

PEDRO GUSTAVO BADDINI GABRIOTTI

ANÁLISE CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA

CROMITA BRASILEIRA(VALE DO JACURICI)

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

SÃO PAULO

1999

PEDRO GUSTAVO BADDINI GABRIOTTI

ANÁLISE CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA

CROMITA BRASILEIRA(VALE DO JACURICI)

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientador:

Marcelo Breda Mourão

SÃO PAULO

1999

AGRADECIMENTOS

- À Flávio Beneduce Neto, Mestre em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica-USP e chefe do Laboratório Pirometalúrgico do IPT, pela sugestão do tema, pelo apoio e orientação durante todo o desenvolvimento do trabalho.
- À Marcelo Breda Mourão, Professor Livre Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica-USP, pela orientação durante o desenvolvimento do trabalho e pela compreensão de horários durante todo o ano de 1999.
- À Ailton Nascimento, Mestrando de Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica-USP e companheiro de trabalho no IPT, pelo apoio no início do trabalho no IPT e pelas discussões fundamentais para o conhecimento desenvolvido neste trabalho.
- À Eduardo L. Marzano, engenheirando pela Escola Politécnica-USP e companheiro de trabalho no IPT, pela ajuda no laboratório e também pelas discussões.
- E principalmente à meus pais, Waldemar Gabriotti e Elvira Pereira Baddini Gabriotti, toda a minha família e minha namorada, pelo apoio e compreensão durante os cinco longos anos de aprendizado, para chegar até este momento de conclusão do curso de Engenharia Metalúrgica com este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	(VI)
LISTA DE TABELAS	(X)
RESUMO	(XI)
1-OBJETIVOS	1
2-PRODUÇÃO DE FERRO CROMO.....	2
3-INTRODUÇÃO	6
4-ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA	9
4.1-ANÁLISE CONSIDERANDO ATIVIDADES DOS ELEMENTOS ENVOLVIDOS UNITÁRIAS.....	14
4.2-ANÁLISE CONSIDERANDO ATIVIDADE DA CROMITA NÃO UNITÁRIA	16
5-FATORES QUE AFETAM A TAXA DE REDUÇÃO DA CROMITA.....	23
5.1-COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CROMITA	23
5.2-TEMPERATURA	25
5.3- ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR	25
5.4-TAMANHO DA PARTÍCULA DO MINÉRIO.....	26
5.5-A ADIÇÃO DE AGENTES FLUXANTES	27
6-ANÁLISE CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA.....	30
6.1-MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO	30
6.2-CONTROLE POR DIFUSÃO ATRAVÉS DA CAMADA GASOSA.....	31
6.3-CONTROLE DE DIFUSÃO ATRAVÉS DA CAMADA DE CINZA	33
6.4-CONTROLE POR REAÇÃO QUÍMICA.....	34
6.5-CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE REDUÇÃO	35
6.6-ANÁLISE CINÉTICA DE ENSAIOS ISOTÉRMICOS	38
6.7-ANÁLISE CINÉTICA DE ENSAIOS NÃO ISOTÉRMICOS	39
6.8-MECANISMO DE CONTROLE DA CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA SEGUNDO SOYKAN.....	41
6.8.1-Estágio 1: Redução de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na superfície para Fe^0	43
6.8.2-Estágio 2: Difusão dos íons Cr^{2+} para redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} na interface entre a zona não reagida e a reagida.....	47
6.8.3-Estágio 3: A difusão dos íons Fe^{2+} para a superfície e a sua redução a ferro metálico(Fe^0).....	49

6.8.4-Estágio 4: Redução dos íons de cromo restantes.....	51
7-PARTE EXPERIMENTAL	54
7.1-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	54
7.2-MATERIAIS UTILIZADOS	58
7.3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
7.3.1-Preparação da Carga	59
7.3.2-Ensaios Isotérmicos Realizados no TG.....	61
7.3.3-Ensaios Isotérmicos Realizados no FTR.....	64
7.3.4-Ensaios Não-Isotérmicos Realizados no TG	67
7.3.5-Preparação das Amostras	69
8-RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO.....	71
8.1-ENSAIOS ISOTÉRMICOS.....	71
8.1.1-Ensaios Isotérmicos realizados no TG	71
8.1.1.1-Carga CR+1C	71
8.1.1.2-Carga CR+2C	72
8.1.2-Ensaios Isotérmicos realizados no FTR	73
8.1.2.1-Carga CR+1C	73
8.1.2.2-Carga CR+2C	74
8.2-COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS NO TG E FTR	75
8.3-ANÁLISE CINÉTICA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS NO TG	81
8.4-ANÁLISE CINÉTICA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS NO FTR	87
8.5-COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DE CONSTANTES DE VELOCIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE EM CADA EQUIPAMENTO E PARA DIFERENTES CARGAS	92
8.6-ANÁLISE DOS ENSAIOS NÃO-ISOTÉRMICOS REALIZADOS NO TG ..	93
8.7- ANÁLISE DOS RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	96
8.8- ANÁLISE DAS MICROGRAFIAS DOS PRODUTOS DE REDUÇÃO DOS ENSAIOS DO FTR	97
9-CONCLUSÕES	111
ANEXO A – Cálculo da estequiometria da célula unitária da cromita sul-africana.....	115
ANEXO B – Cálculo da estequiometria da célula unitária da cromita brasileira do Vale do Jacurici.....	118
ANEXO C – Cálculo da estequiometria da célula unitária da cromita brasileira do Vale do Jacurici supondo a presença de um serpentinito no minério..	121
10-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Superfície líquidos do ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO}$, onde o círculo rachurado representa a região aproximada da composição química da escória do FER(Forno Elétrico de Redução)	3
Figura 2: Energia economizada devido a pré-redução da cromita ^[44]	5
Figura 3: Composições típicas dos minérios de ferro-cromo(cromita) existentes no mundo em %molar ^[18,19]	13
Figura 4: Variação da relação PCO_2/PCO fornecidas pela reação nº12(reação de Boudouard) em função da temperatura.....	14
Figura 5: Relação PCO_2/PCO em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO selecionadas que constam da tabela 5, considerando $\text{PCO}+\text{PCO}_2=1$	15
Figura 6: Atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ na estrutura complexa da célula unitária da cromita de $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ em uma solução sólida saturada de $(\text{Cr , Al})_2\text{O}_3$ a 1300°C	17
Figura 7: Variação do coeficiente de atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita do Vale do Jacurici com a temperatura.....	19
Figura 8: Variação da atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita com a temperatura.....	20
Figura 9: Relação PCO_2/PCO em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO selecionadas que constam da tabela 5, considerando $\text{PCO}+\text{PCO}_2=1$ e atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério igual a 0.155.	21
Figura 10: Taxa de metalização do ferro e do cromo em função da %redução da cromita sul-africana ^[8]	24
Figura 11 : Efeito da Composição e temperatura na % redução de várias cromita ^[7]	24
Figura 12: Efeito da variação da adição de redutor na redução da cromita ^[4,5]	25
Figura 13: Efeito do tamanho médio dos grãos de cromita em função da %redução das diversas cromitas a 1400°C em 20min ^[7]	26
Figura 14: Efeito do tamanho médios dos grãos de redutor em função da %redução das diversas cromitas a 1400°C em 20min ^[7]	27
Figura 15: %Redução da cromita sul-africana em função do tempo a uma temperatura de 1200°C com 10% de adição de NaF-CaF_2 . ^[8]	28
Figura 16: Redução com 15% CaO com variação do teor de SiO_2 a 1360°C ^[4,5]	29
Figura 17: Modelo sem reação do núcleo ^[43]	31
Figura 18: Representação de uma partícula de cromita em reação quando a difusão através da camada gasosa é a etapa controladora, onde A seria o CO(g)). ^[43]	32
Figura 19: Representação de uma partícula em reação quando a difusão através da camada de cinza é a etapa controladora ^[43]	33
Figura 20: Representação de uma partícula de cromita em reação quando a difusão de cátions através da camada de cinza é a etapa controladora.....	34
Figura 21: Representação de uma partícula em reação quando a reação química é a etapa controladora, onde a reação é $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{s}) + \text{CO(g)} \rightarrow \text{produtos}$ ^[43]	35
Figura 22: Imagem com elétron secundário de uma partícula de cromita sul-africana com 44,96% de redução a 1416°C ^[2]	42

Figura 23: Perfis de concentração conseguido através da técnica de EDAX na partícula da figura 22 ^[2]	42
Figura 24: Equipamento NETZSCH STA 409.....	54
Figura 25: Vista geral do forno a resistência horizontal mais dispositivo de retirada e entrada de amostras.....	55
Figura 26: Esquema do forno tubular e do equipamento desenvolvido para entrada e retirada dos cadinhos do forno.....	56
Figura 27: Cadinho de Alumina e tampa de refratário utilizados nos ensaios no forno tubular.	56
Figura 28: Ensaio de referência com a cromita como recebida para verificar possíveis perdas de massa que não fossem devido a redução	60
Figura 29: Ensaios isotérmicos com carga CR+1C para temperaturas entre 1200 e 1400°C no equipamento TG, onde a linha pontilhada é o perfil térmico do ensaio e a contínua a perda de massa em %TG	62
Figura 30: Ensaios isotérmicos com carga CR+2C para temperaturas entre 1200 e 1400°C no equipamento TG, onde a linha pontilhada é o perfil térmico do ensaio e a contínua a perda de massa em %TG	63
Figura 31: Comparação dos ensaios isotérmicos realizados em TG para uma carga de CR+1C e CR+2C	64
Figura 32: Entrada do cadinho de alumina no FTR na temperatura do ensaio isotérmico.	65
Figura 33: Imagem interna do FTR durante ensaio isotérmico.	65
Figura 34: Tenaz para transporte do cadinho até balança.	66
Figura 35: Procedimento de pesagens dos cadinhos recém tirados do FTR.....	66
Figura 36: Ensaio não-isotérmico com carga CR+1C.	68
Figura 37: Ensaio não-isotérmico com carga CR+2C.	68
Figura 38 : Ensaios não-isotérmicos com carga CR+1C e CR+2C	69
Figura 39: Micrografia preparada com aumento de 257x da cromita CR pronta para ensaio após calcinação, onde parte escura = baquelite e partículas claras de cromita.....	70
Figura 40: Gráfico %redução versus tempo(min) da redução da carga CR+1C em equipamento TG.....	72
Figura 41: Gráfico % Redução versus tempo(min) da redução da carga CR+2C no equipamento TG.....	73
Figura 42: Gráfico % Redução versus tempo(min) da redução da carga CR+1C no equipamento FTR.....	74
Figura 43: Gráfico % Redução versus tempo(min) da redução da carga CR+2C no equipamento FTR.....	75
Figura 44: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+1C e tempo 20min.....	76
Figura 45: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+1C e tempo 150min.....	76
Figura 46: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+2C e tempo 20min.....	77
Figura 47: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+2C e tempo 150min.....	77

Figura 48: %Redução versus temperatura para t =100minutos de redução para ensaios em TG e FTR com cargas de CR+1C e CR+2C	80
Figura 49: Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+1C considerando controle por reação química nos estágios iniciais do equipamento TG	82
Figura 50 : Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+1C considerando controle por difusão nos estágios finais do equipamento TG	82
Figura 51: Correlação de Arrhenius para o estágio inicial da redução carbotérmica da carga de CR+1C.....	83
Figura 52 : Correlação de Arrhenius para o estágio final da redução carbotérmica da carga de CR+1C.....	84
Figura 53: Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+2C considerando controle por reação química nos estágios iniciais do equipamento TG	85
Figura 54: Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+2C considerando controle por difusão nos estágios finais do equipamento TG	85
Figura 55: Correlação de Arrhenius para o estágio inicial da redução carbotérmica da carga de CR+2C.....	86
Figura 56: Correlação de Arrhenius para o estágio final da redução carbotérmica da carga de CR+2C.....	87
Figura 57: Curvas cinéticas dos ensaios de redução no FTR com carga CR+1C a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C considerando controle por difusão na camada de produto	88
Figura 58: Correlação de Arrhenius dos ensaios de redução carbotérmica para uma carga de CR+1C.....	89
Figura 59: Curvas cinéticas dos ensaios de redução no FTR com carga CR+2C a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C considerando controle por difusão na camada de produto	90
Figura 60: Correlação de Arrhenius dos ensaios de redução carbotérmica para uma carga de CR+2C.....	91
Figura 61: Ensaio não-isotérmico realizado com carga de CR+1C no TG	93
Figura 62: Ensaio não-isotérmico realizado com carga de CR+2C no TG	93
Figura 63: Comparação entre ensaios não-isotérmicos com as cargas CR+1C e CR+2C.....	94
Figura 64: Curva cinética para ensaio não-isotérmico com carga CR+1C.	95
Figura 65: Curva cinética para ensaio não-isotérmico com carga CR+2C.	95
Figura 66: Micrografia óptica da cromita Jacurici calcinada pronta para ensaios 257x ...	97
Figura 67: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 8.32%, tempo=20min e aumento 429x.	98
Figura 68: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 11.77%, tempo=60min e aumento 429x.	98
Figura 69: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 23.34%, tempo=140min e aumento 429x.	99

Figura 70: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 27.38%, tempo=200min e aumento 429x.....	99
Figura 71: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 9.56%, tempo=20min e aumento 429x.....	100
Figura 72: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 23.09%, tempo=60min e aumento 429x.....	101
Figura 73: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 30.57%, tempo=120min e aumento 429x.....	101
Figura 74: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 36.41%, tempo=200min e aumento 429x.....	102
Figura 75: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 16.64%, tempo=20min e aumento 429x.....	103
Figura 76: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 27.05%, tempo=40min e aumento 429x.....	103
Figura 77: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 37.4%, tempo=80min e aumento 429x.....	104
Figura 78: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 56.55%, tempo=200min e aumento 429x.....	104
Figura 79: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 25.13%, tempo=20min e aumento 429x.....	106
Figura 80: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 38.19%, tempo=40min e aumento 429x.....	106
Figura 81: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 61.79%, tempo=120min e aumento 429x.....	107
Figura 82: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 74.11%, tempo=200min e aumento 429x.....	107
Figura 83: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 36.56%, tempo=20min e aumento 429x.....	108
Figura 84: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 51.37%, tempo=40min e aumento 429x.....	109
Figura 85: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 83.47%, tempo=120min e aumento 429x.....	109
Figura 86: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 87.50%, tempo=140min e aumento 429x.....	110
Figura 87: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 89.87%, tempo=200min e aumento 429x.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das ferro-ligas obtidas pela FERBASA	3
Tabela 2: Composição da escória.	4
Tabela 3: Composição química dos minérios de cromita de várias regiões	7
Tabela 4: Energias livres de formação dos principais elementos envolvidos	10
Tabela 5: Possíveis reações químicas durante a pré redução carbotérmica da cromita.....	11
Tabela 6: Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita com atividade unitária em relação as temperaturas mínimas para a redução do espinélio na cromita brasileira.....	22
Tabela 7: Modelos de controle cinéticos da redução da cromita para ensaio isotérmico	38
Tabela 8: Modelos cinéticos para redução em ensaios não isotérmicos	41
Tabela 9: Composição da cromita do vale do Jacurici.....	58
Tabela 10: Caracterização da cromita do Vale do Jacurici como recebida com relação a faixa granulométrica.	58
Tabela 11: Constantes de velocidade dos ensaios com seus respectivos coeficientes de correlação para carga CR+1C.....	83
Tabela 12:Constantes de velocidade dos ensaios com seus respectivos coeficientes de correlação da carga CR+2C.	86
Tabela 13: Constantes de velocidade medidas para os ensaios FTR carga CR+1C.	88
Tabela 14: Constantes de velocidade medidas para os ensaios FTR carga CR+2C.	90
Tabela 15: Resultados de energia de ativação aparente e constantes de velocidade para ensaios no equipamentos TG e FTR para cargas CR+1C e CR+2C	92
Tabela 16 : Porcentagens dos íons na cromita Sul-Africana	115
Tabela 17: Fração molar dos íons da cromita Sul-Africana	116
Tabela 18: Porcentagens dos íons na cromita brasileira do Vale do Jacurici.....	118
Tabela 19: Fração molar dos íons da cromita brasileira do Vale do Jacurici	119
Tabela 20: Porcentagens dos íons na cromita brasileira do Vale do Jacurici supondo presença da fase serpentinito	122
Tabela 21: Fração molar dos íons da cromita brasileira do Vale do Jacurici supondo presença da fase serpentinito	123

RESUMO

A principal fonte de cromo para produção de aço inoxidável e aço ferrítico alta liga é a ferro-liga denominada ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), produzido em fornos elétricos a arco submerso através da redução carbotérmica da cromita.

De maneira a reduzir o consumo de energia elétrica e maximizar o uso de finos de minério e de redutor no forno elétrico, tem sido realizada uma pré-redução carbotérmica no estado sólido de uma mistura entre o minério e o redutor na forma de pelotas auto-redutoras ou briquetes.

Vários estudos vem sendo realizados para se analisar a cinética da pré-redução carbotérmica de diversas cromitas, como a sul-africanas, a Grega e outras. Estes estudos baseiam-se, essencialmente em ensaios isotérmicos para a realização da análise cinética, os quais nem sempre demonstram a realidade de um forno em escala industrial de pré-redução de cromita, devido a gradientes térmicos criados no interior da carga. Nos ensaios realizados em laboratórios consegue-se reproduzir um ensaio isotérmico, devido a menor quantidade de carga, esta menor quantidade não proporciona um alto gradiente de temperatura na carga nos estágios iniciais, tornando o ensaio quase na sua totalidade isotérmico. No entanto, constatando o fato de que em escala industrial a pré-redução da cromita é feita de uma forma não isotérmica, conclui-se necessário a análise cinética através de ensaios não-isotérmicos e comparação com os ensaios isotérmicos.

Para a realização da análise cinética da pré-redução da cromita, vários estudos utilizaram-se de técnicas como a (TG) análise termo-gavimétrica, (DRX) análise de difração de raio-X, (MEV) microscópio eletrônico de varredura e (EDAX) análise de energia dispersa de raio-X, para tentar determinar o mecanismo da pré-redução da cromita e a influência dos principais parâmetros que afetam a cinética da redução. Entre estes parâmetros encontram-se a composição do minério, a temperatura, a quantidade de redutor e suas características, o tamanho das partículas do minério e a adição de agentes fluxantes como CaO, SiO₂, NaCl, a fluorita (CaF₂) e até uma mistura eutética de NaF-CaF₂.

Para análise cinética da cromita do Vale do Jacurici foram realizados ensaios tanto isotérmicos quanto não-isotérmicos em um forno tubular a resistência(FTR) e em equipamento de termogravimetria(TG). O produto destes ensaios foram analisados através de microscopia óptica(MO) e algumas amostras foram analisadas em difração de raio-x (DRX) para identificação das fases presentes durante a pré-redução da cromita brasileira.

1-OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho será avaliar o comportamento cinético da cromita brasileira do Vale do Jacurici - Bahia durante a pré-redução carbotérmica tanto em ensaios isotérmicos quanto em ensaios não-isotérmicos. O estudo da pré-redução da cromita tem fundamental importância para a diminuição de custos do processamento tradicional de produção de ferro-cromo(FeCr). Este estudo será realizado com a cromita, pois esta é o principal minério para a produção de ferro-ligas de cromo destinado a produção de aço. Para se ter uma idéia, a produção interna de cromita atingiu cerca de 360 mil toneladas no ano de 1998, ou seja, 136 mil toneladas em Cr₂O₃ contido, sendo apenas 44% consumido internamente. Isto é um reflexo direto da retração do mercado interno de ferro-ligas a base de cromo, agravado pela prática de *dumping* adotada por grandes produtores mundiais, como a África do Sul, a qual detém cerca de 72,4% das reservas mundiais, a Rússia com 47,6% e o Kasquistão com cerca de 7,9%. Esta baixa distribuição das reservas de cromita demonstra que a cromita é um dos principais exemplos de concentração anômala dos minerais na crosta terrestre. Da oferta interna de cromita, a Bahia, tradicional líder, participou com apenas 44% e o Amapá com 56%, dos quais são destinados exclusivamente a exportação, sendo que apenas três grupos empresariais responderam pela produção nacional do minério, sendo em primeiro o grupo Amapá - CFA(54%), Cia Ferro - Ligas da Bahia - FERBASA(42%) e Magnesita S/A(2%). A utilização de cromita no país atualmente destina-se cerca de 98% a produção de ferro - liga e 2% a indústria de refratários. Nota-se que o setor de produção de ferro - liga é o grande consumidor de cromita no país, sendo que este setor atingiu cerca de 74 mil toneladas produzidas, de onde 90% são ferro-cromo alto carbono(FeCrAC) e 10% de ferro-cromo baixo carbono(FeCrBC), tendo como seu exclusivo produtor nacional o grupo FERBASA^[51]. De onde se destina a cromita estudada neste trabalho.

2-PRODUÇÃO DE FERRO CROMO

A produção de FeCr realiza-se normalmente em forno elétrico de redução, onde a carga consiste no minério chamado cromita($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) mais carvão vegetal que é utilizado como redutor. Em alguns casos, dependendo da composição do minério e do redutor, pode-se adicionar certa quantidade de quartzo(SiO_2) para se conseguir uma basicidade ternária igual a 1, isto é, para que a escória tenha uma relação $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2$ de 1:1:1, o que proporciona um ponto de fusão entre 1700°C e 1800°C, como pode ser visto na figura 1. Esta relação é considerada ideal para a produção de FeCrAC, devido a temperatura de fusão da escória ser superior ao ponto de fusão do FeCr obtido e portanto permitindo a separação da escória do produto^[44].

Na tabela 2 abaixo é mostrado a composição da escória obtida durante a produção de duas ferro-ligas de cromo, com composições mostradas na tabela 1, produzidos pela FERBASA.

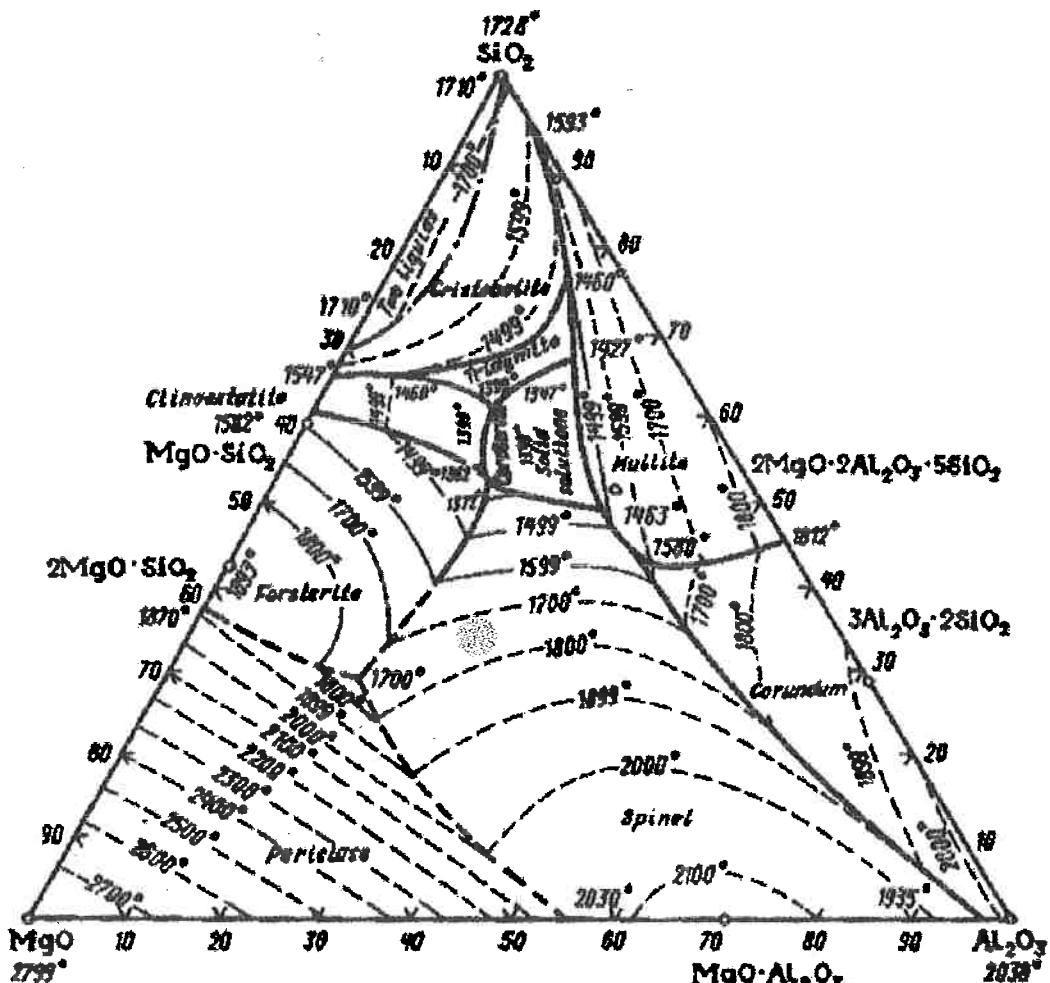


Figura 1: Superfície líquidos do ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO}$, onde o círculo rachurado representa a região aproximada da composição química da escória do FER(Forno Elétrico de Redução)

Tabela 1: Composição das ferro-ligas obtidas pela FERBASA

LIGA	Cr	Fe	Si	C	P
FeCrAC 50%	50.0	39.46	2.50	8.0	0.04
FeCrAC 40%	40.0	49.46	2.50	8.0	0.04

Tabela 2: Composição da escória.

	FeCrAC50(kg)	%	FeCrAC40(kg)	%
Cr ₂ O ₃	68.826	5.8	50.261	5.8
FeO	10.321	1.0	12.944	1.5
MgO	316.788	29.3	253.511	29.0
SiO ₂	329.235	30.4	263.658	30.2
Al ₂ O ₃	317.865	29.4	256.296	29.3
CaO	45.370	4.2	41.240	4.2
P ₂ O ₅	0.319	0.029	0.291	0.033

A partir da tabela 2, verifica-se a basicidade ternária igual a 1 empregada na produção de FeCr pela FERBASA. No mesmo trabalho^[44] pode-se encontrar os valores de energia elétrica utilizados para a produção de 1 tonelada de FeCr50 e FeCr40, que são respectivamente, 3710.81 kWh/t e 3314.76kWh/t.

A energia elétrica é um dos principais fatores que atuam no custo do FeCrAC, estima-se que mais de 50% do custo de produção é derivado da energia elétrica consumida pelo forno elétrico^[44]. Esta energia é função de diversos fatores como composição da carga, composição da liga desejada, temperatura da carga, redutibilidade da carga e outros. Esta energia necessária pode ser minimizada por fontes alternativas de energia como: - pré-aquecimento da carga do minério ; - pré-redução da carga ; - uso da energia de combustão do combustível no interior do forno elétrico.

A utilização de outra fonte de energia traria uma diminuição no consumo de energia elétrica no forno elétrico. Das formas citadas de obtenção de outra fonte de energia, a normalmente utilizada é a pré-redução da carga, que são realizadas em fornos rotativos, leitos fluidizados ou até em grelhas móveis. A figura 2 abaixo mostra a energia economizada em função de diversas temperaturas de pré-redução objetivando a obtenção de certa % de cromo reduzido.

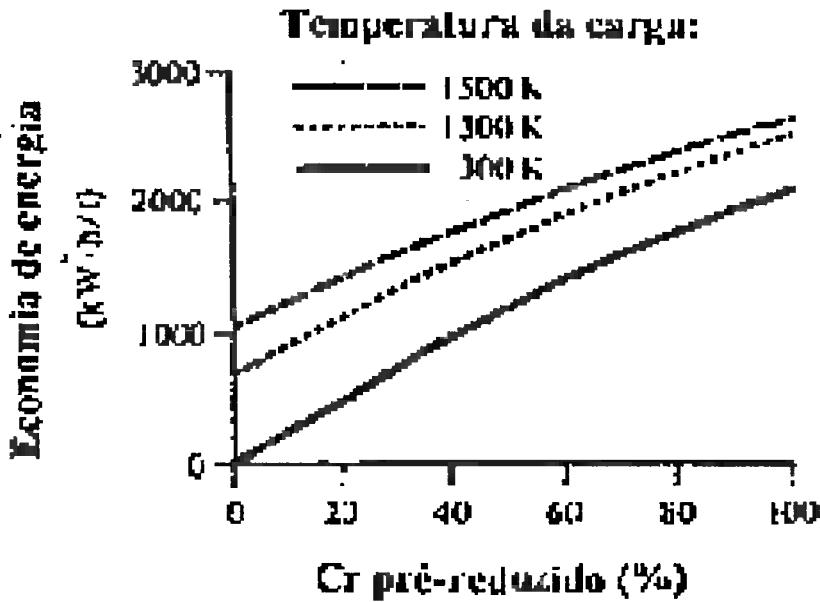


Figura 2: Energia economizada devido a pré-redução da cromita^[44].

A partir desta figura verifica-se que conforme aumenta a temperatura durante a pré-redução consegue-se obter uma maior economia posterior durante a redução no forno elétrico.

Além desta pré-redução proporcionar uma diminuição no consumo de energia elétrica, ela também proporciona a utilização de finos de minério, que no caso de serem diretamente carregados no forno elétrico prejudicaram a sua marcha. A pré-redução também diminui a quantidade de redutor a ser carregada no forno elétrico, que é um benefício para a operação do forno elétrico.

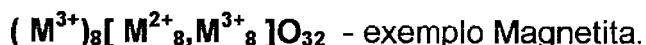
Portanto, verifica-se que a pré-redução da carga é praticamente uma etapa indispensável na produção de FeCr, mas muito pouco estudada até o presente momento. O estudo da pré-redução possibilitaria adquirir informações, as quais poderiam ser utilizadas no processo de produção de FeCr via forno elétrico e também no desenvolvimento de novos processos de obtenção do FeCr em reatores do tipo TECNORED, FASTMELT e INMETCO, os quais utilização pelotas auto-redutoras como carga e tem em seu interior uma faixa de temperatura mais baixa por onde passa as pelotas e onde a pré-redução da carga ocorreria.

3-INTRODUÇÃO

O minério de cromita é composto de espinélio, o qual tem uma fórmula química que pode ser representada como AB_2O_4 , onde **A** representa os cátions bivalentes(Fe, Mg) situados no interstícios tetraédricos e **B** representa os cátions trivalentes (Cr, Al, Fe) situados nos interstícios octaédricos. Em alguns casos, cátions tetravalentes (Ti) substituem cátions trivalentes nos interstícios octaédricos, resultando em um ulvoespinélio com a seguinte fórmula química Fe_2TiO_4 , dos quais metade dos íons de Fe^{2+} ocupam os interstício tetraédricos e a outra metade ocupa os interstício octaédricos. Cada célula unitária do espinélio constitui-se de oito unidades de AB_2O_4 , em um reticulado CFC(cúbico de face centrada) de 32 átomos de oxigênio que geram 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. A distribuição dos cátions entre os interstícios **A** e **B** podem resultar em dois tipos de estruturas de espinélio. Espinélio normal que tem 8 cátions bivalentes nos interstícios tetraédricos e 16 cátions trivalentes nos interstícios octaédricos da seguinte forma^[1,2]:



A outra forma é o espinélio inverso o qual tem 8 dos 16 cátions trivalentes em interstícios tetraédricos e os interstícios octaédricos são ocupados por 8 trivalentes e 8 bivalentes cátions da seguinte forma:



Uma partícula de cromita é composta de camadas concêntricas de células unitárias^[1,2,6]. Para a cromita sul-africana, com a composição química apresentada na tabela 3, a estequiometria da célula unitária pode ser descrita da seguinte forma:

(Cálculos apresentados no Anexo A)



A fórmula unitária para a cromita brasileira seguindo o mesmo procedimento descrito no anexo A, tem-se a seguinte estequiometria para a célula unitária(Cálculo no Anexo B):



No entanto verifica-se que dessa forma a estrutura do espinélio se encontra desequilibrada, pois na verdade o número de íons nos interstícios tetraédricos tinha que ser 8 ao invés de 9,94 e o número de íons no interstício octaédrico tinha que ser 16 ao invés de 14,06.

De acordo, com as composições das diversas cromitas expostas na tabela 3, pode-se verificar que a cromita grega se assemelha muito com a cromita brasileira. Cálculos da fórmula unitária e evidências através de análises de raio-x para a cromita grega mostraram em trabalhos como de Lekatou^[10,11,12], que a célula unitária do espinélio da cromita está dispersa em uma matriz de serpentinito($Mg_3Si_{1.8}O_{4.5}(OH)_{4.2}$) no minério.

Tabela 3: Composição química dos minérios de cromita de várias regiões

Componente	Sul-africanas(%)	Grega(%)	Zimbabwe(%)	Brasileira(%) (Jacurici)
Cr ₂ O ₃	47,50	49,34	50,08	41,20
Fe _{total}	26,25	-	-	-
FeO	18,78	3,38	-	16,86
Fe ₂ O ₃	8,29	11,38	14,82	-
Al ₂ O ₃	14,90	9,17	10,00	17,29
MgO	9,70	18,24	17,00	15,63
TiO ₂	0,43	0,14	-	-
CaO	0,05	0,20	0,30	-
SiO ₂	1,00	6,60	4,71	5,66
MnO	-	0,25	-	-

A presença desta matriz serpentinito verifica-se devido ao alto teor de SiO₂ e MgO presente no minério. Portanto é esperado que uma parte estequiométrica do MgO presente no minério entre na fórmula unitária da cromita e a outra combina-se com a SiO₂ para a formação do serpentinito. Portanto, assumindo que todo a sílica presente na composição do minério faz parte da

estrutura do serpentinito, pode se dizer que a célula unitária da cromita brasileira é da seguinte forma : (Cálculo no Anexo C).



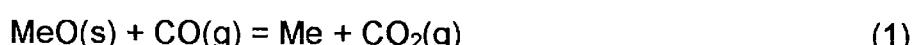
Verifica-se que a célula unitária da cromita brasileira considerando que cerca de 6,29% do MgO presente no minério vai para a estrutura do serpentinito, demonstra-se mais equilibrada estequiométricamente e eletronicamente. Mas ainda permanece desequilibrada, porém como na análise química feita na cromita só foi registrado o valor de Fe total, portanto pode ser que haja íons Fe³⁺, que no caso iriam para o interstícios octaédricos e proporcionariam um equilíbrio tanto eletrônico como estequiométrico da célula unitária do espinélio da cromita.

Através desta célula unitária, todas análises, tanto cinética quanto termodinâmica será feita supondo que a cromita do vale do Jacurici tem a célula unitária descrita logo acima com os cálculos do Anexo C.

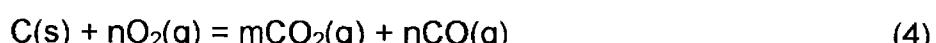
4-ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA

A pré-redução da cromita consiste essencialmente de uma redução no estado sólido de óxido metálicos a partir de um redutor que essencialmente tem carbono na sua composição química. No trabalho de Rankin^[35] é discutido os 4 possíveis mecanismos pelo qual um óxido metálico no estado sólido pode ser reduzido pelo carbono, onde Me é o metal.

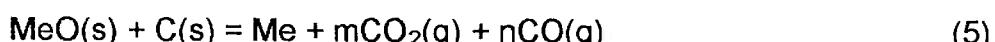
→ **Esquema 1:** O óxido é reduzido pelo CO que é formado pela gaseificação do carbono pelo CO₂ (reação de Boudouard). (Redução Indireta)



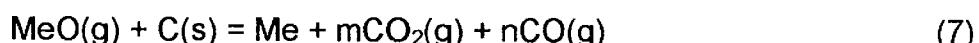
Esquema 2: O óxido dissocia em metal e oxigênio com subsequente oxidação do carbono.



→ **Esquema 3:** O direto contato entre o óxido e o carbono, promovendo a formação de uma camada metálica ou de óxido e a redução prossegue através da difusão do carbono através desta camada para o interior, onde ocorre a seguinte reação.(Redução Direta)



Esquema 4: O óxido metálico vaporiza-se e reage com o carbono sólido da seguinte forma:



No entanto, os mecanismos que podem ser assumidos para a redução dos óxidos metálicos presentes no minério de cromita seria o de redução direta(esquema 3) ou redução indireta(esquema 1), devido a temperatura em que ocorre a pré-redução do minério de cromita torna-se impossível ocorrer os mecanismos propostos no esquema 2 e 4.

Primeiramente, a análise consistirá na verificação das energias livres de formação dos principais elementos envolvidos, as quais são expostas na tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Energias livres de formação dos principais elementos envolvidos onde^[50]:

$$\Delta G^\circ = A + BT \text{ (cal/mol)}$$

$\langle e \rangle$: e sólido

$\{e\}$: e líquido

(e) : e gasoso

Nº	Reação Química	A	B
1	$\langle Cr_2O_3 \rangle = 2\langle Cr \rangle + 3/2(O_2)$	265330	-59.11
2	$\langle Cr_7C_3 \rangle = 7\langle Cr \rangle + 3\langle C \rangle$	36700	8.90
3	$\langle Cr_{23}C_6 \rangle = 23\langle Cr \rangle + 6\langle C \rangle$	74000	18.5
4	$\langle Cr_3C_2 \rangle = 3\langle Cr \rangle + 2\langle C \rangle$	18900	4.22
5	$\langle Fe_3O_4 \rangle = 3\langle Fe \rangle + 2(O_2)$	263430	-73.46
6	$\langle Fe_2O_3 \rangle = 2\langle Fe \rangle + 3/2(O_2)$	194580	-59.91
7	$\langle Fe \rangle = \{Fe\}$	3000	-1.82
8	$\langle FeO \rangle = \langle Fe \rangle + 1/2(O_2)$	63030	-15.38
9	$\langle Fe_3C \rangle = 3\langle Fe \rangle + \langle C \rangle$	-2685	2.63
10	$\langle FeOCr_2O_3 \rangle = \langle Fe \rangle + \langle Cr_2O_3 \rangle + 1/2(O_2)$	75700	-17.35
11	$(CO_2) = \langle C \rangle + (O_2)$	94490	0.13
12	$(CO) = \langle C \rangle + 1/2(O_2)$	27340	20.5

Será adotado para análise termodinâmica imediata, que durante a pré-redução da cromita apenas o mecanismo descrito pelo esquema 1 seja responsável pela redução no estado sólido da cromita, descartando inicialmente o mecanismo de redução pelo carbono descrito no esquema 3, devido a isso só ocorrer logo início, quando existe o contato físico entre o carbono e a partícula de cromita.

Conforme o esquema 1 de redução no estado sólido, que diz que a redução do óxido é promovida pelo (CO) formado através da reação de Boudouard, pode-se escrever as principais reações químicas com seus respectivos ΔG° de formação para a redução da cromita FeOCr_2O_3 resultando em diversos produtos possíveis e identificados em diversos trabalhos através de análises químicas dos produtos obtidos.

Na tabela 5 abaixo será mostrado as principais reações químicas possivelmente envolvidas na pré redução da cromita com base nos dados da tabela 4 acima.

Tabela 5: Possíveis reações químicas durante a pré redução carbotérmica da cromita.

Nº	Combinação	Reação Química	A	B
12	10-11	$2(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + (\text{CO}_2)$ (reação de Boudouard)	-39810	40.87
13	7-10-11	$\langle \text{FeO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{CO}_2)$	-4120	4.99
14	9-12	$\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	8550	3.02
14	14-12	$\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \{ \text{Fe} \} + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	11850	1.2
15	1-13-12	$\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr} \rangle + 4(\text{CO}_2)$	72430	5.02
16	2-14-12	$7\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + 40(\text{CO}) = 7\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle + 34(\text{CO}_2)$	194750	262.56
17	3-14-12	$23\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + 116(\text{CO}) = 23\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle + 104(\text{CO}_2)$	1040170.4	568.8
18	4-14-12	$3\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + 20(\text{CO}) = 3\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle + 16(\text{CO}_2)$	20250	170.1
19	8-13-12	$3\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + 5(\text{CO}) = \langle \text{Fe}_3\text{C} \rangle + 3\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}_2)$	-11475	47.28
20	1-11-12	$\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 3(\text{CO}) = 2\langle \text{Cr} \rangle + 3(\text{CO}_2)$	63880	2.00

A partir destas reações e dos ΔG° consegue-se escrever as constante de equilíbrio para cada reação envolvida na pré-redução da cromita.

Para a reação (12) de Boudouard tem-se a seguinte constante de equilíbrio :

$$K_{12} = a_c * PCO_2 / P^2CO \quad (8)$$

onde $\log(K_{12}) = -\Delta G^\circ_{12} / 1,987*T$

K_{12} – Constante de equilíbrio da reação 12 (Boudouard)

a_c – Atividade do carbono no estado sólido

PCO – Pressão parcial do gás CO

PCO₂ – Pressão parcial do gás CO₂

ΔG°_{12} – Energia livre padrão da reação 12

Assumindo que a a_c é unitária pois o carbono é sólido na faixa de temperatura utilizada, tem-se que :

$$K_{12} = PCO_2 / P^2CO \quad (9)$$

Para a reação de redução da cromita n.^o 14 a constante de equilíbrio é a seguinte:

$$K_{14} = aFe * aCr_2O_3 * PCO_2 / aFeOCr_2O_3 * P^2CO \quad (10)$$

onde $\log(K_{14}) = -\Delta G^\circ_{14} / 1.987*T$

K_{14} – Constante de equilíbrio da reação 14

ΔG° - Energia livre padrão da reação 14

aFe – Atividade do ferro metálico

aCr_2O_3 - Atividade do óxido de cromo

$aFeOCr_2O_3$ – Atividade do espinélio de cromita

PCO e PCO₂ – Pressões parciais dos gases

Para o caso de um espinélio puro de FeOCr₂O₃ tem-se que sua atividade pode ser considerada unitária, o que não é verdade segundo Hino^[18,19], que diz

que o minério cromita é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe_3O_4) livre, mais $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\text{Cr}_2\text{O}_3$, MgOAl_2O_3 e $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido. Caso for considerado que o Fe_3O_4 no processo de pré redução é facilmente reduzido, em relação aos outros componentes da cromita, pode-se considerar que a cromita no processo de pré redução é basicamente composta de uma estrutura complexa no estado sólido do tipo $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ - MgOAl_2O_3 coexistente com $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$, o que comprova isto é que as principais cromitas do mundo tem suas composições presentes no plano do pseudoternário do diagrama tetragonal do sistema $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ como mostra a figura 3.

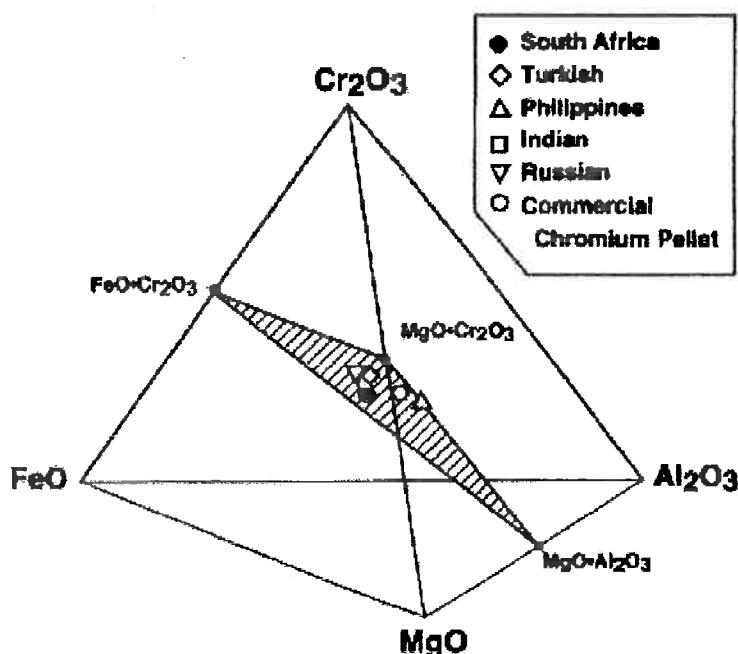


Figura 3: Composições típicas dos minérios de ferro-cromo(cromita) existentes no mundo em %molar^[18,19]

Com relação as atividades dos produtos da reações também não pode ser consideradas unitárias em toda faixa de temperatura da pré-redução. Para uma análise imediata será feito os cálculos termodinâmicos considerando as atividades dos compostos envolvidos na pré-redução da cromita como sendo unitárias, através da construção de um gráfico que relaciona $\log(\text{PCO}_2/\text{PCO})$ versus $1/T$, do qual será possível extrair as relações PCO_2/PCO fornecidas pela relação de Boudouard em cada temperatura e compara-las com as relações PCO_2/PCO necessárias para ocorrer cada reação de redução da cromita, e nesta

mesma temperatura, dando um determinado produto. Assim sendo, será possível saber para cada reação a temperatura onde ela se torna possível de ocorrer termodinamicamente.

Para a construção deste gráfico torna-se necessário a realização do mesmo procedimento feito acima para a reação 12 e 13 para todas as reações descritas na tabela 5.

4.1-ANÁLISE CONSIDERANDO ATIVIDADES DOS ELEMENTOS ENVOLVIDOS UNITÁRIAS

Esta análise será feita considerando que as atividades dos elementos envolvidos são unitárias.

Para a reação nº12, reação de Boudouard, tem-se que a constante de equilíbrio é da seguinte forma:

$$K_{12} = \text{PCO}_2 / \text{P}^2\text{CO}$$

Fazendo os cálculos utilizando o ΔG° da reação nº12, na faixa de temperatura de 700°C até 1700°C, tem-se que a relação $\text{PCO}_2 / \text{PCO}$ varia nesta faixa conforme a figura 4 abaixo:

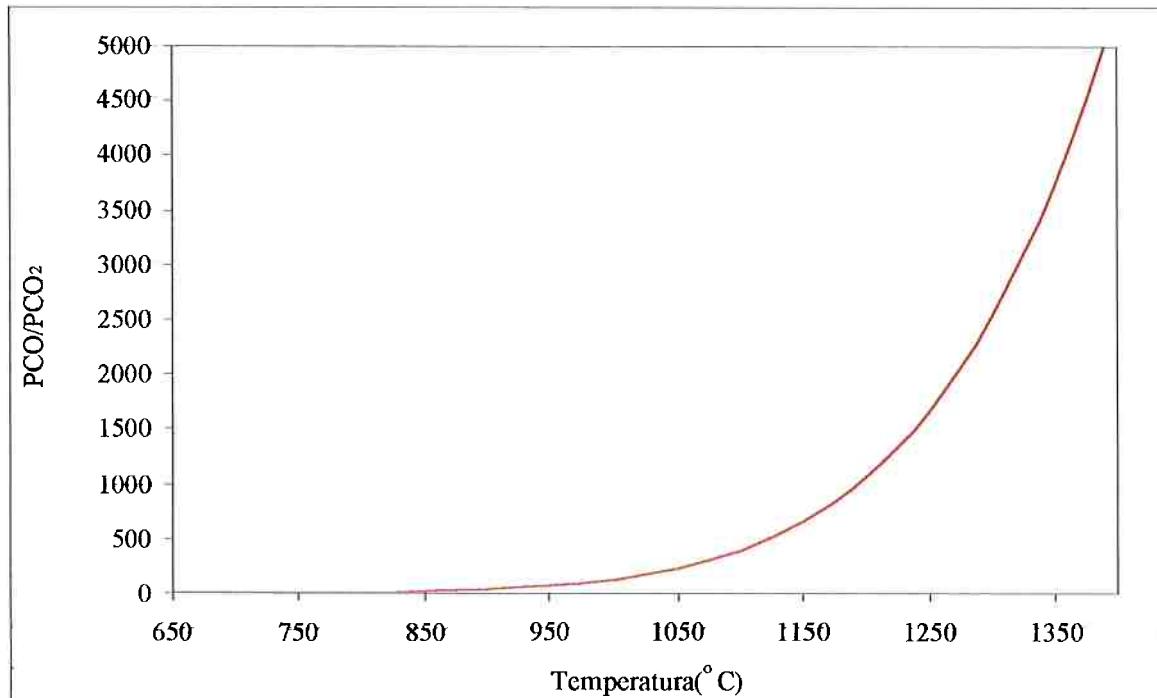


Figura 4: Variação da relação PCO_2/PCO fornecidas pela reação nº12(reação de Boudouard) em função da temperatura.

Verifica-se que a pressão parcial de (CO) em equilíbrio na temperatura de 1100K(827°C) já é uma ordem de grandeza maior que a pressão parcial de (CO₂). E essa diferença aumenta exponencialmente, chegando ao ponto de a pressão parcial de (CO) ser a 1100°C 200x maior que a pressão de (CO₂) e a 1400°C cerca de 5000x maior, demonstrando a necessidade da construção do gráfico em escala logarítmica.

Para as reações de redução da cromita descritas na tabela 5, as relações PCO₂/PCO necessárias estão descritas na figura 5 abaixo :

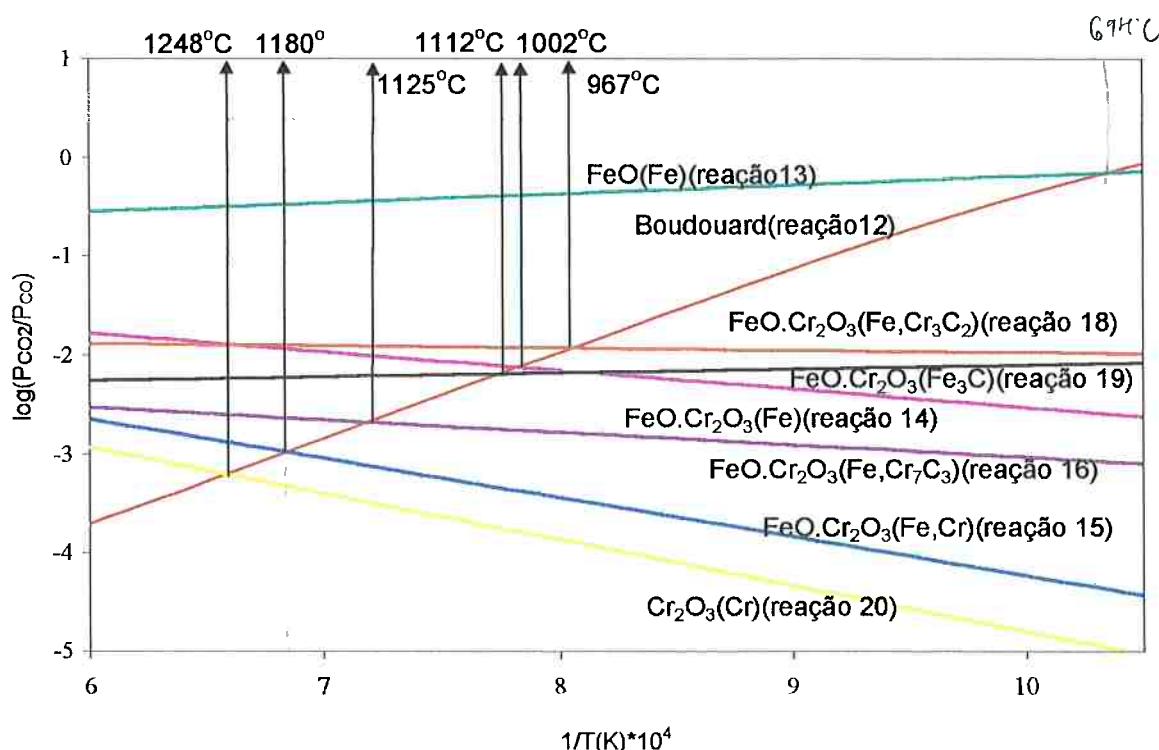


Figura 5: Relação PCO₂ /PCO em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO selecionadas que constam da tabela 5, considerando PCO+PCO₂=1.

Na figura 5 verifica-se que o óxido FeO se presente livre no minério, isto é com atividade unitária, é o que tem a redução, termodinamicamente, mais favorável ocorrendo a partir de 694°C. Esta temperatura foi extraída graficamente, sendo a temperatura onde ocorre o cruzamento das curvas de redução do FeO com a curva de Boudouard, pois verifica-se que somente após este cruzamento a reação de Boudouard fornece a relação PCO₂/PCO necessária para a redução do FeO para Fe. O mesmo foi feito para o óxido de

cromo<Cr₂O₃> e verificou-se que este somente poderia ser reduzido a <Cr> se a temperatura fosse de 1248°C se presente no estado puro. Da mesma forma, foi extraído dessa figura as temperaturas onde a cromita no estado puro poderia ser termodinamicamente reduzida a diversos produtos e verificou-se que somente a partir 1000°C o óxido de ferro presente na estrutura da cromita, e esta com atividade unitária, seria reduzida pelo (CO) através da reação 14 dando <Fe>. Uma diferença de aproximadamente 310°C, o que indica que o óxido de ferro na estrutura da cromita está com sua atividade rebaixada. Também a partir da figura 5 pode se verificar que a redução do óxido de ferro da cromita pode ser realizada acima da temperatura de 1012°C se houver a formação de um carboneto de ferro do tipo <Fe₃C>(reação 19) em vez de <Fe> com atividade unitária.

Com relação ao óxido de cromo presente na estrutura da cromita verifica-se que a temperatura de redução da cromita dando um carboneto do tipo <Cr₇C₃> ocorre em torno de 1125°C(reação 16), enquanto que a redução da cromita dando <Cr> (reação 20) puro só ocorre a partir de 1180°C.

4.2-ANÁLISE CONSIDERANDO ATIVIDADE DA CROMITA NÃO UNITÁRIA

Como foi dito anteriormente o minério de cromita é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe₃O₄) livre, mais FeO·Cr₂O₃, MgO·Cr₂O₃, MgO·Al₂O₃ e (Cr,Al)₂O₃, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido^[18,19].

No entanto, a atividade do espinélio de cromita não pode ser considerada unitária e segundo Hino^[18,19], o qual avaliou a atividade do FeO·Cr₂O₃ em uma estrutura complexa no estado sólido do tipo FeO·Cr₂O₃ - MgO·Cr₂O₃- MgO·Al₂O₃ coexistente com (Cr,Al)₂O₃ e observou um desvio negativo da idealidade, como mostra a figura 6, na temperatura de 1300°C.

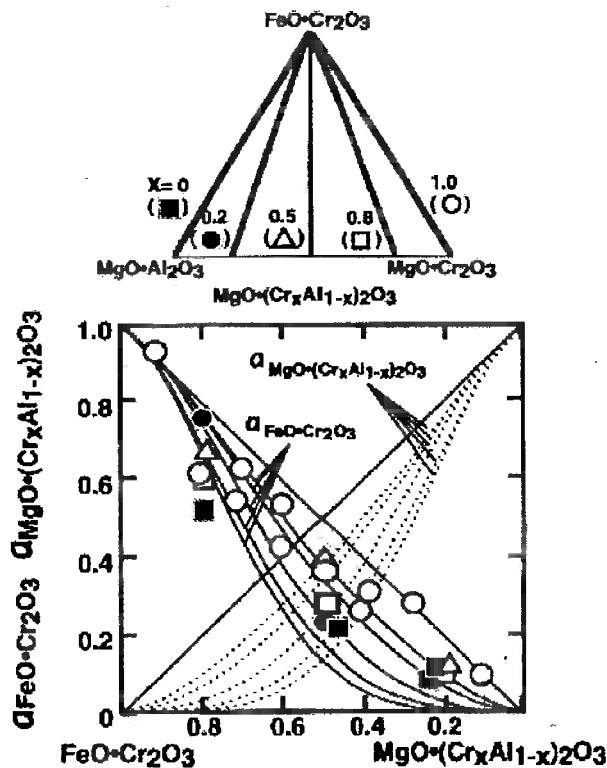


Figura 6: Atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ na estrutura complexa da célula unitária da cromita de $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ em uma solução sólida saturada de $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ a 1300°C .

Da figura 6 é possível extrair as atividades dos componentes da estrutura da célula unitária da cromita, isto é, tendo uma célula unitária construída pelo modelo de Soykan^[1,2] é possível tirar o valor de X e achar a atividade $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ através do gráfico da figura 6 acima.

No trabalho de Hino também foi determinado os coeficientes de atividades dos elementos $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ - MgOAl_2O_3 e chegou as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} R.T.\ln(\gamma_{\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3}) = & -12800 \cdot N_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3}^2 - 92000 \cdot N_{\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - \\ & - 74000 \cdot N_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}^{14800} \end{aligned} \quad [11]$$

$$\begin{aligned} R.T.\ln(\gamma_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3}) = & -12800 \cdot N_{\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3}^2 - 30000 \cdot N_{\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}^2 + \\ & + 49200 \cdot N_{\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3} \end{aligned} \quad [12]$$

$$R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{MgO \cdot Al_2O_3}) = -92000 \cdot N^2_{FeO \cdot Cr_2O_3} - 30000 \cdot N^2_{MgO \cdot Cr_2O_3} - [13]$$

$$109200 \cdot N_{FeO \cdot Cr_2O_3} \cdot N_{MgO \cdot Cr_2O_3}$$

onde N_i é a fração molar do composto, T é a temperatura absoluta e R é a constante universais dos gases ideais em J/mol.K.

A partir destas expressões e da estequiometria da célula unitária da cromita é possível descobrir o coeficiente de atividade ($\gamma_{FeO \cdot Cr_2O_3}$) em diversas temperaturas, e portanto retirar a atividade do $FeO \cdot Cr_2O_3$ no minério de cromita em questão.

Para a cromita brasileira em questão tem-se que a célula unitária é da seguinte forma, como já foi dito:



Através da manipulação da célula unitária tem-se a seguinte expressão :



Desta estequiometria tira-se as frações molares de cada elemento e obtém o seguinte valores:

$$N_{FeO \cdot Cr_2O_3} = 0,52 \quad (14)$$

$$N_{MgO \cdot Al_2O_3} = 0,38 \quad (15)$$

$$N_{MgO \cdot Cr_2O_3} = 0,10 \quad (16)$$

Através dos valores obtidos das frações molares de cada elemento e da expressão 11 acima, pode-se verificar como varia o coeficiente de atividade da cromita $FeO \cdot Cr_2O_3$ em função da temperatura(figura 7).

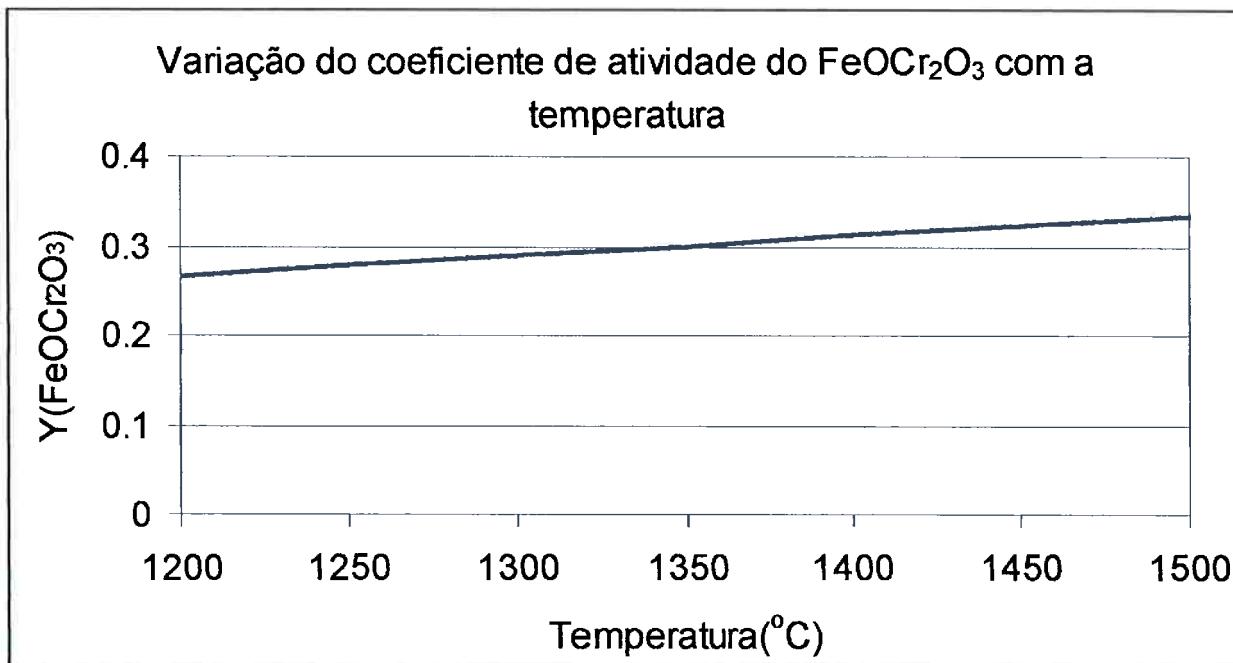


Figura 7: Variação do coeficiente de atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita do Vale do Jacurici com a temperatura.

A partir da figura 7 nota-se que o coeficiente de atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ na faixa de temperatura de interesse para a pré-redução da cromita varia muito pouco de 0,27 a 1200°C até 0,33 para temperatura de 1500°C.

A atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ pode ser determinada através da seguinte expressão :

$$a_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} = \gamma_{\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (17)$$

Portanto, dá para se verificar a variação da atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ com a temperatura na faixa de interesse da pré-redução, como pode ser visto na figura 8.

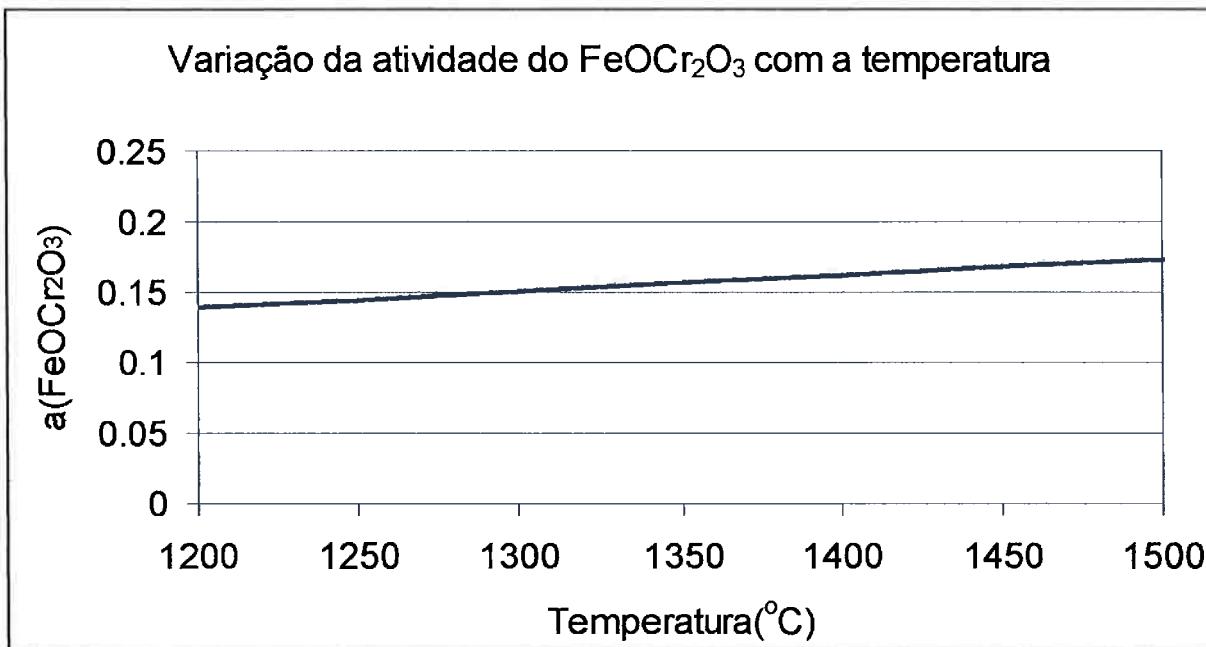


Figura 8: Variação da atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita com a temperatura.

A partir da figura 8 verifica-se que a atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ varia muito pouco, sendo que a 1200°C está por volta de 0,14 e a 1500°C é de 0,17.

A partir deste dado é possível construir o mesmo gráfico da figura 5 acima, só que agora considerando que atividade da cromita está rebaixada.

Então para a reação de redução da cromita n.º 14 a constante de equilíbrio é a seguinte:

$$K_{14} = a\text{Fe} \cdot a\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{PCO}_2 / a\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{PCO} \quad (18)$$

onde $\log(K_{14}) = -\Delta G^\circ_{14} / 1.987 \cdot T$

K_{14} – Constante de equilíbrio da reação 14

ΔG° - Energia livre padrão da reação 14

$a\text{Fe}$ – Atividade do ferro metálico

$a\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Atividade do óxido de cromo

$a\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ – Atividade do espinélio de cromita

PCO e PCO_2 – Pressões parciais dos gases

Supondo que a atividade do $\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$ é igual a 0,155, uma média na faixa de temperatura de interesse e ainda considerando que as atividades dos

produtos Fe e Cr₂O₃ são unitárias tem-se que a constante de velocidade será da seguinte forma :

$$K_{14} = PCO_2 / 0,155 * PCO \quad (19)$$

Após realizar o mesmo procedimento para todas as reações de redução da cromita obteve o seguinte gráfico descrito na figura 9.

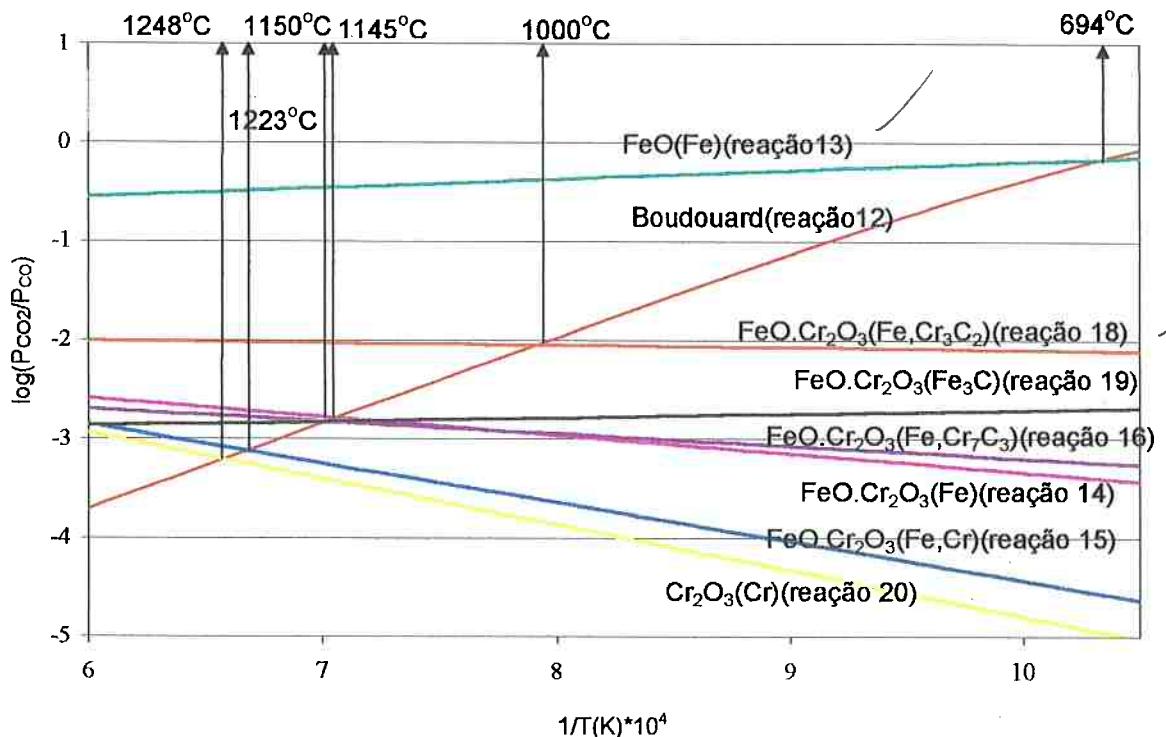


Figura 9: Relação PCO₂ /PCO em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO selecionadas que constam da tabela 5, considerando PCO+PCO₂=1 e atividade do FeOCr₂O₃ no minério igual a 0.155.]

A partir da figura 9 acima, verifica-se que ocorre um aumento da temperatura mínima de redução da cromita, quando considera-se a atividade do FeOCr₂O₃ igual a 0.155. A temperatura mínima de redução do óxido de ferro FeO presente na estrutura da cromita é de 1145°C dando <Fe>, diferente do valor de 1000°C obtido quando considerado atividade unitária. O mesmo ocorre quando o produto é um carboneto de ferro do tipo Fe₃C, a temperatura mínima sobe de 1012°C para 1150°C.

Com relação a redução ao óxido de cromo presente na estrutura da cromita tem-se que a sua redução só pode ocorrer a uma temperatura de 1150°C dando um carboneto de cromo do tipo Cr₇C₃ e a uma temperatura de 1223°C dando Cr metálico com atividade unitária, superior as temperaturas de 1125°C e 1180°C obtidos quando considerado atividade do FeOCr₂O₃ unitária.

Portanto, quando $a_{\text{FeOCr}_2\text{O}_3} = 0.155$ no minério em questão, como é o caso da cromita brasileira tem se na tabela 6 abaixo as seguintes alterações.

Tabela 6: Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita com atividade unitária em relação as temperaturas mínimas para a redução do espinélio na cromita brasileira.

Reação	Produto $a_i=1$	T(°C) mínima	T(°C) mínima
		$a_{\text{FeOCr}_2\text{O}_3}=1$	$a_{\text{FeOCr}_2\text{O}_3}=0.155$
18	Fe;Cr ₃ C ₂	967	1000
14	Fe ; Cr ₂ O ₃	1002	1145
19	Fe ₃ C ; Cr ₂ O ₃	1012	1150
16	Fe ; Cr ₇ C ₃	1125	1150
15	Fe ; Cr	1180	1223

Seria cômodo dizer que termodinamicamente para uma temperatura superior a 1150°C, a cromita brasileira em questão poderia ser reduzida. Mas na verdade tem que se levar em conta as atividades dos produtos formados que podem não ser unitárias.

5-FATORES QUE AFETAM A TAXA DE REDUÇÃO DA CROMITA.

5.1-COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CROMITA

A composição química da cromita é de grande importância para o estudo da cinética da redução carbotérmica. Em trabalhos como o de Vazarlis^[7] é mostrado que a cinética da redução é fortemente afetada pela relação (Cr / Fe) existente na composição do minério cromita, Vazarlis verificou isto através do estudo de cromitas com esta relação diferente, usando os minérios derivados das minas gregas, Skoumtsa e Eretria os quais tem a relação (Cr / Fe) diferentes na sua composição, e também o minério derivado das minas sul-africanas. Através da figura 11 abaixo pode-se notar que para todas as temperaturas a cromita sul-africana é a que tem a maior taxa de redução em relação as outras cromitas, devido a essa cromita possuir uma relação (Cr / Fe) igual a 1,56 e a Eretria e Skoumtsa possuir relação (Cr / Fe) igual a 2,32 e 3,06, respectivamente. Portanto, através destes resultados pode-se concluir que a taxa de redução é maior, em processos de redução carbotérmica, para cromitas com que possuírem menor relação (Cr / Fe) na sua composição química. Isto ocorre devido a cromita que possuir maior relação (Cr / Fe) terá maior teor de cromo em sua composição, o qual geralmente na pré-redução carbotérmica a estas temperaturas é o que encontra maior dificuldade de sofrer redução. Dawson^[8] mostra para temperatura de 1200°C as diferentes taxa de metalização do ferro e do cromo na figura 10 abaixo, e pode –se verificar que a taxa de metalização do cromo é mais lenta que a do ferro, portanto resultando em uma taxa de metalização do cromo menor para uma cromita que tiver uma maior quantidade de cromo na sua composição.

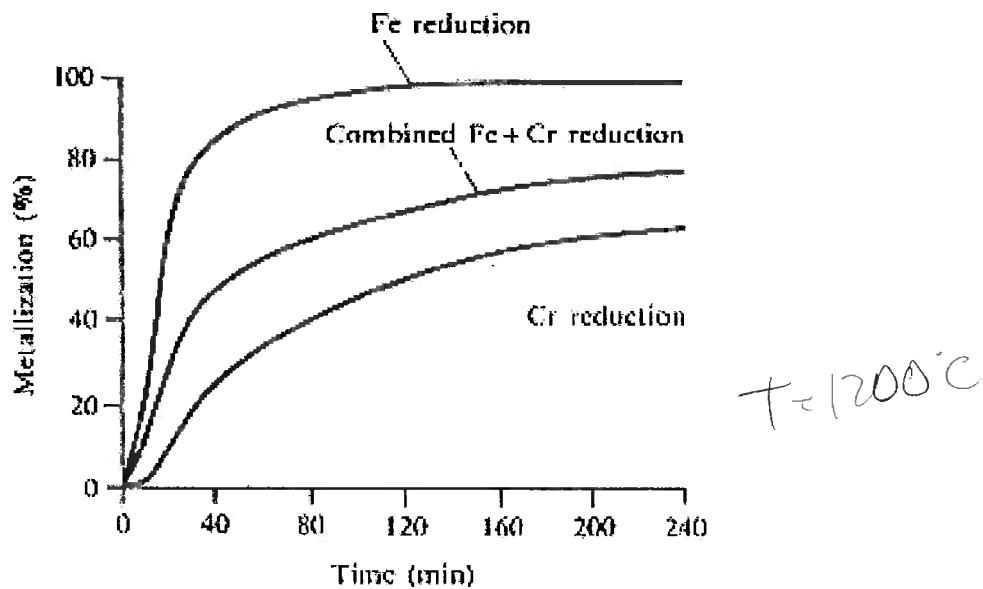


Figura 10: Taxa de metalização do ferro e do cromo em função da %redução da cromita sul-africana^[8].

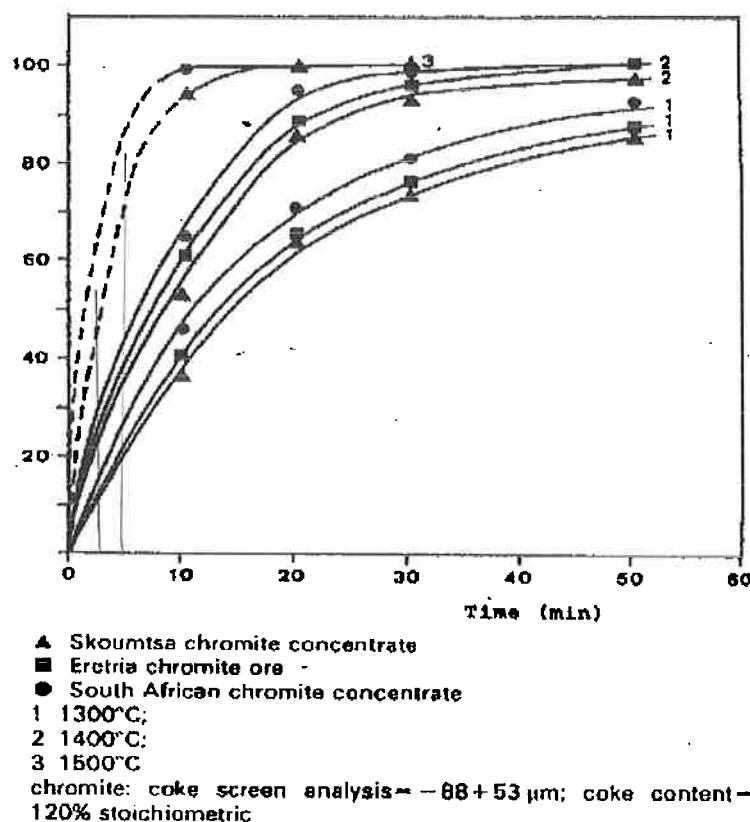


Figura 11 : Efeito da Composição e temperatura na % redução de várias cromita^[7]

5.2-TEMPERATURA

A partir da figura 11 pode-se notar que para as cromitas derivadas da Grécia e da África do Sul tem uma maior taxa de redução para temperaturas maiores. Segundo Ding^[4,5] isto ocorre devido a decomposição dos óxidos de ferro e cromo é um processo termicamente ativado. O efeito da temperatura é de fundamental importância no estudo da cinética de qualquer redução, tradicionalmente a velocidade de reações é avaliado através da determinação da energia de ativação aparente do processo, assumindo a prior a validade da lei de Arrhenius para o processo.

5.3- ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR

No trabalho de Ding^[4,5], foi realizado ensaios(figura 3) a 1500°C por 10 minutos para a cromita Grega e notou-se que conforme aumenta-se a %C de carbono na carga a % redução aumenta. Quando a quantidade de aproximadamente 30% em massa de carbono na carga a %redução atingia um patamar para um tempo de 10min, isto quer dizer que conforme aumenta a quantidade de redutor a velocidade da redução aumenta, até atingir o valor estequiométrico necessário para a redução dos óxidos metálicos presentes na carga.

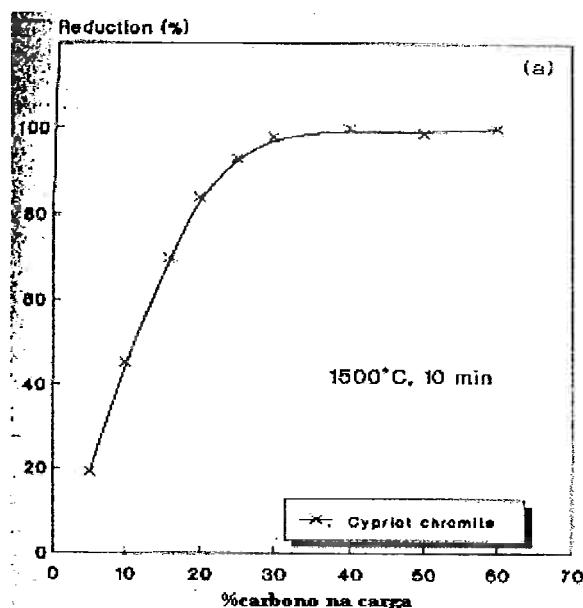


Figura 12: Efeito da variação da adição de redutor na redução da cromita^[4,5]

5.4-TAMANHO DA PARTÍCULA DO MINÉRIO.

A diminuição das partículas do minério também favorece a cinética de redução devido ao aumento da superfície para haver o contato com o agente redutor o mesmo ocorrendo para o tamanho das partículas do agente redutor. No trabalho de Varzalis^[7] verificou este fato para as cromitas gregas e para a sul-africana através de ensaios (figura 13 e 14) de redução com cromitas com granulometria médias diferentes.

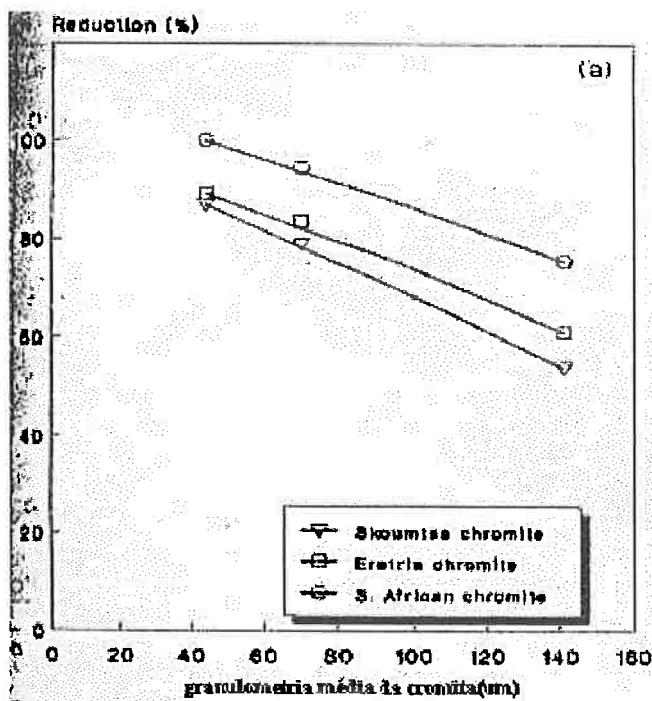


Figura 13: Efeito do tamanho médio dos grãos de cromita em função da %redução das diversas cromitas a 1400°C em 20min^[7].

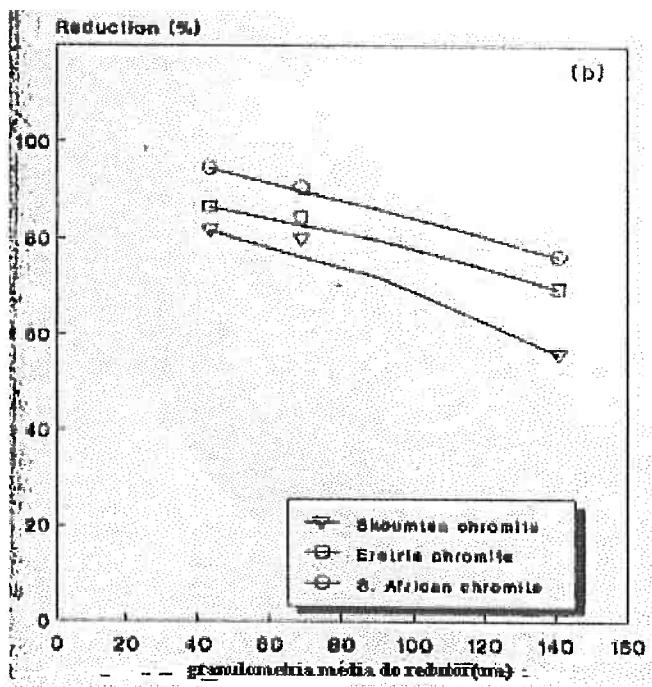


Figura 14: Efeito do tamanho médios dos grãos de redutor em função da %redução das diversas cromitas a 1400°C em 20min^[7].

5.5-A ADIÇÃO DE AGENTES FLUXANTES

Em trabalho como de Dawson^[8] foi verificado a intensificação da taxa de redução, em baixas temperaturas, com a adição de NaCl, o qual melhora a taxa da reação de Boudouard. Em altas temperaturas esta adição se torna benéfica devido a sua volatilidade.

Dawson também verificou a eficiência da adição de fluorita(CaF_2) e de uma mistura eutética de NaF-CaF_2 , onde ambas demonstraram aumento na cinética da reação.(figura 15)

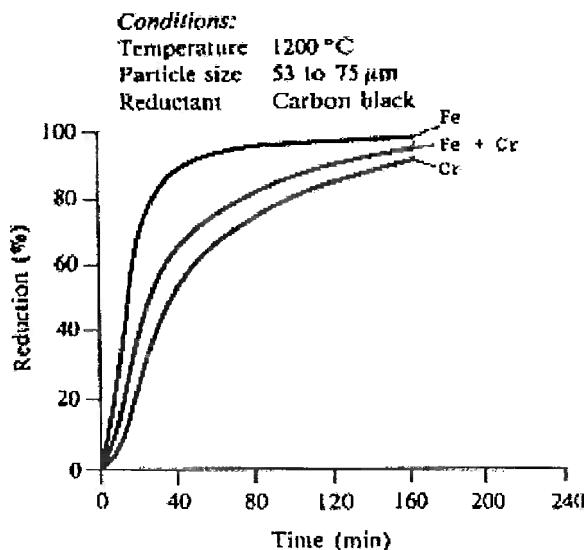


Figura 15: %Redução da cromita sul-africana em função do tempo a uma temperatura de 1200°C com 10% de adição de NaF-CaF₂.^[8]

Em curvas de TG verificou-se que durante o primeiro estágio da redução, onde predomina a redução dos íons Fe⁺² esta adição é indiferente, tornando apenas relevante para o aumento da taxa redução dos íons de cromo.

Na adição de CaO e SiO₂ em trabalhos como de Weber^[3] e Ding^[4,5] foi demonstrado que a adição CaO e SiO₂ favorecem a cinética de redução quando combinados de uma certa forma. Quando adicionados uma grande quantia de CaO é necessário uma baixa adição SiO₂ e vice-versa, devido a formação de fases como 3CaO·2SiO₂ e 3CaO·SiO₂, que diminui a eficiência da adição do fluxante em maior quantidade. Isto pode ser visualizado através da figuras 16, onde F(t) é a fração reduzida que é igual a % de redução em certo tempo dividido por 100.

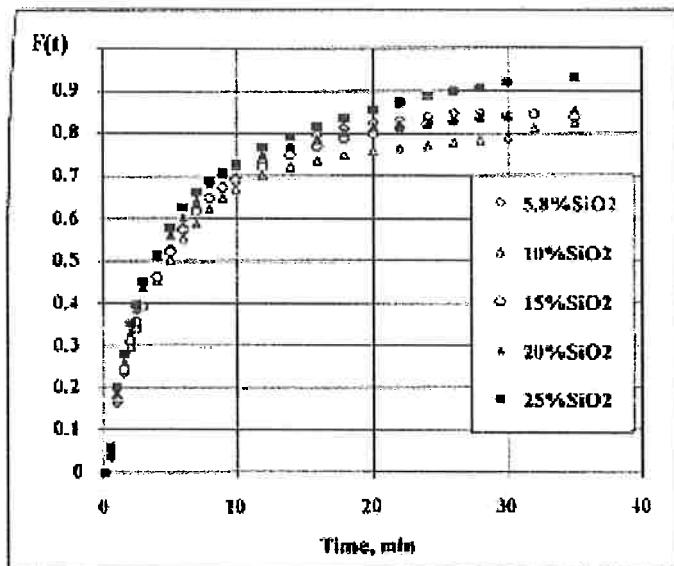


Figura 16: Redução com 15%CaO com variação do teor de SiO₂ a 1360°C^[4,5].

6-ANÁLISE CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA

Diversos trabalhos publicados buscam determinar os mecanismos que governam a redução carbotérmica da cromita desde a década de 70. Trabalhos como o de Barcza^[16] que dizia que a pré-redução carbotérmica da cromita era controlada pela difusão do carbono através da camada de produto, tempo depois Rankin^[35] sugeriu que o mecanismo era controlado pela resistência a penetração de (CO) através das fissuras das partículas de cromita. Já no final da década de 80 estudos mais minuciosos feitos por Sul-Africanos com técnicas de EDAX, mostraram que o controle cinético era pela difusão de íons através da camada de produto obtido^[1,2,6], este modelo será visto mais adiante no item 6.8- "MECANISMO DE CONTROLE DA CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA SEGUNDO SOYKAN".

No entanto, é do conhecimento que as reações envolvidas durante a redução carbotérmica envolvem reações nas quais um gás entra em contato com um sólido, reagindo com ele, transformando-o em um produto.

Para se selecionar um modelo de progressão de uma reação, isto é, a expressão de velocidade, é necessário que o modelo represente realmente a realidade e assim o modelo poderá descrever a realidade atual da cinética da redução.

Na literatura^[43], é apresentado o modelo sem reação no núcleo ou modelo do núcleo não-reagido, o qual será empregado na análise cinética da redução da cromita Jacurici.

6.1-MODELO DO NÚCLEO NÃO-REAGIDO

Este modelo diz que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula de cromita e em seguida a zona de reação move-se em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material totalmente convertido e sólido inerte. Este material é chamado de "cinza". Então, conclui-se que existe em qualquer instante um núcleo que não reagiu e que diminui com o tempo, como mostra a figura 17.

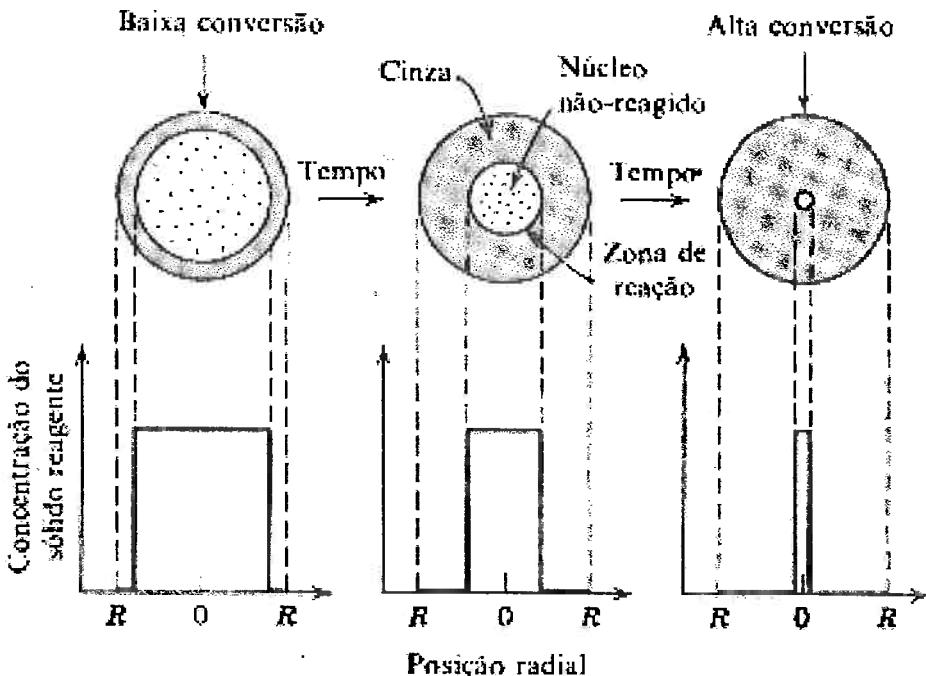


Figura 17: Modelo sem reação do núcleo^[43]

O modelo de núcleo não-reagido para partículas esféricas de tamanho constante pode ser aplicado para a redução carbotérmica da cromita e seria composto, basicamente de 3 estágios.

Estágio 1: Difusão do reagente gasoso CO(g) através da camada gasosa circundante da partícula para a superfície sólida da cromita.

Estágio 2: Difusão dos cátions através da camada de cinza do núcleo para a superfície da partícula onde serão reduzidos pelo agente redutor^[1,2,6] ou difusão do agente redutor (C) através da camada de cinza.^[16]

Estágio 3: Reação de CO(g) gasoso com o sólido na superfície da partícula ou nas fissuras da partícula de cromita.

6.2-CONTROLE POR DIFUSÃO ATRAVÉS DA CAMADA GASOSA

Quando o estágio 1 é o estágio controlador define-se : "Controle de difusão através da camada gasosa". Este estágio será o controlador quando existir um resistência para a difusão do gás CO(g) através desta camada. Sempre que este estágio for o controlador a concentração no contorno para o regime do gás CO(g) será como mostra a figura 18.

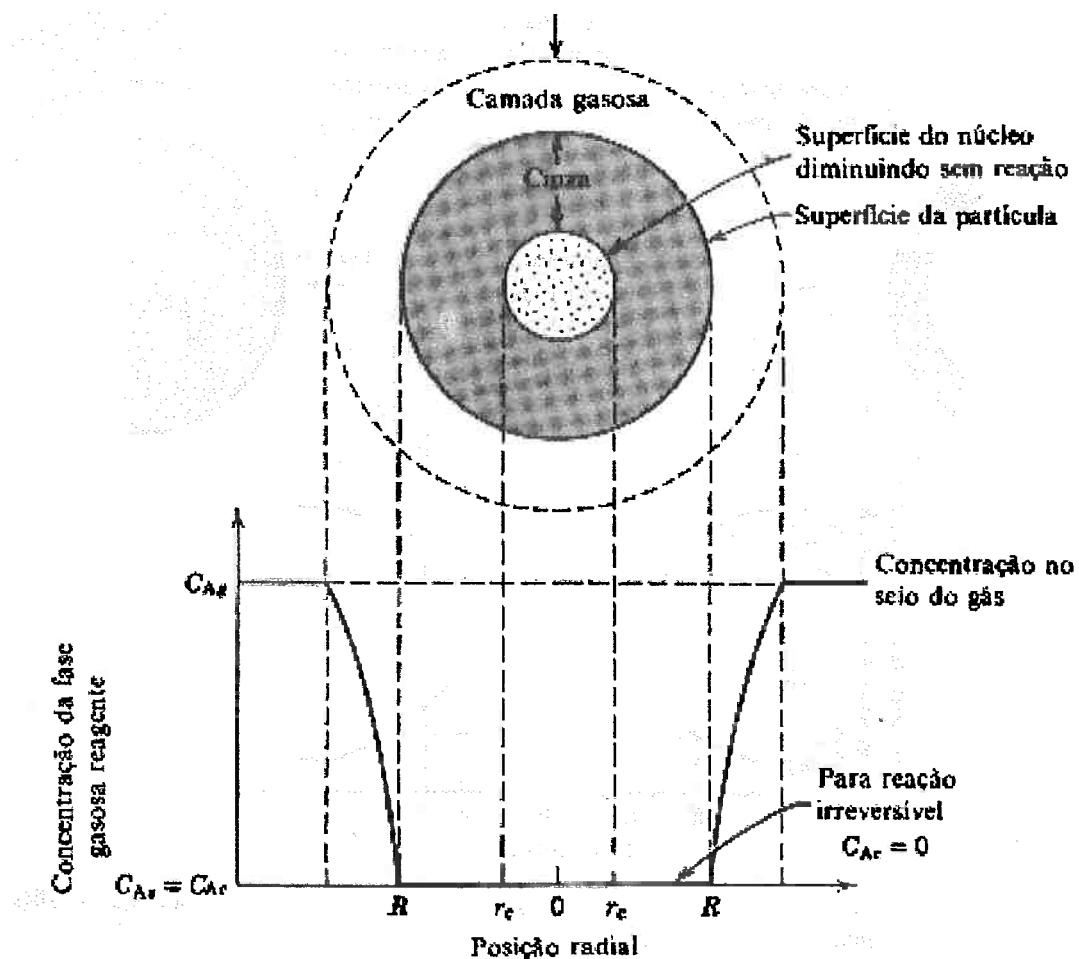


Figura 18: Representação de uma partícula de cromita em reação quando a difusão através da camada gasosa é a etapa controladora, onde A seria o CO(g).^[43]

Nota-se a partir da figura 18 que se A for o gás CO(g) como na redução da cromita não existiria reagente(CO(g)) na superfície da partícula, portanto a concentração ($C_{\text{CO(g)g}} - C_{\text{CO(g)s}}$) é constante todo o tempo durante a reação da partícula. Baseando-se nisto e que a partícula é de tamanho constante e de forma esférica. A partir daí é possível deduzir a equação cinética^[43] e chegar na seguinte relação entre tempo e fração convertida de cromita para este modelo.

$$\frac{t}{\bar{\tau}} = X_c \quad (20)$$

t = tempo decorrido da redução

$\bar{\tau}$ = tempo para redução total da partícula

X_c = fração convertida de cromita

6.3-CONTROLE DE DIFUSÃO ATRAVÉS DA CAMADA DE CINZA

Quando o estágio 2 é o estágio controlador define-se : "Controle de difusão através da camada de cinza". Este estágio será o controlador quando existir uma resistência para a difusão dos cátions através desta camada no caso do modelo de Soykan ou de outros elementos, como no caso de difusão de carbono. A partir do esquema da figura 19, na literatura^[43] que discute a resistência para a difusão do gás CO(g) através da camada de cinza em certos modelos de redução, é possível deduzir a equação cinética que relaciona o tempo para redução completa, o tempo de redução e a fração convertida.

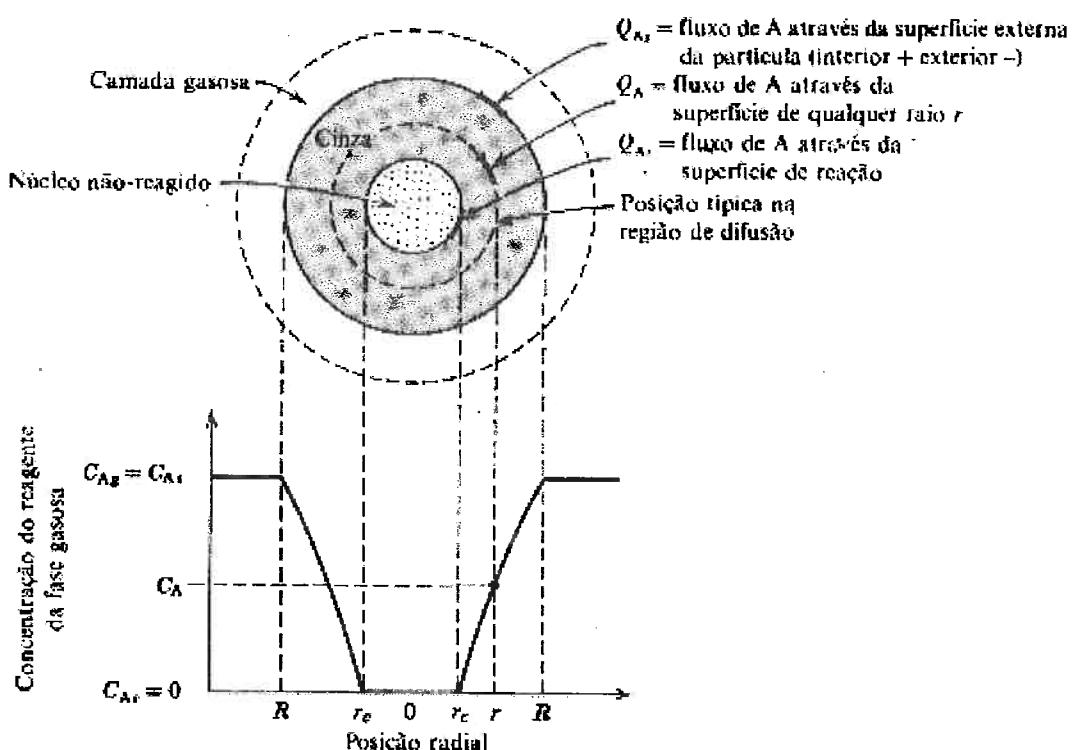


Figura 19: Representação de uma partícula em reação quando a difusão através da camada de cinza é a etapa controladora^[43].

A partir da dedução feita para o modelo de difusão de redutor através da camada de cinza torna-se possível chegar para o caso da difusão de íons^[1,2,6], basta inverter os gradientes de concentração, devido a existência de difusão dos cátions para o exterior da partícula, ao contrário do que ocorre para a difusão dos gases, chegando a uma equação cinética idêntica para o controle de difusão através da camada de cinza, a partir do esquema na figura 20.

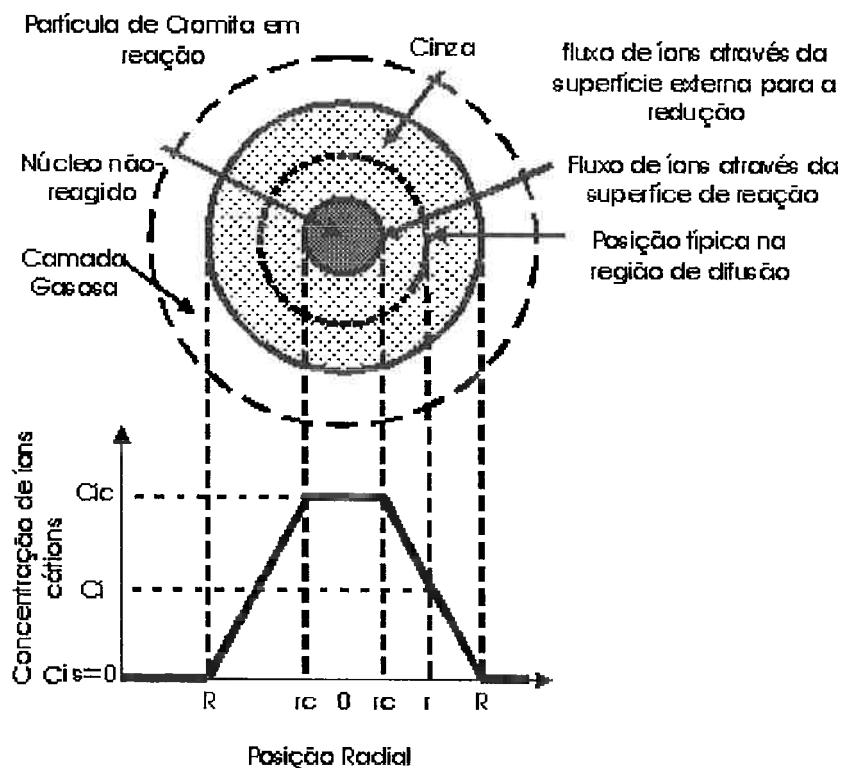


Figura 20: Representação de uma partícula de cromita em reação quando a difusão de cátions através da camada de cinza é a etapa controladora.

A equação cinética para o controle de difusão através da camada de cinza para a redução da cromita seria a seguinte:

$$\frac{t}{\mathfrak{T}} = 1 - 3 * (1 - Xc)^{\frac{2}{3}} + 2 * (1 - Xc) \quad (21)$$

t = tempo decorrido da redução

\mathfrak{T} = tempo para redução total da partícula

Xc = fração convertida de cromita

6.4-CONTROLE POR REAÇÃO QUÍMICA

Quando o estágio 3 é o estágio controlador define-se : "Controle por reação química". Este estágio será o controlador quando a reação química entre o reagente CO(g) e o núcleo não-reagido for a etapa controladora, isto é a etapa mais lenta. A figura 21 demonstra o gradiente de concentração dentro da partícula de cromita quando a reação química é o estágio controlador.

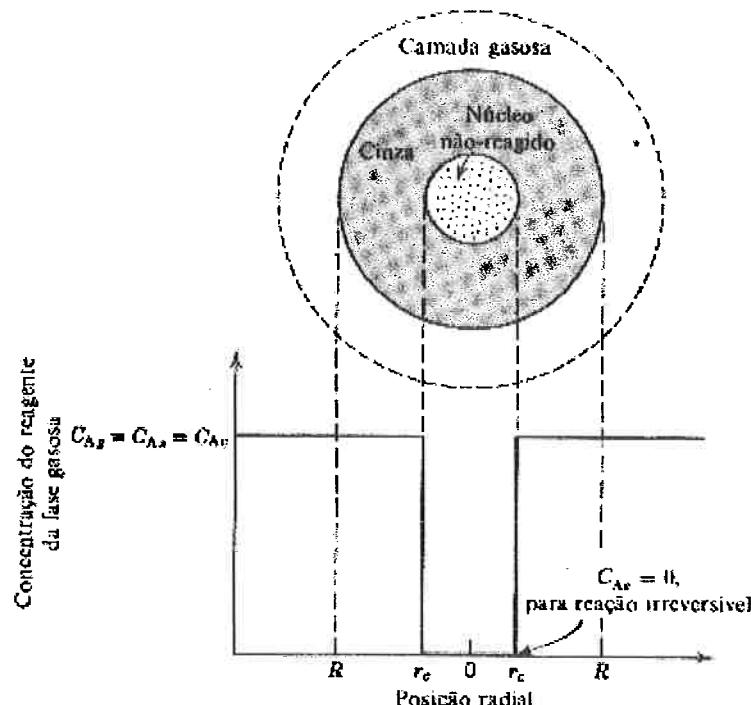


Figura 21: Representação de uma partícula em reação quando a reação química é a etapa controladora, onde a reação é $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{s}) + \text{CO(g)} \rightarrow \text{produtos}^{[43]}$.

Na literatura a partir da figura 21 foi deduzido a equação cinética que relaciona a fração convertida, o tempo de redução e o tempo total para a redução:

$$\frac{t}{\bar{\tau}} = 1 - (1 - Xc)^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

t = tempo.decorrido.da.redução

$\bar{\tau}$ = tempo para redução.total.da.partícula

Xc = fração.convertida.de.cromita

Sabendo-se isto é possível através de ensaios tanto isotérmicos quanto não isotérmicos saber o mecanismo controlador da cinética de redução. Basta saber a fração convertida de cromita para um certo tempo de reação.

6.5-CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE REDUÇÃO

Em muitos trabalhos^[1,2,3,4,5,7,8,9,10,11,13] a porcentagem de redução é expressada como sendo o valor da perda de massa para um certo tempo de

redução dividido pelo total da perda de massa para a total redução de todo os óxidos de ferro e de cromo do minério em questão através das seguintes reações:



A fração convertida em um certo tempo é expressa como sendo a %redução dividido por 100 da seguinte forma :

$$X_c = \%R/100 \quad (25)$$

A % R (porcentagem de redução) é expressa da seguinte forma :

$$\%R = \frac{(M_i - M_t)}{\Delta M_{teórico}} * 100 \quad (26)$$

onde M_i é a massa inicial da amostra

M_t é a massa no tempo t da amostra

$\Delta M_{teórico}$ é a variação de massa da carga em gramas para total redução dos óxidos de ferro e cromo através das reações 23 e 24

No entanto, o valor de $\Delta M_{teórico}$ varia para diferentes massas de cromita mais redutor dos diversos ensaios, por isso foi escrita uma relação para a % redução que independesse do valor da carga inicial de cromita mais redutor.

Essa relação para a % redução em um certo tempo será expressa a partir de porcentagens da seguinte forma :

$$\%R(t) = \frac{\%PM(t)}{W} * 100 \quad (27)$$

onde : $\%R(t)$ é a %redução em um certo tempo t de redução

$\%PM(t)$ é a porcentagem de perda de massa registrada pelos equipamentos

W é a porcentagem de perda de massa quando todo os óxidos de ferro e cromo são reduzidos a carbonetos do tipo M_7C_3 .

O cálculo da $\%PM$ é feito a partir da diferença de massa registrada pelo equipamento sobre a massa inicial da amostra, da seguinte forma:

$$\%PM = \frac{M_o - M_f}{M_o} * 100 \quad (28)$$

onde : M_f é a massa da final da carga após decorrido um tempo de redução

M_o é a massa inicial da carga adicionada ao reator.

O cálculo do W é feito supondo perda de massa da carga devido a formação do gás CO(g) , através das reações (23) e (24)

A carga é constituída de cromita e grafita então de acordo com o valor da quantidade de carbono da carga, o valor de W altera-se. Para uma quantidade de redutor uma vez estequiométrica, para a total redução do FeO e Cr₂O₃ da cromita a Fe₇C₃ e Cr₇C₃, respectivamente, tem que esse valor é calculado da seguinte forma:

A partir das reações (23) e (24) tem-se que a massa necessária de redutor, a ser adicionada em 100g de uma cromita com composição %FeO e %Cr₂O₃, é :

$$Mc = Mc_1 + Mc_2 \quad (29)$$

$$\text{onde } Mc_1 = \frac{\%FeO_{\text{cromita}} * 12 * 10}{71.85 * 7} \quad (30)$$

$$\text{e } Mc_2 = \frac{\%Cr_2O_3_{\text{cromita}} * 27 * 12}{152 * 7} \quad (31)$$

onde Mc1 é a massa de redutor estequiométrica para redução da %FeO_{cromita}

Mc2 é a massa de redutor estequiométrica para a redução da %Cr₂O_{3cromita}

Sabendo a quantidade adicionada de redutor é possível o cálculo da perda de massa W da seguinte forma:

Calcula-se o valor da %FeO e %Cr₂O₃ na carga da seguinte forma :

$$\%Cr_2O_3_{\text{carga}} = \frac{\%Cr_2O_3_{\text{cromita}} * 100}{Mc_{\text{carga}}} \quad (32)$$

$$\%FeO_{\text{carga}} = \frac{\%FeO_{\text{cromita}} * 100}{Mc_{\text{carga}}} \quad (33)$$

onde Mcarga é a soma da massa de redutor (igual a Mc se carga 1 vez estequiométrica) com a massa de cromita da carga .

Através destes valores e das reações (23) e (24) calcula-se os valores de perda de massa W1 e W2, que correspondem a %perda de massa quando todo FeO e Cr₂O₃ da carga se reduz Fe₇C₃ e Cr₇C₃, respectivamente, da seguinte forma:

$$W1 = \frac{7 * 28 * \%FeO_{\text{carga}}}{7 * 71,85} \quad (34)$$

$$W2 = \frac{21 * 28 * \%Cr_2O_3}{7 * 152} \quad (35)$$

Portanto o valor de W será :

$$W = W1 + W2 \quad (36)$$

Portanto pode-se obter o valor da fração convertida em um certo tempo de redução carbotérmica de uma carga cromita mais redutor.

Vale lembrar que a carga tem que ser totalmente calcinada, senão terá que ser efetuado um desconto na %PM devido a perda dos voláteis e da umidade presente na carga.

6.6-ANÁLISE CINÉTICA DE ENSAIOS ISOTÉRMICOS

Em ensaios isotérmicos onde a temperatura fica praticamente constante em todo o tempo da reação de redução, as equações cinética para cada modelo de controle cinético são lineares com o tempo de redução da seguinte forma :

Tabela 7: Modelos de controle cinéticos da redução da cromita para ensaio isotérmico

Controle de difusão através da camada gasosa	$Yg = Xc = Kg * t$
Controle através da difusão através da camada de cinza	$Yd = 1 - 3(1 - Xc)^{2/3} + 2(1 - Xc) = Kd * t$
Controle por reação química	$Yq = 1 - (1 - Xc)^{1/3} = Kq * t$

onde Kc , Kg e Kq são as constantes de velocidade de redução para cada estágio de controle da velocidade da redução da cromita em ensaios isotérmicos.

Portanto se traçado as curvas de Yg , Yd e Yq em função do tempo através dos valores obtidos de Xc (fração convertida) em cada tempo para uma mesma temperatura é possível determinar o modelo que mais representa a realidade da redução naquele intervalo de tempo e também determinar o valor da constante de velocidade para a mesma temperatura. Quando se obter os valores das constantes de velocidade(K) para cada etapa controladora da cinética em diversas temperaturas será possível levantar o gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ que fornecerá o valor da energia de ativação do processo.

O coeficiente angular do gráfico $\ln(k)$ versus $1/T$ é igual a Ea/R , onde Ea é a energia de ativação da redução da cromita e R é a constante dos gases. Essa igualdade verifica-se pela equação de Arrhenius:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} * T \quad (37)$$

onde K: constante de velocidade

T: temperatura em Kelvin

R: constantes dos gases

Ea: energia de ativação do processo

A: fator de frequência

Em diversos trabalhos como o de Vazarlis^[7] é dito que a cinética da redução é controlada pelo modelo da difusão através da camada de cinza na faixa de temperatura de 1200°C - 1500°C e através desta forma de cálculo chegou em uma energia de ativação que estava na faixa de 200 a 300 Kjmol⁻¹ para a cromita grega entre 300 e 400 Kjmol⁻¹ para a cromita cipriota dependendo da granulometria. Já Ding e Warner^[4,5] consideraram que num estágio inicial a cinética era controlado pelo modelo de reação química e no estágio final pelo modelo da difusão na camada de cinza, encontrando valores de energia de ativação entre 112 e 161 Kjmol⁻¹ no estágio inicial e entre 221 e 487 Kjmol⁻¹ nos estágios finais. Barcza^[16] adotando o modelo de difusão na camada de cinza obteve valores de energia de ativação entre 106,6 e 319,5 Kjmol⁻¹. Sundar Murti e Seshadri^[36] utilizando a mesma abordagem chegou a valores de energia de ativação de 474 Kjmol⁻¹.

6.7-ANÁLISE CINÉTICA DE ENSAIOS NÃO ISOTÉRMICOS

Para ensaios não-isotérmicos o tratamento matemático mais aceito para resultados cinéticos baseia-se nas seguintes equações^[45,46,47]:

$$\frac{dX_c}{dt} = k \cdot f(X_c) \quad (38)$$

onde Xc é a fração convertida, f(Xc) é uma função de Xc, t é o tempo de redução e k é a constante de velocidade.

A equação de Arrhenius exprime o valor de k em função da temperatura

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (39)$$

onde A é uma constante, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta em K e Ea a energia de ativação.

A temperatura é expressa da seguinte forma, supondo que se aplicou taxas constantes de aquecimento.

$$T = T_0 + Bt \quad (40)$$

onde T é a temperatura no instante t, T_0 é a temperatura no instante zero e B é a taxa de aquecimento.

Combinado-se as equações (38) e (39) tem-se :

$$\frac{dX_c}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R.T}\right) \cdot f(X_c) \quad (41)$$

Escrevendo na forma diferencial a equação (40) e substituindo em (41) tem-se:

$$\frac{d\alpha}{f(X_c)} = \frac{A}{B} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R.T}\right) \cdot dT \quad (42)$$

sabendo que $\int \frac{d\alpha}{f(X_c)} = g(X_c)$ tem-se que:

$$g(X_c) = \frac{A}{B} \int \exp\left(-\frac{Ea}{R.T}\right) \cdot dT \quad (43)$$

Fazendo uma substituição de variáveis da seguinte forma :

Sendo $u=Ea/(R.T)$, tem-se que $T=Ea/(R.u)$ e escrevendo na forma diferencial

$$\text{tem-se : } dT = \frac{Ea}{R.u^2} \cdot du \quad (44)$$

Substituindo em (43), tem-se:

$$g(X_c) = \frac{A.Ea}{B.R} \cdot \int_{T=0}^{T=T} \frac{\exp(-u)}{u^2} \cdot du \quad (45)$$

A solução para a integral da equação (45) que é mais utilizada é apresentada por Coats e Redfern^[48] que diz:

$$\ln \frac{g(X_c)}{T^2} = \ln \left[\frac{A.R}{B.E} \left(1 - \frac{2.R.T}{Ea} \right) \right] - \frac{Ea}{R.T} \quad (46)$$

Portanto a equação (46) possibilita a construção de um gráfico que relaciona $\ln \frac{g(X_c)}{T^2}$ versus $1/T$, resultando em uma reta onde o coeficiente angular será $(-Ea/R)$

Neste análise será utilizado as mesmas funções $g(X_c)$, que relaciona a fração convertida, dos ensaios isotérmicos para os diversos modelos descritos acima.

Tem-se :

Tabela 8: Modelos cinéticos para redução em ensaios não isotérmicos

Controle de difusão através da camada gasosa	$Y_g = g(X_c) = X_c$
Controle através da difusão através da camada de cinza	$Y_d = g(X_c) = 1 - 3(1 - X_c)^{2/3} + 2(1 - X_c)$
Controle por reação química	$Y_q = g(X_c) = 1 - (1 - X_c)^{1/3}$

Dos trabalhos revisados para pré-redução da cromita não foi encontrado nenhum que fizesse a análise cinética em ensaios não isotérmicos, inclusive esta análise cinética descrita e comumente utilizada para redução de minério de ferro.

6.8-MECANISMO DE CONTROLE DA CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA SEGUNDO SOYKAN

As etapas de redução da cromita pode ser descritos como uma seqüência de reações reduções através da técnica de análises de EDAX(análise de energia dispersa de Raio-x) e DRX. Perry^[6], Soykan^[2] comprovaram que o processo de redução da cromita era controlado por difusão iônica através desta técnica. Soykan^[2] revelou, através de desta técnica (figura 22 e 23), a existência de gradientes de concentração nas zonas externas da partícula, que permitiu concluir que os íons Fe^{2+} e Cr^{3+} difundem para fora da partícula e os íons Cr^{2+} , Al^{3+} e Mg^{2+} difundem para o interior da partícula.

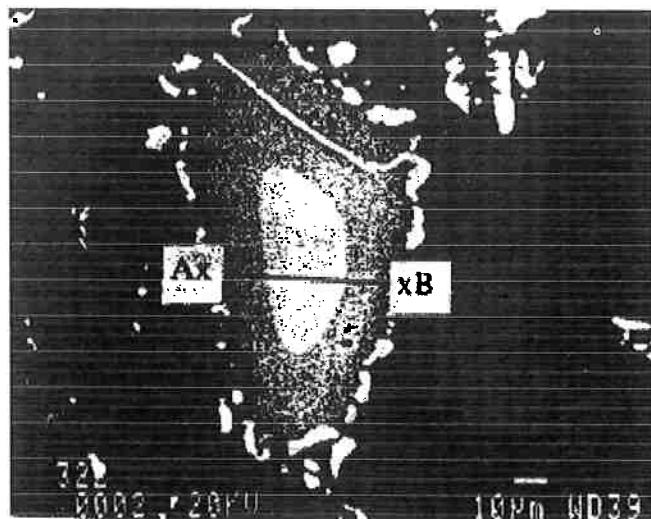


Figura 22: Imagem com elétron secundário de uma partícula de cromita sul-africana com 44,96% de redução a 1416°C^[2].

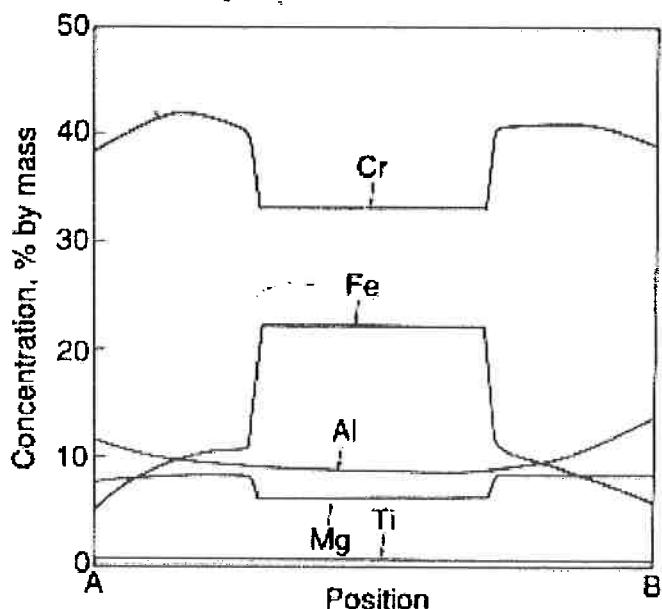


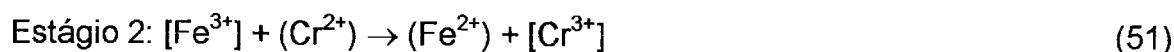
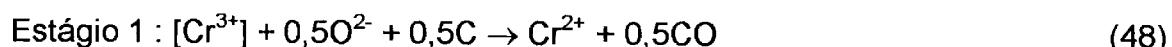
Figura 23: Perfis de concentração conseguido através da técnica de EDAX na partícula da figura 22^[2].

A partir destes resultados e supondo que a estequiometria do espinélio permanecia constante com a progressão da redução, Soykan^[2] propôs os 4 estágios para o mecanismo de redução da cromita, descritos abaixo.

- 1) a redução do ferro (íons Fe^{3+} e Fe^{2+}) na superfície da cromita para Fe^0 durante os estágios iniciais, seguido imediatamente pela redução do íons Cr^{3+} para Cr^{2+} , os quais difundem para o centro da partícula ;

- 2) a redução dos íons Fe^{3+} do espinélio da cromita pelos íons Cr^{2+} , logo abaixo da superfície da partícula na interface da zona reagida com a zona não reagida para íons Fe^{2+} .
- 3) a difusão dos íons Fe^{2+} em direção a superfície, onde são reduzidos a Fe^0 ;
- 4) a redução dos íons Cr^{3+} e alguns íons Cr^{2+} que estão ainda presentes para o estado metálico (após a redução do ferro ter sido completada) restando um espinélio de MgAl_2O_4 livre de ferro e cromo;

Os 4 estágios de redução podem ser apresentado da seguinte forma^[2]:



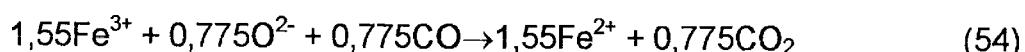
Estágio 3: Difusão sólida dos íons Fe^{2+}



De maneira detalhada os 4 estágios mencionados podem ser descritos da seguinte forma^[2,9], utilizando a cromita sul-africana com composição dada na tabela I.

6.8.1-Estágio 1: Redução de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na superfície para Fe^0

As células unitárias situadas na superfície da partículas em contato com o carbono e/ou monóxido de carbono, inicialmente sofrem a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , através da seguinte reação:

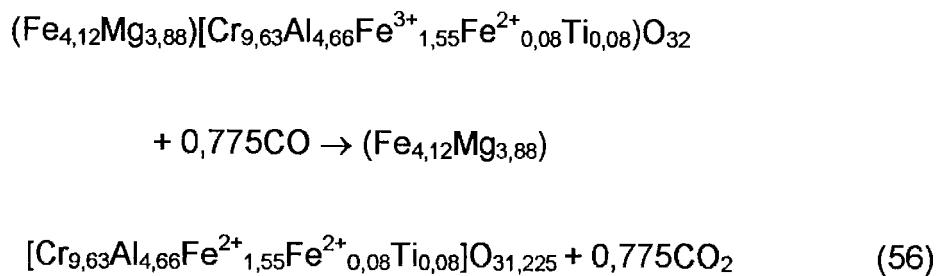


Sabendo que para ocorrer esta redução é necessário a obtenção de elétrons, a qual é feita através dos íons O^{2-} do reticulado da célula unitária através da seguinte reação:



Como para a redução total dos íons Fe^{3+} da superfície para Fe^{2+} nos interstícios octaédricos são necessários 1,55 elétrons, será preciso sair do reticulado um total de 0,775 mols de O^{2-} .

A reação total será :



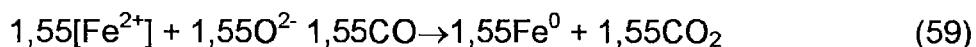
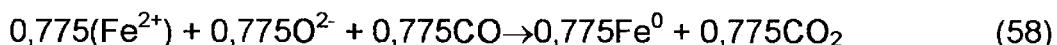
Na presença de carbono livre, a etapa é seguida pela redução do dióxido de carbono para monóxido de carbono: através da reação de Boudouard



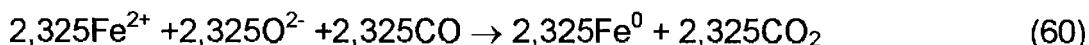
A remoção de 0,775 íons de oxigênio de uma célula unitária, causará uma distorção no reticulado devido a perda da relação 1:2:4 da fórmula química da cromita, pois passou de 8:16:32 sem distorção para 8:16:31,225. Além disso, ele também não se apresenta equilibrado eletricamente, pois tem 64 cargas positivas contra apenas 62,45 cargas negativas, o que também causaria distorção do reticulado.

Para manter a ordem na estrutura do espinélio é necessária a remoção de 2,325 mols de Fe^{2+} da célula unitária, dos quais 1,55 mols do interstício octaédrico e 0,775 mols do interstício tetraédrico para o estado metálico. Só assim se consegue manter a relação 1:2:4 na fórmula química e manter o equilíbrio das cargas elétricas. Para que isto ocorra é necessário que 2,325 mols

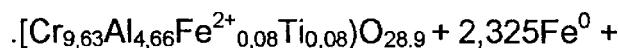
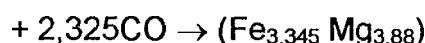
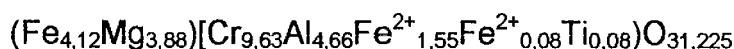
de O²⁻ saiam do reticulado para o fornecimento de elétrons, portanto a necessidade de 2,325 mols de CO para a redução da seguinte forma :



Somando as reações (58) e (59) tem-se:

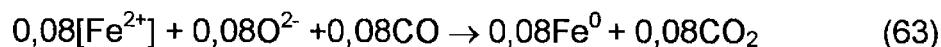
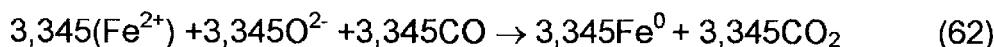


Portanto a reação geral é:

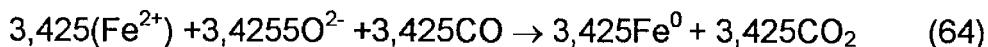


Pode-se notar que o produto desta redução obteve uma relação de 7,225: 14,450:28,900, que é igual a relação 1:2:4. Com relação ao equilíbrio das cargas pode-se notar que há 57,8 cargas positivas para o mesmo número de cargas negativas, portanto o produto desta reação está eletricamente neutro.

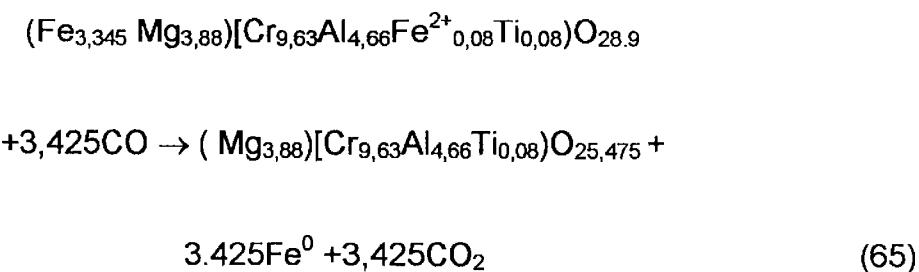
Para a redução total do ferro da superfície é necessária a retirada de 3,345 mols de íons Fe²⁺ do interstício tetraédrico e 0,08 mols do interstício octaédrico, portanto há a necessidade da saída de 3,425 mols de O²⁻ do reticulado para ceder elétrons. Para isso é necessário o consumo de 3,425 mols de CO(g).



A soma das reações (62) e (63) mostra as quantidades necessárias descritas acima .



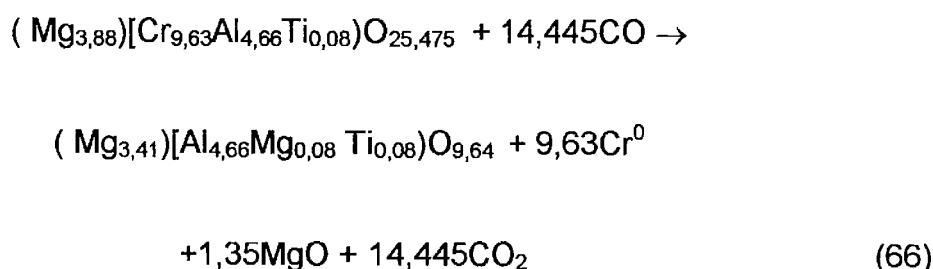
Portanto a reação geral para redução total dos íons Fe^{2+} é:



O produto da redução total do ferro da superfície não apresenta equilíbrio das cargas positivas e negativas e também apresenta uma relação de 3,88:14,37:25,475, que é igual a 1:3,70:6,56, diferente de 1:2:4. A relação 1:3,70:6,56 demonstra o excesso de cátions no interstício octaédrico, o que demonstra a necessidade da reação (65) ser acompanhada da redução simultânea do Cr^{3+} sem haver a redução do Al^{3+} e Mg^{2+} , pois estes são considerados irredutíveis, o que não afeta o modelo proposto.

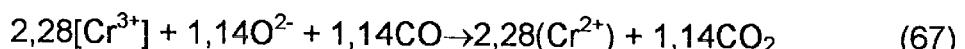
O Cr^{3+} da superfície pode ser reduzido de 2 formas :

Primeiramente para cromo metálico com a reação 13 abaixo:

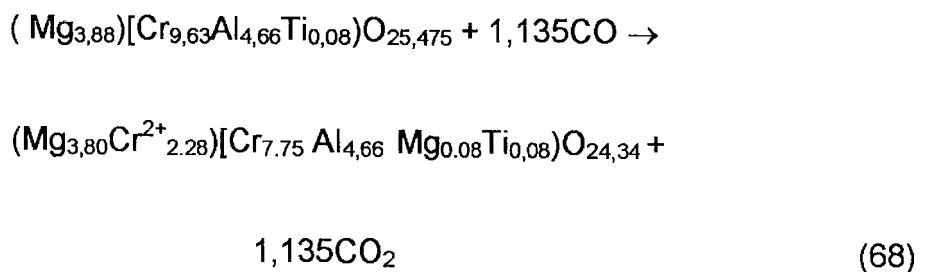


Esta reação não é muito provável de acontecer, devido a observações que mostraram que as partículas, durante esta etapa, estavam livres de poros. Isto indica que não houve a liberação de grande quantidades de gases produto da redução que é característico da reação (66).

A outra forma, é a redução dos íons Cr^{3+} na superfície do espinélio de Mg-Al-Cr, para íons Cr^{2+} em vez de diretamente para o estado metálico. Para isso acontecer e ao mesmo tempo ocorrer a formação de um espinélio com estequiometria seguindo a relação de 1:2:4 mantendo o equilíbrio das cargas, é necessário que 2,28 mols de Cr^{3+} reduzam para 2,28 mols de Cr^{2+} , os quais iram se situar no interstício tetraédrico e ao mesmo tempo 0,08 mols de Mg^{2+} desloquem para o interstício octaédrico para o equilíbrio do ulvoespinélio. Para que isto ocorra é necessário a retirada de 1,14 mols de íons O^{2-} do reticulado e consequentemente a utilização de 1,14 mols de CO da seguinte forma:

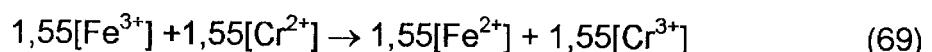


Portanto a reação geral é a seguinte

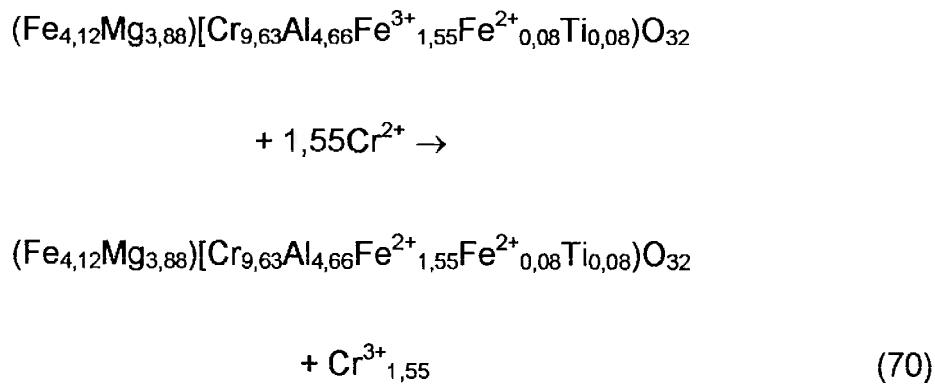


6.8.2-Estágio 2: Difusão dos íons Cr^{2+} para redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} na interface entre a zona não reagida e a reagida

Os íons Cr^{2+} formados no estágio anterior difundem em direção ao centro da partícula onde iram reduzir o Fe^{3+} abaixo da superfície através da reação(16). Esta redução irá acontecer em células unitárias da cromita original presentes no centro. Para tanto é necessário 1,55 mols de Cr^{2-} para ceder 1,55 mols de elétrons para a redução de 1,55 mols de Fe^{3+} para 1,55 mols de Fe^{2+} no interstício octaédrico.



Portanto a reação geral é:



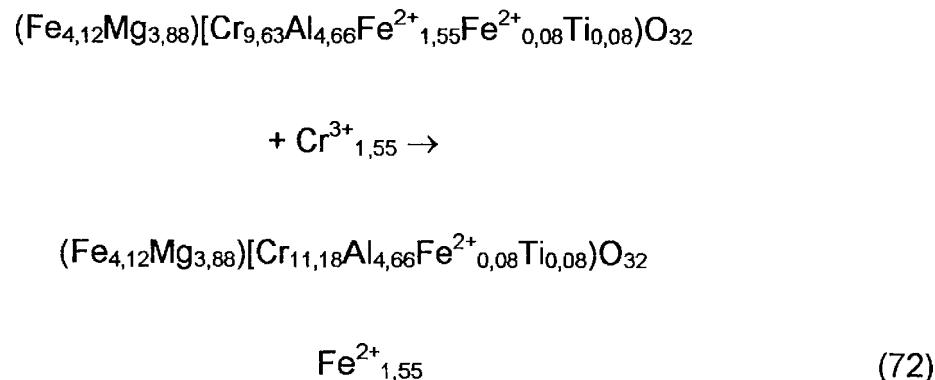
Pode se notar que o produto desta reação apresenta um relação de 1:2:4 portanto não haveria de ter distorção no reticulado , mas ao se somar as cargas positivas e negativas nota-se o desequilíbrio eletrônico. Portanto, o produto desta reação apresenta distorção.

Essa distorção é eliminada através da troca de posição dos íons Cr³⁺(os quais têm grande afinidade com os interstícios octaédricos) com os íons Fe²⁺ situados nos interstícios octaédricos através da reação 71.



Esta reação libera os íons Fe²⁺ para se difundirem para a superfície onde serão reduzidos a Fe⁰ [1,2].

A reação geral será:



O produto desta troca apresenta um equilíbrio eletrônico e também um equilíbrio estequiométrico, não apresentando, portanto, distorção no reticulado.

6.8.3-Estágio 3: A difusão dos íons Fe^{2+} para a superfície e a sua redução a ferro metálico(Fe^0)

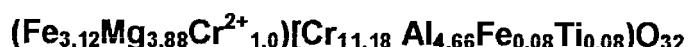
Para promover a redução dos íons Fe^{2+} das células unitárias abaixo da superfície da cromita, eles devem, inicialmente trocar de lugar com os íons Cr^{2+} localizados na superfície. Esta troca é realizada somente com os íons Fe^{2+} localizados nos interstícios tetraédricos da célula unitária. A estequimetria das células unitárias abaixo da superfície obtido através da reação 72 é:



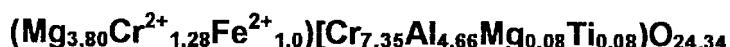
E a estequimetria da célula unitária na superfície, obtida pela reação 68 é :



Após os íons Cr^{2+} vindos da superfície terem trocado de lugar com os íons Fe^{2+} das células unitárias localizadas logo abaixo da superfície, a estequimetria destas células será:

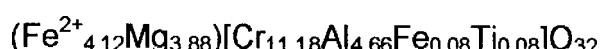


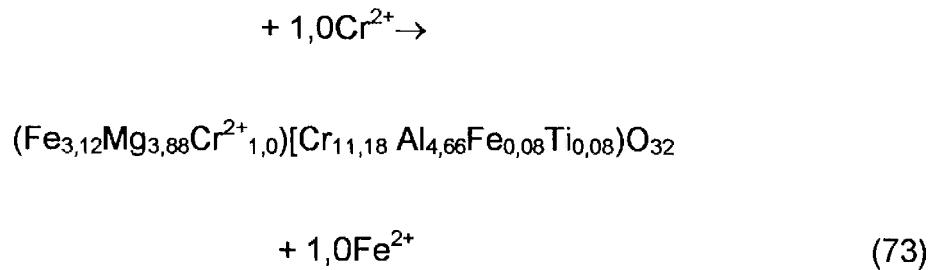
E a estequimetria das células unitárias da superfície será:



Esta troca ocorre através da seguintes reações :

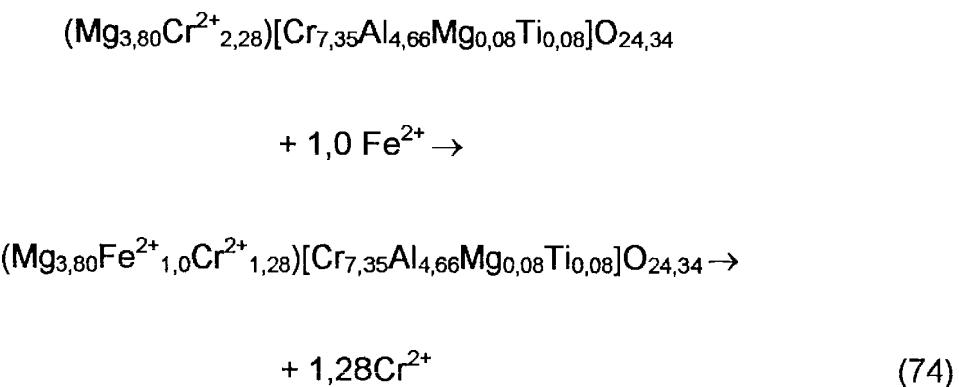
Abaixo da superfície:





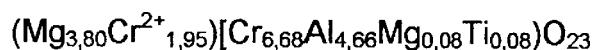
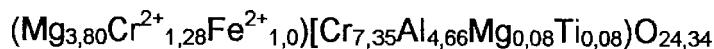
Onde os íons Cr^{2+} derivam das células unitárias da superfície pela reação de troca com os íons Fe^{2+} que vêm das células unitárias abaixo da superfície através da reação 74:

Superfície :

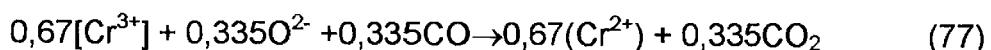
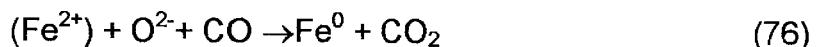


Então pode-se dizer que os íons Cr^{2+} das células da superfície difundem em direção a células unitárias abaixo da superfície das partículas e retiram os íons Fe^{2+} dos interstícios tetraédrico com uma relação de 1:1, isto é 1mol de Cr^{2+} para cada mol de Fe^{2+} retirado. E estes íons Fe^{2+} difundem para a superfície onde trocaram de lugar com os íons Cr^{2+} das células unitárias dessa região. Essa troca ocorre até acabar todo os íons Fe^{2+} nos interstícios tetraédricos das células abaixo da superfície, lembrando que a relação de troca sempre vai ser de 1mol de Fe^{2+} para cada mol de Cr^{2+} . Dessa forma é possível manter a relação de 1:2:4 das células unitárias da cromita tanto na superfície como abaixo dela e como os íons têm a mesma valência não irá ocorrer nenhum tipo de distorção do reticulado das células formadas.

Portanto, a redução dos íons Fe^{2+} dos interstícios tetraédrico abaixo da superfície ocorre pela reação 75 na superfície como se segue:



Nesta reação de redução há a necessidade da retirada de 1 mol de O²⁻ para ceder elétrons para a redução de 1mol de Fe²⁺ presente para Fe⁰, necessitando assim da presença de 1mol de CO (reação 76). Para se manter a estequiométria e o equilíbrio das cargas, nota-se na reação 75 a redução dos íons Cr³⁺ dos interstícios octaédricos para Cr²⁺, os quais se transferem para os interstícios tetraédrico de maneira a compensar a saída dos íons Fe²⁺. Para que isso ocorra há a necessidade da retirada de 0,335 mols de O²⁻ da célula para ceder elétrons para a redução de 0,67mols de íons Cr³⁺ para 0,67 de íons Cr²⁺. Portanto, para esta redução é necessária a presença de 0,335 mols de CO.(reação 77)



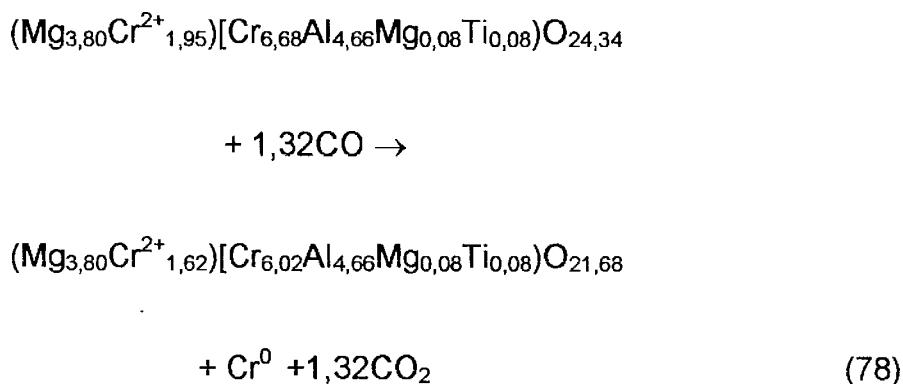
Somando estas duas reações tem-se a quantidade de redutor necessária para se processar a reação 75, ou seja, 1,34 mols de CO, equivalentes a uma retirada de 1,34 mols de O²⁻ do reticulado da célula unitária da superfície.

6.8.4-Estágio 4: Redução dos íons de cromo restantes.

Após a redução dos íons Fe²⁺ terem sido completamente reduzidos resultando em um espinélio de magnésio-cromo-alumínio,

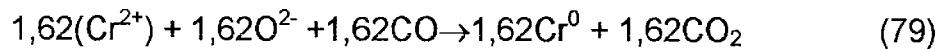


Os íons bivalentes e trivalentes de cromo presentes serão reduzidos passo a passo para o estado metálico, enquanto a estequiometria do espinélio é mantida através da seguinte reação :

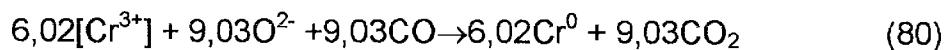


A quantidade de redutor necessária para cada passo da redução através da reação (78) é de 1,32 mols de CO, para se manter a estequiometria e o equilíbrio das cargas da célula unitária.

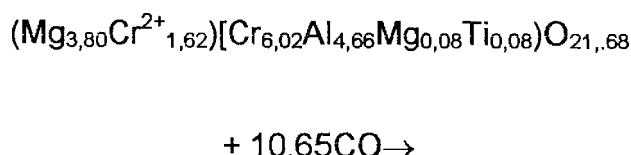
Para a redução completa de 1,62 mols de Cr^{2+} é necessária a retirada de 1,62 mols de O^{2-} da célula unitária e, portanto, a necessidade de mais 1,62 mols de CO(g) como mostra a reação 79:



Para a redução dos 6,02 mols de Cr^{3+} há a necessidade de retirada de 9,03 mols de O^{2-} da célula unitária, precisando-se de 9,03 mols de redutor CO. Isto pode ser visto na reação 80:



A reação que apresenta a redução completa dos íons Cr^{2+} e Cr^{3+} é a reação 81:





Pode-se notar que o produto desta reação não apresenta uma relação estequiométrica de 1:2:4 nem equilíbrio das cargas , portanto este espinélio está distorcido. A distorção é contornada através da saída de Mg²⁺ do espinélio pois seu limite de solubilidade pode ter sido excedido.

Portanto ocorre a formação de MgO através da reação 82:



A quantidade de 1,39 mols de Mg²⁺ retirados é para manter a relação estequiométrica de 1:2:4 do espinélio, necessitando retirar 1,39 mols de O²⁻ do reticulado, resultando ao final da redução da cromita é um espinélio com a seguinte estequiometria:



7-PARTE EXPERIMENTAL

7.1-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os ensaios foram divididos em dois grupos isotérmicos e não-isotérmicos. O equipamento empregado para estes ensaios foi o NETZSCH STA 409 da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Este equipamento consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno tubular com resistência de SiC e a um software que registra a variação de massa da amostra durante o ciclo térmico imposto, o qual é controlado por um termopar tipo S (Pt10%Rh-Pt). Este equipamento pode ser visto na figura 24 logo abaixo. No entanto, neste equipamento não é possível resfriar rapidamente as amostras, o que impossibilita a observação do produto de redução



Figura 24: Equipamento NETZSCH STA 409.

Os cadrinhos utilizados para a realização dos ensaios neste equipamento eram feitos de alumina e tinham um formato cilíndrico com cerca de 6.3mm de raio e 3.5mm de altura. A massa carregada neste cadrinho era de aproximadamente 100mg. O cadrinho durante o ensaio era tampado com uma tampa de alumina.

No entanto para suprir o problema desta massa pequena foi realizado ensaios interrompidos isotérmicos em um forno a resistência(SiC) tubular

horizontal de 75mm de diâmetro e 1m de comprimento com câmera de Inconel 600 para ensaios até 1200°C ou de mulita para ensaios entre 1250 a 1400°C. O termopar de controle era do tipo B (Pt30%Rh-Pt6%Rh), e também foi desenvolvido um dispositivo de retirada e entrada de amostras, possibilitando o resfriamento rápido do produto da redução para posterior análises. Este forno e o dispositivo de entrada e retirada pode ser visto na figura 25 e um esquema do equipamento pode ser visto na figura 26.



Figura 25: Vista geral do forno a resistência horizontal mais dispositivo de retirada e entrada de amostras.

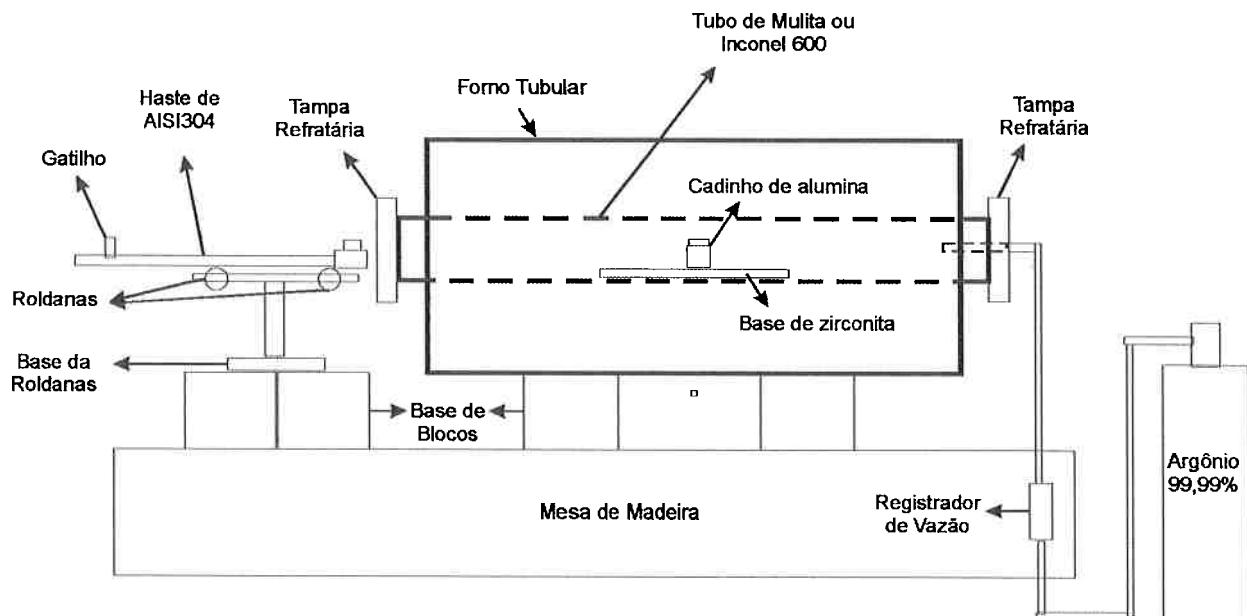


Figura 26: Esquema do forno tubular e do equipamento desenvolvido para entrada e retirada dos cadinhos do forno.

Os cadinhos para os ensaios no forno tubular eram cadinhos de alumina que normalmente são utilizados para análise de C e S por combustão direta e tinham cerca de 20mm de diâmetro e 20mm de comprimento e eram tampados com uma tampa confeccionada de material refratário para evitar a influência do fluxo de argônio no interior da carga durante a redução. Este cadrinho e sua tampa pode ser visualizado na figura 27.



Figura 27: Cadrinho de Alumina e tampa de refratário utilizados nos ensaios no forno tubular.

Além destes equipamentos onde foram realizados os ensaios tanto isotérmicos, foram utilizados equipamentos para preparação do produto e equipamentos para posterior análise como :

- Máquina embutidora de amostras do tipo SIMPLIMET 2000 - Automatic Mouting Press - BUEHLER.
- Tenazes para deslocamento do cadiño até balança e retirada dos recipientes de aço inoxidável onde eram feitos a calcinação.
- Recipientes de aço inoxidável onde eram feito a calcinação
- Lixas 120-240-360-420-600-1000# e panos com pasta de diamante de 6 a 1 μ m em politrizes da marca BUEHLER.
- Microscópio óptico para análise do produto
- Microscópio óptico modelo NEOPHOTO 30 para realização das fotos metalográficas utilizando lâmpadas de xenônio modelo NEOPHOTO 30.
- Balança para pesagens da carga e dos produtos de redução dos ensaios no forno tubular com precisão de centigramas.
- Balança para pesagens da carga dos ensaios no equipamento TG com precisão de miligramas.
- Equipamento de difração de raio-X com radiação Cu_{ka}, pertencente a divisão de química do IPT.
- Dissecadores para armazenamento das amostras obtidas
- Peneiras para análise granulométrica da cromita como recebida na faixa de 18 a 325#(mesh)

7.2-MATERIAIS UTILIZADOS

Foi realizado o estudo cinético através de ensaios com misturas contendo cromita do vale do Jacurici com composição dada na tabela 9 e granulometria indicada na tabela 10.

Tabela 9: Composição da cromita do vale do Jacurici

Elemento	Composição(% em massa)
Cr ₂ O ₃	41,20
Fe _{total}	-
FeO	16,86
Fe ₂ O ₃	-
Al ₂ O ₃	17,29
MgO	15,63
TiO ₂	-
CaO	-
SiO ₂	5,66
MnO	-

Tabela 10: Caracterização da cromita do Vale do Jacurici como recebida com relação a faixa granulométrica.

FAIXA GRANULOMÉTRICA (MESH)	M.Retida(g)	%retida	%ac.inv.	%acum.
+18	Traços	Traços	Traços	Traços
-18+20	0.16	0.11	100.00	0.11
-20+25	0.34	0.24	99.89	0.35
-25+30	0.74	0.52	99.65	0.87
-30+35	0.82	0.58	99.13	1.45
-35+40	8.11	5.71	98.55	7.16
-40+45	5.95	4.19	92.84	11.35
-45+50	6.55	4.61	88.65	15.97
-50+60	11.89	8.37	84.03	24.34
-60+70	11.93	8.40	75.66	32.74
-70+80	28.72	20.23	67.26	52.97

-80+100	37.18	26.18	47.03	79.15
-100+120	13.15	9.26	20.85	88.41
-120+140	12.28	8.65	11.59	97.06
-140+170	2.62	1.85	2.94	98.91
-170+200	0.75	0.53	1.09	99.44
-200+230	0.48	0.34	0.56	99.77
-230+270	0.09	0.06	0.23	99.84
-270+325	0.05	0.04	0.16	99.87
-325	0.18	0.13	0.13	100.00

Com relação ao redutor foi utilizado uma grafita que tinha um carbono fixo maior que 99% e com uma granulometria 100% passante na peneira #325(44 μ).

7.3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.3.1-Preparação da Carga

A preparação da carga para ensaios em ambos os equipamentos eram feitos da mesma maneira. Um quantidade de cromita derivada do Vale do Jacurici era calcinada na temperatura de 1100°C por uma hora sob atmosfera de argônio com vazão de 2l/min. Esta calcinação era feita na cromita como recebida, isto é, antes da mistura com redutor. O motivo pelo qual verificou-se a necessidade da realização desta calcinação foi o resultado obtido no ensaio de referência, realizado com a cromita como recebida sem redutor no equipamento TG. Este ensaio de referência foi uma ensaio não isotérmico com taxa de aquecimento de 5K/min até 1400°C, onde foi verificado uma perda de massa, devido muito provavelmente a umidade da carga e também devido a presença de água na forma cristalizada na carga. O resultado deste ensaio de referência pode ser visto na figura 28. Verifica-se na figura a perda de massa em torno de 800°C, que poderia influenciar posteriormente na análise dos dados com redutor.

Portanto antes de qualquer mistura com o redutor era feito a calcinação da cromita em temperaturas de 1100°C, para quando fosse feito o registro de perda de massa nos ensaios com presença de redutor, esta perda só fosse devido a redução dos óxidos presentes na carga.

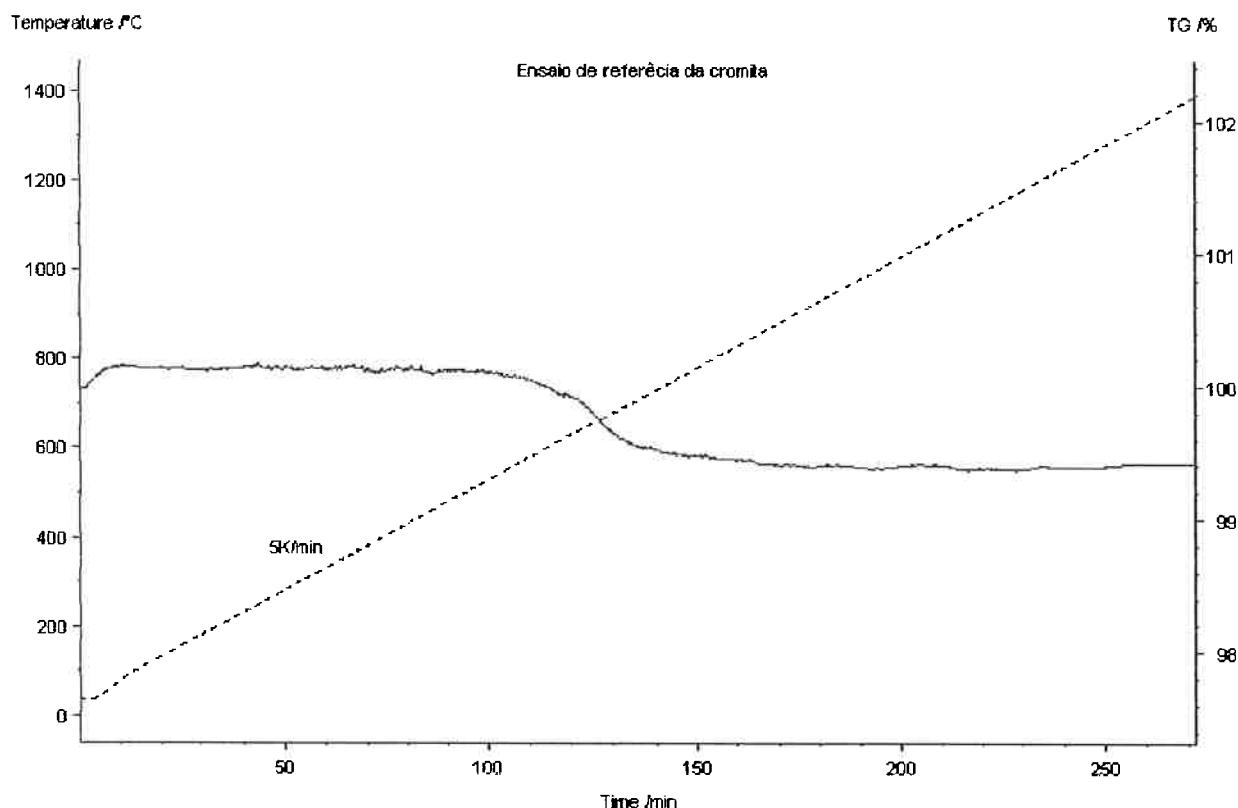


Figura 28: Ensaio de referência com a cromita como recebida para verificar possíveis perdas de massa que não fossem devido a redução

Após calcinação da cromita era feito a mistura com o redutor. Esta mistura foi feita manualmente em um saco, onde era adicionado a cromita como recebida mais o redutor e agitada durante um tempo de aproximadamente 5 minutos. As quantidades de redutor eram calculadas através das equações (29), (30) e (31), a fim de proporcionar dois tipos de carga : - Carga 1C : CR + 1C estequiométrico e Carga 2C : CR + 2C estequiométrico. Estas siglas significam que a carga 1C é composta de cromita como recebida mais 1 vez a quantidade estequiométrica e a carga 2C é composta de cromita como recebida mais 2 vezes a quantidade estequiométrica. Portanto através das equações e da composição da cromita tem-se que as seguintes quantidades em cada carga :

-Para a carga 1C foi misturado para cada 100g de cromita como recebida(CR) a quantidade de 16.56g de redutor.

-Para a carga 2C foi misturado para cada 100g de cromita como recebida(CR) a quantidade de 33.12g de redutor.

Neste trabalho será verificado para todos os ensaios tanto isotérmico quanto não-isotérmicos a influência da quantidade de redutor na carga.

7.3.2-Ensaios Isotérmicos Realizados no TG

Após preparação das cargas de CR+1C e CR+2C, esta mistura era carregada nos cadinhos do FTR ou TG para a realização dos ensaios. Primeiramente, foi realizados ensaios isotérmicos no equipamento de TG em temperaturas de 1200°C até 1400°C. Estes ensaios eram realizados sob atmosférica de argônio de 0,2l/min e tinham as seguintes taxas de aquecimento :

- rampa 1 : 50k/min até a temperatura isotérmica
- patamar 1 : temperatura isotérmica por 3 horas
- rampa 2 : resfriamento feito no interior do forno.

Nestes ensaios o equipamento registrava as perdas de massa em porcentagens em função do tempo e temperatura em uma planilha eletronica e também na forma gráfica até o fim do patamar 1.

Foi realizado os seguintes ensaios :

-Ensaios isotérmicos a 1200; 1250; 1300 ;1350 e 1400°C

-Carga : CR +1C e CR+2C.

Na figura 29 pode ser visto os ensaios realizados com a carga CR+1C nas diversas temperaturas isotérmicas com suas respectivas perdas de massa em função do tempo e os esquemas de aquecimento do ensaios.

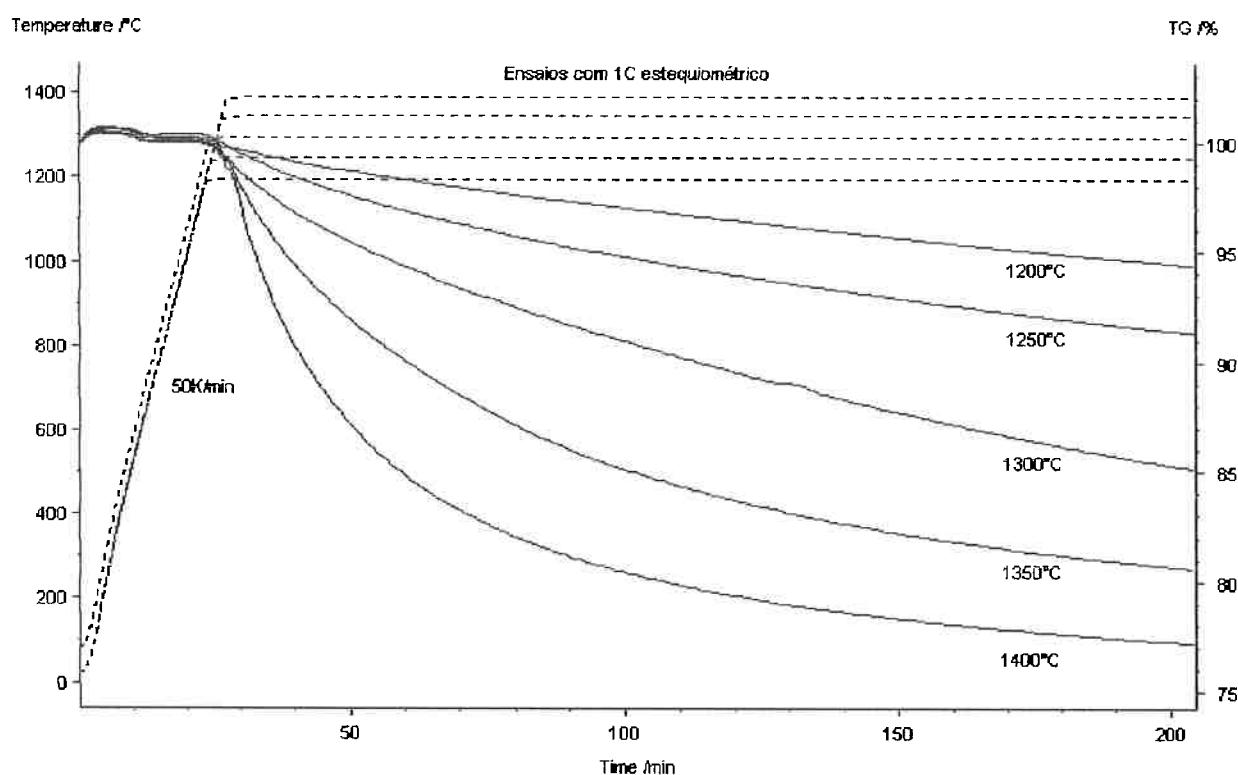


Figura 29: Ensaios isotérmicos com carga CR+1C para temperaturas entre 1200 e 1400°C no equipamento TG, onde a linha pontilhada é o perfil térmico do ensaio e a contínua a perda de massa em %TG .

Foi realizado também ensaios isotérmicos da mesma forma só que agora, utilizando a carga CR +2C e obteve-se os seguinte resultados descritos na figura 30:

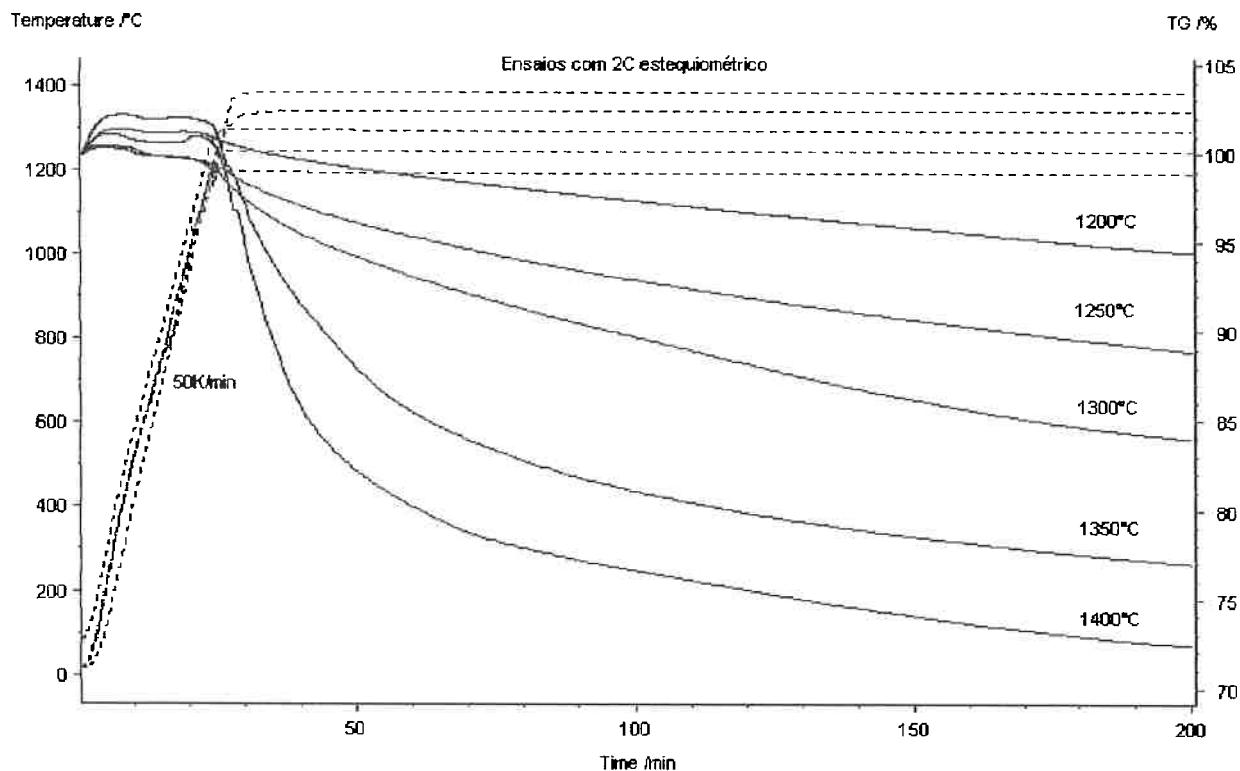


Figura 30: Ensaios isotérmicos com carga CR+2C para temperaturas entre 1200 e 1400°C no equipamento TG, onde a linha pontilhada é o perfil térmico do ensaio e a contínua a perda de massa em %TG .

Para uma análise imediata já se nota que a perda de massa nos ensaios isotérmicos com carga CR+2C são um pouco superiores em cada temperatura, isto pode ser verificado através da figura 31 para temperatura de 1200, 1300 e 1400°C.

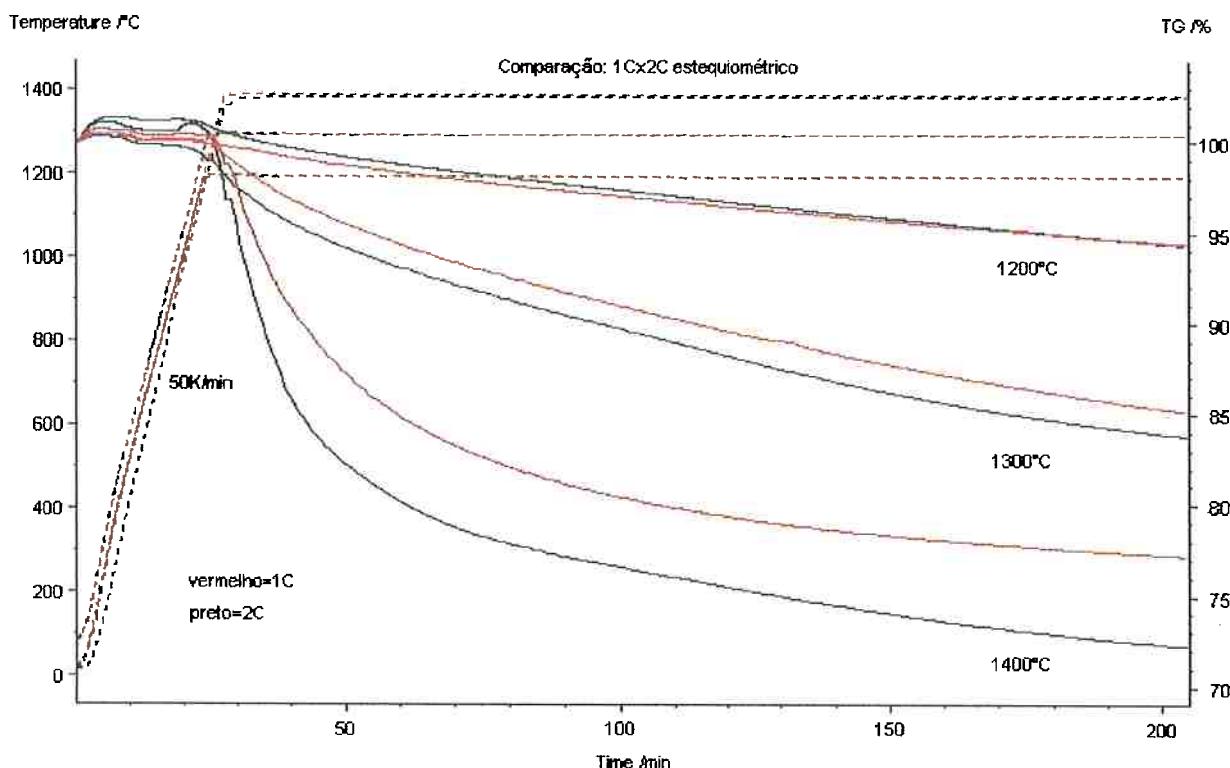


Figura 31: Comparação dos ensaios isotérmicos realizados em TG para uma carga de CR+1C e CR+2C .

No entanto, deve-se notar que esta comparação gráfica não é muito válida devido as diferenças no inicio da perda de massa para cada ensaio. Isto se deve a um ganho de massa quando inicia-se o aquecimento do forno e depois de estabilizado o aquecimento, a curva volta para um patamar e em seguida começa a haver a perda de massa. No entanto, este patamar nem sempre é o mesmo para cada ensaio.

Para resolver isto, fez-se uma normalização dos resultados, isto é, quando atingisse o patamar era considerado este valor como sendo 100% da massa ainda presente na carga para efeito de cálculo.

7.3.3-Ensaios Isotérmicos Realizados no FTR

Da mesma forma após o preparo das cargas CR+1C e CR+2C, estas eram carregadas nos cadinhos de alumina com tampa.

Só que nestes ensaios como não se tinha um registrador que anotasse continuamente a perda de massa foi adotado o seguinte procedimento :

Primeiramente, adicionava-se a carga(CR + 1C ou CR+2C) no cadiño de alumina e pesava-se em uma balança(figura 35) a massa da carga e anotava. Em seguida, este cadiño era levado para o FTR. O FTR já estava na temperatura do ensaio isotérmico entre 1200 e 1400°C e com uma vazão de argônio de 2l/min. A entrada do cadiño com a tampa era feito através da haste de AISI 304, como mostra a figura 32.



Figura 32: Entrada do cadiño de alumina no FTR na temperatura do ensaio isotérmico.

Após a entrada começava a anotar o tempo do ensaio. Na figura 33 tem-se a visão do cadiño no interior do FTR.

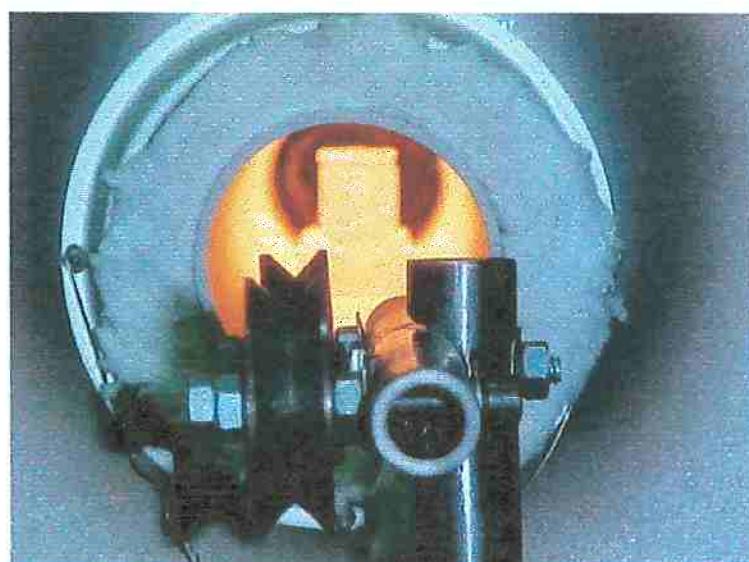


Figura 33: Imagem interna do FTR durante ensaio isotérmico.

Durante o ensaio era carregado outros cadinhos da mesma forma, o que não afetava em nada, pois a perda de temperatura quando colocava outro cadinho era pouco mais de 2°C e esta recuperada em poucos segundos.

Após esgotado o tempo do ensaio, o cadinho era retirado com a mesma haste e levado imediatamente a uma balança, onde era registrada a massa após ensaio. Na figura 34 é possível ver a tenaz utilizada para a locomoção do cadinho até a balança, este trajeto até a medida levava cerca de 10 segundos.

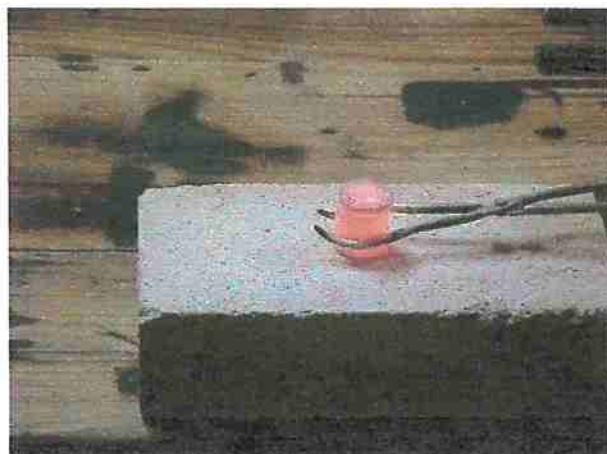


Figura 34: Tenaz para transporte do cadinho até balança.

A balança tinha um suporte para o cadinho ser colocado em altas temperaturas feito de tijolo refratário, como pode ser visto na figura 35, onde mostra um procedimento de pesagem do cadinho retirado do forno a poucos instantes.

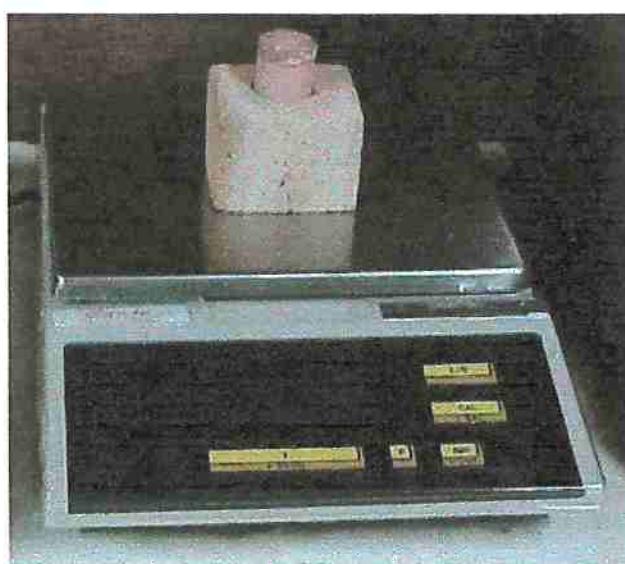


Figura 35: Procedimento de pesagens dos cadinhos recém tirados do FTR.

Após a pesagem este material era retirado do cadinho e resfriado em um placa refratária ao ar. O tempo para a total retirada do produto do cadinho desde a retirada do forno estava em torno de 2 minutos. Este produto era colocado em reservatórios para posterior análise metalográfica e análise em difração de raio-x no ensaio a 1200°C.

Os ensaios neste forno foi feito nas temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C e os tempos dos ensaios variaram de 10 a 200 minutos.

7.3.4-Ensaios Não-Isotérmicos Realizados no TG

Os ensaios não-isotérmicos foram realizados apenas no equipamento TG. Estes ensaios foram feitos com os dois tipos de carga CR+1C e CR+2C. O perfil térmico dos ensaios foi o seguinte:

- rampa 1 : 50K/min até 500°C
- rampa 2 : 5K/min até 1400°C
- rampa 3 : resfriamento no interior do forno.

A taxa de aquecimento utilizada durante a faixa de temperatura de 500-1400°C foi de 5K/min, uma taxa bem lenta para manter o equilíbrio de temperatura na carga, isto é, sem a formação de gradientes térmicos na carga, e além de não haver a perda de nenhuma etapa na redução, que é possível ocorrer para taxas de aquecimento muito altas como os ensaios isotérmicos.

Portanto foi realizado dois ensaios não-isotérmicos um com carga CR+1C e outro com carga CR+2C, os quais podem ser vistos nas figuras 36 e 37, respectivamente:

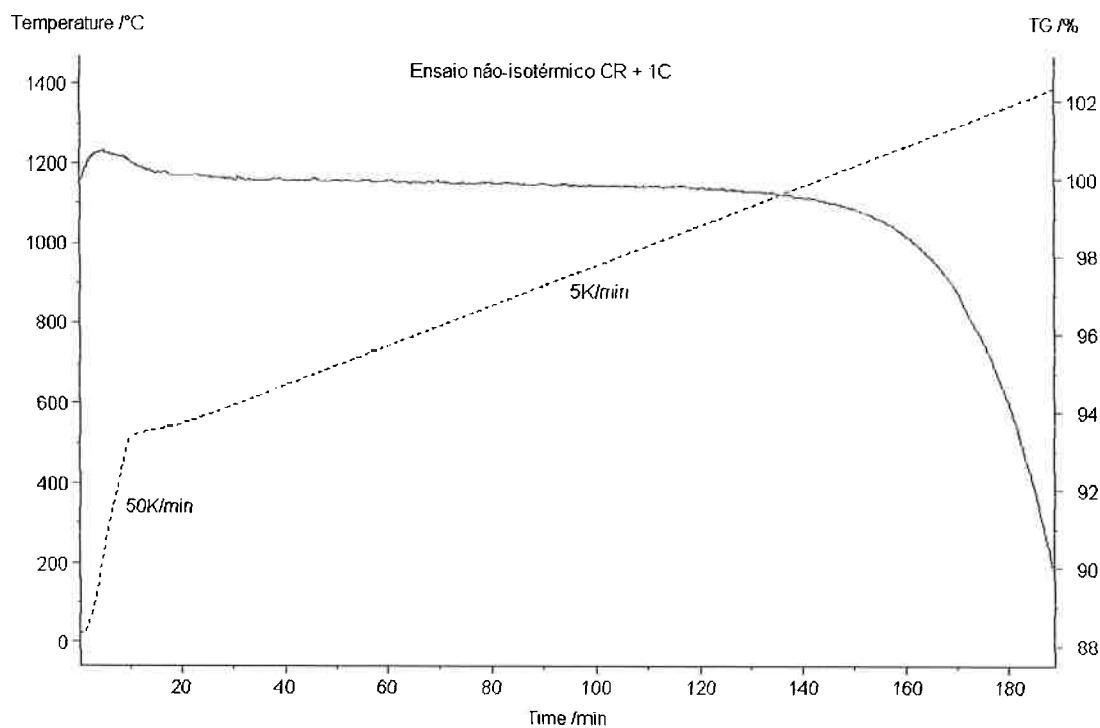


Figura 36: Ensaio não-isotérmico com carga CR+1C.

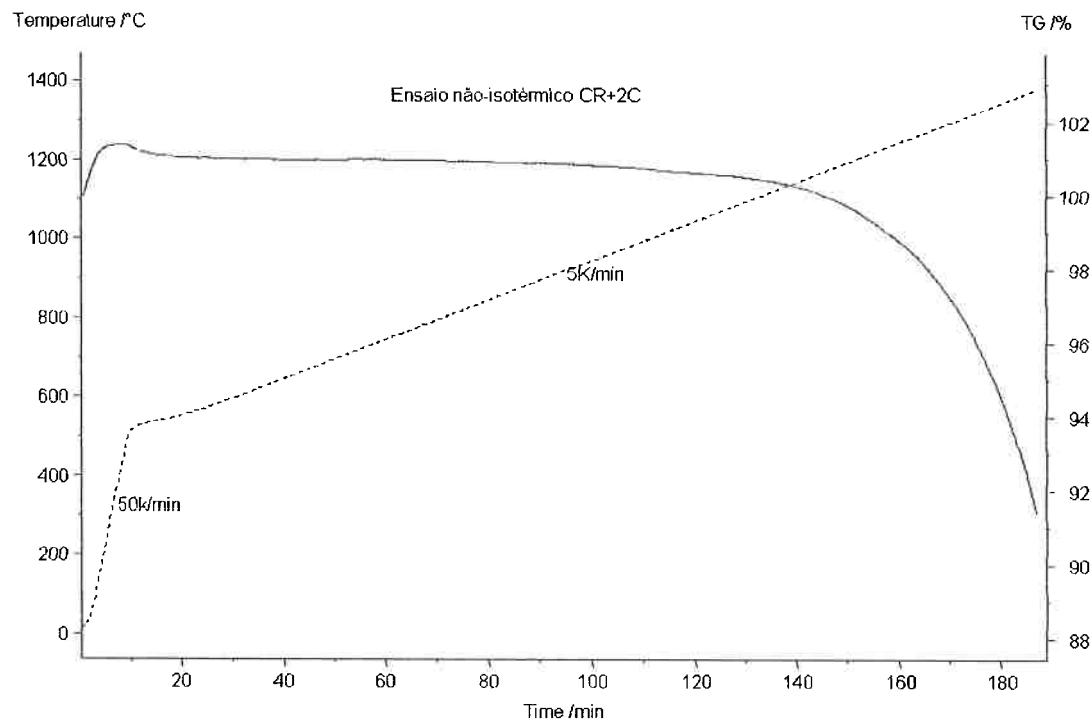


Figura 37: Ensaio não-isotérmico com carga CR+2C

Na figura 38, onde é colocado os dois ensaios em um mesmo a gráfico verifica-se o mesmo fato que ocorreu para os ensaios isotérmicos, fazendo com que haja a necessidade da normalização.

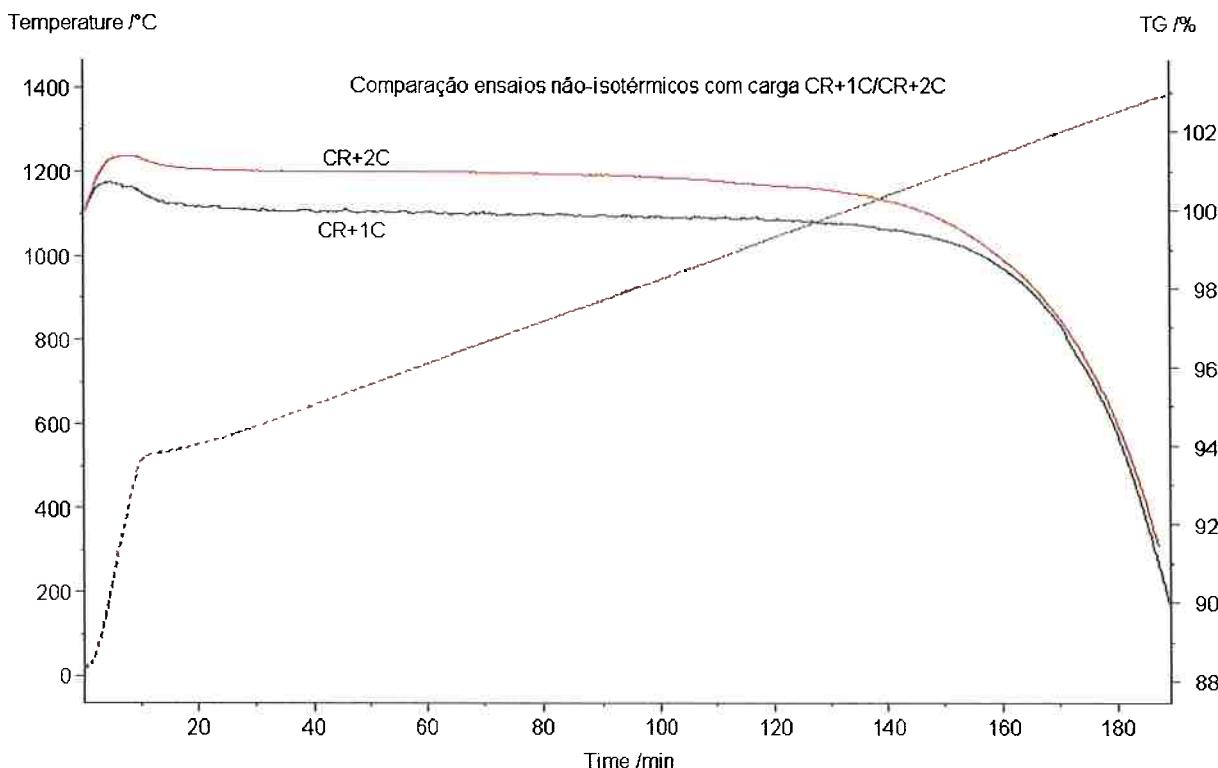


Figura 38 : Ensaios não-isotérmicos com carga CR+1C e CR+2C

7.3.5-Preparação das Amostras

Apenas os produtos dos ensaios isotérmicos em FTR foram preparados para análise, pois os produtos obtidos nos ensaios realizados tinham massa insuficiente para análise e tinham um resfriamento praticamente instâneo. Esta preparação consistiu no embutimento das amostras em baquelite e posterior polimento seguindo o seguinte procedimento:

- lixa 120 – 240 – 360 – 420 – 600 - 1000# deixando cerca de 1 minuto em cada lixa.
- Panos com pasta de diamante de 6-3-1 μm por cerca de 5 minutos em cada pano
- Em seguida, estas amostras eram analisadas em microscópio óptico e retirado fotos das partículas que representavam uma média amostral das partículas daquele ensaio.

Na figura 39 é mostrado um micrografia da cromita CR(como recebida) feita através deste procedimento de preparação.



Figura 39: Micrografia preparada com aumento de 257x da cromita CR pronta para ensaio após calcinação, onde parte escura = baquelite e partículas claras de cromita

Além desta preparação, foi retirado amostras dos produtos obtidos nos ensaios isotérmicos a 1200°C, as quais foram mandadas para análise de difração de raio-x, na divisão de química do IPT, utilizando difratômetro RIGAKU RINT-2000, radiação K-alfa do cobre, com intensidade de corrente de 20mA e tensão de 40kV.

8-RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados de perda de massa obtidos tanto nos ensaios isotérmicos realizados no FTR e TG quanto nos ensaios não-isotérmicos obtidos no TG realizou-se os cálculos de fração convertida, através do procedimento de cálculo descrito no item 5.5.

Após a realização destes cálculos chegou aos valores de W(perda máxima para que todo FeO e Cr₂O₃ do minério se reduza a Fe₇C₃ e Cr₇C₃) para as duas carga utilizadas.

$$W = 25.16 \text{ para carga CR+1C}$$

$$W = 22.03 \text{ para carga CR+2C}$$

Portanto através destes valores obteve-se a %R e os valores de Xc, para todos os ensaios com estas cargas, utilizando os valores de %PM obtidos na planilha do equipamento TG e através da pesagem antes e depois nos ensaios realizados no FTR.

8.1-ENSAIOS ISOTÉRMICOS

8.1.1-Ensaios Isotérmicos realizados no TG

8.1.1.1-Carga CR+1C

Na figura 40 verifica-se os valores de %R(porcentagem de redução) em função do tempo dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C.

Nesta figura vê-se claramente que quanto aumenta-se a temperatura do ensaio a %R aumenta para um mesmo tempo de ensaio. Verifica-se também que para ensaios a 1200°C a %R máxima atingida na carga é de 20% para um tempo de ensaio de 150min, enquanto que a 1400°C a %R máxima chega a cerca de 84% para o mesmo tempo.

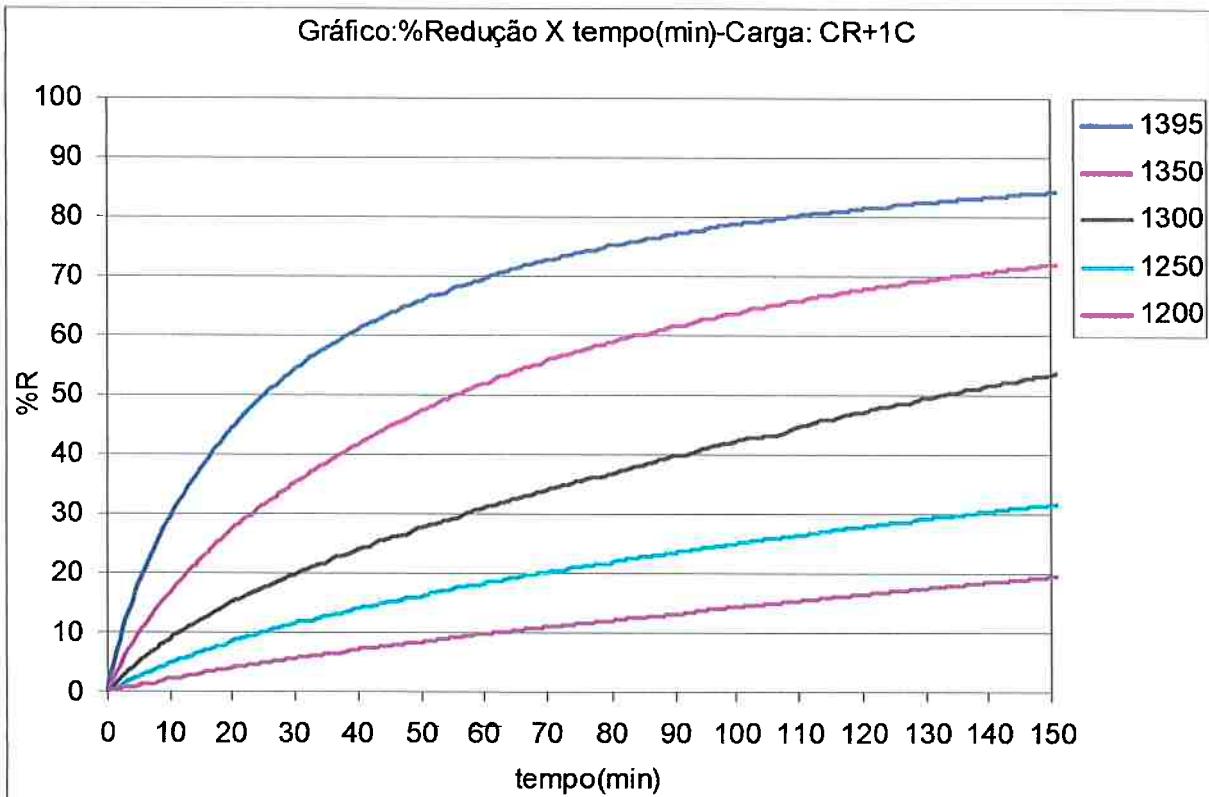


Figura 40: Gráfico %redução versus tempo(min) da redução da carga CR+1C em equipamento TG.

8.1.1.2-Carga CR+2C

Na figura 41 verifica-se os valores de %R(porcentagem de redução) em função do tempo dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga de CR+2C.

Nesta figura vê-se claramente que quanto aumenta-se a temperatura do ensaio a %R aumenta para um mesmo tempo de ensaio. Verifica-se também que para ensaios a 1200°C a %R máxima atingida na carga é de 25% para um tempo de 150 minutos, superior aos 20% obtidos para uma carga de CR+1C. Para temperatura de 1250, 1300 e 1350 os valores máximos obtidos foram de 43, 63 e 94%, respectivamente. Enquanto que para a carga de CR+1C, os valores são de 33, 52 e 72%. Já para temperatura de 1400°C o valor máximo obtido foi de 100%, enquanto que para a carga de CR+1C este valor foi de 84%.

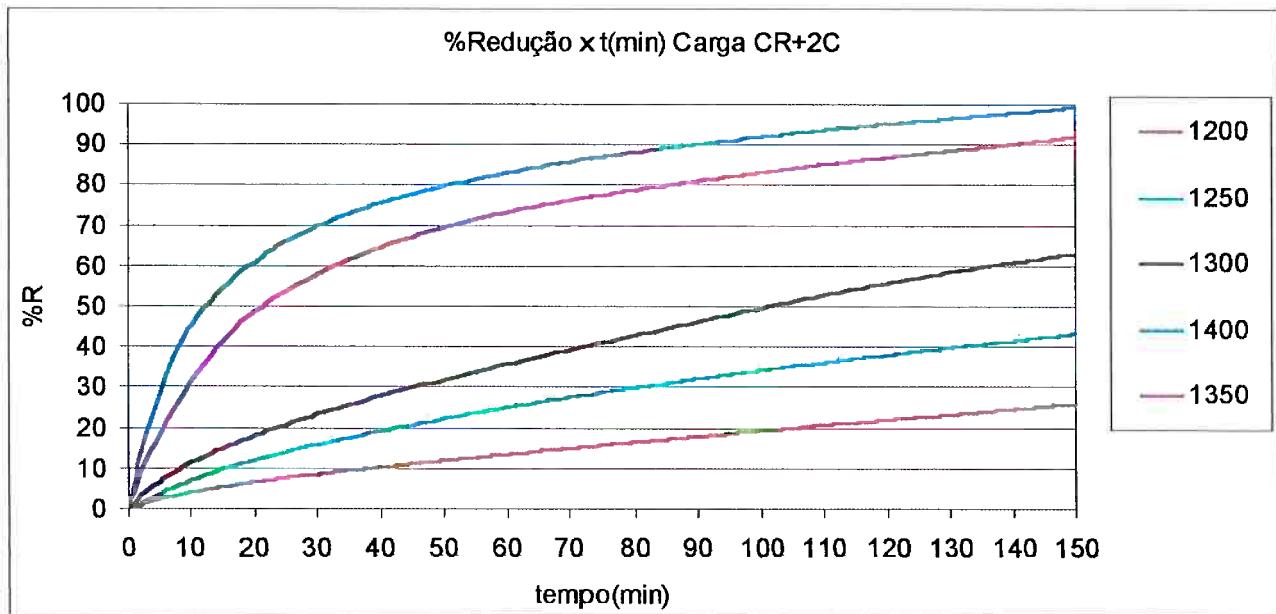


Figura 41: Gráfico % Redução versus tempo(min) da redução da carga CR+2C no equipamento TG.

8.1.2-Ensaios Isotérmicos realizados no FTR

Nos ensaios isotérmicos realizados no FTR, foram escolhidos tempos que variaram entre 20 a 200 minutos de redução para ambas as cargas CR+1C e CR+2C, e os resultados de % redução são :

8.1.2.1-Carga CR+1C

Na figura 42 é exposto os gráficos % redução versus tempo da redução da carga CR+1C, nas temperaturas de 1200,1250,1300,1350 e 1400°C.

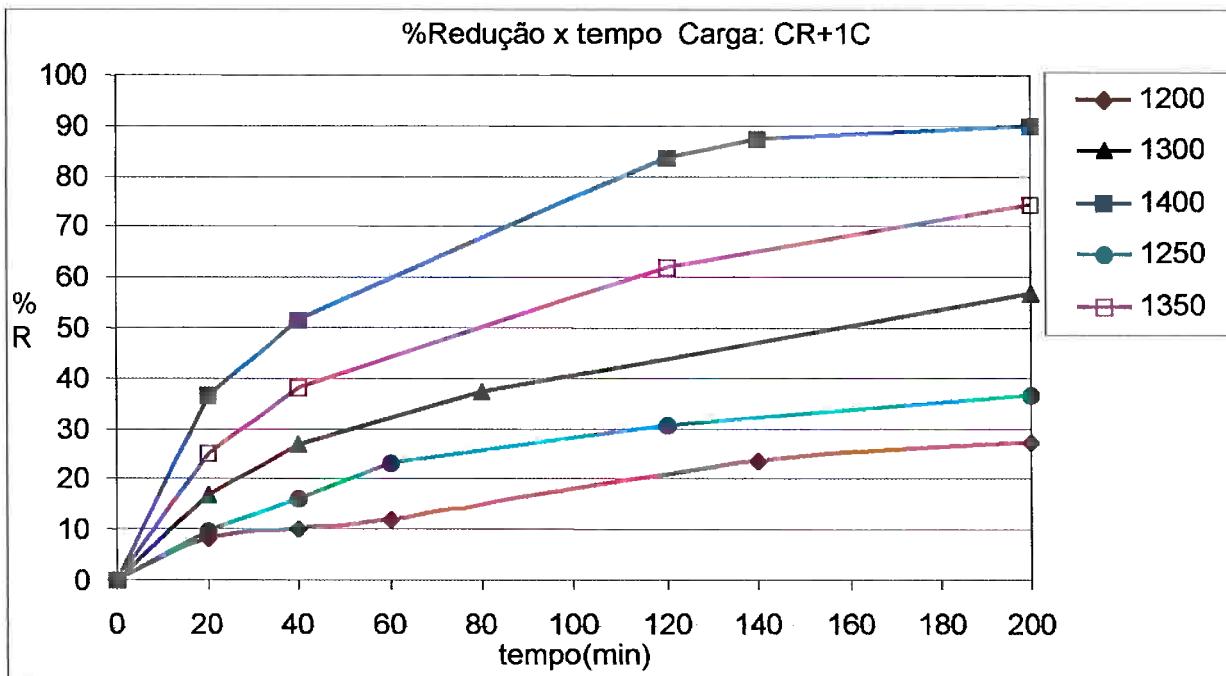


Figura 42: Gráfico % Redução versus tempo(min) da redução da carga CR+1C no equipamento FTR.

Nota-se neste caso que para o tempo 150 minutos, o ensaio a 1200°C obteve aproximadamente 25% de redução, enquanto que a 1400°C obteve o valor de 88% de redução.

8.1.2.2-Carga CR+2C

Na figura 43, é exposto os resultados obtidos de %redução versus o tempo de redução para a carga CR+2C no equipamento FTR.

A partir da figura nota-se que para o tempo 150 minutos, o ensaio a 1200°C obteve aproximadamente 25% de redução, enquanto que a 1400°C obteve o valor superior a 100% de redução.

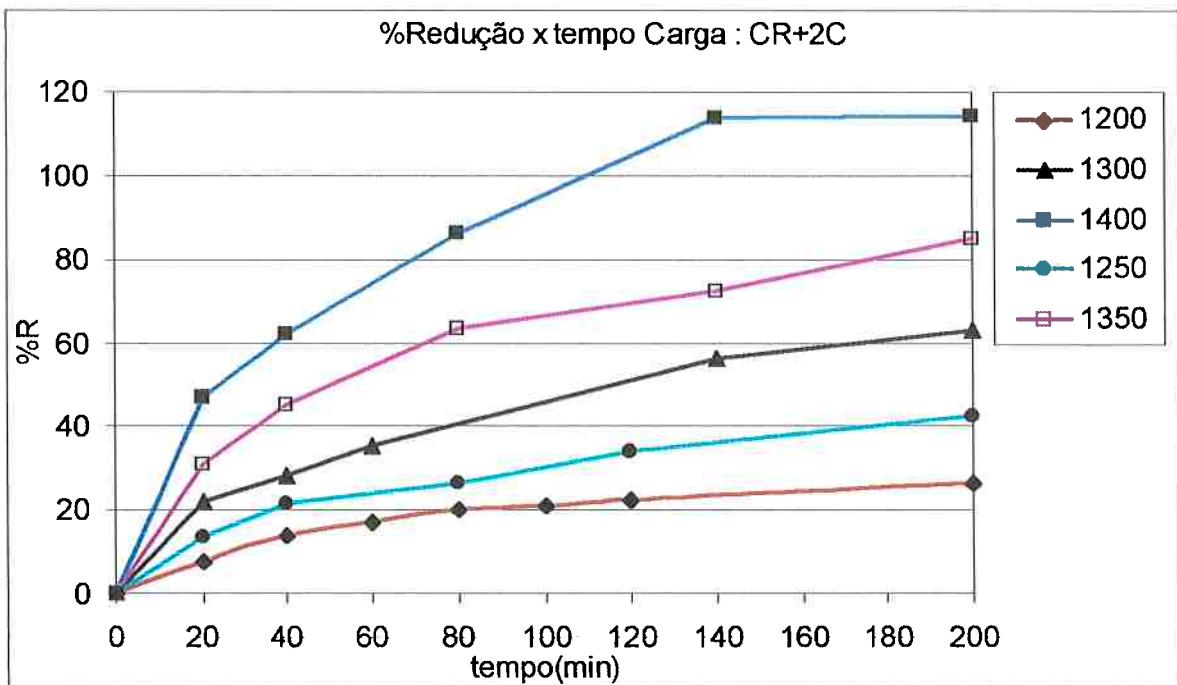


Figura 43: Gráfico % Redução versus tempo(min) da redução da carga CR+2C no equipamento FTR.

8.2-COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS NO TG E FTR.

Dos resultados obtidos, pode-se notar valores de %R superiores a 100% sugerindo que pode ter havido a redução de outros óxidos além do FeO e Cr₂O₃ da cromita. No mecanismo de redução proposto por Soykan^[1,2], item 6.8.4, ele não discarta a possibilidade da saída do Mg²⁺ do espinélio, em altas temperaturas e para %R acima de 90%, pois seu limite de solubilidade pode ter sido excedido. Segundo o mesmo autor, isto poderia ser verificado pela presença de uma camada de Mg sobre a superfície da carga. Este fato foi verificado nos ensaios isotérmicos a altas temperaturas e para tempos longos com a carga de CR+2C no equipamento TG, através da observação de uma camada branca sobre a superfície da carga no cadinho. Verifica-se também diferenças nos valores obtidos no equipamento TG e FTR para os valores de %R em função do tempo nas diversas temperaturas utilizadas para ambas as cargas, e para a uma análise imediata foi construído os gráficos das figuras 44, 45, 46 e 47 que relacionam %R obtida em função da temperatura para tempo curto de ensaio

(20min) e tempo longo de ensaio(150min) obtidos nos 2 equipamentos(TG e FTR).

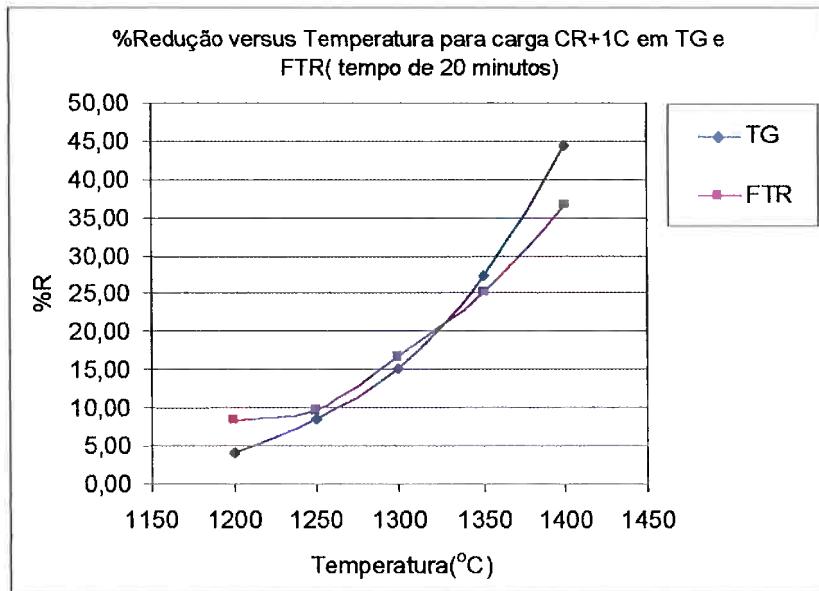


Figura 44: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+1C e tempo 20min.

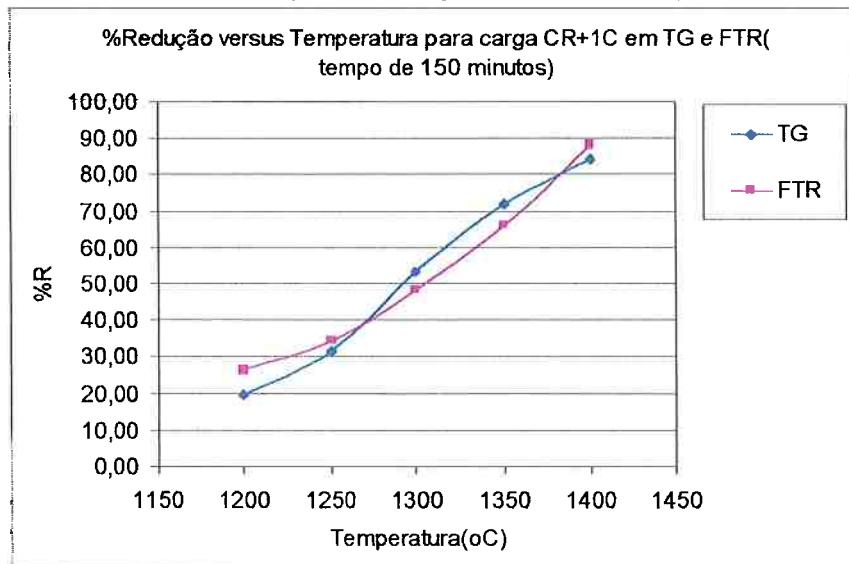


Figura 45: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+1C e tempo 150min.

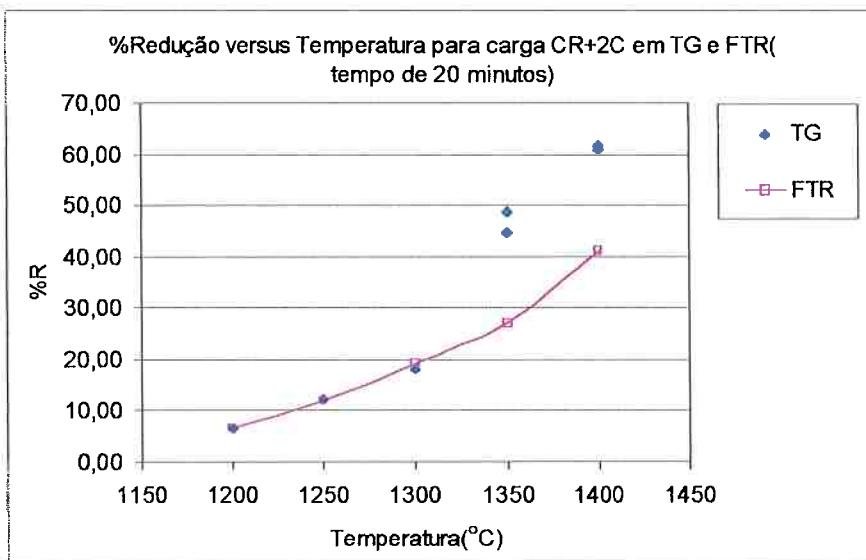


Figura 46: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+2C e tempo 20min.

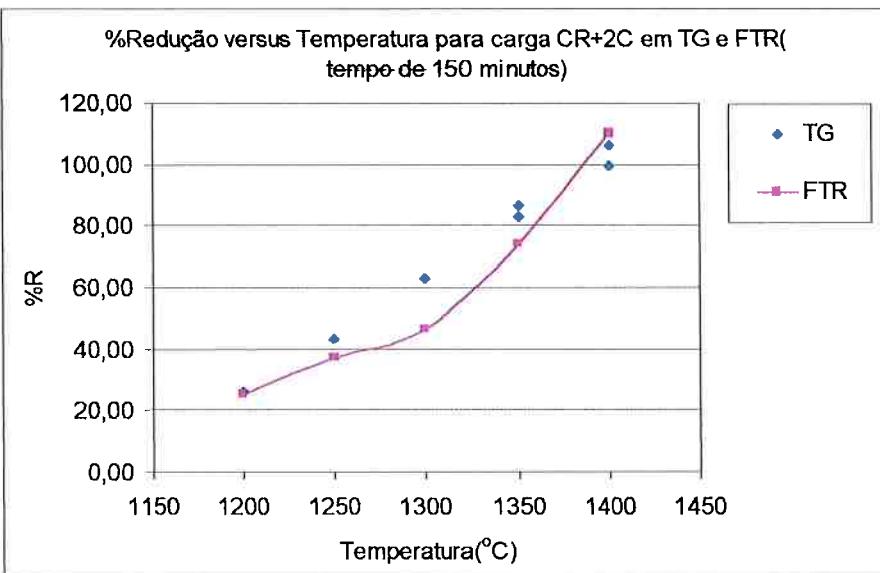


Figura 47: Relaciona a %R de redução obtida em diversas temperatura nos equipamentos TG e FTR para a carga CR+2C e tempo 150min.

Através das figuras nota-se que os valores obtidos de %R são muito semelhantes em ambos equipamentos para tempos longos de redução e para ambas as cargas nas figuras 44, 45 e 47. Somente na figura 46, verifica-se que a altas temperaturas e para tempo curto de 20 minutos para a carga de CR+2C a %R obtida no TG é muito superior a do FTR.

Para se fazer uma análise destas diferenças obtidas em cada equipamento, primeiro é preciso levantar as principais diferenças experimentais

em cada equipamento, que podem ter sido responsáveis pelas diferenças obtidas. Os fatores que foram considerados relevantes para as diferenças em ensaios realizados com uma mesma carga são:

- massa da carga utilizada(TG bem menor que FTR)
- taxa de aquecimento inicial(TG bem menor que FTR)
- vazão de argônio(TG 10x menor que FTR)

A quantidade de carga influenciaria principalmente no maior tempo para a homogenização da temperatura, portanto no FTR haveria maior dificuldade para a homogenização da temperatura na carga que o TG, pois a carga do FTR é muito superior a do TG.

A taxa de aquecimento inicial influenciaria também na homogenização da temperatura na carga, portanto no FTR haveria menor dificuldade de ocorrer esta homogenização, pois no FTR a taxa de aquecimento inicial é muito superior a do TG.

Nos ensaios realizados em TG a vazão de argônio foi bem inferior(0.2L/min) que a vazão utiliza no FTR(2L/min), esta vazão de argônio é realizada para evitar possíveis presenças de O₂(g) no sistema, o qual poderia causar oxidação do <C> e influenciar positivamente no resultado, devido a perda de massa causado pela saída do carbono na forma de gás(CO ou CO₂). Portanto se levar em conta o valor da vazão, ensaios no equipamento TG estaram mais sujeito a ter seus valores de %Redução superiores aos do FTR. Uma outra forma do fluxo de argônio influenciar nos valores seria devido a diluição dos gases redutores próximos as partículas de cromita. Este assunto é discutido por Mourão^[49] para redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro, o qual diz que existe interação entre os ambientes externos e interno da carga, com penetração do gás externo e diluição do CO e CO₂ internos a carga. Esta diminuição das pressões parciais dos gases reagentes torna menor a velocidade de reação. O excesso de gás gerado pela reação é transportado para fora da carga dificultando a penetração do gás externo, no caso o argônio, e quanto maior a velocidade de reação de formação dos gases CO₂ e CO menor a penetração do argônio. Portanto, Mourão^[49] conclui que a penetração é dificultada para processos efetuados a temperaturas mais altas(em torno de 1100°C para seus experimentos^[49]) e no início da reação, sugerindo que para as

temperaturas do experimento em questão a penetração não influí muito no início da reação devido a alta evolução de gases da carga. Mas mesmo a altas temperaturas pode começar haver influência do fluxo de argônio na redução para tempos mais longos.

Os ensaios no FTR estão mais sujeitos a ter influência na redução devido a diluição, pois a vazão é maior e a direção do fluxo do argônio é na lateral do cadrinho, ao contrário do TG, onde o fluxo atinge a parte inferior do cadrinho e a vazão é inferior, mas por outro lado, a massa utilizada no FTR é cerca de 10 vezes maior que a do TG e o volume de gás gerado em contra fluxo a penetração do gás inerte será então 10 vezes maior.

Para ensaios com a carga CR+2C, onde o redutor carbono está em excesso ocorre um aumento da %R para todos os tempos em relação ao ensaio com a carga CR+1C. Mourão^[49] atribui este aumento de velocidade a três fatores: 1) maior área de superfície do redutor disponível para a reação; 2) diminuição mais lenta desta área com o progresso da reação, isto é, quando tem mais partículas reagindo com a mesma quantidade de oxigênio contido no minério de cromita, cada partícula é menos consumida para um mesmo consumo de oxigênio; 3) maiores pressões parciais de CO e CO₂ para uma mesma etapa de reação, devido a menor penetração do gás inerte, que é dificultada pela maior velocidade de geração dos gases. Desse modo, Mourão^[49] conclui que há tendência de aumentar diferença entre as velocidades de reações efetuadas com teores diferentes de redutor, conforme a reação progride. No caso dos ensaios feitos com excesso de redutor em equipamentos TG e FTR as 2 primeiras causas não tem sentido em ser aplicadas na diferenciação, pois a carga é a mesma. Então só pode se atribuir a um aumento da velocidade da reação para a carga de CR+2C no TG em relação ao FTR a terceira causa na figura 46. Portanto, conclui-se que para temperaturas mais altas a geração de gases CO e CO₂ é tão alta que o fluxo de argônio no início da reação (t=20min, que o fluxo de argônio não consegue diluir os gases da redução como diluiu para os ensaios com CR+2C no FTR e com CR+1C no FTR e no TG.

Em relação a velocidade de redução nos ensaios realizados em TG e FTR para diferentes carga de redutor verifica que a velocidade não é muito diferente, com exceção para a carga de CR+2C no TG em temperaturas altas devido a menor diluição da mistura CO e CO₂ pelo argônio, como pode ser visto na figura

48 que relaciona %R em função da temperatura em um certo tempo para os ensaios realizados em TG e FTR para diferentes quantidades de redutor CR+1C e CR+2C.

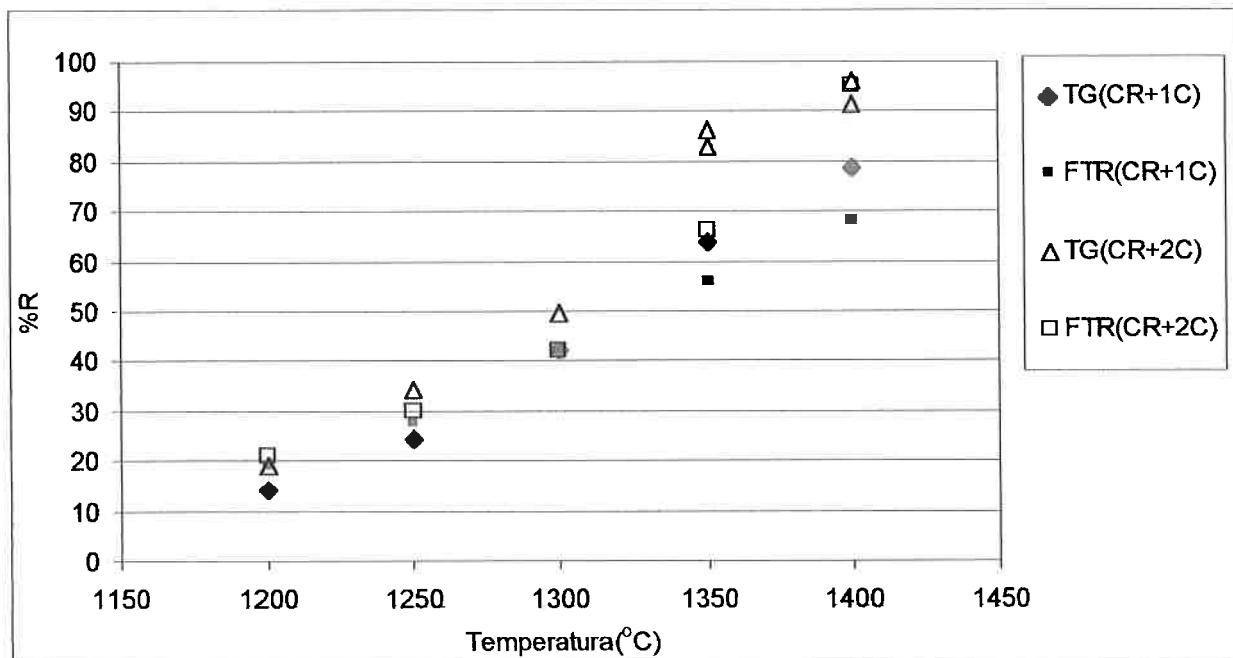


Figura 48: %Redução versus temperatura para $t = 100$ minutos de redução para ensaios em TG e FTR com cargas de CR+1C e CR+2C.

Portanto, isto sugere que a velocidade da reação não é controlada pela reação de Boudouard, pois se essa reação fosse a etapa mais lenta do processo quando se aumentasse a quantidade de redutor carbono haveria um aumento da velocidade da redução, e o que nota é que as diferenças entre as %R são as mesmas para ensaios com quantidades de redutor diferentes em temperaturas mais baixas onde a reação de Boudouard teria mais influência. Somente em temperaturas muito alta a %R aumenta nos ensaios no TG com carga de CR+2C devido a menor diluição do gas em torno das partículas pelo argônio.

A partir disto será considerado que a cinética é controlada pela reação química de redução ou pela difusão de íons pela camada de produto^[1,2] ou pela difusão de carbono pela camada de cinza^[4,5,7,16].

A partir destas possibilidades será feita a análise cinética dos resultados experimentais, através dos modelos descritos no item 5.3 e 5.4, para controle por reação química e a para controle por difusão na camada de produto, supondo o modelo do núcleo não reagido descrito no item 5.1. Então as equações cinéticas

utilizadas serão as 21 e 22. Estas equações buscam linearizar os resultados obtidos experimentalmente, portanto a equação que proporcionar a melhor linearização naquele intervalo será considerada como a controladora da cinética da redução carbotérmica da cromita.

Segundo trabalhos^[4,5] é considerado que o controle num estágio inicial é feito pela reação química e num estágio final seria um controle por difusão na camada de produto, supondo o modelo do núcleo não-reagido. Neste trabalho será adotado esta abordagem devido a idéia que no ínicio da redução as distâncias de difusão são pequenas, pois o processo de redução inicia-se na superfície pela redução da cromita pelo C ou CO, onde este gás é gerado pela reação química de Boudouard que não foi considerada a etapa mais lenta na discussão acima sobre as diferenças dos resultados obtidos em cada equipamento. No estágio final como as distâncias de difusão são maiores, tanto para a difusão dos íons para posterior redução na superfície^[1,2] quanto para a difusão do redutor C para o interior da partícula^[16,4,5,7], será considerando o controle pela difusão na camada de produto.

8.3-ANÁLISE CINÉTICA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS NO TG

A figura 49 mostra as curvas cinéticas dos ensaios isotérmicos realizados no equipamento TG para a carga de CR+1C no estágio inicial considerando controle por reação química e a figura 50 mostra as curvas cinéticas considerando controle por difusão nos estágios finais de redução.

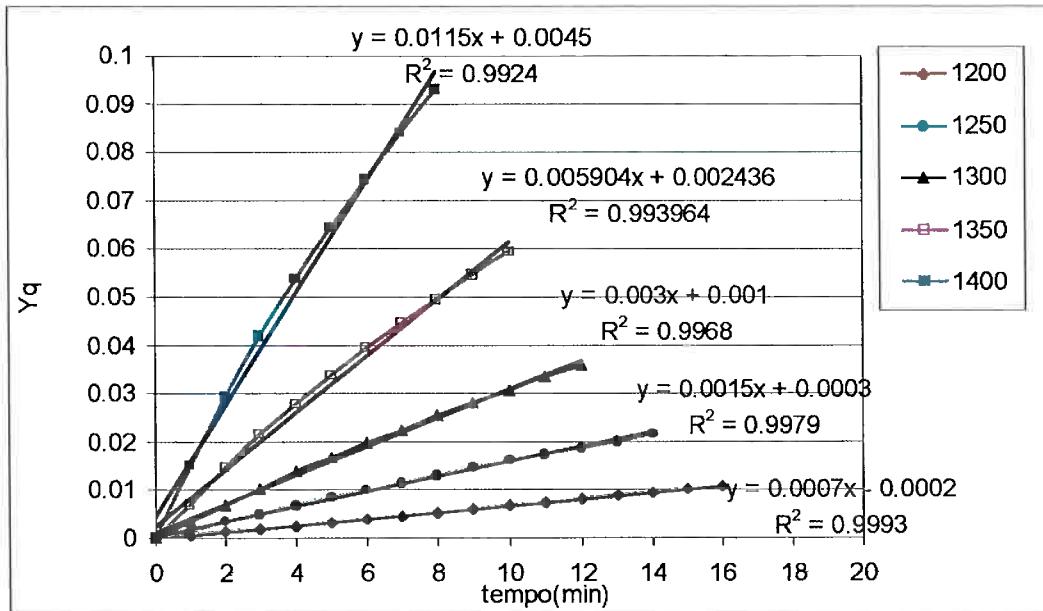


Figura 49: Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+1C considerando controle por reação química nos estágios iniciais do equipamento TG.

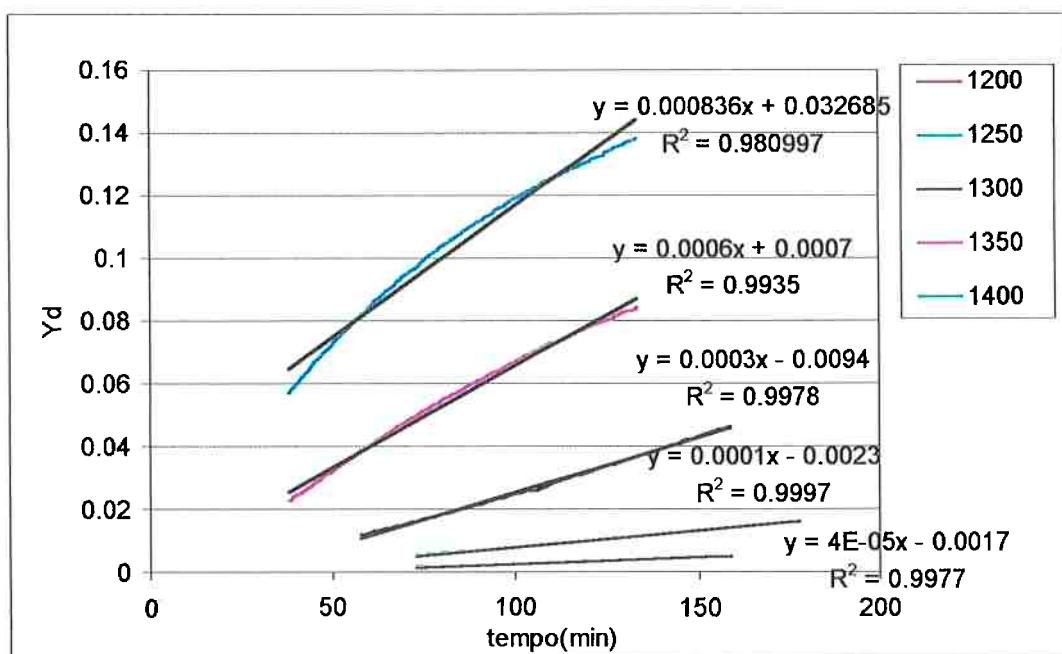


Figura 50 : Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+1C considerando controle por difusão nos estágios finais do equipamento TG.

Na tabela 11 verifica-se os resultados obtidos para as constantes de velocidade(K_d e K_q) para os ensaios nas diversas temperaturas nos diferentes

estágios da redução e controles cinéticos com seus respectivos coeficientes de correlação obtidos(R^2).

Tabela 11: Constantes de velocidade dos ensaios com seus respectivos coeficientes de correlação para carga CR+1C.

T(°C)	Kq(min ⁻¹)	R ²	Kd(min ⁻¹)	R ²
1200	7.00E-04	0.999	4.00E-05	0.997
1250	1.50E-03	0.997	1.00E-04	0.999
1300	3.00E-03	0.996	3.00E-04	0.997
1350	5.90E-03	0.993	6.00E-04	0.993
1400	1.15E-02	0.992	8.36E-04	0.980

Nas figuras 51 e 52 estão plotados os valores do inverso da temperatura absoluta versus o logarítmico neperiano das constantes de velocidade correspondentes apresentadas na tabela 11, assim como a regressão linear dos pontos supondo válida a lei de Arrhenius.

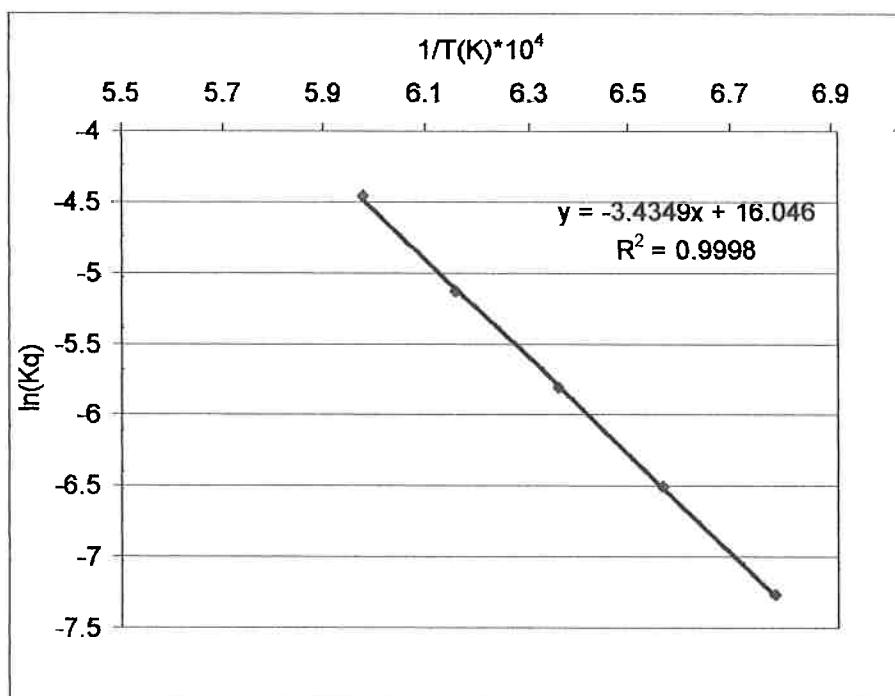


Figura 51: Correlação de Arrhenius para o estágio inicial da redução carbotérmica da carga de CR+1C

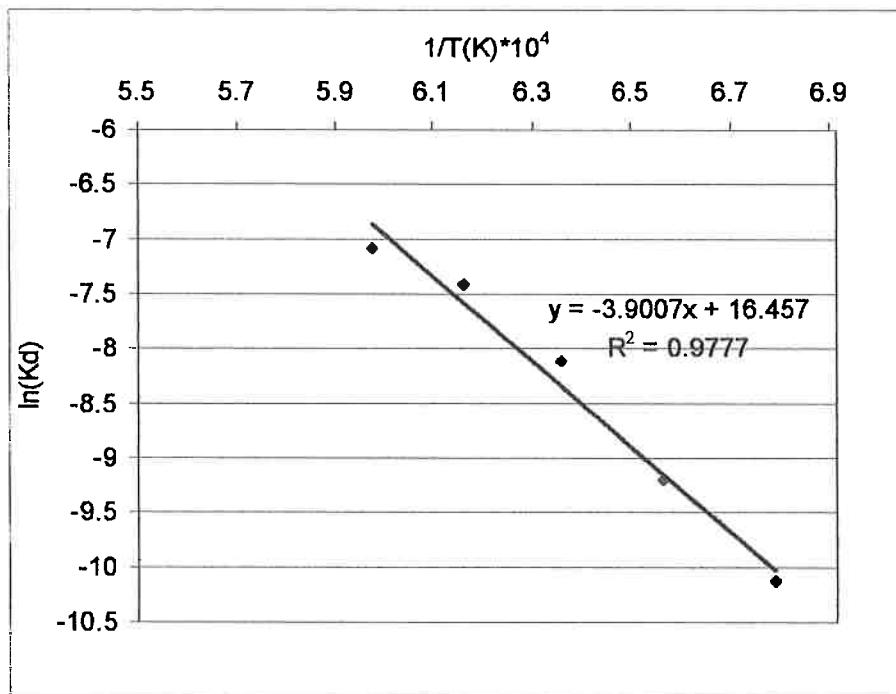


Figura 52 : Correlação de Arrhenius para o estágio final da redução carbotérmica da carga de CR+1C

A partir das curvas de correlação de Arrhenius foi determinado as energias de ativação aparentes para o estágio inicial controlado por reação química e para o estágio final da redução controlado por difusão. Os valores obtidos foram 285kJ/mol e 324kJ/mol.

O mesmo procedimento para cálculo das constantes de velocidade e energia de ativação foi realizado para os ensaios isotérmicos com a carga de CR+2C no equipamento TG.

A figura 53 mostra as curvas cinéticas dos ensaios isotérmicos realizados no equipamento TG para a carga de CR+2C no estágios inicial considerando controle por reação química e a figura 54 mostra as curvas cinéticas considerando controle por difusão nos estágios finais de redução.

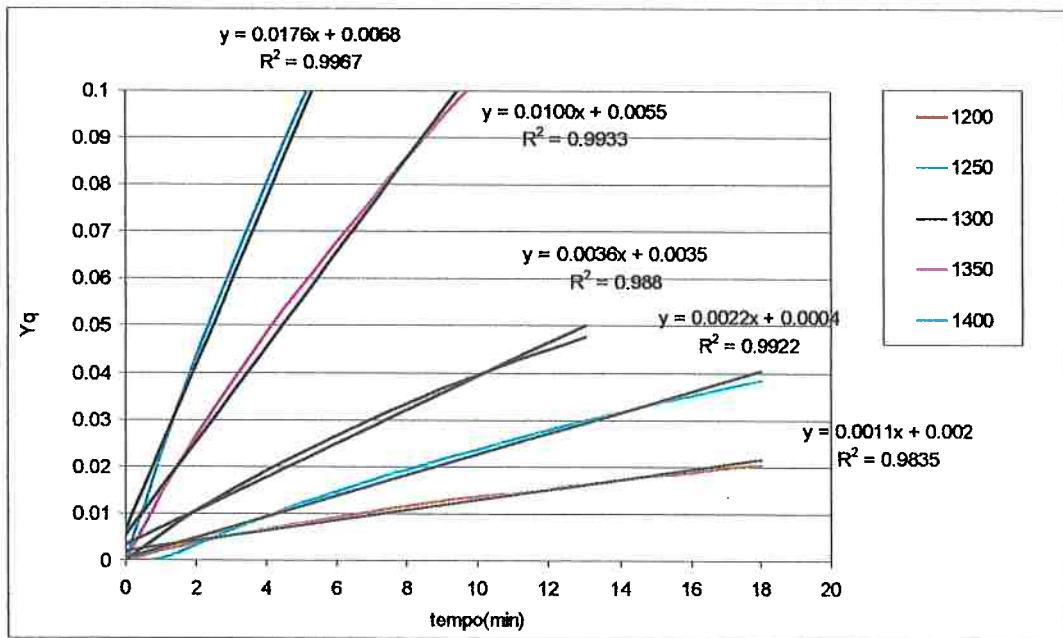


Figura 53: Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+2C considerando controle por reação química nos estágios iniciais do equipamento TG.

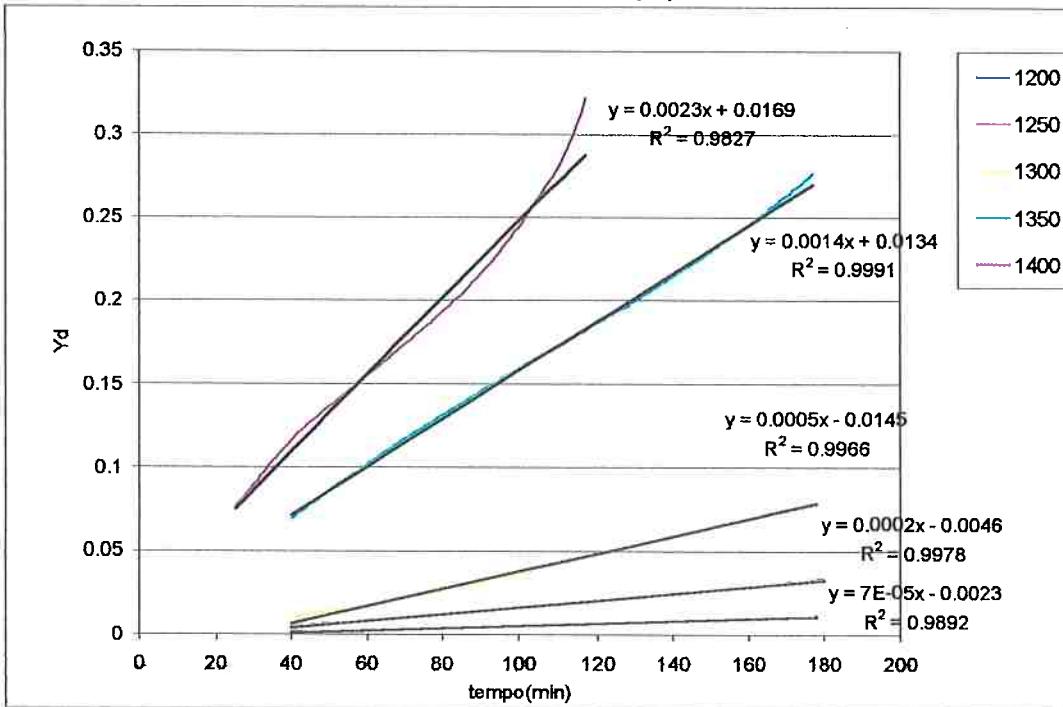


Figura 54: Curvas cinéticas dos trechos dos ensaios isotérmicos a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C com a carga CR+2C considerando controle por difusão nos estágios finais do equipamento TG.

Na tabela 12 verifica-se os resultados obtidos para as constantes de velocidade(K) para os ensaios nas diversas temperaturas nos diferentes estágios

da redução e controles cinéticos com seus respectivos coeficientes de correlação obtidos(R^2).

Tabela 12:Constantes de velocidade dos ensaios com seus respectivos coeficientes de correlação da carga CR+2C.

T(°C)	Kq(min ⁻¹)	R ²	Kd(min ⁻¹)	R ²
1200	1.10E-03	0.983	7.00E-05	0.989
1250	2.20E-03	0.992	2.00E-04	0.998
1300	3.60E-03	0.988	5.00E-04	0.996
1350	1.00E-02	0.993	1.40E-03	0.999
1400	1.76E-02	0.996	2.30E-03	0.983

Nas figuras 55 e 56 estão plotados os valores do inverso da temperatura absoluta versus o logarítmico neperiano das constantes de velocidade correspondentes apresentadas na tabela 12, assim como a regressão linear dos pontos supondo válida a lei de Arrhenius.

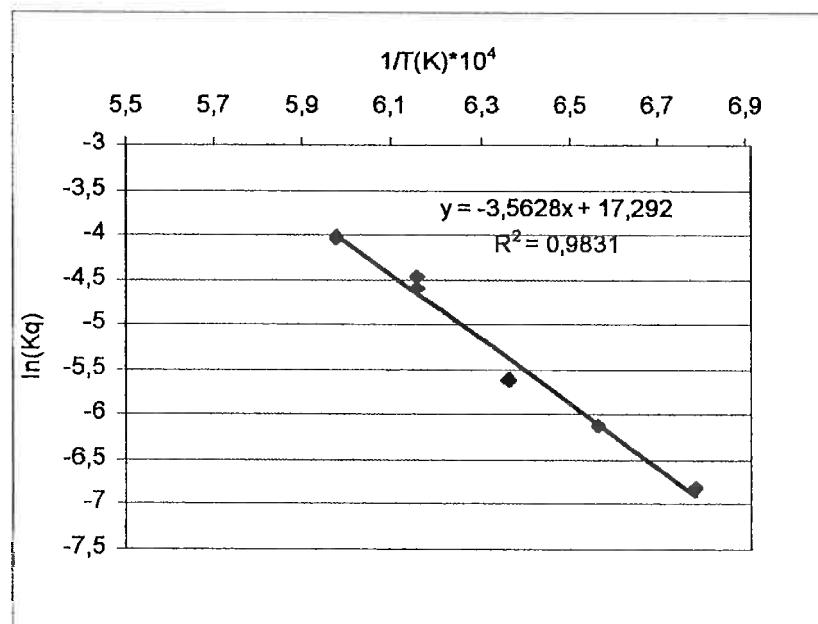


Figura 55: Correlação de Arrhenius para o estágio inicial da redução carbotérmica da carga de CR+2C

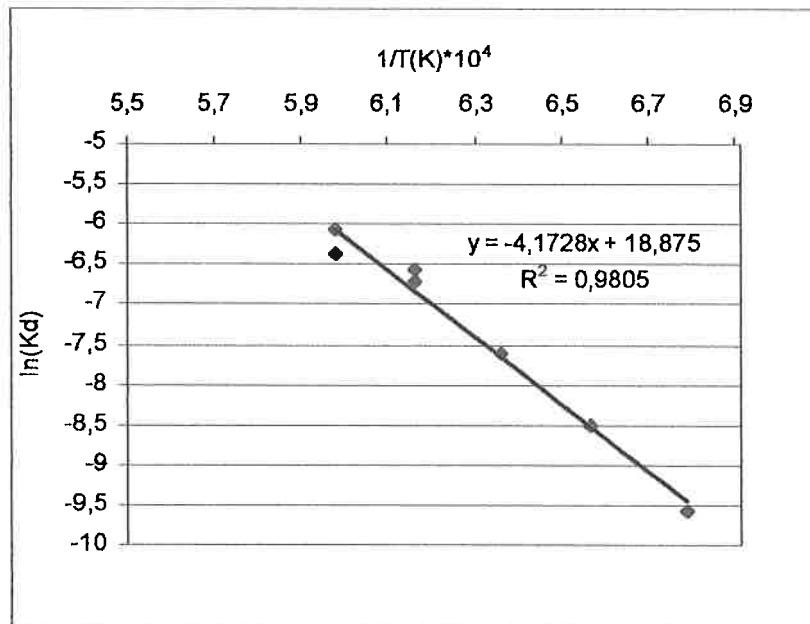


Figura 56: Correlação de Arrhenius para o estágio final da redução carbotérmica da carga de CR+2C

A partir das curvas de correlação de Arrhenius foi determinado as energias de ativação aparentes para o estágio inicial controlado por reação química e para o estágio final da redução controlado por difusão. Os valores obtidos foram 296kJ/mol e 346kJ/mol.

8.4-ANÁLISE CINÉTICA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS NO FTR

Devido ao pequeno número de pontos, não foi possível identificar se havia dois mecanismo de controle envolvido no processo. Portanto, adotou-se um controle único para análise dos resultados, sendo o de controle por difusão na camada de produto equação (22). Os resultados obtidos para os resultados com a carga CR+1C estão apresentados graficamente na figura 57 com a regressão linear correspondente e na tabela 13 encontra-se os valores das constantes de velocidade com seus respectivos valores de correlação linear(R^2).

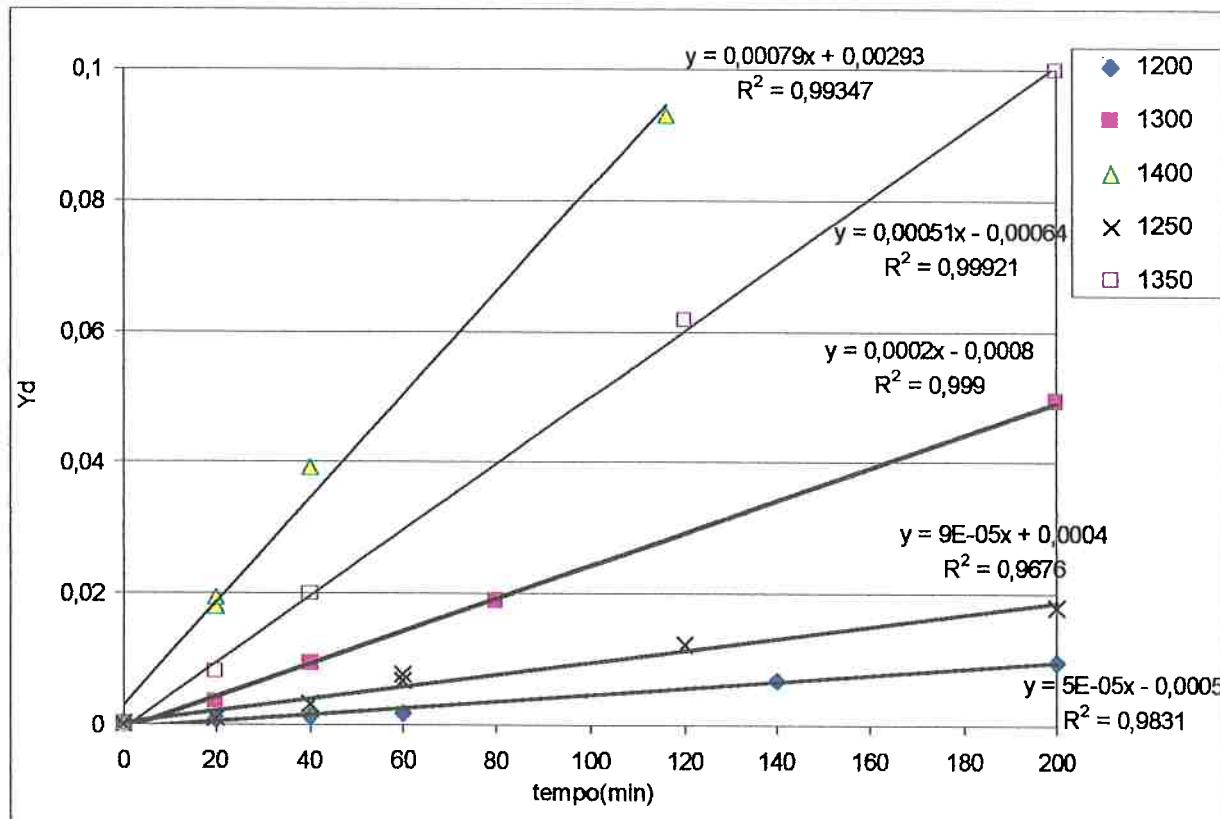


Figura 57: Curvas cinéticas dos ensaios de redução no FTR com carga CR+1C a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C considerando controle por difusão na camada de produto.

Tabela 13: Constantes de velocidade medidas para os ensaios FTR carga CR+1C.

$T(^{\circ}\text{C})$	$K_d(\text{min}^{-1})$	R^2
1200	5.00E-05	0.983
1250	9.20E-05	0.968
1300	2.50E-04	0.999
1350	5.10E-04	0.999
1400	7.90E-04	0.931

A correlação de Arrhenius desses ensaios estão mostrados na figura 58.

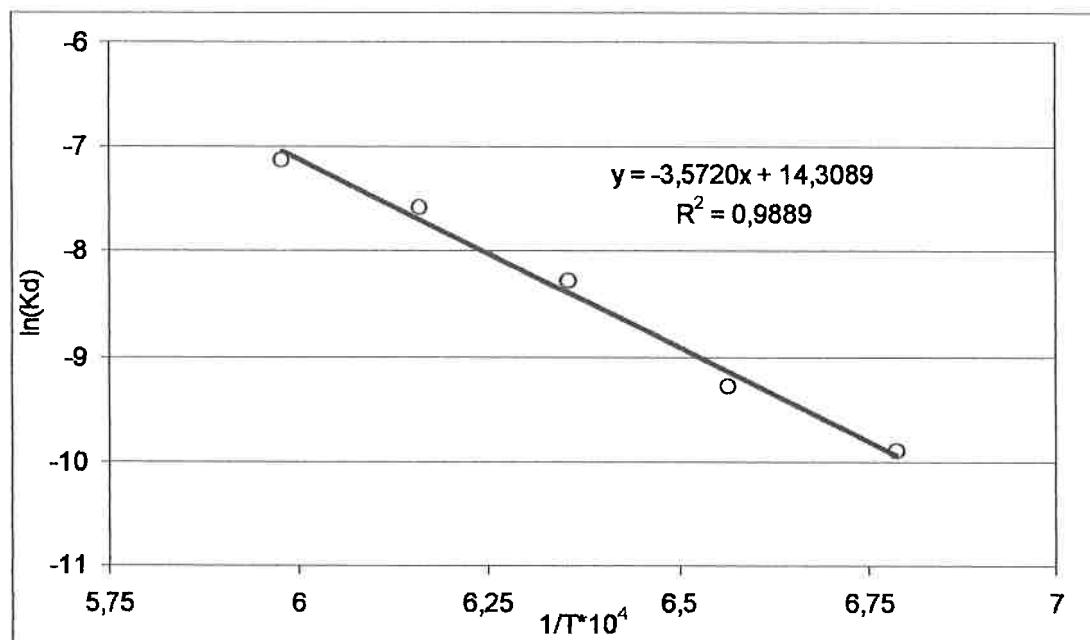


Figura 58: Correlação de Arrhenius dos ensaios de redução carbotérmica para uma carga de CR+1C.

A partir da figura 58, retira-se o valor de energia de ativação aparente de 296kJ/mol.

Para os ensaios realizados com a carga CR+2C, adotando o mesmo procedimento, tem-se os resultados apresentados na figura 59 e os valores da constantes de velocidade na tabela 14 e a curva de correlação de Arrhenius na figura 60.

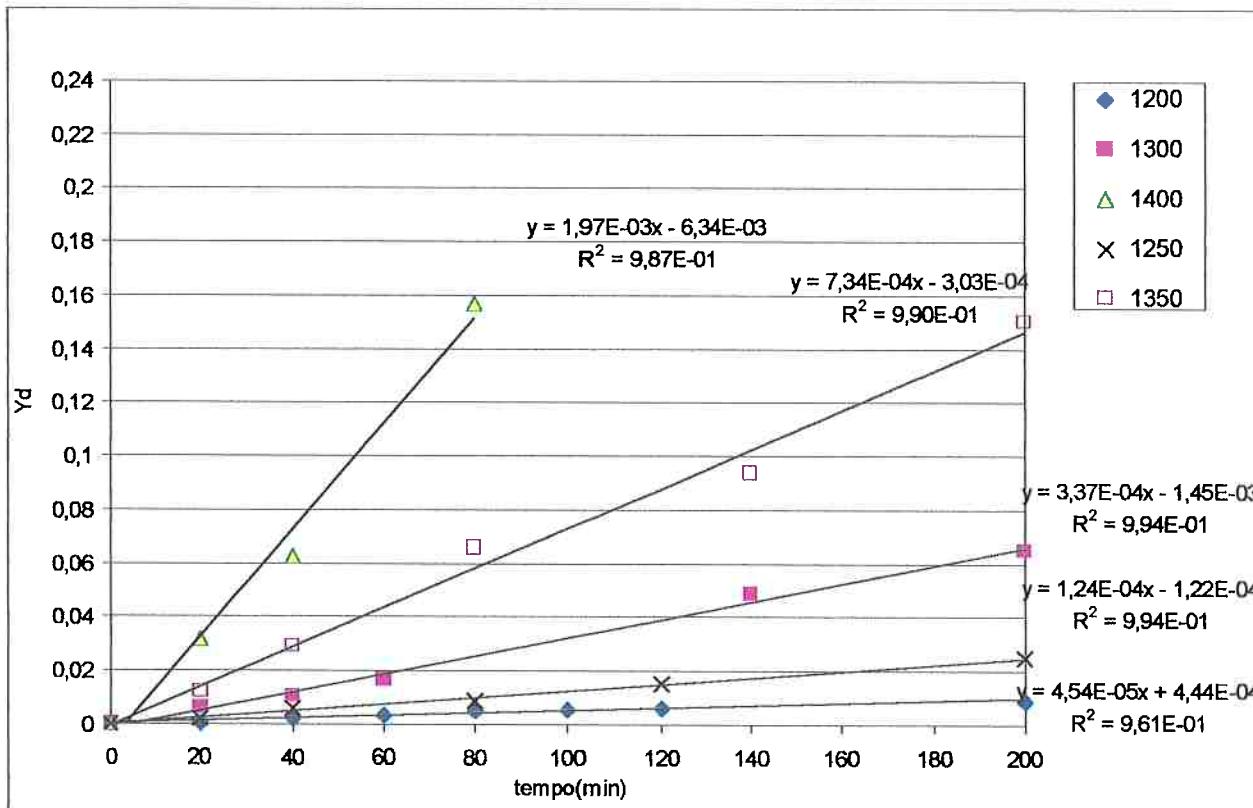


Figura 59: Curvas cinéticas dos ensaios de redução no FTR com carga CR+2C a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C considerando controle por difusão na camada de produto.

Tabela 14: Constantes de velocidade medidas para os ensaios FTR carga CR+2C.

T($^{\circ}\text{C}$)	Kd(min^{-1})	R^2
1200	4.54E-05	0.961
1250	1.24E-04	0.994
1300	3.37E-04	0.994
1350	7.34E-04	0.990
1400	1.97E-03	0.987

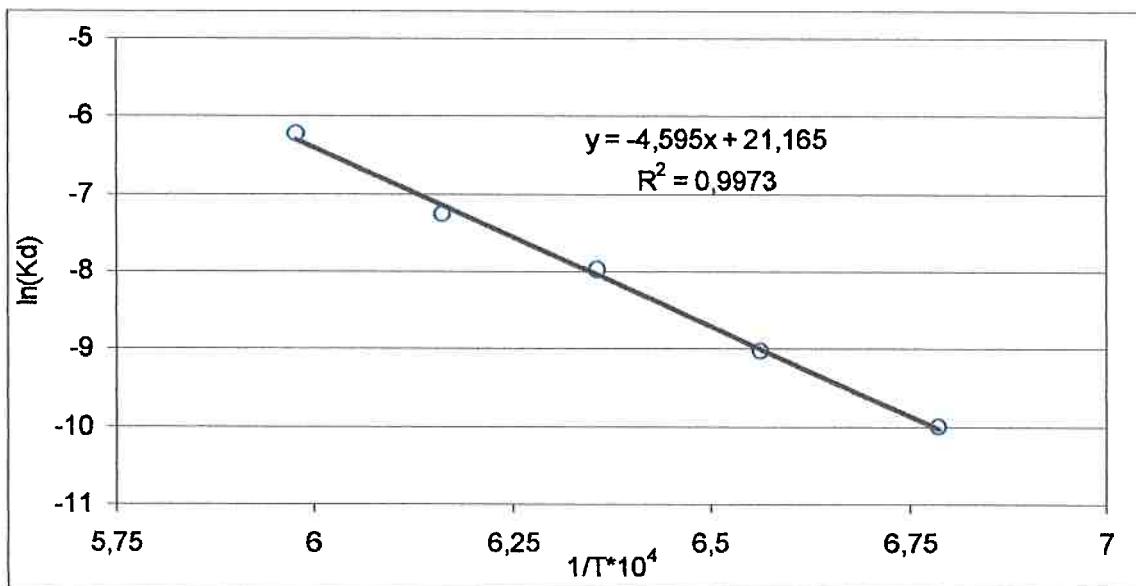


Figura 60: Correlação de Arrhenius dos ensaios de redução carbotérmica para uma carga de CR+2C.

A partir da figura 60, retira-se o valor de energia de ativação aparente de 382kJ/mol.

8.5-COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DE CONSTANTES DE VELOCIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE EM CADA EQUIPAMENTO E PARA DIFERENTES CARGAS.

Tabela 15: Resultados de energia de ativação aparente e constantes de velocidade para ensaios no equipamentos TG e FTR para cargas CR+1C e CR+2C

CR+1C									
TG					FTR				
T(°C)	Kq (min ⁻¹)	Kd (min ⁻¹)	Eaq (kJ/mol)	Ead (kJ/mol)	Kq (min ⁻¹)	Ead (kJ/mol)			
1200	7.00E-04	4.00E-05	285	324	5.00E-05	296			
1250	1.50E-03	1.00E-04			9.20E-05				
1300	3.00E-03	3.00E-04			2.50E-04				
1350	5.90E-03	6.00E-04			5.10E-04				
1400	1.15E-02	8.36E-04			7.90E-04				
CR+2C									
TG					FTR				
T(°C)	Kq (min ⁻¹)	Kd (min ⁻¹)	Eaq (kJ/mol)	Ead (kJ/mol)	Kq (min ⁻¹)	Ead (kJ/mol)			
1200	1.10E-03	7.00E-05	296	346	4.54E-05	382			
1250	2.20E-03	2.00E-04			1.24E-04				
1300	3.60E-03	5.00E-04			3.37E-04				
1350	1.00E-02	1.40E-03			7.34E-04				
1400	1.76E-02	2.30E-03			1.97E-03				

8.6-ANÁLISE DOS ENSAIOS NÃO-ISOTÉRMICOS REALIZADOS NO TG

Os ensaios não isotérmicos foram realizados no equipamento TG com as cargas de CR+1C e CR+2C. Os resultados obtidos para % de redução em função da temperatura para ambas as cargas podem ser vistos nas figuras 61 e 62.

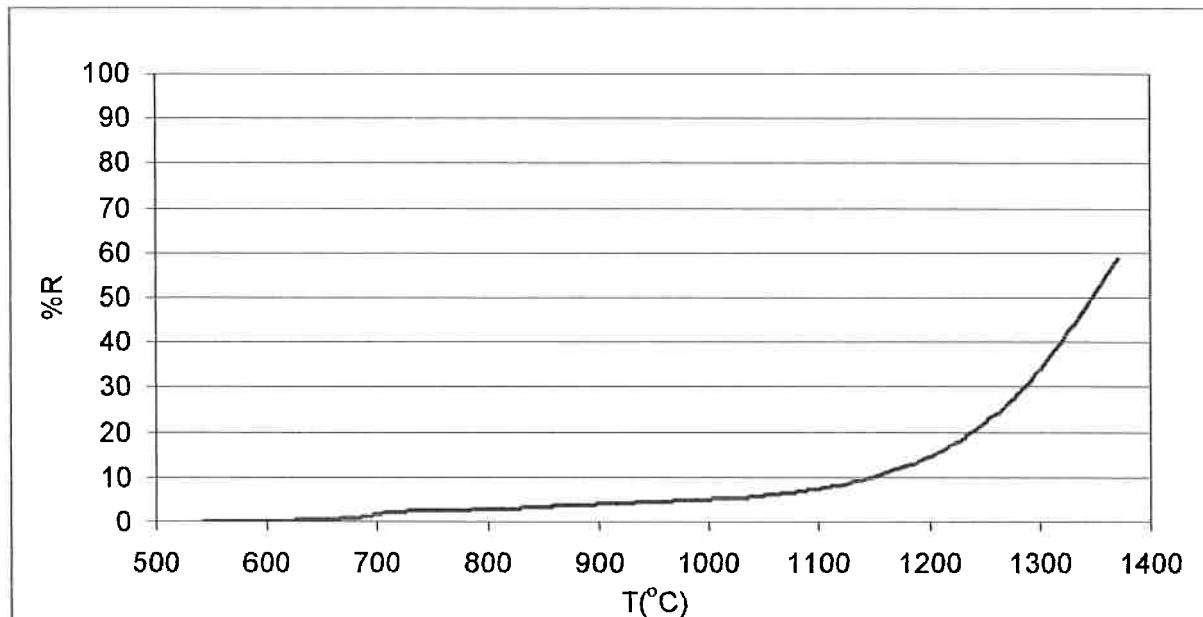


Figura 61: Ensaio não-isotérmico realizado com carga de CR+1C no TG

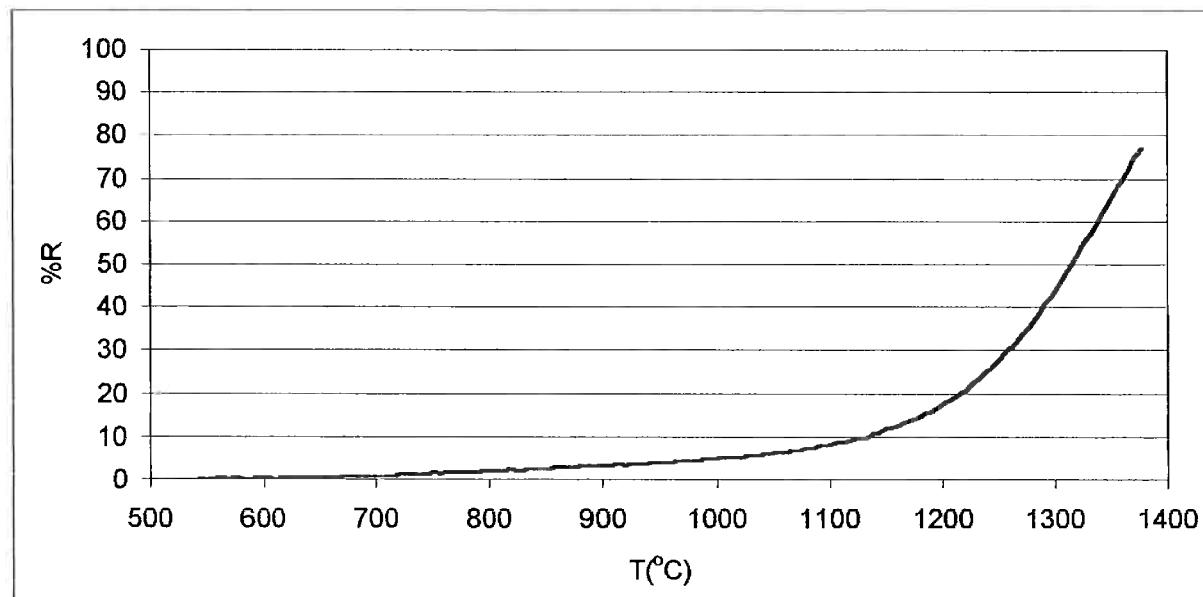


Figura 62: Ensaio não-isotérmico realizado com carga de CR+2C no TG

Nota-se através das figuras 61 e 62 que a redução carbotérmica da cromita Jacurici atinge valores significativos somente acima da temperatura de 1150°C, o que sugeriu os cálculos termodinâmicos realizados no item 3.2, atividade da cromita no minério igual a 0.155, que diz que a temperatura mínima para a redução da cromita Jacurici para Fe é de 1145°C. Antes desta temperatura verifica-se perdas de massa que possivelmente são derivadas da redução do FeO que não faz parte da estrutura do espinélio da cromita, tanto que a aproximadamente 700°C começa ocorrer perda de massa, como sugeriu os cálculos termodinâmicos para a temperatura mínima para redução do FeO, com atividade unitária a Fe metálico.

Através das figuras 61 e 62 tira-se a %R máxima obtida no ensaio com CR+1C de 60% e para carga de CR+2C de 77%.

A figura 63, mostra as duas curvas sobrepostas de %R versus temperatura dos ensaios com as cargas CR+1C e CR+2C. Verifica-se que o ensaio com CR+2C proporciona %R superiores a do ensaio CR+1C a partir da temperatura de 1150°C.

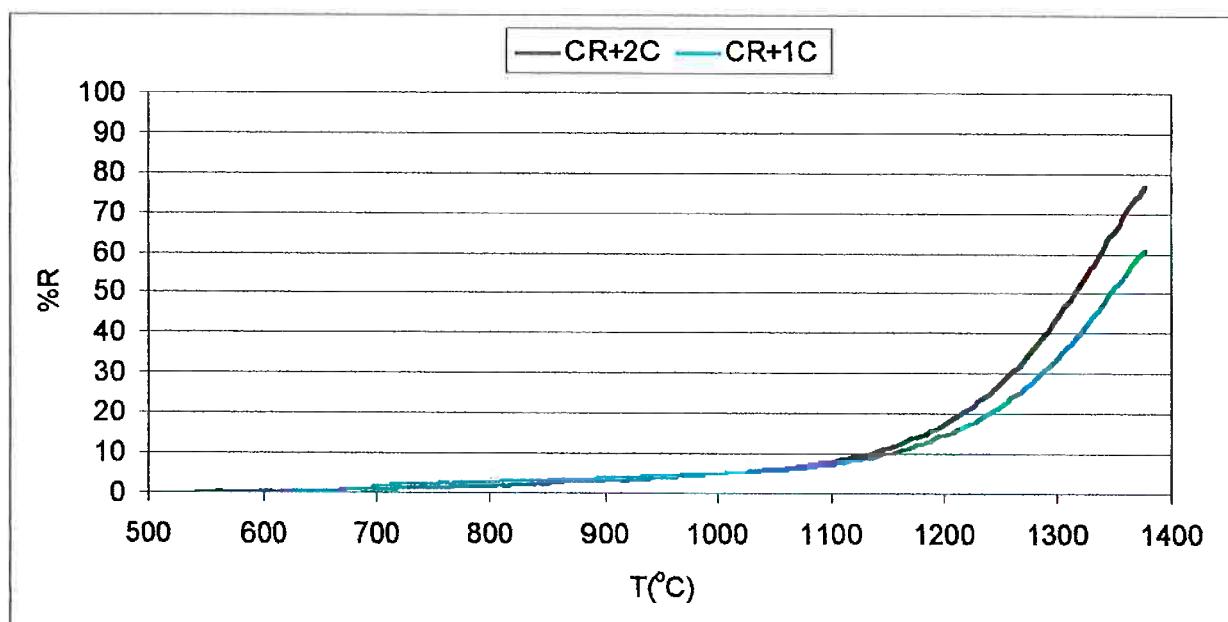


Figura 63: Comparação entre ensaios não-isotérmicos com as cargas CR+1C e CR+2C.

Como não verifica-se nenhuma mudanças de comportamento na curva de %R em função da temperatura na faixa de temperatura de interesse de 1200 a

1400°C será adotado que existe apenas um mecanismo de controle. O controle adotado para análise cinética será o por difusão na camada de produto, e a forma de tratamento dos dados será como o descrito no item 5.6.

Para os ensaios com CR+1C e CR+2C serão construídos gráficos que relacionam $\ln(Y_d/T^2)$ versus $1/T(K)$ os quais possibilitam a extração a energia de ativação pela regressão linear dos resultados obtidos. Estes gráficos para ambas as cargas podem ser vistos nas figuras 64 e 65.

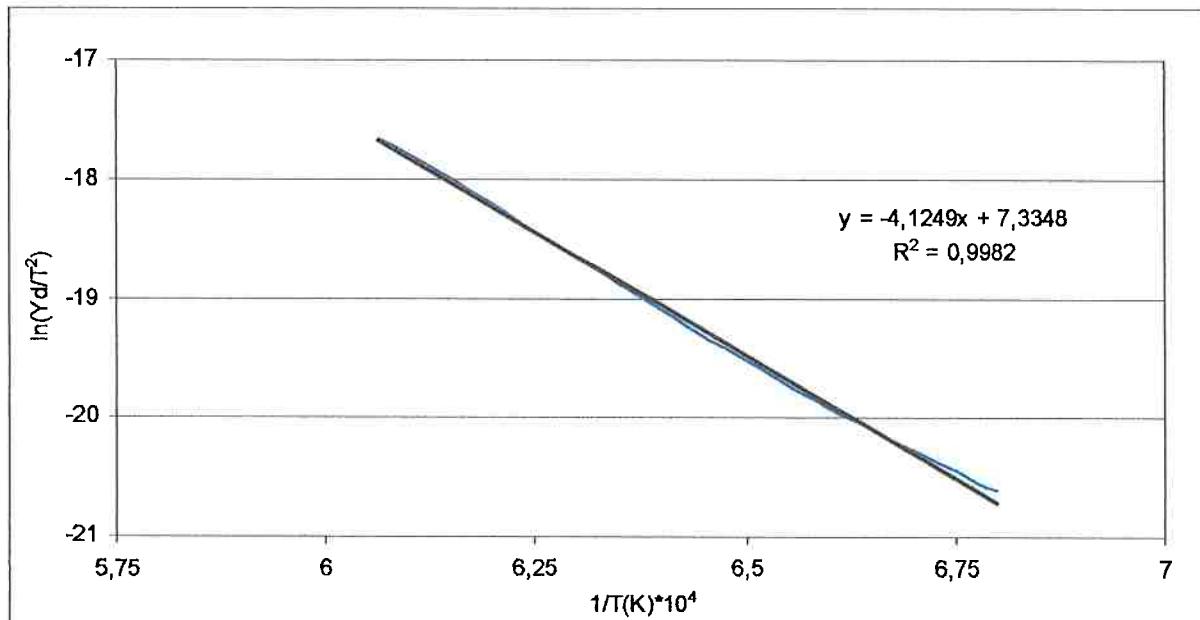


Figura 64: Curva cinética para ensaio não-isotérmico com carga CR+1C.

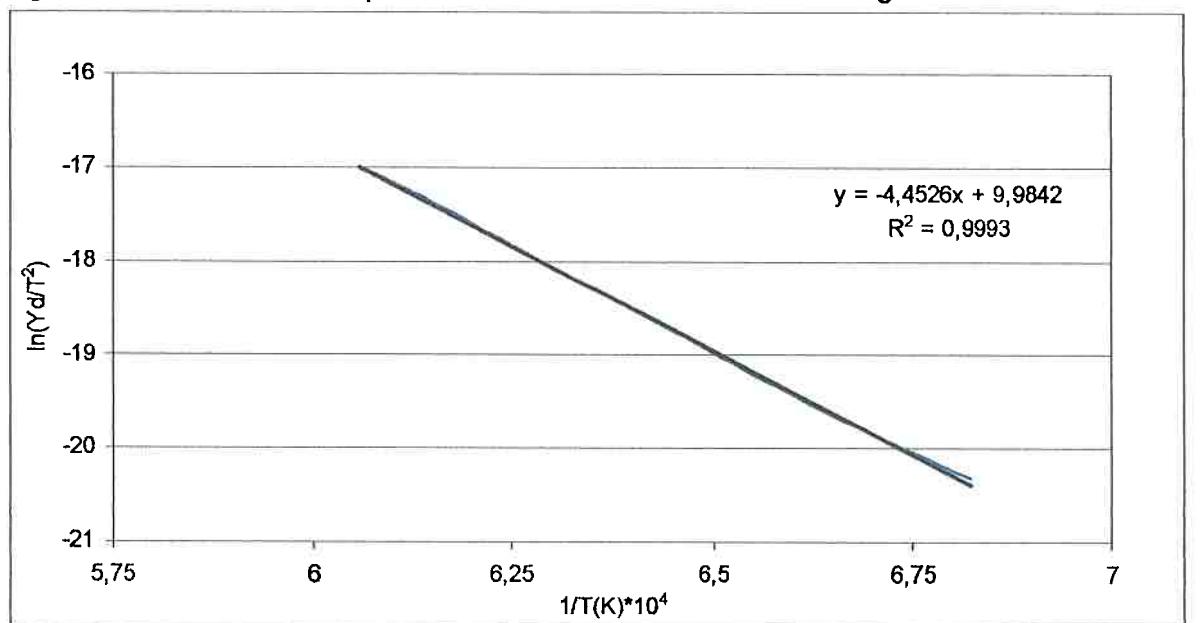


Figura 65: Curva cinética para ensaio não-isotérmico com carga CR+2C.

Os resultados de energia de ativação obtidos foram de 342kJ/mol para ensaios com carga de CR+1C e de 370kJ/mol para ensaios com carga de CR+2C.

8.7- ANÁLISE DOS RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os resultados da difração de raio-x realizado para as amostras da carga CR+1C e dos produtos dos ensaios isotérmicos a 1200°C no FTR com a carga CR+1C podem ser vistos no Apêndice I.

Para cromita calcinada com carga com CR+1C foram identificadas as seguintes fases:

- Muscovita: $(K,Na)[Al.,Mg,Fe]_2$
- Enstatita: $MgSiO_3$
- Forsterita: Mg_2SiO_4
- Ortocrisolita: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
- Magnesiocromita: $(Mg Fe) [Cr Al]_2 O_4$
- Espinélio férrico : $(Mg) [Al, Fe]_2O_4$

Estes nomes são os dados pelo equipamento. Na verdade as fases enstatita e forsterita são os produtos da calcinação da fase serpentinito presente no minério de cromita do Vale do Jacurici. E a fase ortocrisolita seria o próprio serpentinito, provando que a calcinação não foi totalmente eficiente para a retirada de toda a água.

A análise do produto de redução do ensaio a 20 minutos e 8.42% de redução revelou a presença das seguintes fases:

- Enstatita: $MgSiO_3$
- Forsterita: Mg_2SiO_4
- Magnesiocromita: $(Mg Fe) [Cr Al]_2 O_4$
- Ferro-alfa: Fe
- Cromita: $Fe(Cr,Al)_2O_4$

Estes resultados mostram a formação da fase metálica Fe-alfa e a eliminação das fases hidratadas, sugerindo que a decomposição do serpentinito se da pela reação 83.



Os outros produtos analisados com tempos maiores e %R maiores identificou-se variações de fases de espinélio de cromita e fase metálica como carboneto do tipo Fe_3C . Estas variações dos espinélios sugerem que realmente existe as trocas iônicas sugeridas no modelo de Soykan^[1,2].

8.8- ANÁLISE DAS MICROGRAFIAS DOS PRODUTOS DE REDUÇÃO DOS ENSAIOS DO FTR.

Foi feito as micrografias da cromita Jacurici calcinada pronta para os ensaios e após a redução nos ensaios isotérmicos realizados no FTR nas temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400°C.

A micrografia da cromita Jacurici calcinada pode ser vista na figura 66.

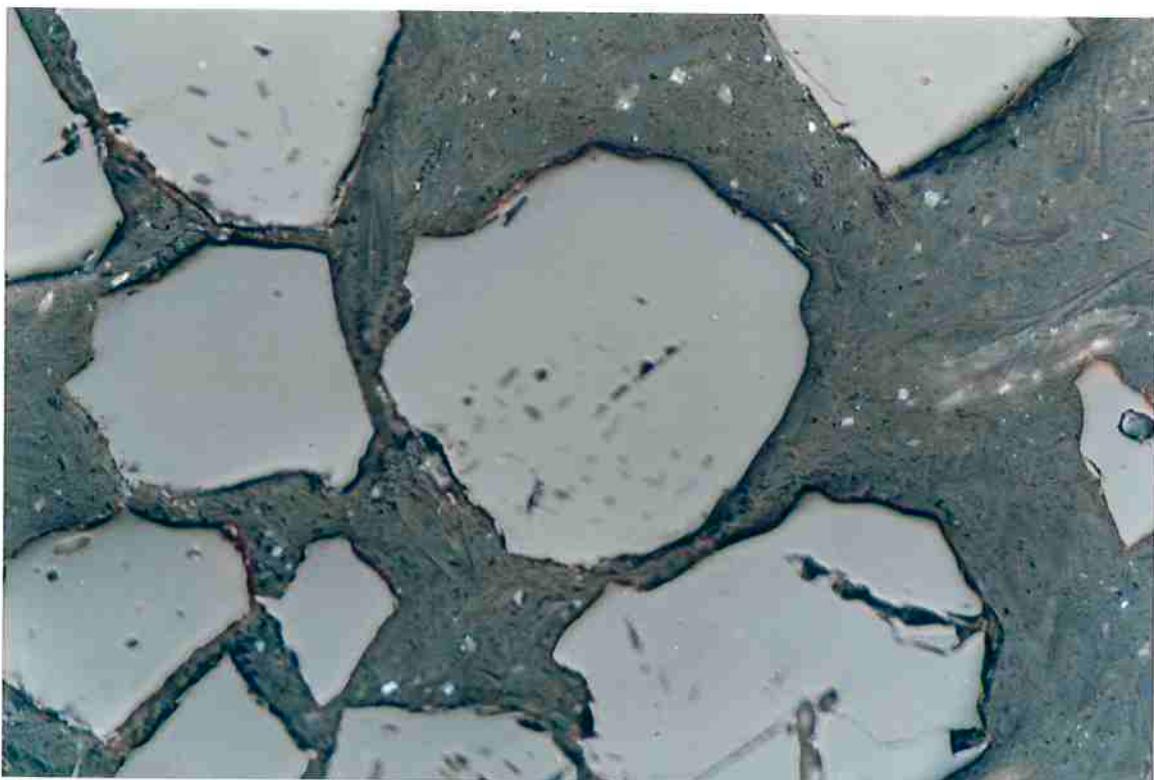


Figura 66: Micrografia óptica da cromita Jacurici calcinada pronta para ensaios 257x

Na figura 66, verifica-se que a cromita já calcinada apresenta trincas ao longo das partículas.

Do ensaio isotérmico a 1200°C obteve as seguintes micrografias apresentadas nas figuras 67, 68, 69 e 70.

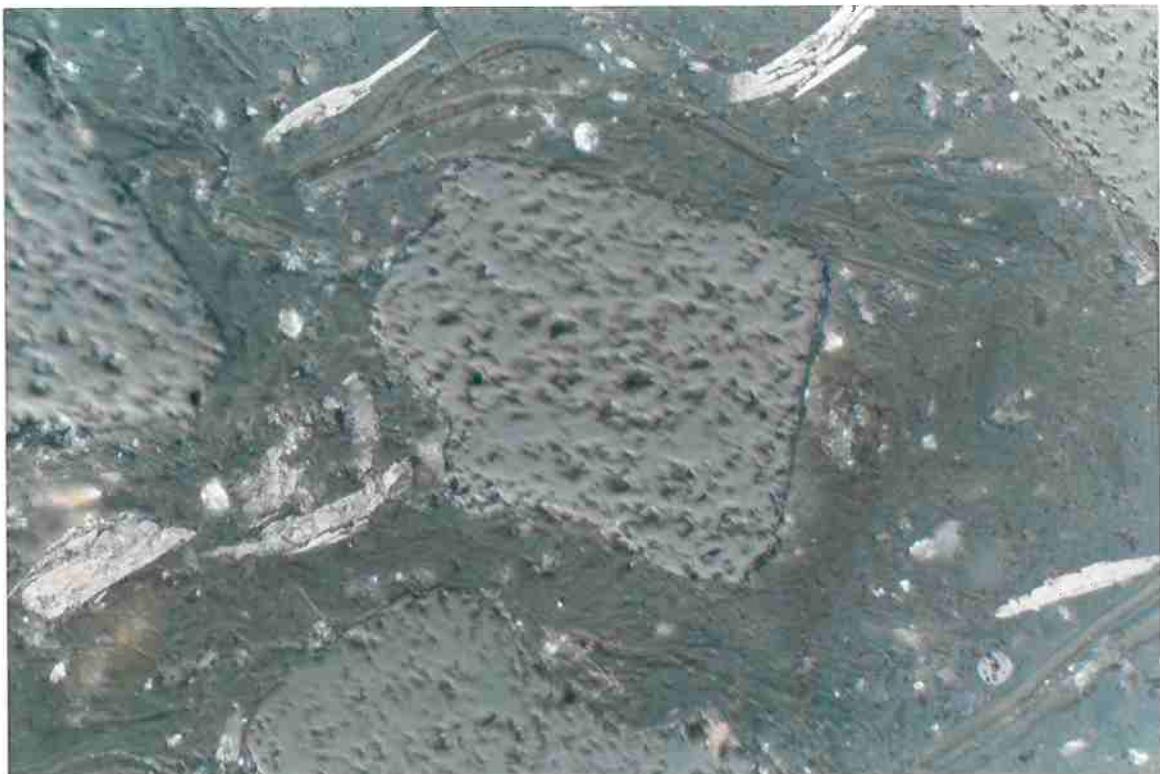


Figura 67: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 8.32%, tempo=20min e aumento 429x.



Figura 68: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 11.77%, tempo=60min e aumento 429x.

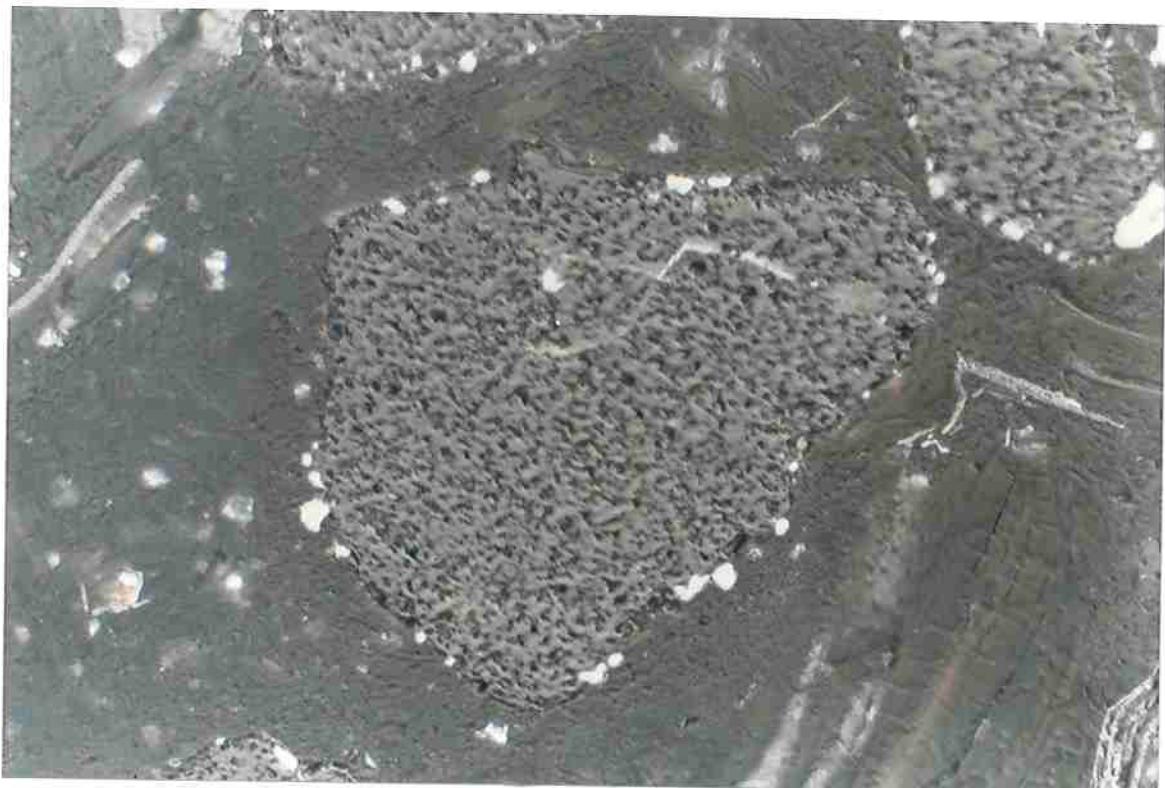


Figura 69: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 23.34%, tempo=140min e aumento 429x.



Figura 70: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 27.38%, tempo=200min e aumento 429x.

Para a amostra da figura 67 com tempo de 20 minutos e com 8.32% de redução verifica-se a formação de uma fase metálica não na forma globular, o que indica que pode ter formado Fe metálico no estado sólido em torno da partícula apenas.

Para um tempo maior de 40 minutos (figura 68) começa a haver a formação de fase metálica ao redor da partícula na forma líquida pois começa a assumir a forma globular. Para tempos ainda maiores verifica-se na figura 69 e 70, a formação de fase metálica em torno da partícula e também em defeitos já existentes na partícula da cromita, sugerindo que há a penetração do redutor (CO) gasoso por estas trincas e reduzindo a cromita durante a penetração.

Do ensaio isotérmico a 1250°C obteve as seguintes micrografias apresentadas nas figuras 71, 72, 73 e 74.

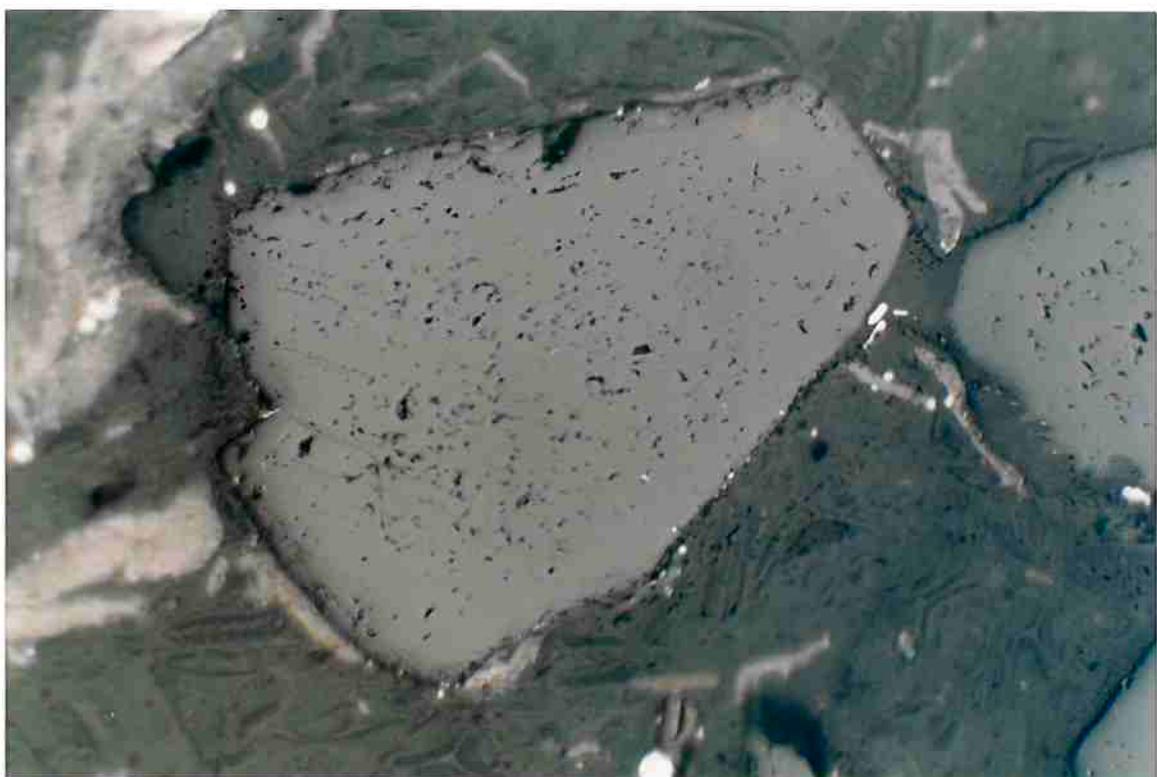


Figura 71: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 9.56%, tempo=20min e aumento 429x.



Figura 72: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 23.09%, tempo=60min e aumento 429x.

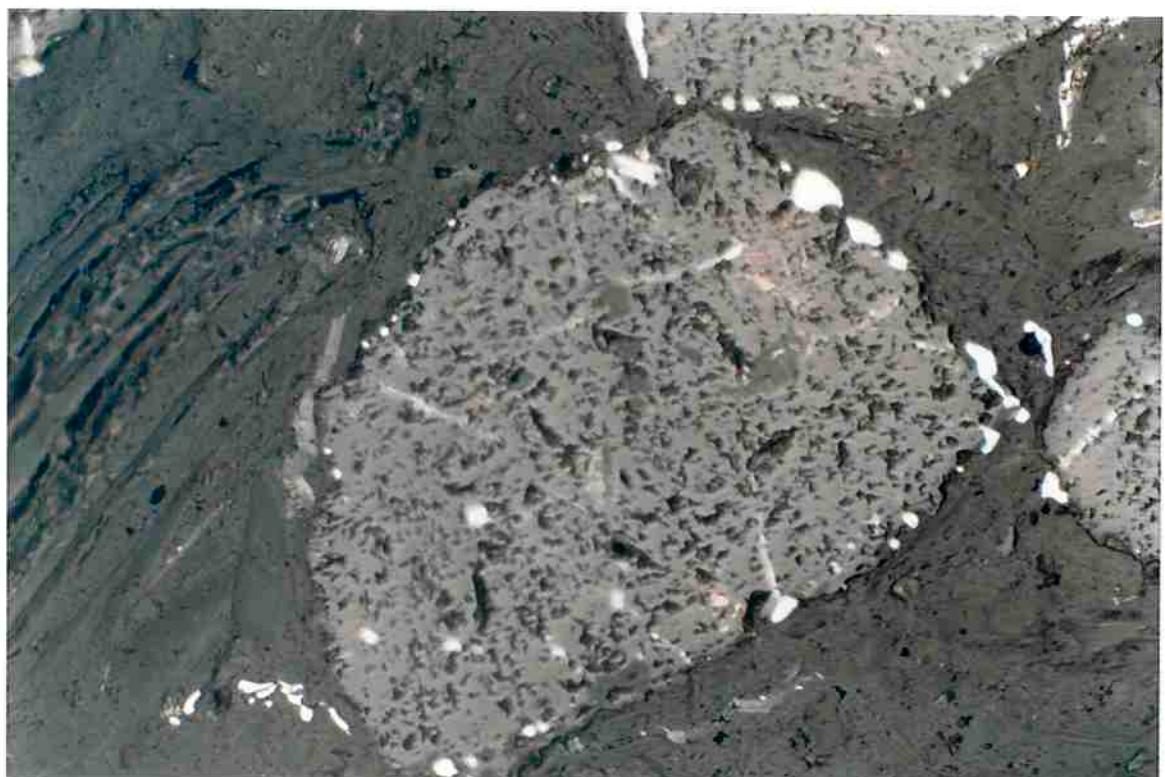


Figura 73: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 30.57%, tempo=120min e aumento 429x.



Figura 74: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 36.41%, tempo=200min e aumento 429x.

Na figura 71 praticamente não nota-se a formação de fase metálica em torno da partícula nem em seu interior. Já na figura 72 para um tempo de redução de 40 minutos e 23.09% de redução já nota-se a presença de fase metálica ao redor da partícula e também em defeitos preexistentes da cromita. A fase metálica aumenta gradativamente nas figuras 73 e 74 tanto internamente quanto ao redor da partícula.

Na temperaturas de 1200 e 1250°C não se nota a diminuição do tamanho médio da partícula o que não afetaria a análise dos resultados cinéticos pelo modelo do núcleo não-reagido.

Do ensaio isotérmico a 1300°C obteve as seguintes micrografias apresentadas nas figuras 75, 76, 77 e 78.



Figura 75: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 16.64%, tempo=20min e aumento 429x.

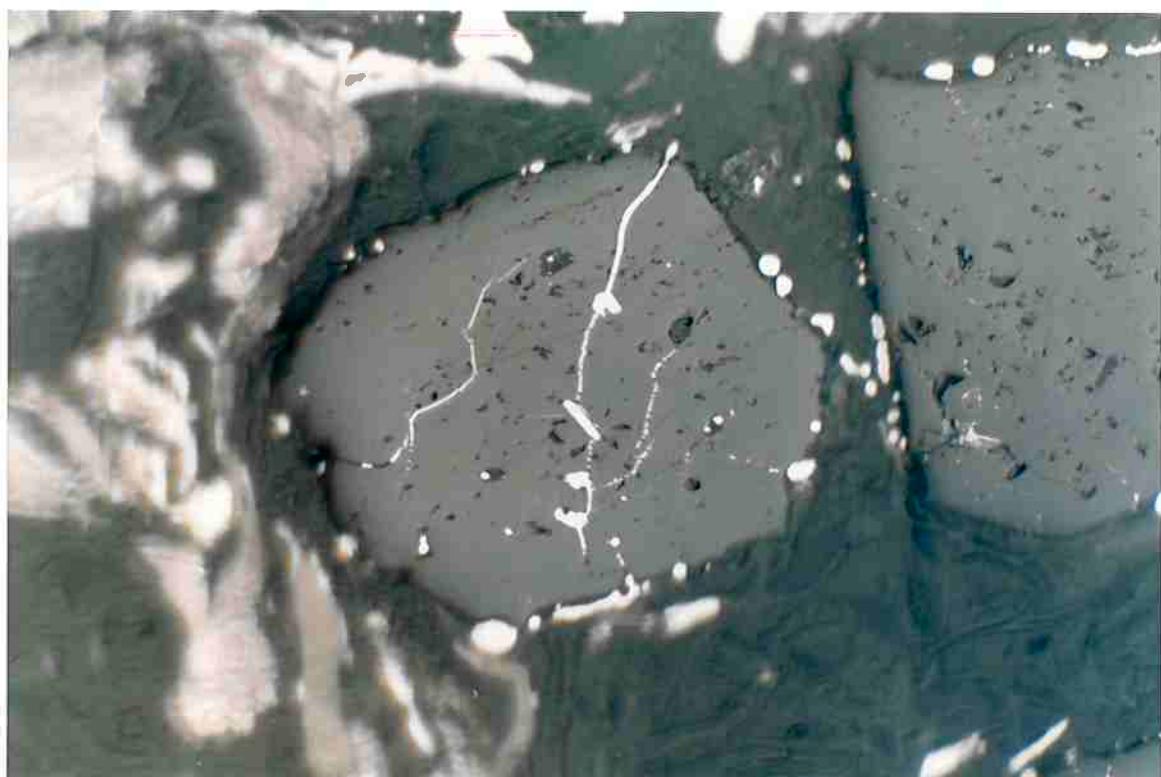


Figura 76: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 27.05%, tempo=40min e aumento 429x.



Figura 77: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 37.4%, tempo=80min e aumento 429x.

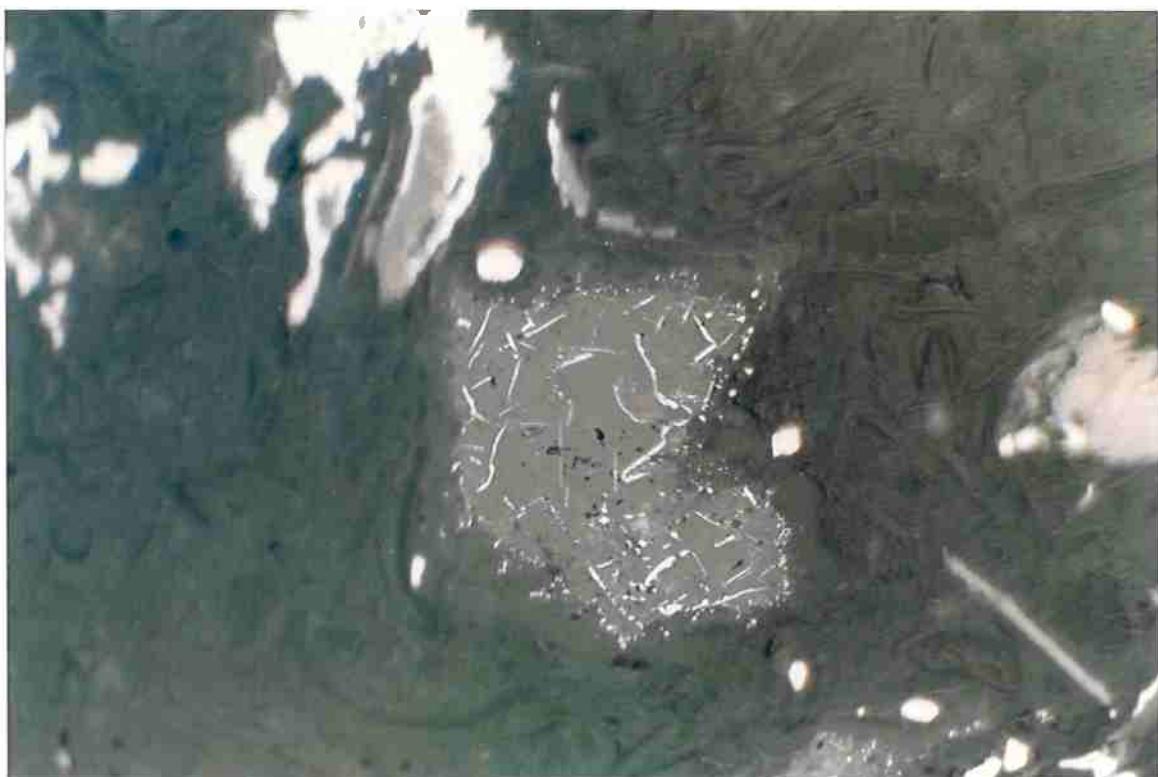


Figura 78: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 56.55%, tempo=200min e aumento 429x.

Na figura 75 nota-se uma partícula de cromita ainda com pouca fase metálica e com trincas já existentes da partícula. Para tempos de 40 minutos nota-se através da figura 76 que estas trincas preexistentes vão sendo preenchidas por metal líquido, isto é, o redutor penetra pela trincas preexistentes das partículas de cromita. Já para tempos maiores como 80 minutos e 200 minutos começa a notar a presença de trincas que não existiam na partícula original, e essas trincas com fase metálica preenchendo. Este fato pode ser explicado unicamente pela difusão do carbono para o interior da partícula, o qual combina-se com oxigênio dos óxidos e forma CO ou CO₂ no interior da partícula, e a única forma de se formar este gás é trincado a partícula e saindo da partícula. Isto é evidenciado pela presença de inúmeras trincas preenchidas por fase metálica presentes nas figuras 77 e 78, formadas no interior e sempre terminadas na superfície da partícula. Nas figuras 77 e 78 após a formação das trincas pela formação dos gases, estas trincas são preenchidas pelo gás redutor que reduz a partícula de cromita. Já na figura 78 pode-se notar a presença da camada de produto ao redor da partícula de cromita.

Não verifica-se a diminuição das partículas de cromita com o aumento da redução a 1300°C.

Do ensaio isotérmico a 1350°C obteve as seguintes micrografias apresentadas nas figuras 79, 80, 81 e 82.

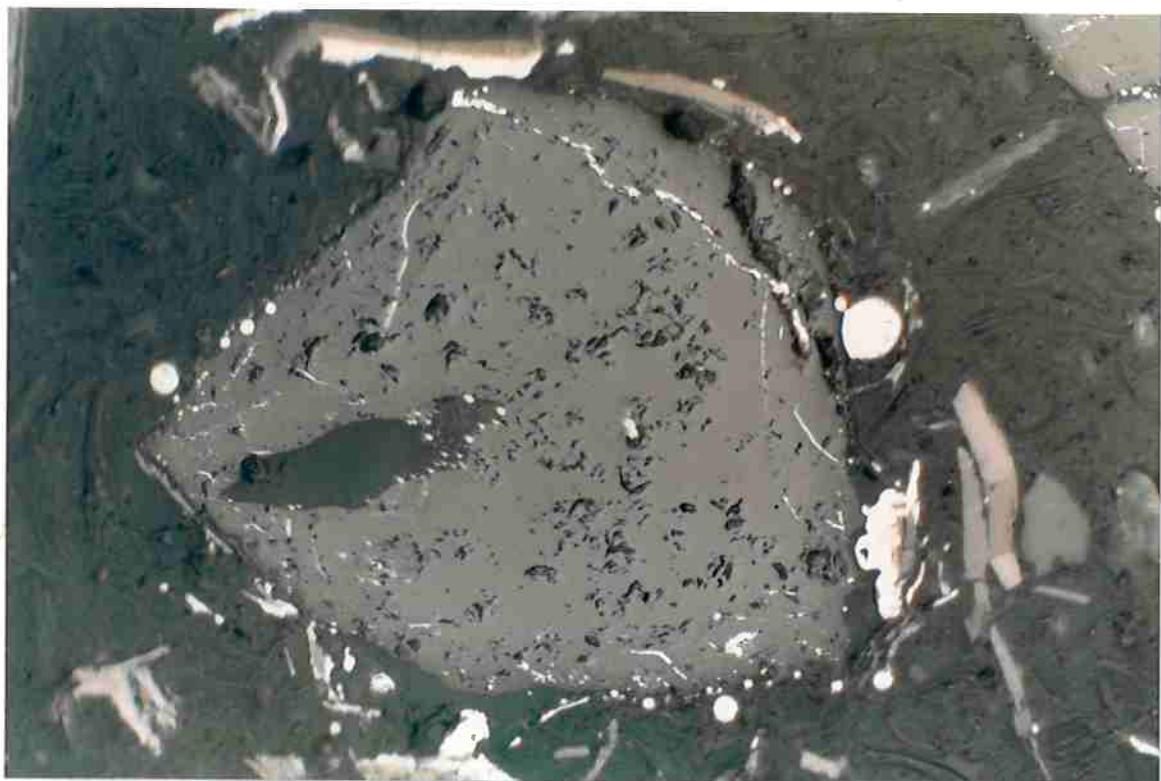


Figura 79: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 25.13%, tempo=20min e aumento 429x.

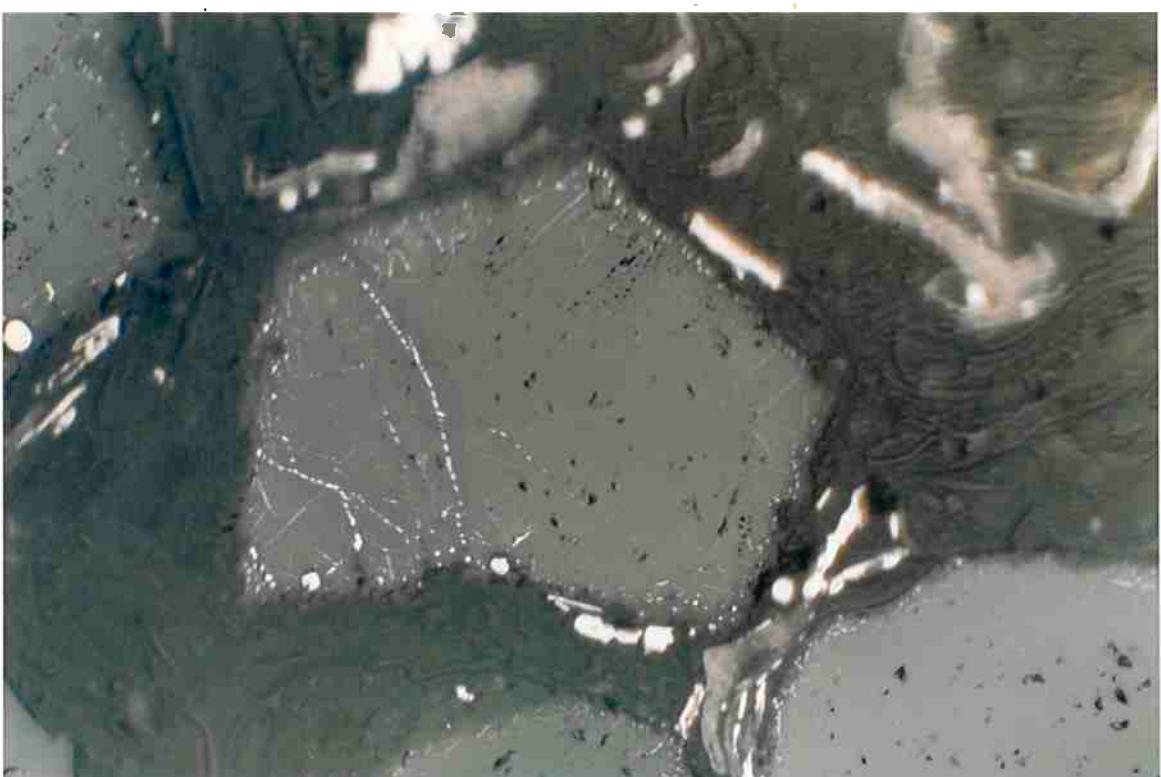


Figura 80: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 38.19%, tempo=40min e aumento 429x.



Figura 81: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 61.79%, tempo=120min e aumento 429x.



Figura 82: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 74.11%, tempo=200min e aumento 429x.

Na figura 79 com 20 minutos de redução já se nota a formação de fase metálica nos defeitos preexistentes das partículas de cromita e no exterior da partícula. Este fato também é verificado para o tempo de 40 minuto só que com mais intensidade. Já na figura 81 e 82 verifica-se a formação daquelas trincas radiais com mais intensidade do que a 1300°C. O tamanho médio das partículas sofrem uma ligeira diminuição o que pode ter sido o causa da dificuldade do ajuste da equações cinéticas para esta temperatura.

Do ensaio isotérmico a 1400°C obteve as seguintes micrografias apresentadas nas figuras 83, 84, 85, 86 e 87.

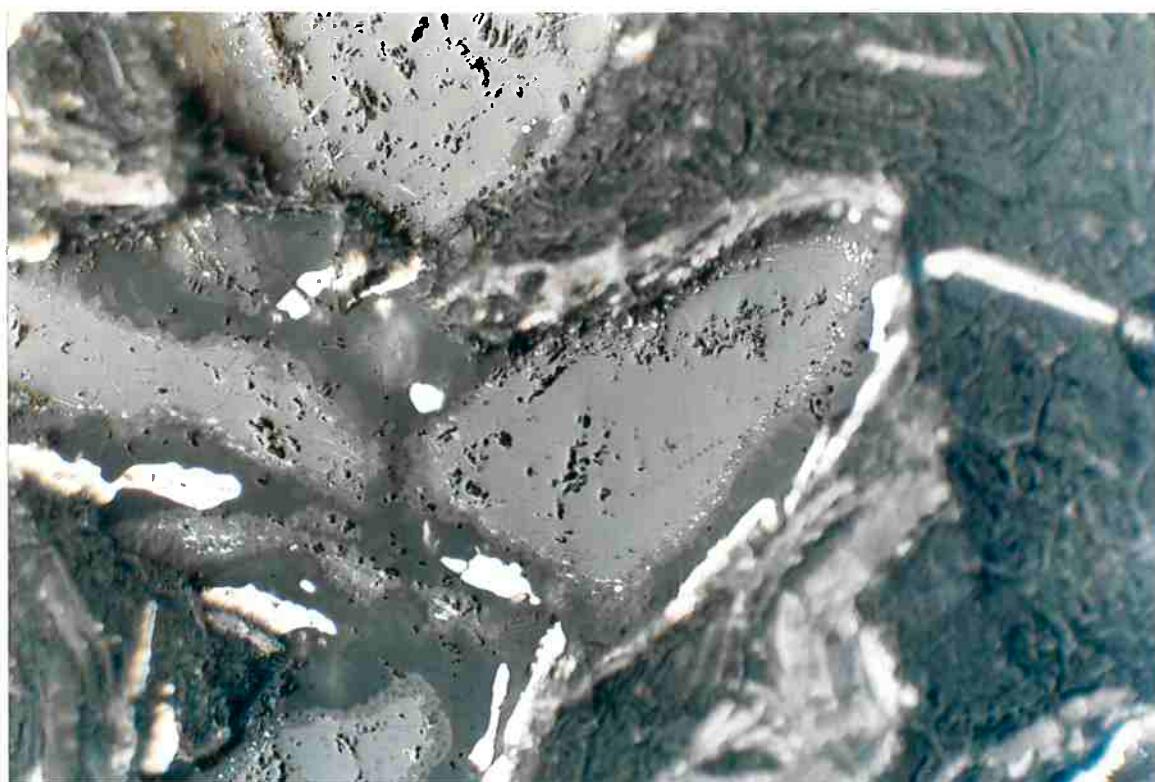


Figura 83: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 36.56%, tempo=20min e aumento 429x.

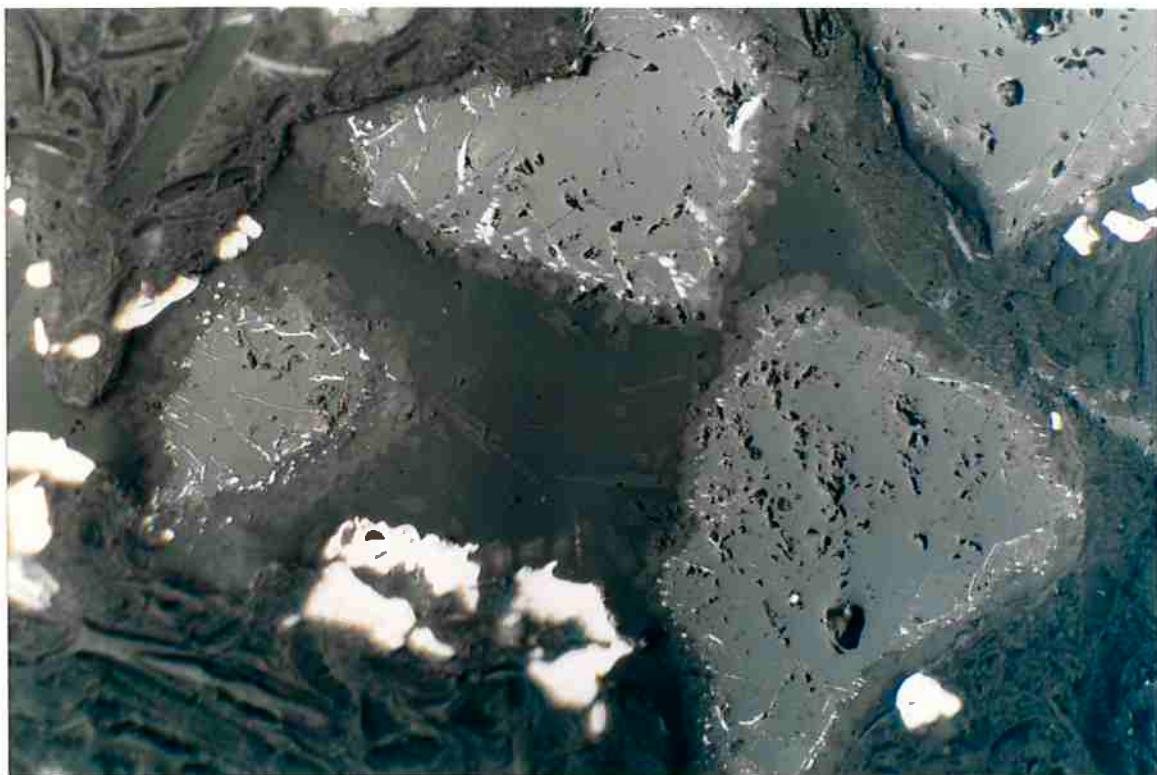


Figura 84: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 51.37%, tempo=40min e aumento 429x.

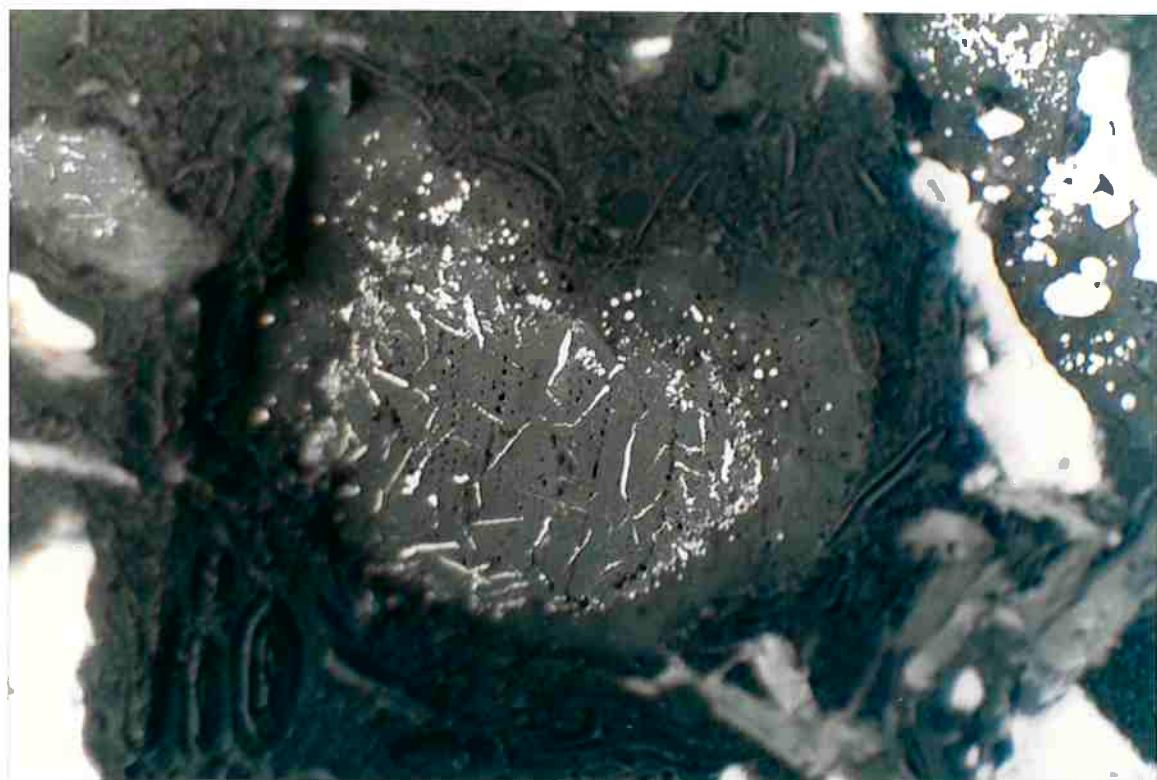


Figura 85: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 83.47%, tempo=120min e aumento 429x.

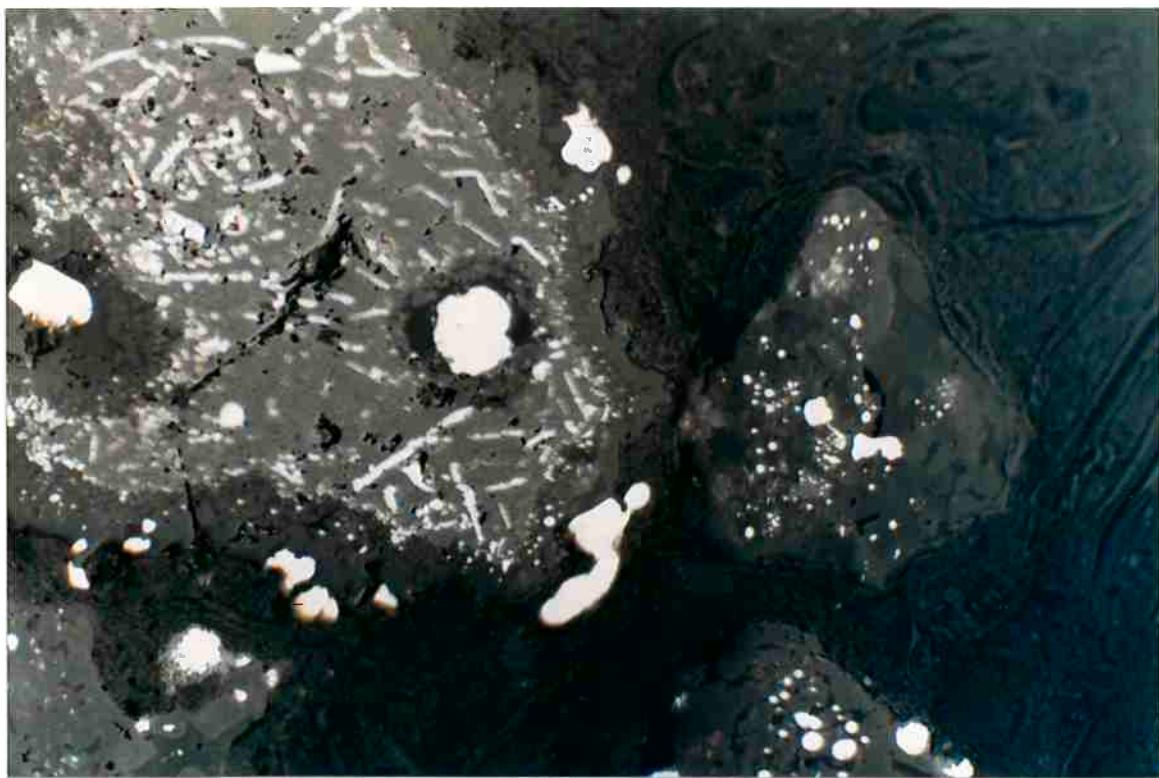


Figura 86: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 87.50%, tempo=140min e aumento 429x.



Figura 87: Micrografia óptica da cromita parcialmente reduzida a 89.87%, tempo=200min e aumento 429x.

Das micrografias realizadas para os produtos dos ensaios a 1400°C verifica-se que estes produtos sofreram certa sinterização das partículas o que pode ser notado nas figuras 83 até 87. Para a figura 87 nota-se a formação de fase metálica na superfície mas também já a formação das trincas radiais onde começa a redução das partículas. Para as micrografias das figuras 84 e 87 pode-se verificar a intensidade como a formação destas trincas ocorrem e o preenchimento pelo gases e redução da partícula de cromita. Em todas as figuras a 1400°C pode se verificar a camada de produto formada em torno da partícula de cromita. Nesta camada não se consegue visualizar trincas para entrada e saída dos gases.

9-CONCLUSÕES

Conclusões obtidas a partir da revisão bibliográfica e da parte experimental desenvolvida neste trabalho.

- 1)A cromita brasileira do Vale do Jacurici possui uma relação Cr/Fe de 2.13, valor próximo a cromita grega Eretria mas menos redutível que a cromita sul-africana que tem uma relação de 1.56.
- 2) A cromita do Vale do Jacurici apresenta a seguinte célula unitária $(\text{Fe}_{4,46}\text{Mg}_{4,07})[\text{Cr}_{9,52}\text{Al}_{5,95}]\text{O}_{32}$, considerando o modelo de Soykan^[1,2] e que toda a SiO₂ e 6,29% do MgO do minério vai para o serpentinito.
- 3)A atividade do FeOCr₂O₃ no minério da cromita do Vale do Jacurici é de 0.155, valor obtido segundo as equações de Hino^[18,19].
- 4)A temperatura mínima para redução da cromita do Vale do Jacurici com atividade de 0.155 é de 1150°C.
- 5)Conforme aumenta a temperatura de redução a velocidade aumenta.

6)Os valores de perda máxima possível para a cromita do Vale do Jacurici supondo que todo o ferro e o cromo presentes se reduzam dando um carboneto do tipo M_7C_3 foram calculados e obteve-se: 25.16% para uma carga com 1 vez estequiométrica a quantidade de carbono e o valor de 22.03% para uma carga com 2 vez estequiométrica a quantidade de carbono.

7)Os resultados dos ensaios isotérmicos obtidos nos equipamentos FTR e TG não diferiram muito para temperaturas de 1200 até 1300°C para as cargas de CR+1C e Cr+2C. Para temperaturas 1350 e 1400°C os valores já tiveram uma variação maior sendo que os resultados do TG com carga CR+2C foram superiores. A explicação para estas diferenças seria que para altas temperaturas a evolução de gases para uma carga de CR+2C é muito maior devido ao excesso de carbono, isto causa uma menor diluição pelo argônio dos gases redutores próximos a partícula de cromita somente no equipamento TG.

8)A etapa mais lenta não é a reação de Boudouard , devido as comparações realizadas dos ensaios com as cargas CR+1C e CR+2C nos equipamentos FTR e TG. Os resultados obtidos demonstraram grande semelhança entre as cargas CR+1C e CR+2C, o que não seria verdade se a etapa mais lenta fosse a reação de Boudouard. A pequena diferença obtida em favor do ensaio com a carga CR+2C foi atribuído a uma menor diluição pelo argônio devido a uma maior evolução de gases em contra-fluxo a entrada de argônio para a carga de CR+2C.

9)A análise cinética adotada para os ensaios isotérmicos no TG foi a de considerar que no início o controle era por reação química e em seguida controle por difusão através da camada de produto. Para ensaios com carga CR+1C obteve-se uma energia de ativação aparente de 285kJ/mol para o início e de 324kJ/mol para o estágio controlado por difusão. Para ensaios com carga CR+2C obteve-se os valores de 296kJ/mol para o início e 346kJ/mol para o estágio de difusão.

10)A análise cinética adotada para os ensaios isotérmicos realizados no FTR foi a de considerar durante toda a redução o mecanismo de controle como sendo a

difusão através da camada de produto. O valor de energia de ativação aparente obtida foi de 296kJ/mol para carga de CR+1C e de 386kJ/mol para a carga de CR+2C.

11)Através dos resultados obtidos dos ensaios não isotérmicos pode verificar que a cromita do Vale do Jacurici apresenta FeO fora da estrutura do espinélio da cromita, pois começou a haver perda de massa a 700°C. E verificou realmente que a redução da cromita do Vale do Jacurici somente inicia-se a partir de um temperatura de 1150°C.

12) Através da análise cinética adotada para ensaios não-isotérmicos neste trabalho chegou aos seguintes resultados para energia de ativação aparente: Para a carga de CR+1C igual a 342kJ/mol e para a carga de CR+2C igual a 370kJ/mol.

13)Alguns resultados de %R superaram o valor de 100% devido a não consideração da possível redução do MgO presente na cromita do Vale do Jacurici. Esta redução verificou-se para temperaturas altas de 1400°C e com a carga de CR+2C, como sugeriu o modelo de Soykan^[1,2], que dizia que para altas temperaturas e %R superior a 90% o MgO é reduzido e sai na forma de vapor. Nos resultados que superaram 100% verificou-se uma camada branca na superfície da carga comprovando a volatilização do magnésio.

14)Para as temperaturas de 1200 e 1250°C as partículas tem a fase metálica formada somente na superfície da partícula na forma líquida para tempo altos de redução e no interior de defeitos preexistentes da partícula de cromita.

15)Para a temperatura de 1300°C verifica-se a formação da fase metálica na superfície e no interior de defeitos preexistentes da partícula de cromita e para tempos mais longos verifica-se a formação de trincas radiais no interior da partícula de cromita, sugerindo a possível difusão de carbono para o interior da partícula, os quais promovem a redução dos óxidos e a formação de gases(CO e CO₂) que trincam a partícula.

16) Para temperaturas de 1350 e 1400°C a formação destas trincas radiais são mais evidenciadas sugerindo que para temperaturas cada vez mais altas a difusão do carbono para o interior da partícula ocorre mais frequentemente. Para estas temperaturas também nota-se a diminuição considerável do tamanho das partículas o que pode influenciar o modelo de análise cinética adotado.

17) De acordo com estas evidências pode-se dizer que em temperaturas na faixa de 1200 a 1250°C, a cinética é controlada pela difusão iônica de cátions para a superfície onde são reduzidos, conforme o modelo de redução de Soykan. Para temperaturas superiores a cinética da redução sofre influência pela difusão do carbono para o interior das partículas de cromita. Este fato é comprovado pelos valores superiores de velocidade para a carga CR+2C em relação a carga CR+1C tanto nos ensaios isotérmicos quanto nos não-isotérmicos, devido a maior quantidade de carbono para a difusão no interior da partícula.

18) Portanto, neste trabalho foram realizadas análises termodinâmicas e cinéticas durante a redução carbotérmica da cromita brasileira do Vale do Jacurici. Com estes resultados fundamentais pode-se obter conclusões sobre a viabilidade da utilização da pré-redução da cromita em processos de produção de FeCr para a fabricação de aços. A cinética demonstrou que somente para temperaturas maiores a 1150°C era possível a obtenção de porcentagens de redução na carga, que promoveriam certamente grande economia de energia durante a operação subsequente do forno elétrico. A combinação temperatura - quantidade de redutor, depende muito do tempo destinado a pré-redução na operação de produção. Isto vale tanto para os processos convencionais, fornos rotativos e grelhas, quanto para processos do tipo TECNORED. A utilização de temperaturas maiores, em torno de 1300 e 1400°C promove velocidades de redução maiores. A quantidade de redutor adicionado para a pré-redução não tem influência em temperatura entre 1200°C e 1300°C, sendo a quantidade estequiométrica suficiente. Já para temperaturas superiores a utilização de quantidades maiores de redutor durante a pré-redução faz com que a velocidade para a pré-redução da cromita seja maior.

ANEXO A – Cálculo da estequiometria da célula unitária da cromita sul-africana.

Cálculo do número de íons para 32 oxigênios na estequiometria da célula unitária de uma partícula de cromita com composição dada na tabela 16:

1-Cálculo da porcentagem dos íons no minério:

$$\%ion = \frac{n_i M_i}{n_i M_i + n_o M_o} \quad (84)$$

onde **%ion** é a porcentagem do íon na cromita

n_i é a quantidade do íon no componente.

M_i é a massa molar do íon .

n_o é a quantidade de íons O²⁻ no componente

M_o é a massa molar do íon O²⁻

Portanto tem-se:

Tabela 16 : Porcentagens dos íons na cromita sul-africana

Compon.	%Compon. no minério*	%Compon. no p/100 da célula	Normalizando	Compon.	n _i	M	n _o	%cátion	%O ²⁻
Cr ₂ O ₃	47,5	47,49	47,69		52,01			32,63	15,06
FeO	18,78	18,78	18,86		55,85			14,66	4,20
Al ₂ O ₃	14,9	14,90	14,96	2	26,98	3	7,92	7,04	
MgO	9,7	9,70	9,74	1	24,32	1	5,87	3,86	
Fe ₂ O ₃	8,29	8,29	8,32	2	55,85	3	5,82	2,50	
SiO ₂	0,37	0,37		2	28,09	3	0,00	0,00	
TiO ₂	0,43	0,43	0,43	1	47,90	1	0,26	0,17	
CaO	0,05	0,05		1	40,08	2	0,00	0,00	
Total	100,2	100	--		--			67,16	32,67

* Componentes da célula significa que apenas os elementos que tem valor

entram na estequiometria da célula, portanto é considerado que CaO e SiO₂ não fazem parte.

A partir destes valores, calcula-se a fração molar dos cátions e do íon O²⁻ na cromita segundo a fórmula:

$$N_i = \frac{\%ion/M}{\sum \%ions_i/M_i} \quad (85)$$

onde:

N_i é a fração molar dos cátions ou do íon O²⁻

%íon é a porcentagem do cátion ou do íon O²⁻

M massa molar do cátion ou do íon O²⁻

Σ %ions_i/ M_i é a somatória da divisão de todas as porcentagens dos íons pela suas respectivas massa molares.

Assim tem-se:

Tabela 17: Fração molar dos íons da cromita sul-africana

Elemento	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	O ²⁻
Ni	0,0676	0,0822	0,0015	0,1754	0,0292	0,0734	0,5718

Basta passar esta fração molar para 32 oxigênios, para isso faz se o seguinte:

$$(N_{Mg^{2+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0676 / 0,5718) \times 32 = 3,783$$

$$(N_{Al^{3+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0822 / 0,5718) \times 32 = 4,600$$

$$(N_{Ti^{4+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0015 / 0,5718) \times 32 = 0,083$$

$$(N_{Cr^{3+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,1754 / 0,5718) \times 32 = 9,816$$

$$(N_{Fe^{2+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0734 / 0,5718) \times 32 = 4,107$$

$$(N_{Fe^{3+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0292 / 0,5718) \times 32 = 1,634$$

$$\text{Total} = 24,023$$

Normalizando para 24 cátions, pois é necessário 8 no interstício tetraédrico e 16 no interstício octaédrico, tem-se:

$$Mg^{2+} \quad 3,783 \times (24 / 24,023) = 3,78$$

$$Al^{3+} \quad 4,600 \times " = 4,59$$

Ti^{4+}	0,083x	"	=0,08
Cr^{3+}	9,816x	"	= 9,81
Fe^{2+}	4,107x	"	= 4,10
Fe^{3+}	1,634x	"	<u>= 1,63</u>
Total = 24,00			

Onde :

A quantidade de Fe^{2+} em interstícios octaédricos é igual a quantidade de Ti^{4+} para haver o equilíbrio do ulvoespinélio.

$$Fe^{2+} \text{ em interstícios octaédricos} = 0,08$$

O total de Fe^{3+} em interstícios octaédricos vai ser igual a quantidade restante do total de ferro, após ter sido completado os 8 interstício tetraédricos juntamente com o Mg^{2+} . Portanto tem-se:

$$Fe^{3+} \text{ em interstícios octaédricos} = [(5,73 - 0,08) + 3,78] - 8,00 = \\ 1,43$$

O total de Fe^{2+} no interstício tetraédrico vai ser então a quantidade necessária para se completar os 8 interstícios juntamente com 3,78 de Mg^{2+} .

$$Fe^{2+} \text{ em interstícios tetraédricos} = (8 - 3,78) = 4,22$$

Consequentemente , tem-se a estequiometria do espinélio da cromita com composição dada na tabela I da seguinte forma:



ANEXO B – Cálculo da estequiometria da célula unitária da cromita brasileira do Vale do Jacurici.

Cálculo do número de íons para 32 oxigênios na estequiometria da célula unitária de uma partícula de cromita com composição dada na tabela 18:

1-Cálculo da porcentagem dos íons no minério:

$$\%ion = \frac{n_i M_i}{n_i M_i + n_o M_o}$$

onde **%ion** é a porcentagem do íon na cromita

n_i é a quantidade do íon no componente.

M_i é a massa molar do íon .

n_o é a quantidade de íons O²⁻ no componente

M_o é a massa molar do íon O²⁻

Portanto tem-se:

Tabela 18: Porcentagens dos íons na cromita brasileira do Vale do Jacurici

Compon.	%Compon. no minério*	%Compon. no p/100 da célula	Normalizando	Compon.	n _i	M	n _o	%cátion	%O ²⁻
Cr ₂ O ₃	41,20	42,46	45,28		52,01			30,99	14,30
FeO	16,86	17,38	18,53		55,85			14,40	4,13
Al ₂ O ₃	17,29	17,82	19,00	2	26,98	3	10,06	8,95	
MgO	15,63	16,11	17,18	1	24,32	1	10,36	6,82	
Fe ₂ O ₃	0	0,00	0,00	2	55,85	3	0,00	0,00	
SiO ₂	5,66	5,83		2	28,09	3	0,00	0,00	
TiO ₂	0	0,00	0,00	1	47,90	1	0,00	0,00	
CaO	0,38	0,40		1	40,08	2	0,00	0,00	
Total	97,03	100	--		--			65,81	34,19

* Componentes da célula significa que apenas os elementos que tem seu

valor indicado entram na estequiometria da célula, portanto é considerado que

CaO e SiO₂ não fazem parte. E também verifica que na composição química da

cromita não há Fe₂O₃.

A partir destes valores, calcula-se a fração molar dos cátions e do íon O²⁻ na cromita segundo a fórmula:

$$N_i = \frac{\%ion/M}{\sum \%ions_i/M_i}$$

onde:

N_i é a fração molar dos cátions ou do íon O²⁻

%íon é a porcentagem do cátion ou do íon O²⁻

M massa molar do cátion ou do íon O²⁻

$\Sigma \%ions_i / M_i$ é a somatória da divisão de todas as porcentagens dos íons pela suas respectivas massa molares.

Assim tem-se:

Tabela 19: Fração molar dos íons da cromita brasileira do Vale do Jacurici

Elemento	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	O ²⁻
Ni	0,1124	0,0984	-	0,1572	-	0,0681	0,5639

Basta passar esta fração molar para 32 oxigênios, para isso faz se o seguinte:

$$(N_{Mg^{2+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,1124 / 0,5639) \times 32 = 6,378$$

$$(N_{Al^{3+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0984 / 0,5639) \times 32 = 5,584$$

$$(N_{Cr^{3+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,1572 / 0,5639) \times 32 = 8,920$$

$$(N_{Fe^{2+}} / N_{O^{2-}}) \times 32 = (0,0681 / 0,5639) \times 32 = 3,864$$

$$\text{Total} = 24,747$$

Normalizando para 24 cátions, pois é necessário 8 no interstício tetraédrico e 16 no interstício octaédrico, tem-se:

$$Mg^{2+} \quad 6,378 \times (24 / 24,747) = 6,19$$

$$Al^{3+} \quad 5,584 \times " = 5,41$$

$$Cr^{3+} \quad 8,920 \times " = 8,65$$

$$\text{Fe}^{2+} \quad 3,864x \quad " \quad = \underline{\underline{3,75}}$$

Total = 24,00

Onde :

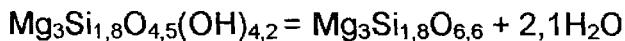
Sabendo que o íons Mg^{2+} e Fe^{2+} situam-se no interstício octaédricos e os íons Al^{3+} e Cr^{3+} situam-se nos interstícios octaédricos de acordo com modelo de Soykan acima tem-se a estequiometria do espinélio da cromita com composição dada na tabela I da seguinte forma:



No entanto verifica-se que dessa forma a estrutura do espinélio se encontra desequilibrada, pois na verdade o número de íons nos interstícios tetraédricos tinha que ser de 8 ao invés de 9,94 e o número de íons no interstício octaédrico tinha que ser de 16 ao invés de 14,06.

ANEXO C – Cálculo da estequiometria da célula unitária da cromita brasileira do Vale do Jacurici supondo a presença de um serpentinito no minério.

Tem-se que o serpentinito presente no minério é do tipo $Mg_3Si_{1,8}O_{4,5}(OH)_{4,2}$ ^[10,11,12,41] e que durante a calcinação ele sofrerá a seguinte reação:



Portanto, tem-se que o produto é composto de $3MgO \cdot 1.8SiO_2$ e as seguintes porcentagens em massa :

$$\%SiO_2 = 47,37 \text{ e } \%MgO = 52,63$$

Como no minério o total de SiO_2 é de 5,66%, pode-se concluir que no minério tem-se cerca de 11,95% da fase serpentinito. A partir deste número tira-se a quantidade de MgO que deverá estar presente na forma de serpentinito e na forma do espinélio da cromita.

$$\%MgO_{\text{serpentinito}} = 6,29\% \text{ e } \%MgO_{\text{cromita}} = 9,34$$

A partir disso, basta repetir o procedimento feito no Anexo II, substituindo a % MgO no minério de cromita de 15,63% por 9,34% da seguinte forma:

Cálculo do número de íons para 32 oxigênios na estequiometria da célula unitária de uma partícula de cromita com composição dada na tabela 20:

1-Cálculo da porcentagem dos íons no minério:

$$\%ion = \frac{n_i M_i}{n_i M_i + n_o M_o}$$

onde $\%ion$ é a porcentagem do íon na cromita

n_i é a quantidade do íon no componente.

M_i é a massa molar do íon .

n_o é a quantidade de íons O^{2-} no componente

M_o é a massa molar do íon O^{2-}

Portanto tem-se:

Tabela 20: Porcentagens dos íons na cromita brasileira do Vale do Jacurici supondo presença da fase serpentinito

Compon.	%Compon. no minério*	Normalizando p/100	Compon. da célula	n _i	M	n _o	%cátion	%O ²⁻
Cr ₂ O ₃	41,2	44,72	47,86		52,01		32,75	15,11
FeO	18,26	19,82	21,21		55,85		16,49	4,72
Al ₂ O ₃	17,29	18,77	20,08	2	26,98	3	10,63	9,45
MgO	9,34	10,14	10,85	1	24,32	1	6,54	4,31
Fe ₂ O ₃	0	0,00	0,00	2	55,85	3	0,00	0,00
SiO ₂	5,66	6,14		2	28,09	3	0,00	0,00
TiO ₂	0	0,00	0,00	1	47,90	1	0,00	0,00
CaO	0,38	0,41		1	40,08	2	0,00	0,00
Total	92,14	100	--		--		66,41	33,59

* Componentes da célula significa que apenas os elementos que tem seu valor indicado entram na estequiometria da célula, portanto é considerado que CaO e SiO₂ não fazem parte. E também verifica que na composição química da cromita não há Fe₂O₃.

A partir destes valores, calcula-se a fração molar dos cátions e do íon O²⁻ na cromita segundo a fórmula:

$$N_i = \frac{\%ion/M}{\sum \%ions_i/Mi_i}$$

onde:

N_i é a fração molar dos cátions ou do íon O²⁻

%ion é a porcentagem do cátion ou do íon O²⁻

M massa molar do cátion ou do íon O²⁻

$\sum \%ions_i/Mi_i$ é a somatória da divisão de todas as porcentagens dos íons pela suas respectivas massas molares.

Assim tem-se:

Tabela 21: Fração molar dos íons da cromita brasileira do Vale do Jacurici supondo presença da fase serpentinito

Elemento	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	O ²⁻
Ni	0,0730	0,1068	-	0,1707	-	0,0801	0,5694

Basta passar esta fração molar para 32 oxigênios, para isso faz se o seguinte:

$$(N_{Mg}^{2+} / N_O^{2-}) \times 32 = (0,0730 / 0,5694) \times 32 = 4,102$$

$$(N_{Al}^{3+} / N_O^{2-}) \times 32 = (0,1068 / 0,5694) \times 32 = 6,002$$

$$(N_{Cr}^{3+} / N_O^{2-}) \times 32 = (0,1707 / 0,5694) \times 32 = 9,593$$

$$(N_{Fe}^{2+} / N_O^{2-}) \times 32 = (0,0801 / 0,5694) \times 32 = 4,501$$

$$\text{Total} = 24,199$$

Normalizando para 24 cátions, pois é necessário 8 no interstício tetraédrico e 16 no interstício octaédrico, tem-se:

$$Mg^{2+} \quad 4,102 \times (24 / 24,199) = 4,07$$

$$Al^{3+} \quad 6,002 \times " = 5,95$$

$$Cr^{3+} \quad 9,593 \times " = 9,52$$

$$Fe^{2+} \quad 4,501 \times " = 4,46$$

$$\text{Total} = 24,00$$

Onde :

Sabendo que os íons Mg²⁺ e Fe²⁺ situam-se no interstício octaédrico e os íons Al³⁺ e Cr³⁺ situam-se nos interstícios octaédricos de acordo com modelo de Soykan acima tem-se a estequiometria do espinélio da cromita com composição dada na tabela I da seguinte forma:



No entanto verifica-se que dessa forma a estrutura do espinélio se encontra desequilibrada, mas no entanto menos desequilibrada que no Anexo B, pois o número de íons nos interstícios tetraédricos tinha que ser de 8 ao invés de 8,53 e o número de íons no interstício octaédrico tinha que ser de 16 ao invés de 15,47.

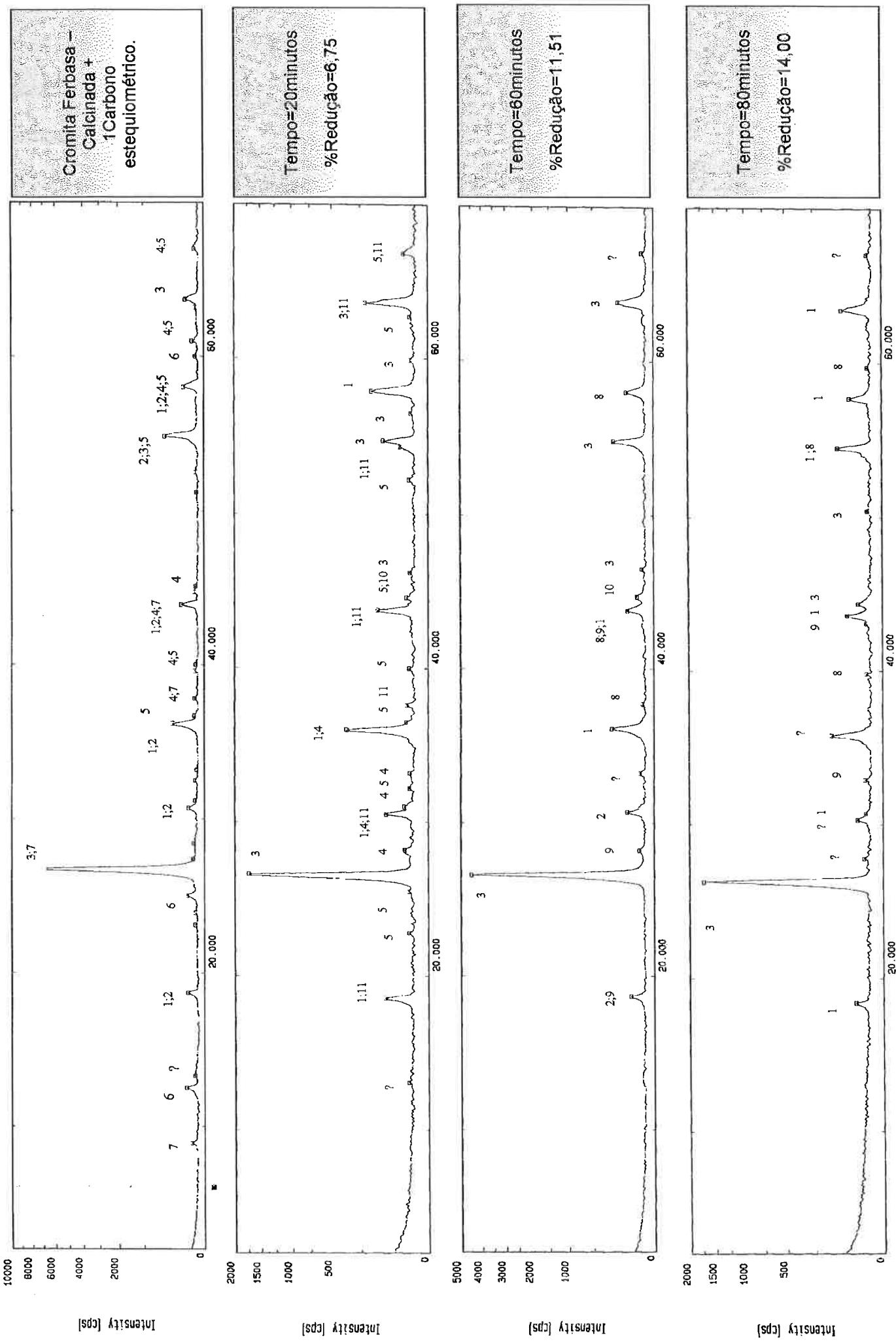
10-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

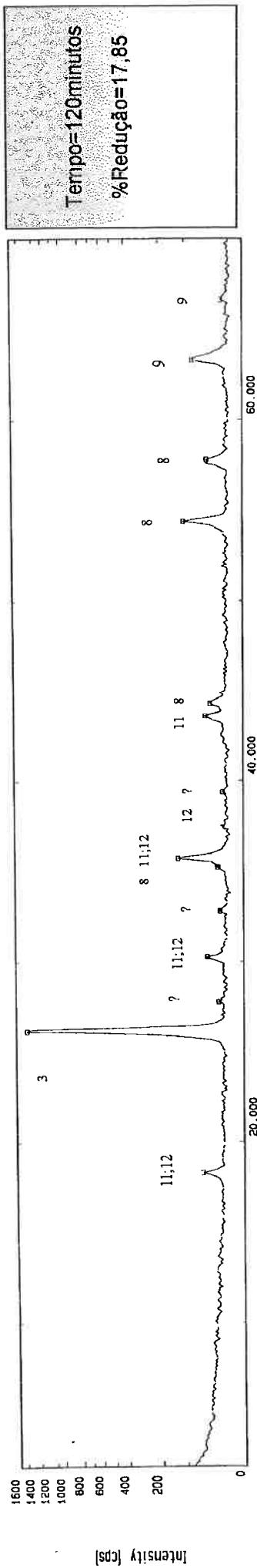
- [1] SOYKAN,O., ERIC,R.H., and KING,R.P. "The Reduction Mechanism of a Natural Chromite at 1416°C ". Met. Trans. B, 22B, pp.53-63, 1991.
- [2] SOYKAN,O., ERIC,R.H., and KING,R.P. " Kinetics of the Reduction of Bushveld Complex Chromite Ore at 1416°C ". Met. Trans. B, 22B , pp.801-10, 1991.
- [3] WEBER,P. and ERIC,R.H." The Reduction Mechanism of Chromite in the Presence of a Silica Flux ". Met. Trans. B, 24B , pp.987-95, 1993.
- [4] DING, Y.L. ,WARNER, N.A. and MERCHANT, A.J. "Reduction of chromite by graphite with CaO-SiO₂ fluxes ". Scandinavian Journal of Metallurgy, 26 , pp.53-63,1997.
- [5] DING, Y.L. ,WARNER, N.A. " Kinetics and mechanism of reduction of carbon-chromite composite pellets ". Ironmaking and Steelmaking , 24 , n°3 , pp.224-29,1997.
- [6] PERRY, K.P.D., FINN, C.W.P. and KING, R.P. "An Ionic Diffusion Mechanism of Chromite Reduction ", Met. Trans. B, 19B, pp.677-84, 1988.
- [7] VAZARLIS, H.G. and LEKATOU, A. "Pelletising-sintering, prereduction, and smelting of Greek chromite ores and concentrates", Ironmaking and Steelmaking, 20, n°1, pp.42-52, 1993.
- [8] DAWSON, N.F. and EDWARDS,R.I. "Factors affeting the reduction rate of chromite", Infaco 86, Proceedings of the 4th International Ferro-Alloys Congress, Associação Brasileira dos Produtores de Ferro -Ligas -Abrafe, Rio de Janeiro, pp. 105-113, meses 8 e 9 de 1986.
- [9] ERIC R.H., SOYKAN,O. and USLU,E. "The Reduction of Chromite Spinels by Solid Carbon and Carbon Dissolved in Liquid Alloys", Infaco 89 , Proc. 5th Int.Ferro-Alloy Conf., New Orleans, LA, v.1, pp. 77-87, 1989.
- [10] LEKATOU A. and WALKER R.D. "Solid State Reduction of Chromite Concentrate: Melting of Prerduced Chromite " Ironmaking and Steelmaking, 22, n°5, pp.378-92, 1995.
- [11] LEKATOU A. and WALKER R.D. "Effect of SiO₂ Addition on Solid State Reduction of Chromite Concentrate " Ironmaking and Steelmaking, 24, n°2, pp.133-43, 1997.
- [12] LEKATOU A. and WALKER R.D. "Mechanism of Solid State Reduction of Chromite Concentrate " Ironmaking and Steelmaking, 22, n°5, pp.393-04, 1995.

- [13] NAFZIGER R.H., TRESS J.E. and PAIGE J.I. "Carbothermic Reduction of Domestic Chromites" . Met. Trans. B , 10B , pp.5-14, 1979.
- [14] TSOMONDO B.M.C., SIMBI D.J. and NAVARA E." Isothermal Reduction of Chromite Fines by Carbon Saturated Chromium Melt " Ironmaking and Steelmaking, 24, n°5, pp.386-91, 1997.
- [15] NAFZIGER R.H., TRESS J.E., SANKER P.E. and MCCUNE R.A. "Prereduction and Smelting of Domestic(US) Chromites from Montana and California ". Ironmaking and Steelmaking, 9, n°6, pp.267-77, 1982.
- [16] BARCZA N.A., JOCHENS P.R. and HOWAT D.D. 'The Mechanism and Kinetics of Reduction of Transvaal Chromite Ores " Eletic Furnace Proceedings -1971 pp.88-93.
- [17] KATAYAMA H.G. and TOKUDA M. "The Reduction Behavior of Synthetic Chromites by Carbon " Iron Steel Inst. Jpn. Int (ISIJ) vol:20 1980 pp.154-62
- ① [18] HINO M., HIGUSHI K., NAGASAKA T. and BAN-YA S. "Thermodynamic Estimation on the Reduction Behavior of Iron-Chromium Ore with Carbon" ". Met. Trans. B , 29B , pp.351-60, 1998.
- ② [19] HINO M., HIGUSHI K., NAGASAKA T. and BAN-YA S. "Phase Equilibria and Thermodynamics of $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel Structure Solid Solution Saturated with $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ " Iron Steel Inst. Jpn. Int.(ISIJ) vol:35 n.7 1995 pp.851-58.
- [20] ANDERSSON J. "A Thermodinamic Evalution of the Fe-Cr-C System " Met. Trans. A , 19A , pp.627-36, 1988.
- [21] THORPE W.R. and CHICCO B. "The Fe-Rich Corner of the Metastable C-Cr-Fe Liquidus Surface " Met. Trans. A , 16A , pp.1541-49, 1985.
- [22] NISHIZAWA T. and UHRENIUS B. "Thermodynamic Study of the Fe-Cr-C System at 1000°C " Scandinavian Journal of Metallurgy, 6 pp.67-73 ,1977.
- [23] WADA H. "Thermodynamics of the Fe-Cr-C System at 985K " Met. Trans. A , 16A , pp.1479-90, august-1985.
- [24] NUNNINGTON R.C. and BARCZA A. "Pre-reduction of Fluxed Chromite-Ore Pellets Under Oxidizing Conditions " Infacon 89 , Proc. 5th Int.Ferro-Alloy Conf., New Orleans, Louisiana-USA , pp. 55-68, 1989.
- [25] PEI W. and WIJK O. "Mechanism of Reduction of Chromium Oxide Dissolved in the $\text{CaO-SiO}_2-\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ Slag by Solid Carbon " Scandinavian Journal of Metallurgy, 22 , pp.30-37, 1993.
- [26] PEI W. and WIJK O. "Experimental Study on the Activity of Chromium Oxide in the $\text{CaO-SiO}_2-\text{MgO}_{\text{sat}}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CrO}_x$ Slag " Scandinavian Journal of Metallurgy, 23 , pp.228-35, 1994.

- [27] PEI W. and WIJK O. "Chromite ore Smelting Reduction by Carbon Saturated Iron Melt" Scandinavian Journal of Metallurgy, 23 , pp.216-23,1994.
- [28] PEI W. and WIJK O. "Kinetics Study on Chromite Ore Smelting reduction " Scandinavian Journal of Metallurgy, 22 , pp.38-44,1993.
- [29] ARVANITIDIS I., ARTIN C., CLAESON P., JACOBSSON H.,JOHANSSON P., RASSMUS J., and SWARTLING D. "Study of the Kinetics of Reduction of Iron Chromate by Hydrogen" Scandinavian Journal of Metallurgy, 25 , pp.141-47,1996.
- [30] DING, Y.L. ,WARNER, N.A. and MERCHANT, A..J. "Mathematical Modelling of the Reduction of Carbon-Chromite Composite Pellets". Scandinavian Journal of Metallurgy, 26 , pp.1-8,1997.
- [31] KATAYAMA H.G. "Reduction and Desulphurization of Chromium Ore Pellet Containing Carbonaceous Material in the Flowing Atmosphere of H₂-CO " Iron Steel Inst. Jpn. Int.(ISIJ) vol:27 1987 pp.545-51.
- [32] FERNANDES T.R.C.,LEE W.E., and MITCHELL T.E. "Microstructural Aspects of Reduction of Zimbabwe Chromite to High-Carbon Ferrochromium" Trans.Inst.Min.Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall) 103 -September-December 1994 pp.C177-187.
- [33] BARBOSA D.P., MARINHO M.M., ROCHA G.M.F. and VIANA J.S. "Chromite Potencial of the Vale do Jacurici " Infaco 86, Proceedings of the 4th International Ferro-Alloys Congress, Associação Brasileira dos Produtores de Ferro -Ligas -Abrafe, Rio de Janeiro, pp. 245-64, meses 8 e 9 de 1986.
- [34] LOPES O.G. "Chrome Ore Fines Sintering in Ferbasa " Infaco 86, Proceedings of the 4th International Ferro-Alloys Congress, Associação Brasileira dos Produtores de Ferro -Ligas -Abrafe, Rio de Janeiro, pp. 147-156, meses 8 e 9 de 1986.
- ⑤ [35] RANKIN W.J."Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide " Trans.Inst.Min.Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall)-June 1979 pp.C107-13.
- [36] MURTI S.N.S., SHAH K., GADGEEL V.L. and SESHADRI V. "Effect of Lime Addition on Rate of Reduction of Chromite by Graphite" Trans.Inst.Min.Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall) 92 -September 1983 pp.C172-174.
- [37] YOUNG M.L. and SEE J.B. "Effective Thermal Conductivities of Packed Beds of Chromite Ores "J. S. Afr. Inst. Min. Metall. December -1976 pp.103-13.
- [38] AKYÜZLU M. and ERIC R.H. "Slag-Metal Equilibrium in the Smelting of High-Carbon Ferrochromium" J. S. Afr. Inst. Min. Metall. December vol.92 n.4 Apr.1992 pp.101-10.

- [39] FINN C.W.P. and KUCUKKARAGOZ C.S. "Reaction Mechanism for the Prerduction of Winterveld Chrome Spinels"- Infacon 80, Proc. 2th Int. Ferro-Alloy Congress-Loausane 12th-16th-October-1980 , pp.149-230.
- [40] O'SHAUGHNESSY D.P. and SCiarone M. "The Operation and Control of a Submerge-Arc Furnace to Produce High Carbon Ferrochrome from Pre-Reduced Pellets"- Infacon 80 , Proc. 2th Int. Ferro-Alloy Congress-Loausane 12th-16th-October-1980 , pp.370-385.
- [41] LEKATOU A. and WALKER D. " Microstructural Changes in Chromite Concentrate During Calcination in Air and Argon Atmospheres "" Ironmaking and Steelmaking, 22, n°3, pp.227-38, 1995.
- [42] FRUEHAN R.J. " Rate of Reduction of Cr₂O₃ by Carbon and Carbon Dissolved in Liquid Iron Alloys ". Met. Trans. B, 8B, pp.429-433, 1977.
- [43] LEVENSPIEL O "Engenharia da Reações Químicas " Vol.2,edit.Edgard Blucher-tradução: Pedro Mauricio Büchler: pp295-332-1974.
- [44] MAYERHOFER F.C., TARUMOTO F.K. e ASSIS P.S. "Produção de Ferro Cromo Alto-Carbono em Forno Elétrico de Redução"- IX Seminário de Metais Não-Ferrosos ; 05-07 de novembro de 1996 – São Paulo -SP , pp.225-242.
- [45] PRAKASH, S., SHANKER RAY, H. "Prediction of Reduction Kinetics of Iron Ore Under Flutuating Temperature Conditions"- ISIJ Int., 30, n°3, pp. 183-191,1990.
- [46] PRAKASH, S. "Non-Isothermal Kinetcs of Iron Ore Reduction"-Ironmaking and Steelmaking, 21 n°3, pp.237-243,1994.
- [47] MATTAR,C.H., TAKANO,C., MOURÃO,M.B. "Cinética da Redução Não Isotérmica de Minério de Ferro por Carbono"- XVIII Seminário de Redução de Minério de Ferro; 01 a 03 de dezembro de 1997- Vitória-ES ; ABM.
- [48] COATS,A.W.,REDFERN,J.P. " Kinetics Parameters From Thermogravimetric Data" – Nature, 201,nº4914,pp.68-69,1964.
- [49] MOURÃO M.B., "Análise do Processo de Redução do Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras ", Tese apresentada à Escola Politécnica da USP para a obtenção do título de Doutor em Engenharia - São Paulo-1988
- [50] TURKDOGAN, E.T. "Physical chemistry of high temperature tecnology". Academic Press- New York, pp. 1-26, 1980.
- [51] SUMÁRIO MINERAL ESTASTISTICO [ON LINE] Disponível na Internet via www.dnpm.gov.br . Arquivo capturado em 10/08/99.





Fases Identificadas:

- 1) Espinélio de magnésio-cromita : (Mg Fe) [Cr Al]₂O₄

2) Espinélio férrico : (Mg) [Al, Fe]₂O₄

3) Grafita

4) Enstatita : MgSiO₃

5) Forsterita : Mg₂SiO₄

6) Orthocrysolita : Mg₃Si₂O₅(OH)₄

7) Muscovita : (K,Na)[Al₂Mg,Fe]₂

8) Cementita : Fe₃C

9) Espinélio de MgAl₂O₄

10) Ferro : Fe

11) Espinélio de (Fe)[Cr,Al]₂O₄

12) Espinélio de MgCr₂O₄