Takano<sup>(57)</sup>

Recentemente estes autores estudaram o efeito da quantidade de agentes ligantes e do tipo de redutor em pelotas auto-redutoras. As taxas de reação foram medidas empregando uma balança termogravimétrica, realizando os experimentos na temperatura de 1200 à 1350°C. As pelotas com diâmetro médio de 12mm, foram fabricadas à mão usando hematita, 3 tipos de redutor (grafite, finos de coque e carvão vegetal) e cimento portland como ligante. A mistura foi preparada obedecendo uma relação redutor/óxido de 0,33 independentemente do tipo de redutor, ou seja, a relação carbono/óxido variou em função do redutor.

Conforme esperado, os autores encontraram aumentos nas taxas de reação com o aumento da temperatura, para todas as pelotas testadas. Ao mesmo tempo, observaram que os incrementos do grau de redução, com o aumento da temperatura, não são tão pronunciados para temperaturas muito altas.

As pelotas contendo menor quantidade de cimento apresentaram moderadamente maiores taxas de reação, principalmente para maiores graus de redução. Os autores atribuem este efeito, à redução da área de contato entre o redutor e os óxidos. Outro efeito do ligante, é o aumento da energia de ativação aparente com o aumento da quantidade de cimento.

Os autores encontraram graus de redução similares para todas as pelotas testadas à mesma temperatura.

Usando o mesmo modelo que outros pesquisadores<sup>(29,30,41,45,52)</sup>, eq. (11) e eq. (12), chegaram a valores de energias de ativação ( $E_0$ ) entre 10,70 à 99,76 kJ/mol. Estes valores de  $E_0$  são menores do que os encontrados em outros

trabalhos, o que aliado a similaridade entre os graus de redução independentemente do tipo de redutor, indicam que a reação de Boudouard não é a etapa controladora do processo à altas temperaturas.

Os autores concluem que, para esta faixa de temperatura, o principal mecanismo controlador é a taxa de transferência de calor para as pelotas.

#### **4.7 Comentários**

O estado da arte do processo de auto-redução em pelotas, ainda apresenta dúvidas acerca dos mecanismos cinéticos controladores das taxas globais de reação. Para o caso de briquetes auto-redutores a situação ainda é mais difusa, devido a escassez de trabalhos realizados com este tipo de amostras e a dificuldade de modelar a forma das amostras. De qualquer maneira, pode-se afirmar que existem alguns consensos entre as pesquisas realizadas.

Na auto-redução, os intermediários gasosos são gerados no interior dos aglomerados, e o pequeno tamanho de partícula e proximidade dos reagentes, minimizam os fatores relacionados com a difusão entre as partículas, favorecendo o controle por reação química nos grãos, conforme Pargeter e Lehmkuhler<sup>(58)</sup>. A contribuição da redução via sólido-sólido é, portanto, desprezada frente a redução via intermediários gasosos, sendo desconsiderada na formulação dos modelos.

Com relação à etapa controladora do processo, a maioria dos autores aponta a gaseificação do carbono, ou reação de Boudouard, como a etapa mais lenta. Mesmo assim, a variação da taxa de reação observada em experimentos indica que a reação de Boudouard não é a etapa controladora durante todo o processo, principalmente na etapa final da reação e em temperaturas mais elevadas (>1200°C). Nos últimos estágios da auto-redução o mecanismo muda, a taxa passa a ser influenciada pelas reações acontecendo na superfície dos óxidos de ferro, tornando-se mais lenta do que a taxa inicial quando Boudouard é a etapa controladora.

Dado o baixo potencial redutor exigido para a redução da Hematita (ou Magnetita) à Wustita, os autores afirmam que a auto-redução se dá em dois estágios distintos (Hematita/Magnetita à Wustita e Wustita a Ferro) e, devido à rapidez e baixa demanda de redutor no primeiro estágio, muitos autores

efetivamente desconsideram a primeira etapa na formulação dos modelos, sem grandes desvios entre os dados experimentais e esperados.

As características físico-químicas do redutor e dos óxidos de ferro, como granulometria e reatividade, assim como a variação da relação Carbono/Óxido, tem papel fundamental sobre a cinética do processo de auto-redução.

Devido a grande influência da reação de Boudouard no processo, o tamanho da partícula de carbono é muito importante, mas o tamanho da partícula de óxido de ferro também influencia o processo. Ajersch <sup>(59)</sup> observou que, para partículas de óxido maiores que 44 $\mu$ m não houveram grandes variações nas taxas de reação mas, em contrapartida para partículas menores que 44 $\mu$ m, significativos aumentos nas taxas de reação foram observados.

Outros fatores, como a catálise de Boudouard pelo ferro metálico, ainda não são consenso entre os pesquisadores. Alguns assumem que este efeito catalítico do ferro é dependente da proximidade entre os grãos de Ferro e Carbono, e da homogeneidade da mistura. Isto leva a crer que este efeito catalítico é dependente da etapa industrial de moagem, dosagem e mistura dos materiais componentes dos aglomerados. Outro ponto de controvérsia é a forte influência da temperatura sobre a reação de catálise <sup>(41)</sup>, o que impede uma clara análise do efeito isolado da catálise e do aumento da temperatura.

O comportamento das curvas de redução, mostrando claramente um estágio inicial com altas velocidades de reação e um estágio final com velocidades moderadas, também abre espaço para discussões. As altas velocidades iniciais de reação são explicadas, em consenso, pelo alto potencial redutor do gás <sup>(40)</sup>. Em contrapartida, a queda nas velocidades de reação nos estágios finais, é explicada como resultado de uma série de fatores atuando em conjunto: formação excessiva de escória; formação de uma camada densa de ferro impermeável aos gases; contaminação do aglomerado internamente por gás inerte, diluindo os gases redutores e diminuindo o seu potencial redutor; mudança do mecanismo de controle da reação; diminuição da área de contato entre os grãos de óxido de ferro e carbono.

De qualquer maneira, é fato que esta falta de convergência de opiniões, relacionadas ao entendimento pleno dos mecanismos envolvidos na auto-redução, respaldam a busca continuada, através de pesquisas experimentais e construção de

modelos teóricos, de ferramentas que permitam avanços práticos no entendimento dos processos de redução.