

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT-596
Trabalho de Formatura II

**ESTUDO CINÉTICO
DA
REDUÇÃO CARBOTÉRMICA
DE
CONCENTRADO DE NIÓBIO**

Aluno

Marcelo Matsuda

Orientador

Prof. Dr. Cyro Takano

Co-Orientador

Eng. João Batista Ferreira Neto

São Paulo
Fevereiro / 2003

Estudo Cinético da Redução Carbotérmica de Concentrado de Nióbio

Resumo

Foram estudados os aspectos cinéticos da redução carbotérmica de concentrado de nióbio. A redução carbotérmica, visando a redução das impurezas P, Pb e Sn, foi investigada em temperaturas entre 1100 e 1250°C, através de briquetes auto-redutores confeccionados com misturas de concentrado de nióbio e grafita ou carvão vegetal. A cinética da redução foi avaliada através do volume de gás gerado na redução.

Verificou-se que o ferro do concentrado é simultaneamente reduzido com as impurezas P, Sn e Pb, obtendo-se a formação de duas fases metálicas, chumbo e uma liga Fe-P-Sn com teores de P elevados, até aproximadamente 20%P, e baixos teores de Sn, até aproximadamente 2,5%.

Nos ensaios de redução do concentrado com grafita em baixa temperatura observou-se um período de indução, caracterizado como um período de nucleação de ferro e chumbo. Nos ensaios em alta temperatura e com emprego de grafita, o período de indução foi praticamente eliminado.

Cerca de 35% do P e de 15 a 28% do Pb foram removidos na forma vapor nos ensaios empregando grafita como redutor.

Verificou-se que o estanho é reduzido mais intensamente na etapa preliminar de redução do ferro.

A expressão cinética que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi a de cinética de 1^a ordem. O satisfatório ajuste com este modelo está de acordo com a alta porosidade das partículas de fosfato e de óxidos contendo ferro, que indicam que barreiras difusoriais para o gás não são uma etapa crítica na redução de Fe e P do concentrado.

Com base nos ensaios realizados com grafita “estequiométrica” (1,86%C e < 325#) foi possível obter com 95% de intervalo de confiança uma energia de ativação aparente de 296,3 ± 29 kJ/mol.

Verificou-se que o emprego de carvão vegetal como redutor provocou um aumento da velocidade de redução do período de aceleração e praticamente eliminou o período de indução. No entanto, a contribuição em elevada temperatura foi pequena, afetando a energia de ativação. Este último fato pode indicar condições não isotérmicas do briquete, ou ainda uma mudança para outro mecanismo de controle.

O efeito do tipo de redutor, associado ao valor da energia de ativação aparente obtida, indicam que o mecanismo controlador do processo de redução carbotérmica do concentrado de nióbio, entre 1100 e 1250°C (efeito da temperatura), foi provavelmente a reação de Boudouard para a redução efetuada com grafita necessária para a redução total de P, Pb, Sn e parcial do Fe.

ÍNDICE

RESUMO

| | | |
|--|---|----|
| 1. | Introdução | 1 |
| 1.1. | História do Nióbio | 1 |
| 1.2. | Aplicações do Nióbio | 2 |
| 1.2.1. | Aço e Nióbio | 3 |
| 1.2.2. | Aços Inoxidáveis e Resistentes ao Calor | 4 |
| 1.2.3. | Outros Produtos de Ferro e Aço | 4 |
| 1.2.4. | Superligas | 5 |
| 1.2.5. | Ligas à Base de Nióbio | 5 |
| 1.2.6. | Cerâmicas Finas | 6 |
| 1.3. | Recursos de Nióbio | 6 |
| 1.4. | Processo de Produção de Ferro-Nióbio | 8 |
| 2. | Objetivo | 11 |
| 3. | Revisão Bibliográfica | 12 |
| 3.1. | Introdução à Cinética Química | 12 |
| 3.1.1. | Classificação das Reações | 12 |
| 3.1.2. | Variáveis que Afetam a Velocidade da Reação | 12 |
| 3.2. | Cinética das Reações Homogêneas – Conceitos e Definições | 12 |
| 3.2.1. | Definição de Velocidade de Reação | 12 |
| 3.2.2. | Conceito de Fração Reagida ou Convertida | 13 |
| 3.2.3. | Cinética de Primeira Ordem | 13 |
| 3.3. | Influência da Temperatura Sobre a Velocidade – Lei de Arrhenius | 14 |
| 3.4. | Reações Heterogêneas – Reação Entre Fluido e Partícula | 14 |
| 3.4.1. | Seleção de um Modelo Cinético | 15 |
| 3.4.2. | Modelo de Núcleo Não-Reagido | |
| Partículas Esféricas de Tamanho Constante | 16 | |
| 3.4.3. | Modelo de Núcleo Não-Reagido | |
| Partículas Esféricas que Diminuem de Tamanho | 21 | |
| 3.4.4. | Mecanismo Misto de Controle | 22 |
| 3.5. | Refino Pirometalúrgico de Concentrado de Nióbio | 23 |
| 3.5.1. | Redução Carbotérmica dos Óxidos de Nióbio | 23 |
| 3.5.2. | Redução Carbotérmica dos Óxidos de Ferro | 25 |
| 3.5.3. | Redução Carbotérmica dos Fosfatos | 30 |
| 3.5.4. | Redução Carbotérmica dos Óxidos de Chumbo | 31 |
| 3.5.5. | Redução Carbotérmica dos Óxidos de Estanho | 32 |

| | |
|---|-----------|
| 4. Materiais | 33 |
| 4.1. Caracterização dos Materiais | 33 |
| 4.2. Concentrado de Nióbio | 33 |
| 4.2.1. Distribuição Granulométrica | 33 |
| 4.2.2. Tamanho de Partícula por Laser | 34 |
| 4.2.3. Densidade Real | 34 |
| 4.2.4. Área Superficial Específica (BET) | 34 |
| 4.2.5. Composição Química | 35 |
| 4.2.6. Análise Difratométrica | 35 |
| 4.3. Grafita | 36 |
| 4.4. Carvão Vegetal | 36 |
| 5. Procedimentos Experimentais | 37 |
| 5.1. Preparação das Misturas | 37 |
| 5.2. Preparação dos Briquetes | 38 |
| 5.3. Equipamento para Ensaios de Redução | 39 |
| 5.3.1. Opção pela Medida de Volume de Gás Gerado | 39 |
| 5.3.2. Aparato e Procedimento Experimental | 40 |
| 6. Resultados e Discussão | 49 |
| 6.1. Efeito da Temperatura | 49 |
| 6.1.1. Período Inicial | 52 |
| 6.1.2. Período de Indução | 54 |
| 6.1.3. Período de Aceleração | 58 |
| 6.1.4. Período de Desaceleração | 63 |
| 6.1.5. Avaliação dos Resultados por Expressões Cinéticas | 68 |
| 6.2. Efeito do Tipo de Redutor (Grafita x Carvão Vegetal) | 74 |
| 7. Conclusões | 78 |
| 8. Referências Bibliográficas | 80 |
| ANEXO – Análises Difratométricas | 82 |

1. Introdução

O presente trabalho foi realizado nas dependências do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), como parte da tese de doutorado do Eng. João Batista Ferreira Neto. O estudo foi realizado empregando-se concentrado de nióbio produzido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia – CBMM.

1.1. História do Nióbio

O nióbio foi descoberto na Inglaterra em 1801 por Charles Hatchett, que na época o denominou de *colúmbio*. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de *nióbio* em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo.

As informações mais antigas sobre o uso de nióbio datam de 1925, referindo-se à substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. No início da década de 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis.

Até a descoberta quase simultânea de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), na década de 1950, o uso do nióbio era limitado pela oferta limitada (era um sub-produto do tântalo) e custo elevado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de materiais de engenharia.

Na década de 1950, com o início da corrida espacial, aumentou muito o interesse pelo nióbio, o mais leve dos metais refratários. Ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr e Nb-Ta-Zr foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade. Os tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem, utilizam magnetos supercondutores feitos com a liga Nb-Ti .

Outro desenvolvimento importante da década de 1950 foi o aço microligado. A descoberta de que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum (400g de Nb por tonelada) ^[1] melhorava consideravelmente as propriedades deste (resistência mecânica e tenacidade), levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, com grandes vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis.

As superligas aeronáuticas também utilizam nióbio. Destas, a mais importante é a IN718 (Inconel 718), introduzida em 1966 e cujo aperfeiçoamento resultou numa família de superligas utilizadas nas turbinas aeronáuticas e estacionárias mais modernas.

O conhecimento científico se revelou essencial para o nióbio. Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de Nb, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do nióbio.

Tabela 1: Propriedades do nióbio. [1], [2]

| | |
|----------------------------------|---|
| Número atômico | 41 |
| Peso atômico | 92,906 |
| Volume atômico | 10,83 cm ³ /mol |
| Estrutura cristalina | CCC |
| Raio atômico | 2,08 nm |
| Parâmetro de rede (20°C) | 0,3294 nm |
| Densidade | 8,57 g/cm ³ |
| Ponto de fusão | 2468°C (\pm 10°C) |
| Ponto de ebulição | 4927°C |
| Temperatura de alívio de tensões | 760 ~ 802°C |
| Temperatura de recristalização | 900 ~ 1200°C |
| Calor específico (20°C) | 0,065 cal/g·°C |
| Calor de fusão | 68,95 cal/g |
| Condutividade térmica | 53,6 J/m·s·°C (302°C) 57,1 J/m·s·°C (799°C) |
| Condutividade elétrica (24°C) | 12% IACS |
| Resistividade elétrica | 17·10 ⁶ Ω·cm (20°C) 50·10 ⁶ Ω·cm (899°C) |
| Susceptibilidade magnética | 2,28·10 ⁻⁶ CGS |
| Limite de elasticidade | 103 MPa (20°C) 69 MPa (799°C) 14 MPa (1199°C) |
| Limite de resistência à tração | 172 MPa (20°C) 103 MPa (799°C) 34 MPa (1199°C) |
| Módulo de Young | 98,5 GPa (20°C) 82,7 GPa (799°C) 75,8 GPa (1199°C) |
| Coeficiente de Poisson | 0,38 |
| Dureza | 90 DPH 48 Rb 81 BHN 250 Knoop |

1.2. Aplicações do Nióbio

A aplicação mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão. Vem a seguir seu emprego em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato. O nióbio é também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistema de escapamento dos automóveis, e ainda na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio, usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética. Encontra aplicação também em cerâmicas eletrônicas e em lentes para câmeras.

A Tabela 2 mostra o consumo dos principais produtos de nióbio, em função do teor de Nb contido no produto.

Tabela 2: Usos, produtos e consumo de nióbio. [3]

| Teor de Nb | Produtos | Usos | Consumo |
|---------------|------------------|---|---------|
| 0,01% ~ 0,04% | Fe-Nb | Aços Microligados | 79% |
| 0,5% | Fe-Nb | Aços Inoxidáveis e Resistentes ao Calor | 10% |
| 5% | Ligas Grau Vácuo | Superligas | 9% |
| 50% ~ 100% | Metal / Óxido | Outros | 2% |

1.2.1. Aço e Nióbio

As propriedades de um aço dependem de sua composição química, dos elementos de liga e micro-liga que contiver e das condições em que foi processado. O nióbio tem alta afinidade por carbono e nitrogênio, formando carbonetos e carbonitretos. Para se obter as propriedades desejadas, ajustam-se os níveis de C e Nb e as condições de processamento.

Para aumentar a resistência mecânica do aço, basta elevar seu teor de carbono. Entretanto, essa solução trivial altera importantes características do aço, como a soldabilidade, a tenacidade e a conformabilidade, o que levou à busca de alternativas que aumentassem a resistência mecânica do aço sem alterar as outras propriedades desejáveis. Chegou-se, assim, aos aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) microligados com nióbio que exibem uma boa combinação de propriedades mecânicas. Os aços microligados são produzidos também com vanádio e com titânio.

Atualmente, a maioria dos aços ARBL enquadra-se na categoria de baixo teor de carbono, com menos de 0,1%, e deve sua resistência elevada à adição de nióbio, mais eficiente do que o vanádio ou o titânio. Existem, contudo, circunstâncias em que os três microligantes concorrem entre si. O titânio, por exemplo, embora não confira qualidade superior à superfície de uma chapa, é utilizado nos aços livres de átomos intersticiais (*Interstitial Free*), que são aplicados nas partes internas da carroceria dos veículos. E o vanádio tem amplo uso nas barras para concreto armado processadas nos laminadores de barras de alta velocidade. Os melhores resultados, porém, são obtidos por uma adição combinada de microligas, imprimindo qualidade superior à superfície das chapas expostas da carroceria dos automóveis.

A Tabela 3 mostra as principais aplicações do nióbio em produtos de aço.

Tabela 3: Aplicações do nióbio em produtos de aço. [3]

| Aplicações | Consumo |
|-------------------|---------|
| Tubo | 25% |
| Estrutural | 24% |
| Automotivo | 23% |
| Inoxidável | 13% |
| Interstitial Free | 8% |
| Outros | 7% |

As chapas grossas de aço de alta resistência microligado ao nióbio possuem diversas aplicações. A adição de nióbio nesses aços, ao lado de um rígido controle de sua composição química e de um processamento especial de laminação a quente, lhes confere um excelente nível de tenacidade e resistência mecânica.

Uma das principais aplicações dessas chapas grossas de aço microligado é a produção de tubos de grande diâmetro para transporte de gás ou petróleo, e seus derivados, pois sua tenacidade pode evitar a propagação de uma fratura, iniciada por forças externas. Sua boa soldabilidade também facilita a construção do sistema de transmissão.

A indústria naval e as plataformas marítimas constituem outro grande mercado para as chapas grossas microligadas com nióbio. A construção civil é outra área de aplicação típica para as chapas grossas de aços de alta resistência microligados ao nióbio. Essas chapas são usadas na construção de pontes, viadutos e edifícios.

As tiras laminadas a quente são utilizadas na fabricação de tubos com solda em espiral ou soldados por resistência elétrica, chamados tubos ERW (*Electric Resistance Welded*). As aplicações finais são semelhantes às de chapas para tubos produzidas em laminadores de chapas grossas. É também amplo o emprego na indústria automotiva, notadamente nos chassis de caminhões, nas rodas e em algumas partes estruturais.

As tiras laminadas a frio são largamente aplicadas na construção da carroceria de automóveis. O uso de um aço microligado com nióbio e titânio, e com teores residuais de carbono, tornou possível a construção de painéis externos integrados de grande dimensão e peso reduzido, diminuindo os pontos de solda e o número de peças a serem estampadas.

Os perfis estruturais, como cantoneiras e vigas I, têm grande emprego na construção civil, nas estruturas das torres de transmissão e de vagões ferroviários. As barras para concreto armado, de resistência mecânica elevada, são produzidas com adição de nióbio ou vanádio. O aço microligado também é utilizado na fabricação de fio-máquina.

1.2.2. Aços Inoxidáveis e Resistentes ao Calor

A produção de aço inoxidável, especialmente o aço ferrítico, que não leva adição de níquel, responde por cerca de 10% do consumo mundial de nióbio^[3]. A principal aplicação do aço ferrítico contendo nióbio é no sistema de escapamento dos automóveis. Esse material proporciona um melhor desempenho nas condições de trabalho em temperatura elevada, garantindo maior durabilidade à peça.

Além dos inoxidáveis, os aços resistentes ao calor, utilizados na indústria petroquímica e nas usinas termoelétricas, freqüentemente são fundidos por centrifugação e enriquecidos com nióbio.

1.2.3. Outros Produtos de Ferro e Aço

O aço-ferramenta é constituído, basicamente, de carbonetos de alta dureza (NbC) dispersos em uma matriz metálica tenaz. São utilizados em produtos como cilindros de laminadores e eletrodos para endurecimento superficial (*hard-facing*).

O uso do nióbio em ferros fundidos ocorre em peças para uso automotivo, como camisas de cilindros e anéis de segmento, e também em discos de freio de caminhões. Nessas aplicações o nióbio é usado como formador de carbonetos de alta dureza com a função de propiciar maior resistência ao desgaste e maior resistência mecânica.

O aço fundido microligado ao nióbio combina resistência mecânica e tenacidade em níveis elevados. Diversas aplicações têm sido desenvolvidas, como em lingoteiras, potes de escória, cilindros de encosto para laminadores e componentes de maquinaria.

1.2.4. Superligas

Dentre os materiais projetados para funcionar por longos períodos em atmosferas altamente oxidantes e corrosivas, submetidos a temperaturas acima de 650°C, estão as chamadas superligas, que demandam o segundo maior consumo de nióbio depois da indústria do aço.

Dezenas de superligas estão em uso nos mais diversos meios corrosivos ou operando em altas temperaturas. Entre todas, a liga mais importante é a Inconel 718, à base de níquel, contendo de 5,3 a 5,5% de nióbio. É empregado nas indústrias aeronáutica, nuclear, criogênica e petroquímica. Ainda existem outras ligas à base de níquel contendo nióbio que são industrialmente importantes, como a Inconel 706 (3% de nióbio) e a Inconel 625 (3,5%).

A capacidade de operar em condições de temperaturas mais elevadas e a baixa densidade são os pré-requisitos básicos para os materiais destinados à fabricação de motores para aeronaves. A liga IN718 é adequada para trabalhar a uma temperatura equivalente a 85% de seu ponto de fusão, ficando claro que o ponto de fusão do níquel impõe um teto natural ao potencial de melhoria dessa liga^[3].

1.2.5. Ligas à Base de Nióbio

Elementos como titânio, zircônio, hafnio, tântalo, tungstênio e alguns outros metais, quando ligados ao nióbio, resultam em materiais com propriedades de engenharia altamente desejáveis.

Há muito se conhece a supercondutividade do nióbio, com desaparecimento total da resistividade elétrica, abaixo de temperaturas críticas próximas ao zero absoluto. Em estado puro, o nióbio encontra aplicação em aceleradores de partículas subatômicas, embora o Nb-Ti e o Nb-Sn sejam mais importantes como materiais supercondutores.

A liga C-103 (Nb-Hf-Ti) é usada como material refratário pela indústria aeroespacial por resistir a temperaturas acima de 1300°C e aceitar revestimentos contra oxidação. Também é utilizada em propulsores e bocais de foguetes.

Relacionam-se, entre outras aplicações do nióbio e suas ligas, as seguintes: cabos anódicos de nióbio platinizados para proteção catódica (contra corrosão) nas plataformas marítimas de grandes dimensões e em estruturas de concreto reforçadas; lâminas de nióbio puro, usadas na produção de diamantes sintéticos; e ligas de nióbio-titânio para uso em implantes cirúrgicos.

1.2.6. Cerâmicas Finas

Cerâmicas finas são produtos especiais, geralmente classificados como materiais funcionais e estruturais de engenharia. Na primeira categoria estão os capacitores cerâmicos e as lentes ópticas. O segundo grupo é composto por ferramentas, peças de motor e alguns elementos estruturais resistentes ao calor e à abrasão.

A fabricação desses materiais requer óxido de nióbio de alta pureza. A maior procura é pelo óxido de nióbio com 99,9% de pureza, para a fabricação de lentes ópticas (para instrumentos oftálmicos, microscópios e câmeras de vídeo), condensadores e atuadores cerâmicos. A produção de monocristais de niobato de litio, utilizados em filtros especiais de receptores de TV, exige um óxido de nióbio de altíssima pureza (99,99%).

1.3. Recursos de Nióbio

O concentrado de nióbio empregado no presente trabalho é originário de Araxá, no Estado de Minas Gerais, onde se localiza a planta da CBMM. A região mineralizada (Grupo Araxá), de onde é extraído o minério, é aproximadamente circular e apresenta um diâmetro de cerca de 4,5 km (Figura 1). As reservas de minério são estimadas em 457 milhões de toneladas, sendo que 257 são de titularidade da CBMM e o restante, da CAMIG^[1].

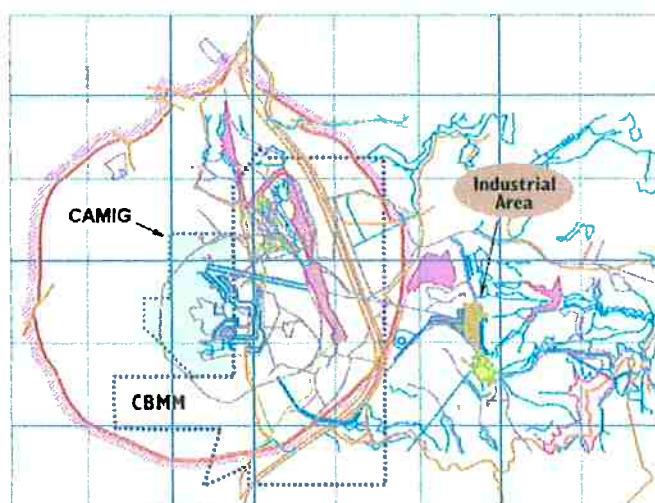


Figura 1: Grupo Araxá (região delimitada pela linha vermelha).^[1]

As maiores concentrações de nióbio no depósito são encontradas na porção central da estrutura. A concentração média de nióbio no minério primário é de 1,5% Nb₂O₅, enquanto os teores máximos atingem 8% Nb₂O₅. As reservas de nióbio são praticamente inesgotáveis, considerando o mercado atual de nióbio. Testemunhos de sondagem, coletados a 800 metros de profundidade, evidenciam rochas com pirocloro (mineral de nióbio), que provavelmente se estendem em profundidade.

O minério de Araxá é constituído principalmente dos seguintes minerais: limonita, goethita, barita, magnetita, gorceixita, monazita, ilmenita, quartzo e pandaíta (mineral de nióbio) que é um bariopirocloro. A Tabela 4 apresenta a composição mineralógica média do minério.

Tabela 4: Composição mineralógica média do minério de Araxá.^[4]

| Mineral | % |
|--|------|
| Pandaíta (Bariopirocloro) | 4,6 |
| Limonita, Goethita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) | 35,0 |
| Barita (BaSO_4) | 20,0 |
| Magnetita (Fe_3O_4) | 16,0 |
| Gorceixita ($\text{Ba,Ce)} \cdot (\text{Al,Fe})_3 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) | 5,0 |
| Monazita (CePO_4) | 5,0 |
| Ilmenita (FeTiO_3) | 4,0 |
| Quartzo (SiO_2) | 5,0 |
| Outros | 5,4 |

Os minerais do grupo pirocloro têm a seguinte formula geral: $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$, onde A pode ser principalmente Na^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+} e B é principalmente Nb^{5+} . Segundo Perrault e Manker^[5], o bariopirocloro de Araxá teria a seguinte estequiometria aproximada em termos de Ba, Nb, O e H: $\text{Ba}_{0,33}\text{Nb}_{1,78}\text{O}_6\text{.H}_2\text{O}$.

A pandaíta é na realidade um complexo de óxidos e hidróxidos de Nb, Ba, Ti e terras raras do grupo do Ce e Th.

A Tabela 5 apresenta a composição química do minério e do bariopirocloro.

Tabela 5: Composição química do minério de Araxá e do bariopirocloro (base 100%).^{[1], [4]}
(Obs.: TR = Terras Raras)

| Composto | Minério | Bariopirocloro |
|---------------------------|---------|----------------|
| | % | % |
| Nb_2O_5 | 3,00 | 63,42 |
| Ta_2O_5 | Traços | 0,15 |
| BaO | 17,73 | 16,51 |
| CaO | Traços | 0,44 |
| $(\text{TR})_2\text{O}_5$ | 4,44 | 3,29 |
| ThO_2 | 0,13 | 2,34 |
| MnO_2 | 1,82 | 0,16 |
| Fe_2O_3 | 46,52 | - |
| FeO | - | 2,37 |
| TiO_2 | 3,60 | 2,30 |
| PbO | Traços | 0,42 |
| SnO_2 | Traços | 0,10 |
| Al_2O_3 | 1,19 | - |
| P_2O_5 | 3,32 | - |
| SiO_2 | 2,38 | - |
| ZrO_2 | 0,20 | - |
| SO_3 | 8,82 | - |
| U_3O_8 | 0,008 | - |
| Perda ao fogo | 6,02 | - |
| H_2O | - | 8,50 |

1.4. Processo de Produção de Ferro-Nióbio

As atividades de mineração são feitas a céu aberto, sem a utilização de explosivos, devido à natureza desagregada tanto da camada estéril da mina quanto do minério. Uma esteira de aproximadamente 3,5 km transporta o minério extraído da mina até a unidade de concentração. Os seguintes processos de produção são utilizados nesta unidade: britagem, moagem úmida (moinho de bolas), separação magnética, deslame e flotação^[1].

Normalmente, o minério que chega da mina já se apresenta quase completamente desagregado, e por isso não requer uma britagem pesada. Nesta etapa, o minério é britado até um tamanho inferior a 50 mm. O processo de moagem úmida reduz o minério britado a partículas de tamanho inferior a 0,104 mm (104 µm ou 150 mesh), permitindo a liberação dos cristais de pirocloro.

A separação magnética elimina a magnetita, que é depositada em uma área de estoque próxima à usina para uso futuro. A polpa não-magnética segue para a etapa de deslame, para remoção das frações inferiores a 0,005 mm. O deslame é realizado em três estágios com baterias de ciclones de 381 mm, 102 mm e 25 mm, sucessivamente.

Após a etapa de deslame, a polpa é exposta a reagentes químicos que promovem a flotação seletiva do pirocloro, que é coletado pelas bolhas geradas pelo ar injetado no fundo das células de flotação. O concentrado flotado, com um teor de aproximadamente 60% de Nb₂O₅, segue para um espessador com 30 m de diâmetro, passando em seguida para a etapa de filtragem (6 filtros de disco com 2,4 m de diâmetro). O rejeito é depositado em uma barragem.

A Tabela 6 apresenta a composição química típica do concentrado flotado.

Tabela 6: Composição química típica do concentrado flotado.^[4]

| Composto | % |
|--------------------------------|-------------|
| Nb ₂ O ₅ | 55 ~ 60 |
| Fe ₂ O ₃ | 2 ~ 8 |
| SiO ₂ | 0,1 ~ 0,5 |
| BaO | 15 ~ 18 |
| CaO | 0 ~ 0,2 |
| ThO ₂ | 2 ~ 3 |
| U ₃ O ₈ | 0,05 ~ 0,10 |
| Pb | 0,2 ~ 1 |
| P | 0,3 ~ 0,8 |
| S | 0,02 ~ 0,2 |
| H ₂ O | 5 ~ 7 |

Devido aos elevados teores de Pb, P e S, o concentrado flotado deve ser refinado, já que a maior parte destas impurezas é transferida para o Fe-Nb durante o processo de aluminotermia. O refino do concentrado consiste em uma complexa etapa de lixiviação e calcinação, como mostra a Figura 2.

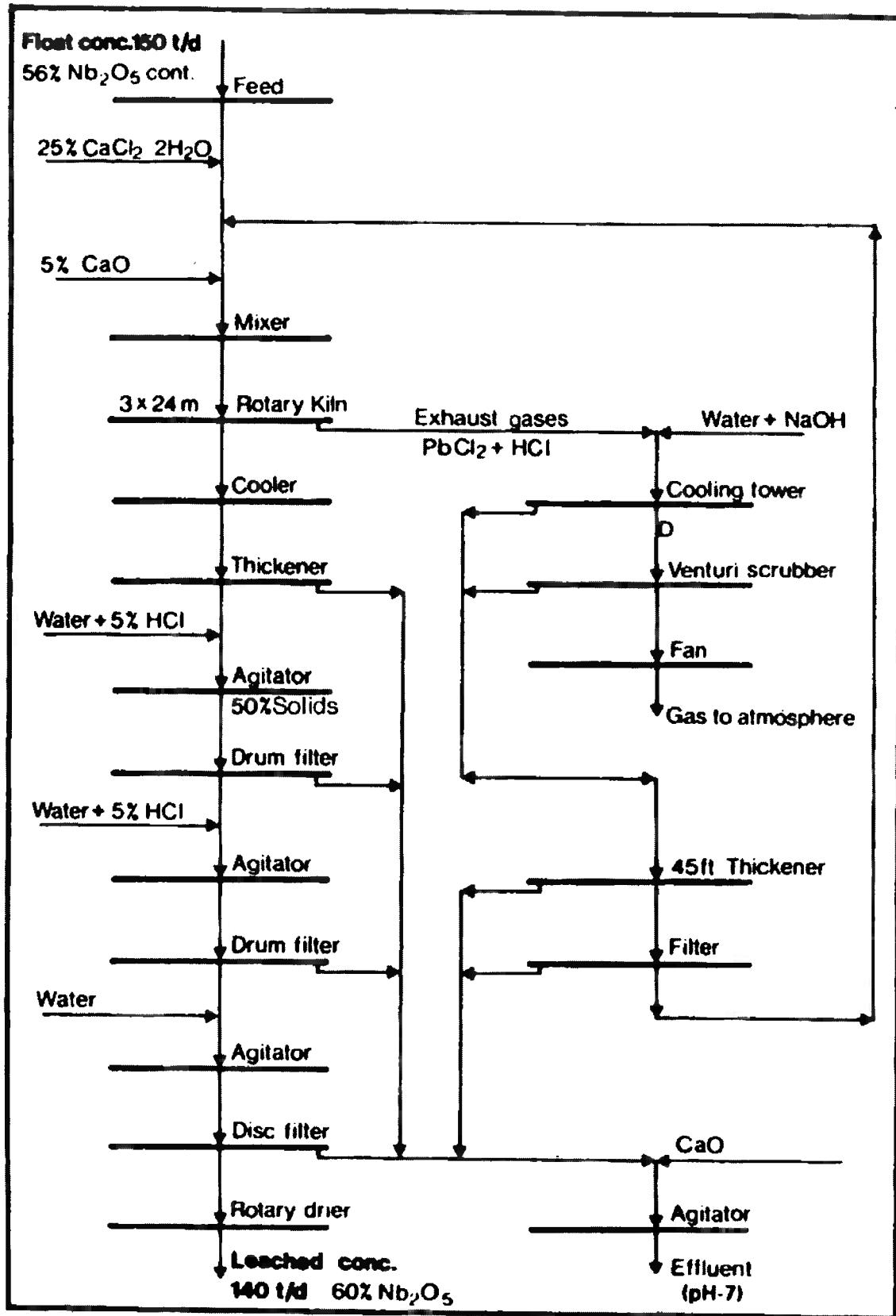


Figura 2: Fluxograma do processo de calcinação e lixiviação do concentrado de nióbio para remoção de S, P e Pb. [4]

Este processo é usado para reduzir o teor de fósforo, enxofre e chumbo do concentrado e para assegurar a obtenção dos níveis de pureza exigidos pela indústria. O processo consiste das seguintes etapas:

- (1) Calcinação de uma mistura do concentrado flotado com 25% de cloreto de cálcio (CaCl_2) e 5% de cal (CaO) em um forno rotativo em temperatura variável entre 800 e 900°C.

Durante a calcinação são formados ácido clorídrico (HCl) e cloreto de chumbo (PbCl_2). Eles são volatilizados e captados por uma torre de resfriamento, venturi e leito empacotado. Todos os gases coletados e poeiras são enviados para um espessador. Os sólidos da fração mais fina do espessador são filtrados e retornam ao começo do processo. A fração mais grossa, contendo ácido clorídrico e cloreto de chumbo, é tratada por outra rota.

Nesta etapa, o bário é trocado pelo cálcio na estrutura cristalina da pandaíta, e o cloreto de bário formado é eliminado no material filtrado juntamente com o fósforo solúvel.

- (2) Resfriamento e lixiviação da mistura calcinada, com 50% de sólidos, com 5% de ácido clorídrico, seguido de filtração. Esta segunda etapa é realizada em dois estágios.
- (3) Lavagem do concentrado com água, com 50% de sólidos, filtragem, calcinação e finalmente embalagem para a produção do Fe-Nb.

A Tabela 7 mostra a composição química do concentrado lixiviado e calcinado.

Tabela 7: Composição química típica do concentrado após lixiviação e calcinação. [4]

| Composto | (%) |
|-------------------------|-------------|
| Nb_2O_5 | 59 ~ 65 |
| Fe_2O_3 | 2 ~ 8 |
| SiO_2 | 0,1 ~ 0,5 |
| BaO | 1 ~ 3 |
| CaO | 15 ~ 20 |
| SnO_2 | 0,01 |
| ThO_2 | 2 ~ 3 |
| U_3O_8 | 0,05 ~ 0,10 |
| Pb | 0,01 ~ 0,05 |
| P | 0,05 ~ 0,10 |
| S | 0,01 ~ 0,05 |
| H_2O | 0,1 ~ 0,3 |

A liga Fe-Nb é produzida pela redução aluminotérmica do concentrado de nióbio. O concentrado empregado neste processo deve ser o mais puro possível, já que durante a redução a maior parte de suas impurezas é transferida para o Fe-Nb.

Na Tabela 8 observa-se a composição química típica do Fe-Nb “standard” produzido pela CBMM.

Tabela 8: Composição química típica do Fe-Nb produzido pela CBMM. ^[4]

| Elemento | (%) |
|----------|------|
| Nb | 66,0 |
| Fe | 30,5 |
| Si | 1,5 |
| Al | 0,5 |
| Ti | 0,1 |
| P | 0,1 |
| C | 0,08 |
| S | 0,04 |
| Pb | 0,02 |
| Sn | 0,01 |

Para cada tonelada de Fe-Nb produzido são necessárias aproximadamente duas toneladas de concentrado. Desta forma, os teores máximos destas impurezas admitidos no concentrado são aproximadamente metade dos valores apresentados na Tabela 8, já que os óxidos de Pb, P e Sn são quase totalmente reduzidos na aluminotermia e praticamente todo o S é incorporado ao Fe-Nb.

O emprego de uma etapa de refino por redução carbotérmica do concentrado poderia permitir a redução das impurezas (P, Pb e Sn) e, ao mesmo tempo, preservar o óxido de nióbio.

2. Objetivo do Trabalho

Estudar a cinética da redução carbotérmica de concentrado de nióbio, em função da temperatura e do tipo de redutor.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Introdução à Cinética Química

A cinética química procura caracterizar e analisar os fatores que influenciam a velocidade de uma reação química. Como os conceitos de cinética química, expressos por suas leis, dependem em grande parte do tipo de reação, será feita em seguida uma breve classificação das reações químicas [6].

3.1.1. Classificação das Reações

Há várias formas de se classificarem as reações químicas. A mais usual é considerar o número e os tipos de fases envolvidas, dividindo os sistemas em homogêneos e heterogêneos. A reação é homogênea quando ocorre numa única fase e heterogênea se exige a presença de, pelo menos, duas fases para ocorrer numa certa velocidade.

Temos ainda as reações catalíticas, onde a velocidade é alterada pela presença, na mistura reagente, de materiais que não são reagentes, nem produtos. Tais materiais, ditos catalisadores, não precisam se encontrar em quantidades muito grandes. Os catalisadores atuam modificando (acelerando ou retardando) a velocidade da reação, sem sofrerem eles próprios alterações químicas permanentes.

3.1.2. Variáveis que Afetam a Velocidade da Reação

Muitas variáveis podem afetar a velocidade de uma reação química. Nos sistemas homogêneos, são evidentes as influências da temperatura, da pressão e da composição. Nos sistemas heterogêneos, com mais de uma fase envolvida, o problema torna-se mais complexo, pois os materiais podem se locomover de uma fase para outra durante a reação. Assim sendo, deve-se considerar também a transferência de massa e a transferência de calor.

Tais transferências são mais significativas em reações velozes, pois nestes casos podem ocorrer distribuições desiguais de massa e temperatura, resultando em pontos em que a reação se dá com velocidades diferentes. Se a reação ocorre em etapas sucessivas, a etapa mais lenta da série exercerá maior influência sobre a velocidade global, sendo chamada de etapa controladora.

3.2. Cinética das Reações Homogêneas – Conceitos e Definições

3.2.1. Definição de Velocidade de Reação

Consideremos a velocidade de transformação do componente i envolvido numa reação química. Se a velocidade de transformação em número de moles desse componente for dN_i/dt , a velocidade dessa reação poderá ser definida [6] como:

$$r_i = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Número de moles de } i \text{ formado}}{\text{Área superficial} \cdot \text{Tempo}} \quad <1>$$

A expressão dada está baseada na unidade de área da superfície interfacial de dois sistemas fluidos ou na unidade de área do sólido em sistemas gás-sólido. No entanto, pode-se representar também em função do volume do fluido reagente, da massa do sólido em sistemas fluido-sólido, e do volume do sólido em sistemas gás-sólido. Em reações de redução carbotérmica, por exemplo, podemos adotar a fração reagida de carbono como parâmetro para avaliar a cinética da reação, como será mostrado mais adiante.

A velocidade de reação é uma função do estado (variáveis) do sistema. A forma dessa relação funcional permanece a mesma, não importando a maneira pela qual foi definida a velocidade de reação. Apenas as constantes de proporcionalidade e suas dimensões é que se alteram quando passamos de uma definição para outra.

3.2.2. Conceito de Fração Reagida ou Convertida

Considere a reação de transformação de um determinado composto A em X produtos. Neste caso, a fração reagida ou convertida de A pode ser definida^[6], em termos de concentração de A, da seguinte forma:

$$f_A = \frac{\text{Concentração de A consumida}}{\text{Concentração inicial de A}} = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0} \quad <2>$$

ou ainda:

$$f_A = 1 - \frac{C_A}{C_A^0} \quad \text{ou} \quad \frac{C_A}{C_A^0} = 1 - f_A \quad <3>$$

A fração reagida também pode ser expressa em termos de massa e volume.

3.2.3. Cinética de Primeira Ordem

Considere a reação de transformação de um determinado composto A em X produtos. Suponha que para essa reação se queira testar uma equação empírica de velocidade^[6] de primeira ordem do tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad <4>$$

onde, k é a constante aparente de velocidade.

Separando e integrando, obtemos:

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \cdot \int dt \quad \Rightarrow \quad -\ln \frac{C_A}{C_A^0} = k \cdot t \quad <5>$$

Substituindo a Equação <3> na Equação <5>, obtemos a equação cinética de primeira ordem, em termos de fração reagida:

$$-\ln(1 - f_A) = k \cdot t \quad <6>$$

Para uma equação desse tipo, o gráfico de $\ln(1-f_A)$ em função de t fornece uma reta que passa pela origem, e o valor de k é calculado pela inclinação dessa reta.

3.3. Influência da Temperatura Sobre a Velocidade – Lei de Arrhenius

Para muitas reações e, em particular, para reações elementares, nas quais a equação da velocidade corresponde a uma equação estequiométrica, a expressão da velocidade pode ser escrita como um produto das funções temperatura e composição. Para tais reações, a temperatura e a constante de velocidade da reação podem ser expressas, praticamente em todos os casos, pela Lei de Arrhenius [6]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad <7>$$

onde k_0 é chamado fator de freqüência, E é a energia de ativação da reação, e R a constante ideal dos gases.

Essa expressão se ajusta aos dados experimentais numa larga faixa de temperatura, sendo sugerida, sob vários pontos de vista, como uma primeira aproximação para a dependência real da temperatura.

A Equação <7> também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln(k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}) \Rightarrow \ln k = \ln k_0 + \ln e^{-\frac{E}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \cdot \ln e \\ \therefore \ln k &= \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad \text{ou} \quad \ln k = -\frac{B}{T} + C \end{aligned} \quad <8>$$

Pela Equação <8>, podemos construir o gráfico $\ln k$ versus $1/T$, linear, cuja inclinação de reta nos fornece o valor de $-E/R$.

Pela Lei de Arrhenius, podemos observar que a influência da temperatura sobre a velocidade da reação é determinada pela energia de ativação e pelo nível de temperatura. As reações com elevadas energias de ativação são muito sensíveis à temperatura, enquanto que aquelas com baixas energias de ativação são relativamente insensíveis à temperatura. Além disso, uma determinada reação é mais sensível a temperaturas baixas do que altas. O fator de freqüência k_0 praticamente não afeta a sensibilidade à temperatura de uma reação (efeito desprezível).

3.4. Reações Heterogêneas – Reações Entre Fluido e Partícula

As reações entre fluido e partícula são aquelas nas quais um gás ou um líquido entra em contato com um sólido, reage com ele, transformando-o em um produto (fluido e/ou sólido). Tais reações podem ser divididas em 2 tipos [7]:

- (a) Reações nas quais o sólido não tem variação apreciável em seu tamanho durante a reação: ocorrem quando as partículas sólidas contêm grandes quantidades de impurezas, as quais permanecem como uma cinza de forma não-lamelar ou quando elas formam um produto consistente. Exemplo: redução de óxidos em atmosfera redutora.

- (b) Reações nas quais o sólido diminui de tamanho durante a reação: ocorrem quando são formados cinzas de forma lamelar ou um produto não-consistente. Exemplo: combustão de materiais carboníferos (como o carvão).

Quando a reação envolve a participação de dois ou mais materiais sólidos, como as reações de redução carbotérmica, os dois tipos de reação entre fluido e partícula, descritos acima, ocorrem simultaneamente. Neste caso, a partícula que é reduzida praticamente não muda de tamanho após a reação, enquanto que a partícula do material redutor (carbono) diminui com o tempo, desaparecendo ao final da reação.

3.4.1. Seleção de um Modelo Cinético

Para reações de partículas não-catalisadas, envolvidas pelo fluido, consideramos dois modelos ideais simples:

(a) Modelo de conversão progressiva

Nesse caso imaginamos que o gás reagente entra e reage dentro da partícula todo o tempo, mas provavelmente a diferentes velocidades em diferentes lugares dentro da partícula. Então o reagente sólido é convertido contínua e progressivamente dentro da partícula. A Figura 3 ilustra este modelo.

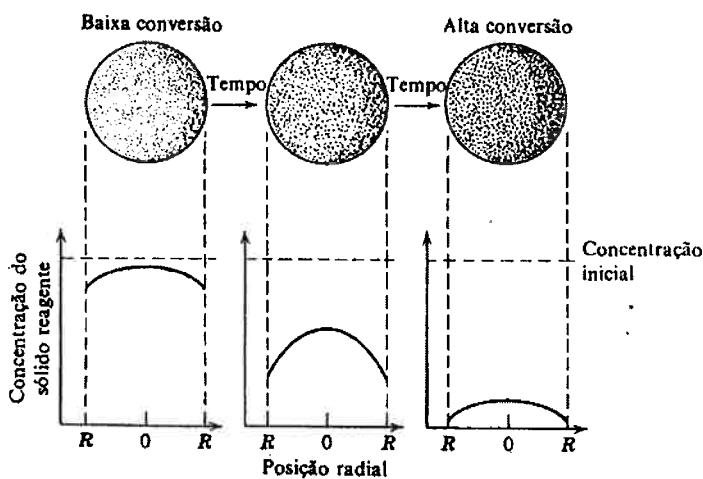


Figura 3: Modelo de conversão progressiva. [7]

(b) Modelo sem reação no núcleo

Nesse caso imaginamos que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação então se move em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte. Chamamos isso de “cinza”. Então, em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu o qual diminui em tamanho durante a reação. A Figura 4 ilustra este modelo.

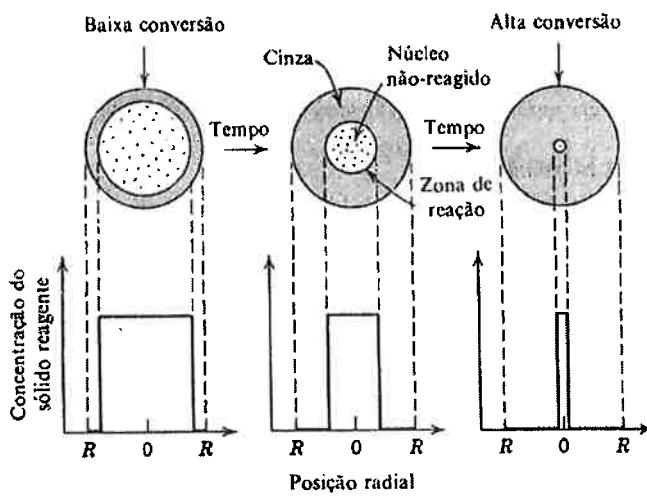


Figura 4: Modelo sem reação no núcleo. [7]

Examinando a seção transversal de partículas sólidas parcialmente reagidas, em diferentes situações, normalmente encontramos o material sólido que não reagiu envolvido por uma camada de cinza. Tal constatação indica que modelo sem reação no núcleo aproxima-se mais das partículas reais, na maioria dos casos, do que o modelo de reação progressiva [7].

Como o modelo sem reação no núcleo parece representar razoavelmente a realidade numa grande variedade de situações, serão apresentadas nos próximos itens as equações cinéticas correspondentes aos modelos para partículas esféricas de tamanho constante e para partículas esféricas que diminuem de tamanho.

3.4.2. Modelo de Núcleo Não-Reagido – Partículas Esféricas de Tamanho Constante

De uma forma geral, esse modelo apresenta cinco estágios ocorrendo em sucessão durante a reação. Assim, para a reação $A(g) + bB(s) \rightleftharpoons rR(g) + sS(s)$ (Figura 5), temos:

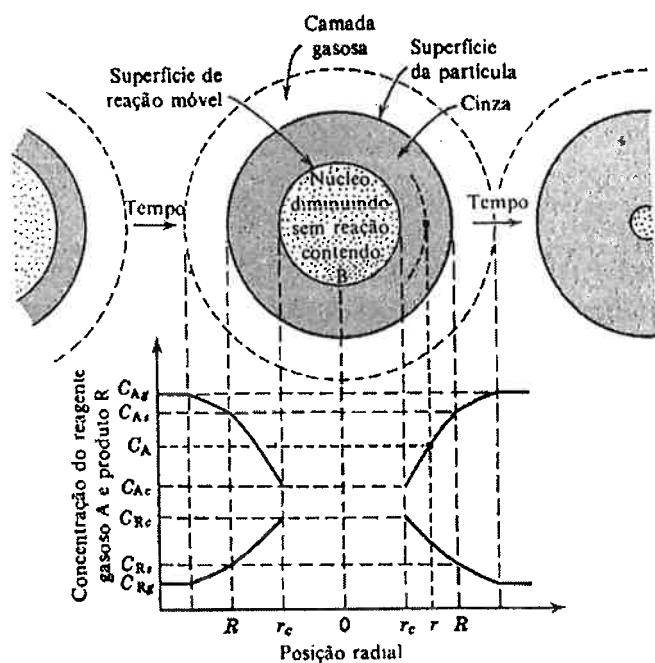


Figura 5

Representação da concentração dos reagentes e produtos, para a reação dada, e partícula de tamanho constante. [7]

- Estágio 1.* Difusão do reagente gasoso A através da camada circundante da partícula para a superfície do sólido.
- Estágio 2.* Penetração e difusão de A através das camadas de cinza para a superfície do núcleo que não reagiu.
- Estágio 3.* Reação de A gasoso com o sólido nessa superfície de reação.
- Estágio 4.* Difusão do produto gasoso através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido.
- Estágio 5.* Difusão do produto gasoso através da camada gasosa de volta para o interior da corrente de fluido.

Algumas vezes alguns desses estágios não existem. Por exemplo, se não houver formação de produto gasoso ou se a reação for irreversível, os estágios 4 e 5 não contribuem diretamente na resistência da reação.

A seguir serão apresentadas as equações de conversão para reações elementares irreversíveis (sem aplicação dos estágios 4 e 5), partindo do caso de partículas esféricas, nas quais os estágios 1, 2 e 3 são os controladores da velocidade.

(a) Controle de difusão através da camada gasosa

Sempre que a resistência devida à difusão através da camada gasosa for a controladora, a concentração no contorno para o reagente gasoso A será constante, como mostrado na Figura 6. A partir dessa figura, vemos que não temos reagentes presentes na superfície; portanto a concentração constante é a força motora, dada por $C_{Ag} - C_{As}$, é constante todo o tempo durante a reação da partícula.

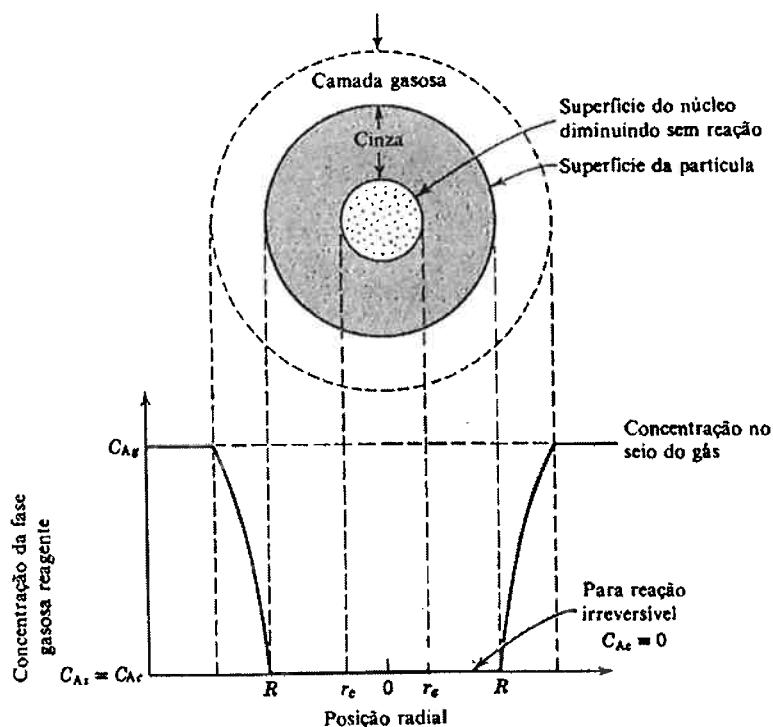


Figura 6

Representação da partícula em reação quando a difusão através da camada gasosa é a resistência controladora. [7]

Uma equação cinética que representa o controle de difusão através da camada gasosa é a seguinte:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad <9>$$

sendo τ , o tempo necessário para a reação completa de uma partícula, dada pela equação:

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \quad <10>$$

onde, ρ_B é a densidade molar do reagente sólido B, b o coeficiente de B, k_g o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula (constante intrínseca de velocidade), R o raio da partícula e r_c o raio do núcleo sem reação.

A Equação <9> pode ser escrita em termos de fração reagida ou convertida, observando-se que:

$$1 - f_B = \frac{\text{Volume do núcleo sem reação}}{\text{Volume total da partícula}} = \frac{(4/3) \cdot \pi \cdot r_c^3}{(4/3) \cdot \pi \cdot R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad <11>$$

portanto:

$$\frac{t}{\tau} = f_B \quad <12>$$

A equação acima também pode ser escrita em termos de sua constante aparente de velocidade:

$$k \cdot t = f_B \quad <13>$$

(b) Controle de difusão através da camada de cinza

A Figura 7 ilustra a situação na qual a resistência devida à difusão através da camada de cinza controla a velocidade de reação.

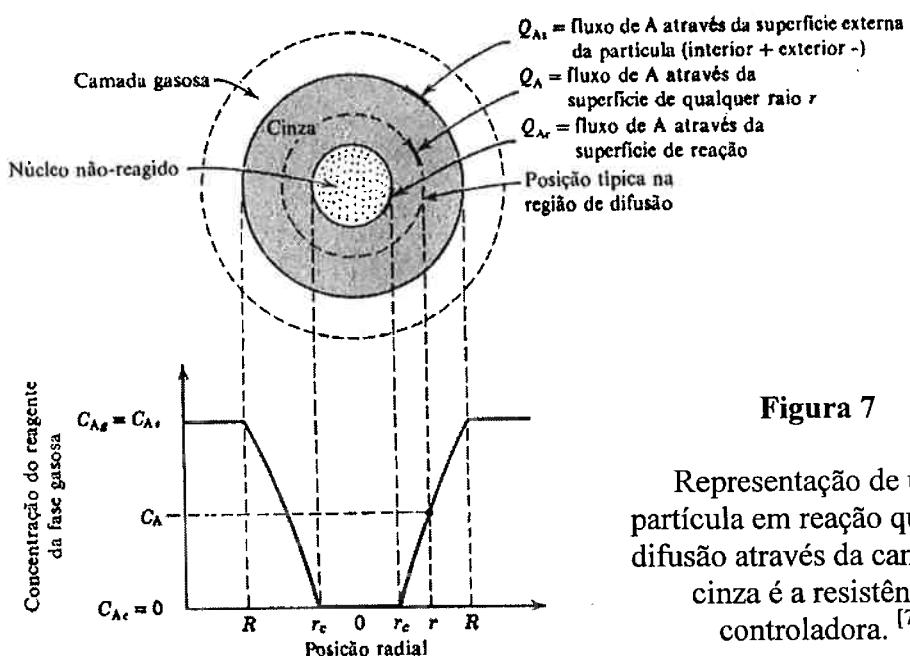


Figura 7

Representação de uma partícula em reação quando a difusão através da camada de cinza é a resistência controladora. [7]

Tanto o reagente gasoso A como o contorno do núcleo que não reagiu movem-se para dentro até as proximidades do centro da partícula. Mas a contração do núcleo que não reagiu é mais lenta que a velocidade de fluxo de A até o núcleo que não reagiu por um fator de cerca de 1000, o qual é grosseiramente a razão entre as densidades do sólido para o gás [7]. Devido a isso, é razoável admitirmos, na consideração do gradiente de concentração de A, na camada de cinza, a qualquer tempo, que o núcleo que não reagiu é estacionário.

Com essa imposição, a velocidade de reação de A a qualquer instante é dada pela sua velocidade de difusão para a superfície de reação (dN_A/dt), que é constante. Contudo, à medida que o núcleo diminui, a camada de cinza torna-se espessa, comprometendo a velocidade de difusão de A.

Assim, uma forma de se representar a cinética pelo controle de difusão através da camada de cinza é a seguinte:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad <14>$$

com,

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6 \cdot b \cdot D_e \cdot C_{Ag}} \quad <15>$$

onde, D_e é o coeficiente de difusão efetivo do reagente gasoso na camada de cinza.

Em termos de fração reagida, dada pela Equação <11>, temos:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \cdot (1 - f_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - f_B) \quad <16>$$

Além da equação acima, existem outros modelos cinéticos de controle por difusão na camada de cinza. Rao [8], em seu trabalho, citou os modelos cinéticos propostos por Jander (Equação <17>), Ginstling e Brounshtein (Equação <18>) e Carter (Equação <19>).

$$\frac{k \cdot t}{r^2} = \left[1 - (1 - f)^{2/3} \right]^2 \quad <17>$$

$$\frac{k \cdot t}{r^2} = 1 - 3 \cdot (1 - f)^{2/3} + 2 \cdot (1 - f) \quad \text{ou} \quad \frac{k \cdot t}{r^2} = 1 - \frac{2 \cdot f}{3} - (1 - f)^{2/3} \quad <18>$$

$$\frac{k \cdot t}{r^2} = \frac{\{ Z - [1 + (Z - 1) \cdot f]^{2/3} - (Z - 1) \cdot (1 - f)^{2/3} \}}{2 \cdot (Z - 1)} \quad <19>$$

onde, r é o raio inicial da partícula (reagente sólido), f é a fração reagida no tempo t , e Z é a relação entre o volume do produto final e o volume da quantidade equivalente do reagente inicial.

Estas três equações admitem que as partículas se mantêm esféricas durante a reação, que a reação é controlada por difusão (obedece à Lei de Fick) e que um dos reagentes se difunde dentro das partículas do outro.

A equação de Ginstling e Brounshtein é uma sofisticação da equação de Jander, pois considera que a área da reação decresce progressivamente. A equação de Jander considerava uma área da reação aproximadamente constante. A equação de Ginstling e Brounshtein também considera que a densidade da camada de produto é a mesma do reagente, ou seja, a espessura da camada de produto formado é a mesma da camada do reagente.

A diferença da equação de Carter para a equação de Ginstling e Brounshtein é que ela se torna mais rigorosa quando considera justamente a relação entre os volumes do produto e do reagente (Z) [9]. No entanto, Rao [8] menciona que tanto a equação de Jander como a de Ginstling e Brounshtein são igualmente satisfatórias para representar o controle por difusão na camada de produto.

(c) Reação química como estágio controlador

A Figura 8 ilustra o gradiente de concentração dentro da partícula quando a reação química é o estágio controlador.

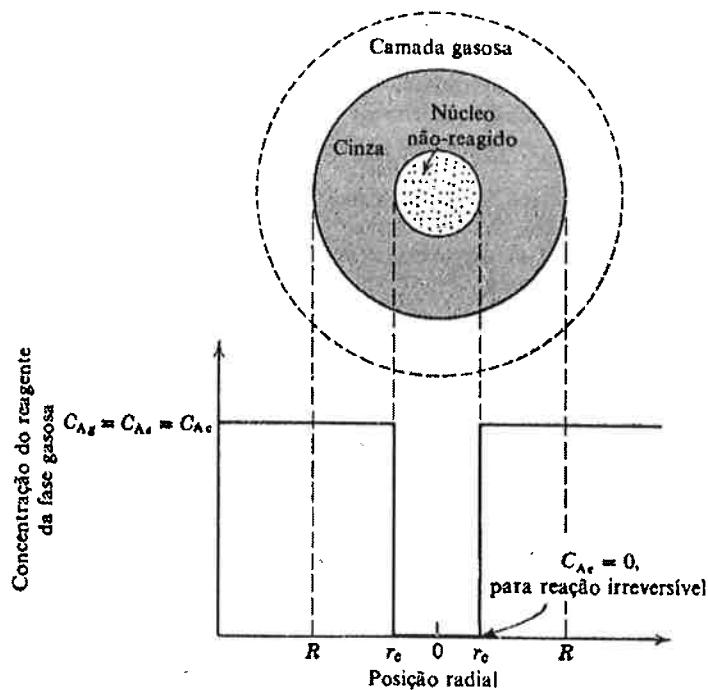


Figura 8

Representação de uma partícula em reação quando a reação química é a resistência controladora. [7]

Como o progresso da reação não é afetado por qualquer camada de cinza, a quantidade de material reagindo é proporcional à possível superfície do núcleo sem reação. Assim, temos a seguinte expressão:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad <20>$$

com,

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}} \quad <21>$$

onde, k_s é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação (constante intrínseca de velocidade).

E em termos de fração reagida (Equação <11>) temos:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - f_B)^{1/3} \quad <22>$$

que também pode ser escrita da seguinte forma:

$$k \cdot t = 1 - (1 - f_B)^{1/3} \quad <23>$$

3.4.3. Modelo de Núcleo Não-Reagido – Partículas Esféricas que Diminuem de Tamanho

Quando não há formação de cinzas, como na queima de carbono puro em presença do ar, a partícula reagente diminui de tamanho durante a reação, desaparecendo finalmente. Assim, para reações do tipo $A(g) + bB(s) \rightleftharpoons rR(g)$ (Figura 9), visualizamos os três estágios ocorrendo em sucessão enumerados a seguir:

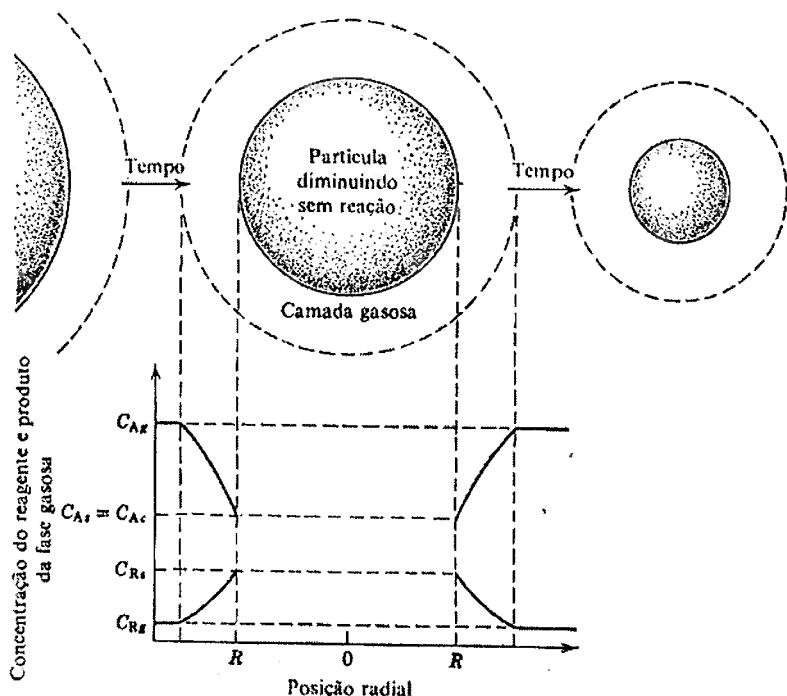


Figura 9

Representação da concentração dos reagentes e produtos, para a reação dada, e partícula diminuindo de tamanho. [7]

- Estágio 1.* Difusão do reagente A no seio do fluxo de gás através da camada gasosa até a superfície do sólido.
- Estágio 2.* Reação na superfície entre o reagente A e o sólido.
- Estágio 3.* Difusão dos produtos da reação da superfície do sólido através da camada gasosa, de volta para o seio do fluxo de gás. Note que a camada de cinza está ausente, não contribuindo com qualquer resistência.

Assim, como nas partículas de tamanho constante, vamos ver qual expressão de velocidade resulta quando uma ou outra das resistências é o estágio controlador.

(a) Reação química como estágio controlador

Neste caso, o comportamento é idêntico àquele de partículas com tamanho constante. Por essa razão, a Figura 8 e as Equações <20> a <23> representarão o comportamento tempo-conversão de uma partícula simples, tanto com diminuição ou com tamanho constante.

(b) Difusão através da camada gasosa como estágio controlador

A resistência devida a essa camada, na superfície da partícula, é dependente de inúmeros fatores, como a velocidade relativa entre a partícula e o fluido, tamanho da partícula e propriedades do fluido.

No caso de partículas pequenas, e obedecendo a Lei de Stokes, podemos escrever para partículas originalmente de tamanho R , que tem o seu tamanho diminuído para r , a seguinte expressão:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \quad <24>$$

com,

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot y \cdot R^2}{2 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}} \quad <25>$$

onde, y é a fração molar de um fluido e D é o coeficiente de difusão molecular.

Em termos de fração reagida (Equação <11>) temos:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - f_B)^{2/3} \quad <26>$$

ou ainda:

$$k \cdot t = 1 - (1 - f_B)^{2/3} \quad <27>$$

Essa relação de tamanho *versus* tempo, para partículas diminuindo, obedecendo à Lei de Stokes, representa muito bem pequenas partículas sólidas e pequenas gotas de líquido queimando.

3.4.4. Mecanismo Misto de Controle

As expressões anteriores de conversão-tempo admitem uma única resistência como controladora durante a reação da partícula. Contudo a importância relativa da camada gasosa, camada de cinza e dos estágios de reação irão variar à medida que a conversão progredir.

Por exemplo, para uma partícula de tamanho constante, a resistência devida à camada gasosa permanece invariável, a resistência devida à reação aumenta à medida que a superfície do núcleo sem reação diminui, ainda que a resistência devida à camada de cinza seja inexistente no início, por não haver presença de cinza, porém ela se torna mais e mais importante à medida que a camada de cinza vai se formando.

Portanto, devemos considerar os vários estágios da reação, levando-se em conta a ação simultânea das resistências, que atuam em série e são todas lineares, em relação à concentração. Assim, podemos mostrar que o tempo necessário para se alcançar qualquer estágio de conversão é a soma dos tempos que seriam necessários se cada resistência atuasse sozinha, ou seja:

$$t_{TOTAL} = t_{CAMADA\ GASOSA} + t_{CAMADA\ DE\ CINZAS} + t_{REAÇÃO\ QUÍMICA} \quad <28>$$

Analogamente, para a conversão completa:

$$\tau_{TOTAL} = \tau_{CAMADA\ GASOSA} + \tau_{CAMADA\ DE\ CINZAS} + \tau_{REAÇÃO\ QUÍMICA} \quad <29>$$

3.5. Refino Pirometalúrgico de Concentrado de Nióbio

Como não foram encontrados na literatura trabalhos que abordam a remoção de impurezas de minério ou de concentrado de nióbio através da redução carbotérmica, a revisão teórica do presente tópico será realizada analisando brevemente os aspectos cinéticos da redução do óxido de nióbio, principal constituinte do concentrado, e dos óxidos de ferro, fósforo, chumbo e estanho, principais impurezas do concentrado.

3.5.1. Redução Carbotérmica dos Óxidos de Nióbio

A cinética da redução carbotérmica dos óxidos de nióbio tem sido estudada com objetivo principal de procurar um processo alternativo de produção de ferro-nióbio de menor custo que a aluminotermia. Neste processo, uma liga Fe-Nb com a presença de teores de carbono controlados seria refinada diretamente em um forno de feixe de elétrons visando a obtenção da liga Fe-Nb comercial ou o Fe-Nb “*grau vácuo*”.

Shimada et al [10] estudaram a formação de NbC por reação em estado sólido do Nb_2O_5 com C, em pelotas auto-redutoras, em temperaturas de 1000 a 1285°C. Como pode ser observado na Figura 10, verificou-se que a temperatura tem um efeito elevado na redução e que o tipo de redutor empregado, carbono ativo em relação à grafita, aumenta a velocidade de redução. Empregando grafita, e para um tempo de reação de 50 min a 1100°C, praticamente não ocorre formação de NbC, enquanto que a 1200°C a conversão para NbC é total no mesmo tempo de reação.

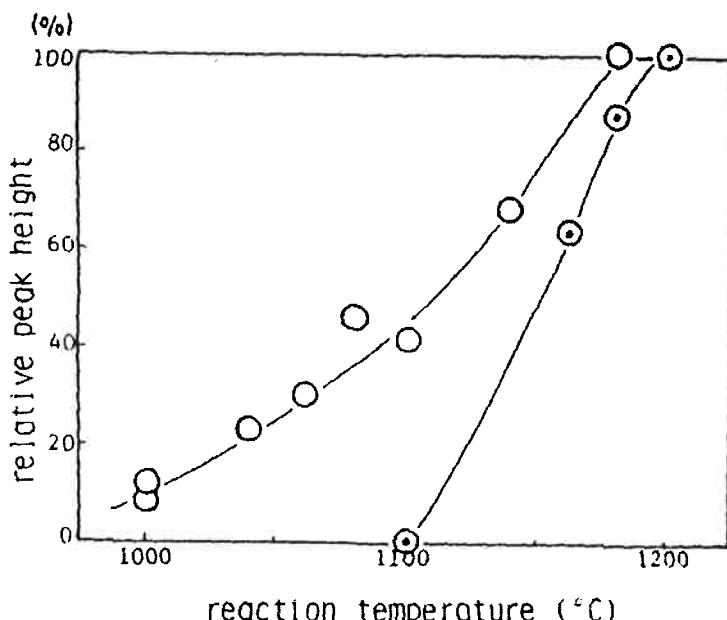


Figura 10: Altura relativa do pico da análise difratométrica, referente ao NbC, em função do tipo de redutor e da temperatura de redução do Nb_2O_5 , após 50 minutos.

(□) grafita e (○) carbono ativo. [10]

Os autores verificaram ainda que a reação ocorre em etapas, com a formação de NbO_2 , em uma primeira etapa (mais rápida), para uma subsequente formação de NbC em uma segunda (mais lenta) (Figura 11).

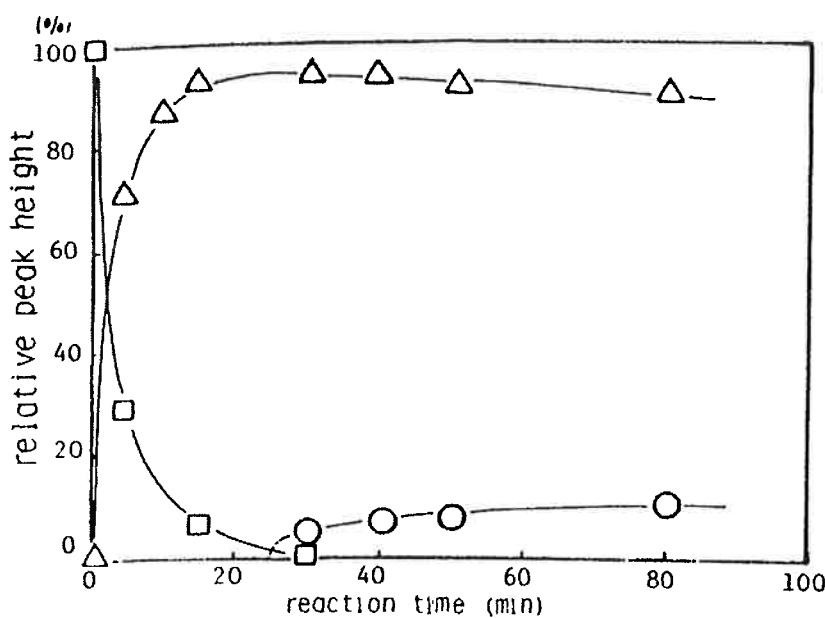


Figura 11: Variação da altura relativa dos picos da análise difratométrica com o tempo, referentes ao Nb_2O_5 (\square); NbO_2 (Δ) e NbC (\circ), a 1000°C , na redução do Nb_2O_5 pelo C. ^[10]

Na Figura 12 verificam-se os resultados de Shimada et al ^[10] em termos da variação da fração de conversão com o tempo para a redução do Nb_2O_5 com carbono ativo a diversas temperaturas.

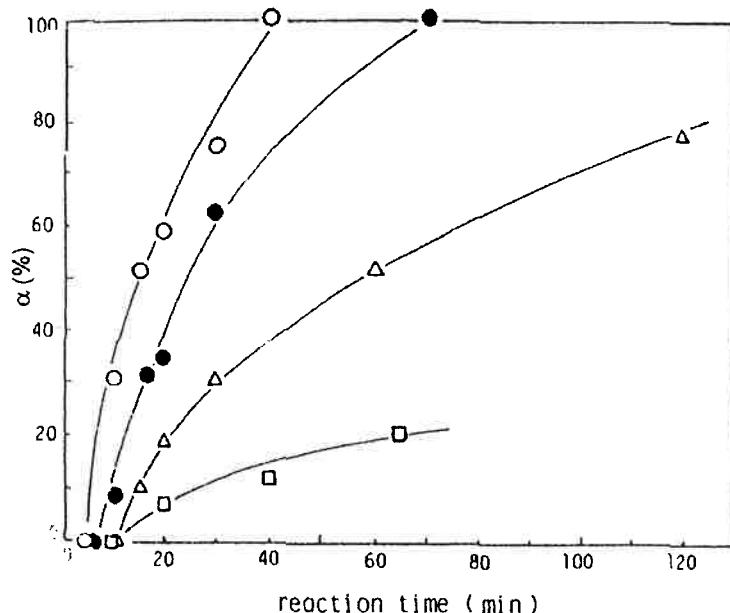


Figura 12: Fração convertida de NbC (α) em função do tempo para reação com carbono ativo. (\circ) 1200°C ; (\bullet) 1170°C ; (Δ) 1130°C e (\square) 1100°C . ^[10]

Verifica-se na Figura 13 que seus resultados ajustaram-se a cinética de 1^a ordem. Sugerem ainda que a nucleação de NbC seria a etapa controladora com sua formação sobre as partículas de óxido de nióbio, fruto da reação de CO adsorvido na superfície do NbO_2 formado.

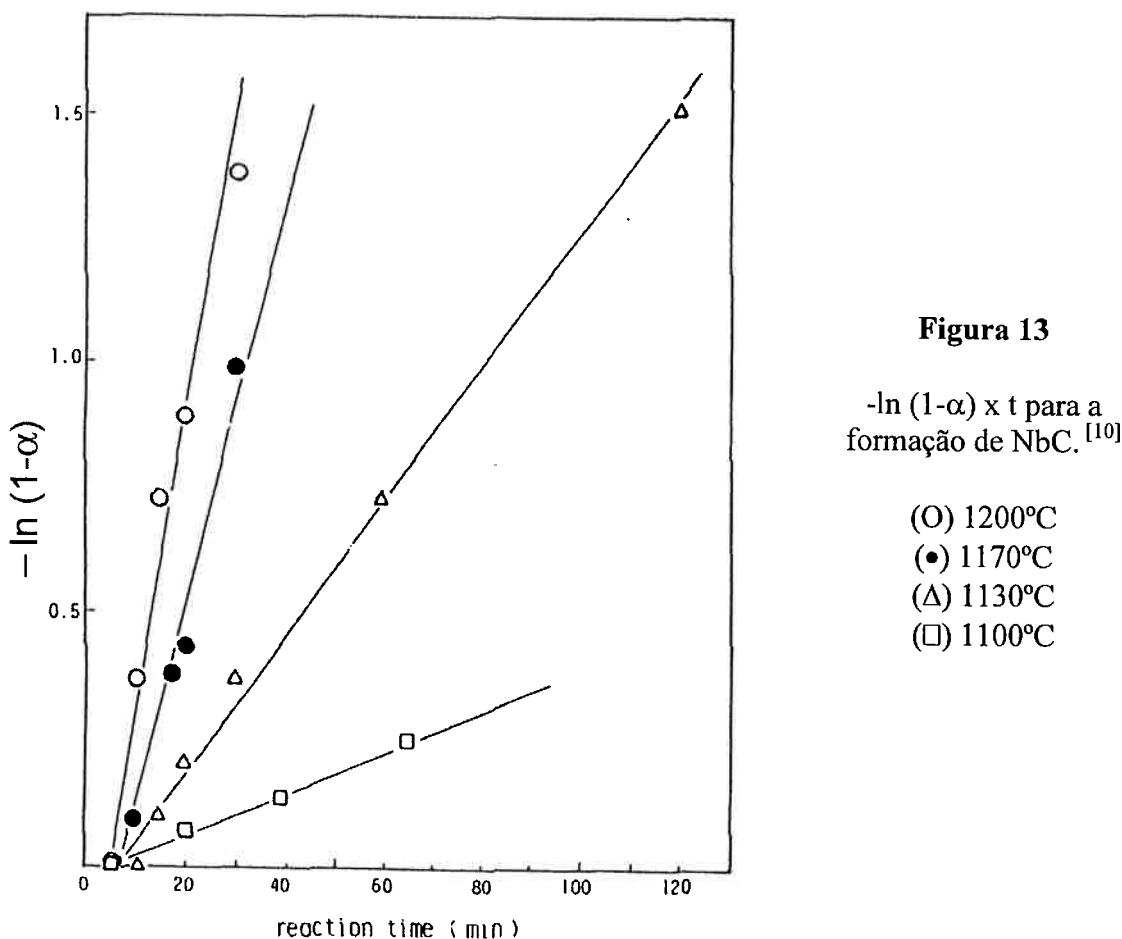


Figura 13

$-\ln(1-\alpha) \times t$ para a formação de NbC.^[10]

- (O) 1200°C
- (●) 1170°C
- (Δ) 1130°C
- (□) 1100°C

3.5.2. Redução Carbotérmica dos Óxidos de Ferro

Tem sido estabelecido na literatura^[8, 11, 12, 14, 15] que a redução dos óxidos de ferro em pelotas auto-redutoras ocorre através dos intermediários gasosos CO e CO₂, e que a reação é afetada pela temperatura, tipo de redutor, presença de catalisadores, tamanho de partícula do redutor, relação óxido/redutor e atmosfera do forno. Estes efeitos têm levado a conclusão que a redução é controlada pela reação de gaseificação do carbono para temperaturas de até aproximadamente 1300°C.

Por outro lado, há uma elevada discrepância em relação ao valor da energia de ativação obtida nestes estudos, indicando que o mecanismo não está totalmente esclarecido e que diferentes condições experimentais podem estar conduzindo a tais diferenças. Como a maioria dos trabalhos indica um controle por Boudouard, uma das maneiras de avaliar o mecanismo é a comparação da energia de ativação global com a energia de ativação da reação de gaseificação do carbono.

A elevação da temperatura favorece intensamente a cinética da redução dos óxidos de ferro pelo carbono, indicando que a velocidade das reações químicas interfere fortemente na velocidade global. A Figura 14 apresenta uma comparação das velocidades de reação de pelotas auto-redutoras de hematita e coque, para diferentes temperaturas. Tem sido demonstrado também que a redução de hematita (Fe₂O₃) para wustita (FeO) é rápida enquanto que a redução de wustita para ferro se torna mais lenta.

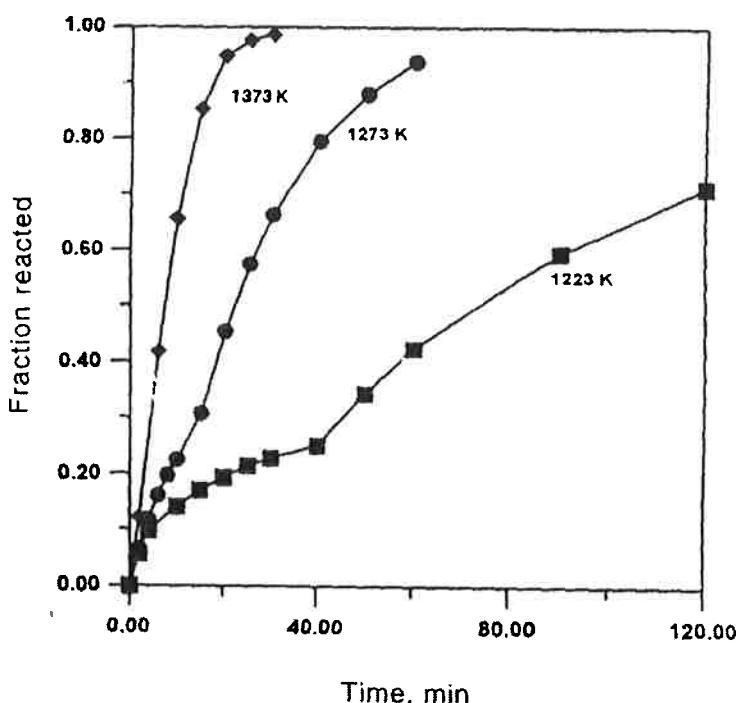


Figura 14

Comparação das velocidades de reação de pelotas auto-redutoras de hematita e coque, para diferentes temperaturas.^[11]

Fruehan^[12], assim como a quase totalidade dos trabalhos referentes à redução dos óxidos de ferro, empregou a cinética de 1^a ordem para descrever a cinética de seus resultados de redução de minério de ferro em pelotas auto-redutoras em que a reação de Boudouard foi considerada como controladora. Este modelo foi adotado com base no trabalho de Turkdogan et al^[13], que empregou a cinética de 1^a ordem para descrever a gaseificação do carbono em atmosfera CO/CO₂ e em condições onde a reação ocorria uniformemente nas paredes internas dos poros do redutor sem formação de camada de cinzas e sem qualquer resistência à difusão.

Fruehan^[12] concluiu pelo controle químico de Boudouard baseando-se no forte efeito da temperatura, na análise do gás gerado e na dependência do tipo, quantidade e tamanho do carbono. Além disso, verificou que a velocidade de redução do FeO a Fe pelo redutor carbonoso foi a mesma que a oxidação dos materiais carbonosos empregados. Os valores de energia de ativação obtidos tanto na etapa de redução do Fe₂O₃ para FeO, etapa mais rápida, como de FeO para Fe se encontravam entre 292,6 e 334,4 kJ/mol, faixa que é próxima dos valores obtidos para a gaseificação do carbono.

Rao^[8] empregou a mesma expressão cinética, também se baseando no mesmo trabalho de Turkdogan et al^[13], realizando experimentos de redução de Fe₂O₃ puro com carbono amorfo. O valor de energia de ativação obtido foi de 301 kJ/mol, concluindo, com base neste valor, e nos efeitos da temperatura, tamanho de partícula do redutor e relação carbono/óxido de ferro, que a reação de gaseificação do carbono é a etapa controladora.

Mourão^[14] obteve uma energia de ativação de 226,6 kJ/mol para a redução de pelotas de auto-redutoras de hematita com carvão vegetal na faixa de temperatura entre 900 e 1150°C, onde a etapa controladora seria a reação de Boudouard. Esta conclusão baseou-se principalmente nas evidências do efeito da temperatura, tipo de carbono, composição do gás ao longo dos experimentos e ação de catalisadores.

No entanto, verificou que quando foi empregado coque como redutor uma maior energia de ativação foi obtida, já que a velocidade de redução foi muito maior com carvão vegetal (redutor mais reativo) que com coque a baixa temperatura (950°C), enquanto que as velocidades se equivalem a alta temperatura (1100°C). Esta alteração na energia de ativação foi atribuída a outros fatores que estariam afetando a velocidade de redução que não a reação química de Boudouard. A Figura 15 ilustra os efeitos descritos acima.

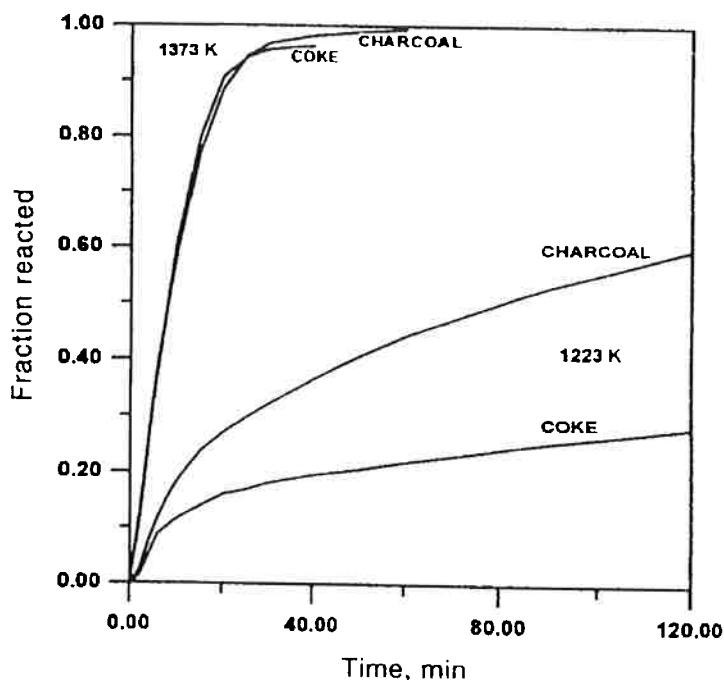


Figura 15

Comparação das velocidades de reação de pelotas auto-redutoras contendo coque e carvão vegetal.^[11]

O modelo cinético que melhor se ajustou a seus resultados experimentais^{[11], [14]} foi o de cinética de 1^a ordem.

Empregando o mesmo modelo, Dener et al^[15] obtiveram uma energia de ativação aparente de 237 kJ/mol para a redução de pelotas auto-redutoras de óxido de ferro puro com grafite em temperaturas entre 950 e 1200°C . Acima desta temperatura, e até 1350°C , verificaram uma alteração da energia de ativação para 37,8 kJ/mol. Concluíram que em temperaturas inferiores a 1200°C o mecanismo controlador foi a reação de Boudouard, e acima desta temperatura, possivelmente o transporte de calor.

Como pôde ser visto, o modelo de reação de 1^a ordem, foi empregado em todos os trabalhos mencionados. No entanto, em diversos trabalhos os resultados tendem a se distanciar deste modelo, principalmente nos estágios finais da redução e para elevadas temperaturas.

Fruehan^[12] creditou tal comportamento a uma possível formação de compostos complexos com FeO (FeO.SiO₂) que dificultariam a redução e explicariam maiores relações CO/CO₂ observadas nos estágios finais do processo, já que a oxidação do carbono seria mais vagarosa devido ao maior teor de CO do gás, considerando o equilíbrio com estes compostos. Além disso, avaliou a possibilidade que estes compostos poderiam cobrir a superfície do FeO ou do redutor com uma densa camada e reduzir a velocidade da redução, ou ainda a uma possível da penetração de gás inerte, principalmente nos estágios finais da reação.

Mourão et al [11] avaliaram que o mesmo efeito poderia estar ocorrendo em seus experimentos, ou seja, ocorre uma mudança nas pressões parciais de CO e CO₂ com o decorrer do tempo devido a uma maior penetração de gás ao final dos experimentos, quando ocorre uma diminuição da geração de gás.

A penetração de gás inerte tem um efeito muito grande na redução da velocidade de redução nos estágios finais a elevadas temperaturas. Foi verificado [14] que sem fluxo de gás inerte a velocidade de reação aumenta, e como as condições de transferência de calor seriam as mesmas com e sem a presença de um fluxo de gás inerte, a penetração de gás nos estágios finais seria a principal razão para este comportamento e não a transferência de calor.

Mudanças de inclinação na representação gráfica da equação de Arrhenius ($\ln k \times 1/T$) também foram observadas. Como mencionado anteriormente, Mourão et al [11] verificaram que tanto a penetração de gás inerte, como a alteração do tipo de redutor, modificam o valor de energia de ativação do processo de redução do minério de ferro em pelotas auto-redutoras. Dener et al [15] verificaram que acima de 1200°C houve uma mudança de mecanismo na reação de redução.

Fruehan [12] também observou um distanciamento da linearidade da representação gráfica de $\ln k \times 1/T$ para altas temperaturas (Figura 16 a). Este efeito seria decorrente da incompleta difusão do gás para o interior das amostras ou que, a altas temperaturas, a velocidade seria controlada parcialmente pela redução do FeO para Fe.

O desvio ocorreu em mais baixas temperaturas para redutores mais reativos, ou seja, com a maior velocidade da reação de Boudouard, o controle poderia passar para outro mecanismo, como o controle pela reação de redução do FeO. Esta alteração de mecanismo explicaria o aumento na relação CO/CO₂ verificada no gás gerado, ou seja, quando o controle passa a ser comandado pela reação de redução do FeO para Fe a composição do gás tende ao equilíbrio de Boudouard.

Para redutores menos reativos como coque e para temperaturas de até 1200°C este distanciamento da linearidade não foi observado (Figura 16 b). No entanto, pode-se avaliar que o mesmo fenômeno ocorreria, porém em temperaturas mais elevadas.

Desta forma, os trabalhos conduzem a conclusão que o mecanismo controlador da redução dos óxidos de ferro em pelotas auto-redutoras até 1200 ou 1300°C seria a reação de Boudouard, passando, em uma mais elevada temperatura, para controle da reação de redução da wustita ou outros mecanismos, como a transferência de calor ou difusão através da camada de produtos.

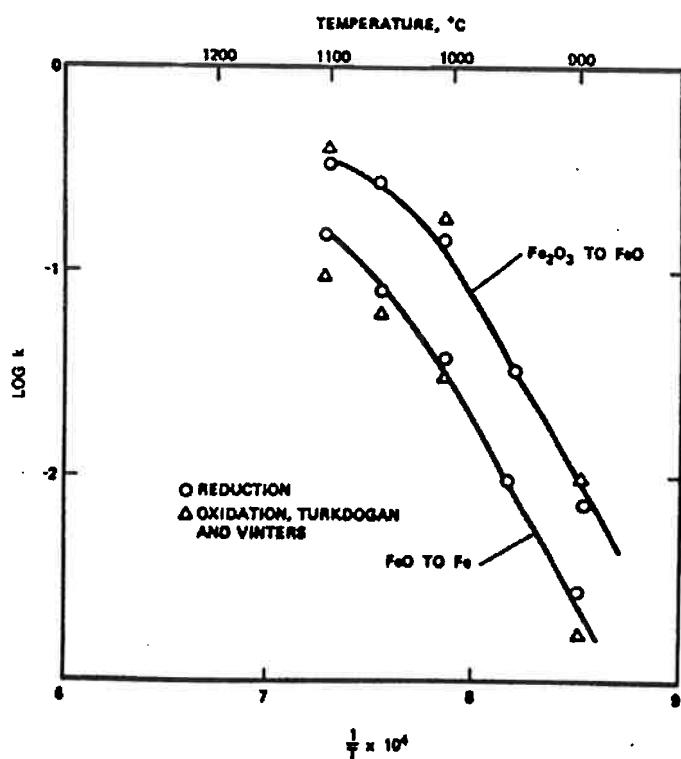


Figura 16 (a)

Representação da equação de Arrhenius para a redução de Fe_2O_3 e FeO por carvão de coco e oxidação de carvão de coco. [12]

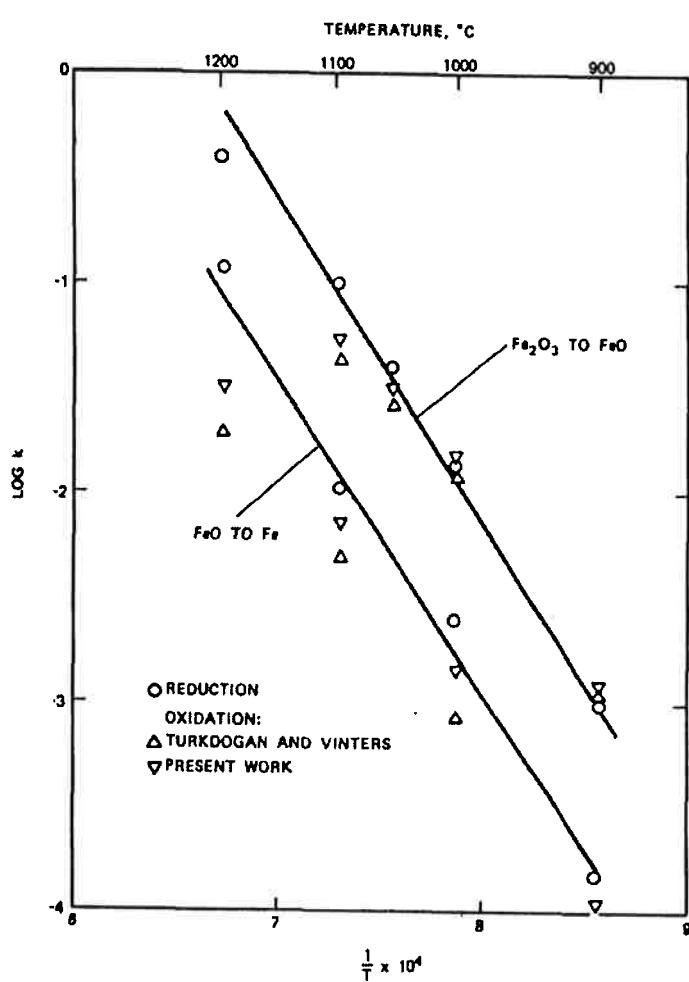


Figura 16 (b)

Representação da equação de Arrhenius para a redução de Fe_2O_3 e FeO por coque e oxidação de coque. [12]

3.5.3. Redução Carbotérmica dos Fosfatos

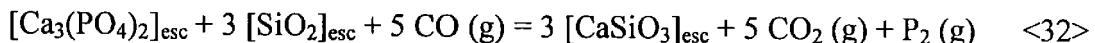
Zhancheng et al [16] estudaram o comportamento do fósforo no processo de fusão-redução para produção de ferro, através de ensaios de redução da escória por um banho de ferro saturado em carbono, ensaios de redução de escórias por grafita, ensaios de redução do fosfato contido em minério de ferro pré-reduzido por ferro líquido e de ensaios de redução de fosfato contido na escória por CO.

No processo de fusão-redução o fosfato contido na escória proveniente do minério de ferro ou fluxos adicionados pode ser reduzido nas seguintes regiões:

- (a) Na interface metal/escória, o fosfato é reduzido pelo C do ferro líquido.



- (b) No interior da escória o fosfato é reduzido pelo C do coque ou carvão, assim como pelo C contido nas gotas de ferro. Além disso, as bolhas de CO no interior da escória podem também reduzir a escória.



- (c) No interior do banho metálico, onde o fosfato do minério é reduzido pelo C dissolvido no ferro líquido simultaneamente com os óxidos de ferro do minério e na interface entre as bolhas de CO e as gotas de escória líquida aderidas nas bolhas de CO. Nestas reações, parte do fósforo pode ser incorporado ao ferro líquido e o restante seria perdido na forma de vapor.



Neste trabalho os autores verificaram que após 60 minutos de reação com ferro saturado em carbono na temperatura de 1480°C, o teor de P₂O₅ da escória foi reduzido para 1,75%, partindo de uma escória contendo 8,3% de Al₂O₃, relação CaO/SiO₂ = 1,1 e inicialmente 3,5% de P₂O₅ para uma relação metal/escória de 1:1. O teor de P obtido no metal foi de 0,32%, sendo a diferença removida na forma vapor.

Nas mesmas condições, mas empregando grafita como redutor, o teor de P₂O₅ foi reduzido para 1,25%. Como pode ser observado na Figura 17, verificaram que a elevação da temperatura teve um grande efeito na redução do fósforo.

A redução da escória a 1550°C por injeção de CO, mostrou que a reação é lenta. Após 60 minutos, apenas 20% do P₂O₅ da escória foi reduzido. A partição de fósforo entre a escória e as bolhas de CO estaria próxima do equilíbrio. Portanto, a remoção de fósforo da escória através da redução com gás CO seria dependente apenas da vazão deste gás.

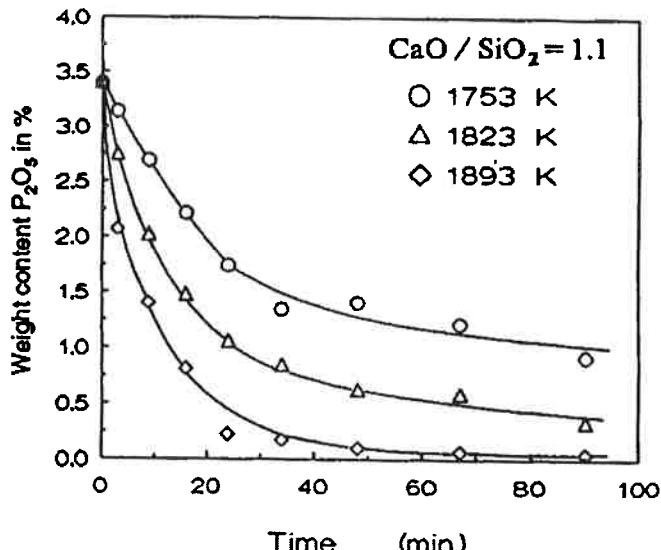


Figura 17

Efeito da temperatura na redução do fósforo de uma escória CaO-SiO₂-Al₂O₃ por grafita. [16]

Em outro trabalho, Zhancheng et al [17] verificaram que a cinética de redução de fosfato em escórias líquidas, isentas de óxidos de ferro, pelo carbono ou por ferro saturado em carbono líquido, obedece a uma cinética de 1^a ordem em relação ao teor de fósforo na escória. Obtiveram uma energia de ativação aparente de 217,4 kJ/mol para uma basicidade da escória de 1,1.

3.5.4. Redução Carbotérmica dos Óxidos de Chumbo

Lin et al [18] estudaram a redução de PbO por carbono na faixa de temperatura entre 536 e 615°C. Verificaram que as curvas de fração reduzida com tempo têm um formato sigmoidal, que normalmente é associado a um processo autocatalítico, no qual o produto ou produtos catalisa a reação. Neste caso, admitiu que o Pb formado estaria catalisando a reação.

Para tanto considerou três etapas de reação: iniciação, propagação e término. O autor propõe o seguinte mecanismo para a participação do Pb como catalisador:



onde: $(\square)\text{Pb}$ – Sítio livre de reação no Pb (l)

$(\text{O})\text{Pb}$ – Átomo de O quimicamente adsorvido no Pb (l)

Desta forma, o mecanismo proposto considera a transferência do oxigênio do gás para o Pb (l) ao mesmo tempo em que o oxigênio adsorvido pelo Pb é extraído pelo carbono. Como esta última etapa ocorre exclusivamente na interface Pb (l) / C, sua velocidade será proporcional à área de contato entre Pb e C. Em geral esta área dependerá da fração volumétrica de C e Pb, e desde que, foi empregado um excesso de carbono elevado, 300%, a mudança da área de carbono durante a reação seria relativamente pequena. Desta forma, o Pb seria responsável pela criação de novas interfaces com o C.

Assim no estágio de iniciação haveria um aumento desta área de interface devido à nucleação do Pb líquido. Na segunda fase esta área seria virtualmente constante, pois o Pb adicional reduzido apenas seria incorporado aos núcleos formados (coalescimento) e apenas preencheria os vazios dos interstícios das partículas reagidas. No estágio final ocorreria uma diminuição da velocidade da reação devido ao esgotamento do PbO remanescente.

Toda a avaliação cinética feita pelo autor se restringiu ao período intermediário, fase de propagação. Foi obtido um ajuste linear entre a fração reduzida e o tempo de reação. A energia de ativação aparente obtida foi de 227,9 kJ/mol.

3.5.5. Redução Carbotérmica dos Óxidos de Estanho

A redução de cassiterita na forma de pelotas auto-redutoras foi estudada por Mourão et al [19] e por Padilha et al [20].

Mourão et al [19] realizaram experimentos de redução de cassiterita (92,3% de SnO₂) com carvão vegetal desvolatilizado nas temperaturas entre 700 e 900°C. O elevado efeito da temperatura e da adição de Na₂CO₃, como catalisador da reação de Boudouard, levaram a conclusão que o processo é controlado por esta reação química.

Padilha et al [20] estudaram a redução de SnO₂ por carvão de coco e grafita. Eles verificaram que a reação ocorre através dos intermediários gasosos, e que a reação tem sua velocidade aumentada consideravelmente quando o redutor foi o carvão de coco. Além disso, verificaram que a composição do gás gerado é muito próxima do equilíbrio para a redução do SnO₂.

Estes fatos conduziram a conclusão que o mecanismo de controle foi a reação de Boudouard.

Verificaram ainda que o tamanho de partícula do carvão de coco praticamente não teve efeito na velocidade da reação. Esta indicação não apóia o mecanismo controlador proposto. Por outro lado, o autor menciona que a explicação para este comportamento seria o fato da porosidade do carvão ser tão elevada que um aumento no tamanho da partícula não afeta a área superficial para a reação. Esta também foi uma indicação que o efeito da difusão nos poros pode ser desprezada.

Apoiado no trabalho de Turkdogan et al [13] que utilizou o modelo de 1^a ordem para o tratamento cinético da gaseificação de carbono, verificaram que este modelo se ajustou satisfatoriamente aos resultados experimentais.

O valor da energia de ativação aparente obtida com carvão de coco (220 kJ/mol) é inferior a maioria dos valores obtidos em outros trabalhos em que a reação de Boudouard foi a etapa controladora. No entanto, como os autores empregaram o mesmo carvão de coco usado por Turkdogan et al [13], mas verificaram que a velocidade de reação obtida foi muito superior que a obtida por eles na oxidação deste redutor com CO₂, concluíram que a reação deveria estar sendo catalisada pela presença de estanho. Esta catálise foi comprovada pelos autores em ensaios de oxidação do carvão por CO₂ na presença de partículas de estanho. Desta forma, o baixo valor da energia de ativação obtida se justificaria pela presença do estanho como catalisador da reação de gaseificação do carbono.

4. Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: concentrado de nióbio, grafita e carvão vegetal.

4.1. Caracterização dos Materiais

As matérias primas foram caracterizadas física e quimicamente. A caracterização física consistiu na avaliação da distribuição granulométrica, medida de densidade, área superficial específica e morfologia através de observação em microscópio óptico ou eletrônico de varredura (MEV). A caracterização química consistiu da análise química propriamente dita e da avaliação das fases mineralógicas presentes através de análise difratométrica.

A distribuição granulométrica foi realizada por peneiramento e/ou pelo método combinado consistindo de centrifugação e fotometria das partículas em suspensão empregando um equipamento Shimadzu modelo AS-CP2. Em algumas amostras foi determinado o tamanho de partícula por espalhamento de luz utilizando laser. A medida de densidade real foi realizada com picnômetro, a medida de área superficial específica (BET) foi realizada através da adsorção de nitrogênio, enquanto que a difração de raios-x foi realizada com radiação Cu-K α . A composição química foi obtida por fluorescência de raios-x e por combustão direta (C e S).

4.2. Concentrado de Nióbio

O concentrado de nióbio empregado no presente trabalho foi fornecido pela CBMM. A totalidade dos ensaios de redução foi realizada com o concentrado de nióbio calcinado a 1000°C por 2 horas. Nesta calcinação praticamente todo enxofre, água livre, água de hidratação e CO₂ dos carbonatos são eliminados.

Para um melhor entendimento da origem das fases presentes no concentrado calcinado, uma detalhada caracterização química através de análise de energia dispersiva (EDS) de algumas partículas em MEV foi realizada por Ferreira Neto [21].

A preparação do material para os ensaios de redução foi realizada a partir de um lote de 150 kg de concentrado de nióbio calcinado que foi homogeneizado e quarteado por pilha alongada e dividido em alíquotas de 5 kg. Estas alíquotas foram empregadas para realização das misturas com os redutores grafita e carvão vegetal. Uma das alíquotas de 1 kg foi quarteada em quarteador Jones, de onde foram retiradas duas amostras, uma para análise granulométrica e uma para análise química.

4.2.1. Distribuição Granulométrica

Na Tabelas 9 e 10 observam-se, respectivamente, as distribuições granulométricas global (por peneiramento) e a distribuição da fração inferior a malha de 325 mesh (*sub-sieve*) (realizada por centrifugação e fotometria).

Tabela 9: Análise granulométrica por peneiramento do concentrado de nióbio calcinado.

| Malha (mesh) | Abertura (mm) | Retida Simples (%) | Retida Acumulada (%) |
|--------------|---------------|--------------------|----------------------|
| 50 | 0,300 | 0,29 | 0,29 |
| 70 | 0,210 | 0,48 | 0,77 |
| 100 | 0,150 | 1,50 | 2,26 |
| 140 | 0,105 | 6,04 | 8,31 |
| 200 | 0,075 | 11,78 | 20,09 |
| 325 | 0,044 | 37,13 | 57,22 |
| < 325 | < 0,044 | 42,78 | 100,00 |

Tabela 10: Análise granulométrica *sub-sieve* (< 325#) do concentrado de nióbio calcinado.

| Diâmetro (μm) | Retida Simples (%) | Retida Acumulada (%) |
|----------------------------|--------------------|----------------------|
| 45,0 | 0,0 | 0,0 |
| 30,0 | 36,7 | 36,7 |
| 20,0 | 27,4 | 64,1 |
| 10,0 | 18,8 | 82,9 |
| 8,0 | 2,3 | 85,2 |
| 6,0 | 2,5 | 87,7 |
| 5,0 | 1,1 | 88,8 |
| 4,0 | 0,7 | 89,5 |
| 3,0 | 1,3 | 90,8 |
| 2,0 | 1,5 | 92,3 |
| 1,0 | 2,6 | 94,9 |
| 0,8 | 0,8 | 95,7 |
| < 0,8 | 4,3 | 100,0 |

Na Tabela 9 verifica-se que aproximadamente 80% do concentrado está abaixo de 75 μm , e aproximadamente 43% abaixo de 44 μm , enquanto que, na fração *sub-sieve* cerca de 80% se encontra entre 10 e 45 μm .

4.2.2. Tamanho de Partícula por Laser

Pela análise do tamanho de partícula, medido através do espalhamento de luz utilizando laser, determinou-se que 50% do material encontra-se abaixo de 45,1 μm . Esse valor está próximo do encontrado através de peneiramento, onde aproximadamente 43% do material está abaixo de 44,0 μm .

4.2.3. Densidade Real

O valor da densidade real, obtido por picnometria de hélio, foi de $4,98 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

4.2.4. Área Superficial Específica (BET)

O valor de área superficial específica, obtido através da adsorção de nitrogênio, foi de $0,31 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2.5. Composição Química

Na Tabela 11 é apresentada a composição química do concentrado de nióbio calcinado empregado nos ensaios.

Tabela 11: Composição química do concentrado de nióbio calcinado.

| Composto | Teor (%) |
|--------------------------------|----------|
| Nb ₂ O ₅ | 59,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,95 |
| TiO ₂ | 3,92 |
| SiO ₂ | 1,00 |
| P | 0,89 |
| Pb | 0,54 |
| Ta ₂ O ₅ | 0,23 |
| Sn | 0,1 |
| S | 0,039 |
| C | 0,002 |

4.2.6. Análise Difratométrica

Foram realizadas análises difratométricas dos concentrados não-calcinado e calcinado. Os seus respectivos difratogramas são apresentados no Anexo (Figuras A-1 e A-2).

(a) Concentrado de nióbio não-calcinado

Foram encontradas as seguintes fases:

- Bariopirocloro → (Ba,Sr).Nb₂O₆.(OH)

e possivelmente:

- Barita → BaSO₄
- Goethita → FeO.(OH)

(b) Concentrado de nióbio calcinado

Foram encontradas as seguintes fases:

- Ba₃Nb₁₀O₂₈ → 3BaO.5Nb₂O₅
- FeNbO₄ → corresponde a Fe₂O₃.Nb₂O₅

Fases contendo P, Ti e Al e óxidos de ferro livres não foram detectadas devido a sua baixa fração volumétrica no concentrado. Como havia sido identificada a presença de goethita no concentrado não-calcinado, e não se encontrou óxidos de ferro livres pela análise difratométrica, pode ser uma indicação de que parte destes óxidos tenha reagido com o niobato de bário formando óxidos complexos com Nb ou com Nb e Ti.

4.3. Grafita

Foi utilizada uma grafita de alta pureza que foi submetida a um tratamento de desvolatilização sob argônio a 900°C por 8 horas. A Tabela 12 apresenta a análise da grafita após a desvolatilização.

Tabela 12: Análise da grafita após a desvolatilização.

| Componente | Teor (%) |
|------------------|----------|
| Carbono Fixo | 98,5 |
| Material Volátil | 1,5 |
| Enxofre | < 0,1 |
| Cinzas | < 0,1 |
| Umidade | < 0,01 |

A grafita desvolatilizada foi moída em um moinho de anéis, por 30 minutos, passando a seguir para a etapa de peneiramento, também de 30 minutos. A grafita utilizada nos ensaios foi classificada abaixo de 325# (0,044 mm ou 44 µm).

O valor de área superficial específica, obtido através da adsorção de nitrogênio, foi de 20,3 m²/g.

4.4. Carvão Vegetal

Da mesma forma que a grafita, o carvão vegetal também foi moído em um moinho de anéis, por 30 minutos, e classificado abaixo de 325# (0,044 mm ou 44 µm), de forma a permitir uma comparação dos resultados obtidos com o emprego da grafita de mesmo tamanho de partícula.

Em seguida, o carvão vegetal foi desvolatilizado sob argônio a 900°C por 4 horas. Após este ciclo o teor de voláteis foi de 3%. Desta forma, para garantir a eliminação dos voláteis foi realizado novo tratamento a 1000°C por 8 h. A Tabela 13 apresenta sua análise após a desvolatilização.

Tabela 13: Análise do carvão vegetal após a desvolatilização.

| Componente | Teor (%) |
|------------------|----------|
| Carbono Fixo | 96,0 |
| Material Volátil | - |
| Enxofre | < 0,1 |
| Cinzas | 4,0 |
| Umidade | < 0,01 |

O valor de área superficial específica, obtido através da adsorção de nitrogênio, foi de 37,1 m²/g.

5. Procedimentos Experimentais

5.1. Preparação das Misturas

Para a realização das misturas, a quantidade de C foi definida em função do necessário para a redução total do P, Pb e Sn, e redução parcial do Fe, conforme a reação genérica <37>.



A Tabela 14 mostra a quantidade de C estimada como necessária para a redução de cada impureza, considerando que apenas CO fosse formado como produto gasoso, conforme a reação genérica <37>.

O teor de óxido de ferro não reduzido ao final da reação (1,6%) foi definido em função dos dados experimentais obtidos durante o desenvolvimento do processo de redução carbotérmica seletiva para a CBMM, onde se verificou que a redução do ferro para níveis mais baixos conduz a uma expressiva redução simultânea de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) para sub-óxidos (NbO_2 e/ou NbO), fato que causa problemas na operação de fusão do concentrado. Este teor de óxido de ferro ao final da redução é também, em média, o valor obtido no processo industrial.

Tabela 14: Distribuição das quantidades de C necessárias para redução dos óxidos de Fe, P, Pb e Sn do concentrado de nióbio.

| Elemento ou Composto | No concentrado (%) | No concentrado reduzido (%) | g de C por 100 g de concentrado | Observações |
|----------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Fe_2O_3 | 5,95 | 1,6 | 0,98 | Considera todo o Fe como Fe_2O_3 |
| P (P_2O_5) | 0,89 | 0 | 0,86 | Considera todo o P como P_2O_5 |
| Pb (PbO) | 0,54 | 0 | 0,03 | Considera todo o Pb como PbO |
| Sn (SnO_2) | 0,10 | 0 | 0,02 | Considera todo o Sn como SnO_2 |
| Total | 7,48 | 1,6 | 1,89 | - |

Definiu-se assim uma quantidade de 1,89% de C sobre a massa de concentrado, que corresponde a 1,86% da massa da mistura, como sendo a quantidade “estequiométrica”.

Para o cálculo da quantidade de redutor (grafita ou carvão vegetal) efetivamente empregado, utilizou-se o teor de C fixo contido em cada material, conforme os resultados apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Assim, a quantidade de grafita efetivamente empregada foi de 1,92% sobre a massa de concentrado, e a de carvão vegetal, 1,97%. Em relação à massa da mistura, os valores são respectivamente 1,88% e 1,93%.

Na Tabela 15, verifica-se o volume de gás calculado, em Ncm³, para a quantidade de carbono utilizada na redução de cada óxido, definida na Tabela 14.

Tabela 15: Volume de gás CO/CO₂ (Ncm³) esperado por grama de concentrado.

| Elemento ou Composto | No concentrado (%) | No concentrado reduzido (%) | CO/CO ₂ (Ncm ³ por g de concentrado) | Gás gerado em relação ao total (%) |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 5,95 | 1,6 | 18,3 | 51,84 |
| P (P ₂ O ₅) | 0,89 | 0 | 16,0 | 45,33 |
| Pb (PbO) | 0,54 | 0 | 0,6 | 1,70 |
| Sn (SnO ₂) | 0,10 | 0 | 0,4 | 1,13 |
| Total | 7,48 | 1,6 | 35,3 | 100 |

Nas Tabelas 14 e 15 verifica-se que as quantidades de C e os correspondentes volumes de gás gerados na redução de Pb e Sn são pequenos quando comparados com a redução de Fe e P.

A Tabela 16 apresenta as misturas utilizadas para a confecção dos briquetes. As misturas de concentrado de nióbio calcinado e redutor foram preparadas em um misturador de alta intensidade, da marca Eirich, durante 2 horas.

Tabela 16: Misturas de concentrado e redutor empregadas para confecção dos briquetes.

| Identificação | Redutor | Quantidade sobre a massa de concentrado | Teor de C fixo | Granulometria do redutor |
|---------------|----------------|---|----------------|--------------------------|
| Mistura 1 | Grafita | 1,92% | 98,5% | < 325# |
| Mistura 2 | Carvão Vegetal | 1,97% | 96,0% | < 325# |

Com estas misturas objetivou-se avaliar o efeito da temperatura e do tipo de redutor (grafita *versus* carvão vegetal) sobre a cinética da redução carbotérmica de concentrado de nióbio.

5.2. Preparação dos Briquetes

Como a fração do concentrado a ser reduzida é pequena, os briquetes foram preparados sem qualquer adição de aglomerante de forma a evitar interferências nas reações de redução. Os briquetes foram confeccionados apenas empregando uma adição de 10% de água sobre a massa da mistura. Sem o uso de aglomerantes a resistência a verde foi muito baixa, porém suficiente para manipulação do briquete durante a colocação no aparato experimental.

Os briquetes foram preparados em uma prensa hidráulica uniaxial, utilizando uma matriz cilíndrica com furo de 7,13 mm de diâmetro. Foi aplicada uma força de 15 kN sobre uma área de aproximadamente 0,00004 m², resultando em uma pressão de compactação de 375 MPa.

Foram preparados briquetes cilíndricos com aproximadamente 7 mm de diâmetro e 26 mm de altura. O peso dos briquetes confeccionados encontrava-se na faixa de 3,40 a 3,50 g. Desta forma, para um ensaio realizado com um briquete pesando aproximadamente 3,45 g, e descontando-se a água adicionada em sua confecção (3,14 g na base seca), era esperada a geração de aproximadamente 109 Ncm³ de gás na redução.

Com base nas densidades do redutor (1,52 g/cm³ – valor estimado) e do concentrado (4,98 g/cm³) foi possível calcular as frações volumétricas do redutor, do concentrado e dos poros nos briquetes confeccionados com as misturas 1 e 2, na base seca. Os valores obtidos estão na Tabela 17.

Tabela 17: Fração volumétrica do redutor, do concentrado e dos poros nos briquetes.

| Mistura | Tipo de Redutor | Fração Volumétrica (%) | | |
|---------|-----------------|------------------------|-------------|-------|
| | | Redutor | Concentrado | Poros |
| 1 | Grafita | 3,90 | 61,82 | 34,28 |
| 2 | Carvão Vegetal | 3,98 | 61,80 | 34,22 |

5.3. Equipamento para Ensaios de Redução

Neste item serão descritos o aparato experimental e o procedimento para avaliação da cinética da redução carbotérmica.

5.3.1. Opção pela Medida de Volume de Gás Gerado

Como se objetiva apenas a redução das impurezas do concentrado, a perda de peso prevista durante a redução seria muito pequena em relação ao peso inicial, podendo causar imprecisão nas medidas. O emprego de um equipamento de análise térmica diferencial e termogravimétrica foi considerado como uma solução para este problema, já que permite uma elevada precisão na medida de perda de peso.

No entanto, sabe-se que ensaios realizados neste equipamento estão longe de serem isotérmicos devido à limitação na taxa de aquecimento das amostras, ainda mais quando a fração da amostra a ser reduzida é pequena, ou seja, com uma taxa de aquecimento lenta pode-se chegar ao final da rampa de aquecimento com quase todo o material já reduzido.

Desta forma, decidiu-se empregar a medida de volume do gás gerado durante a reação.

Para a medida de volume o sistema deveria ser totalmente selado. Além disso, de forma a evitar gradientes térmicos e obter um ensaio mais próximo possível de condições isotérmicas, além de reduzir o volume “morto” no interior do sistema, optou-se por empregar como câmara de reação um tubo de quartzo de diâmetro interno reduzido, 10 mm, próximo ao diâmetro do briquete. Desta forma, a massa a ser aquecida seria relativamente pequena e o calor fornecido pelo forno poderia ser transferido rapidamente para o tubo, e consequentemente para o briquete.

5.3.2. Aparato e Procedimento Experimental.

Na Figura 18 observa-se uma representação esquemática do aparato experimental utilizado.

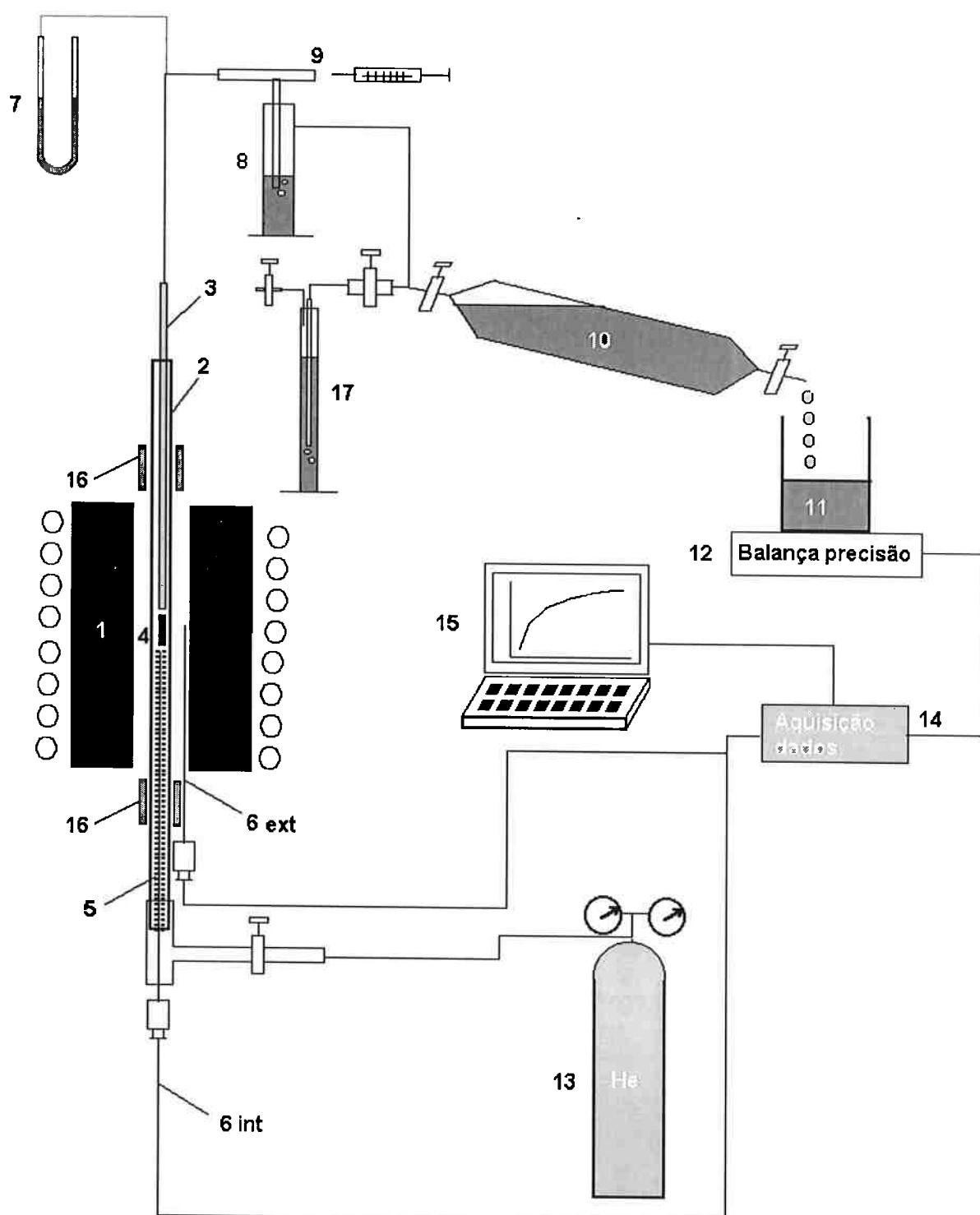


Figura 18: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para medida do volume de gás gerado na redução dos briquetes.^[21]

Legenda:

- (1) Forno de resistência;
- (2) Tubo de quartzo ($\phi_{int} = 10$ mm, $h = 1000$ mm);
- (3) Tubo de alumina ($\phi_{int} = 4$ orifícios de 1,5 mm e $\phi_{ext} = 6$ mm);
- (4) Briquete ($\phi \approx 7$ mm, $h \approx 26$ mm);
- (5) Alumina granulada;
- (6) Termopar Tipo K (ext = externo; int = interno);
- (7) Tubo em U para medida de pressão;
- (8) Selo de líquido;
- (9) "T" com septo de silicone para amostragem de gás;
- (10) Ampola para o armazenamento do gás, inicialmente repleto de líquido;
- (11) Béquer;
- (12) Balança de precisão (0,01 g);
- (13) Gás He de alta pureza (UHP – 99,999%);
- (14) Sistema de aquisição de dados;
- (15) Computador;
- (16) Camisa de cobre refrigerada a água;
- (17) Proveta contendo líquido para alívio e equalização da pressão de He antes do início da reação.

A selagem foi garantida com "*O rings*" colocados nas extremidades do tubo de quartzo (2). Na extremidade de entrada do gás He, os "*O rings*" se ajustam ao termopar interno (6 int) e ao "T" colocado para introdução deste gás, enquanto que na extremidade de saída do gás de reação, os "*O rings*" se ajustam ao tubo de alumina (3) e ao tubo de quartzo. Ambas extremidades permaneceram a temperatura ambiente. O briquete (4) é colocado na metade do tubo de quartzo (2) e se apóia na ponta do termopar interno (6 int).

Antes de o forno ser ligado, o sistema é purgado com gás He por 30 minutos para eliminar o ar presente no sistema. Durante esta fase, o gás He atravessa o tubo de quartzo (2), o tubo de alumina (3), o selo de líquido (8), sendo então eliminado pelo segundo selo de líquido (17).

Portanto, nesta fase o gás não alimenta a ampola (10) que está repleta de líquido, com as válvulas de entrada e saída fechadas. O He foi escolhido como gás inerte, pois não afeta a análise por cromatografia gasosa das amostras coletadas.

Os grânulos de alumina (5) e o tubo de alumina (3) foram colocados para reduzir ao máximo o volume livre do tubo de quartzo (2), diminuindo a diluição do gás de reação pelo He remanescente da purga na fase inicial das medidas. Além disso, o tubo de alumina capta o gás gerado diretamente do briquete levando-o até o sistema de medida de volume ou de amostragem de gás.

O volume livre total (tubo de quartzo, tubo de alumina, mangueiras e conexões) era de aproximadamente 80 cm³. Portanto, este seria o volume que o hélio estaria ocupando antes do início da reação. O volume livre até o selo de líquido (8), que separa o gás contido na ampola do gás do tubo de reação (2), era de aproximadamente 25 cm³.

Durante o período de purga, a região central do tubo de quartzo, onde está o briquete (4), é posicionada na entrada do forno, local representado pela camisa de cobre refrigerada a água (16).

Após este período o forno é ligado e a temperatura desejada para o ensaio é programada no controlador de temperatura proporcional, que é alimentado pelo sinal do termopar externo (6 ext), garantindo uma variação de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ na temperatura desejada.

A purga com He continua durante o aquecimento, de forma a auxiliar na remoção da água do briquete e eliminar qualquer material volátil do sistema. A posição do tubo de quartzo é alterada constantemente de forma a manter a temperatura lida pelo termopar interno (temperatura do briquete) em 400°C , por pelo menos 30 minutos, para garantir a remoção total da água contida no briquete.

Este procedimento é realizado com o objetivo de pré-aquecer o briquete de forma a minimizar o gradiente de temperatura quando a região central do tubo de quartzo for conduzida para a região de alta temperatura, no centro do forno. A temperatura de 400°C foi definida em função de ensaios preliminares de análise térmica diferencial e termogravimétrica onde se verificou que nenhuma reação ocorreu em temperaturas inferiores a 800°C , ou seja, com segurança a 400°C não haveria qualquer reação de redução.

Quando a temperatura do forno estabiliza, a vazão de He é interrompida com o fechamento da válvula posicionada na entrada do tubo de quartzo, e a pressão de He no tubo de quartzo é equalizada com a pressão externa através da válvula de alívio do segundo selo de líquido posicionada na saída da proveta (17). Com este procedimento garante-se a presença de gás inerte no interior do tubo na pressão atmosférica.

Após este instante, a válvula que dá acesso do gás a este segundo selo de líquido (17) é fechada e as válvulas de entrada e saída da ampola (10) são abertas. Em seguida, o tubo é movimentado rapidamente, em alguns segundos, até que o briquete atinja a zona central de alta temperatura do forno (zona isotérmica). A partir do instante em que o tubo de quartzo é movimentado, a temperatura do termopar interno sobe rapidamente e, quando uma temperatura correspondente a 100°C abaixo da desejada é atingida, a temperatura do forno passa a ser controlada por este termopar. Esta operação é realizada através de um botão de comando que transfere o sinal que alimenta o controlador de temperatura do termopar externo para o interno. Assim, durante o ensaio, a temperatura é controlada pelo termopar interno que mede diretamente a temperatura do briquete.

Conforme a reação acontece, o gás gerado ocupa o volume do líquido contido na ampola (10). Este líquido é transferido para um bêquer (11), colocado sobre o prato de uma balança de precisão (16). Tanto o sinal da balança quanto o sinal de temperatura são registrados continuamente pelo computador (15) através de um sistema de aquisição de dados (14). O sistema é ajustado para realizar um registro a cada 1 segundo.

O líquido usado nos selos e na ampola era constituído de uma solução aquosa ácida contendo 300 g de sulfato de sódio e 60 ml de ácido sulfúrico concentrado para cada 1200 ml de água. Esta solução evita a absorção de CO_2 .

As dúvidas que poderiam surgir com emprego deste sistema seriam:

- (a) o gás na ampola estaria sob pressão e a pressão do gás na ampola varia durante o ensaio, afetando a medida do volume do gás;
- (b) a temperatura do gás varia durante o ensaio alterando o volume do gás medido e;
- (c) no instante da movimentação do tubo, o gás He remanescente no seu interior expandiria e provocaria um aumento no volume do gás que não está associado às reações de redução.

Todas estas dúvidas foram esclarecidas previamente através de alguns ensaios específicos.

A pressão do gás é monitorada por um tubo em U (7). Esta pressão é mantida próxima da atmosférica através da inclinação da ampola (10). Durante os ensaios a pressão nunca ultrapassou 2 cm de coluna d'água (0,002 atm). Ela é mantida constante entre 0,5 e 2 cm de coluna d'água. Portanto, praticamente não há variação do volume do gás devido a variação de pressão.

A temperatura do gás foi monitorada em alguns ensaios colocando-se um termômetro na saída do tubo de alumina. A temperatura do gás foi sempre igual a ambiente, não se notando qualquer alteração mensurável durante o ensaio, ou seja, a troca de calor do gás com o tubo de alumina e com o sistema de refrigeração na saída do tubo de quartzo permitiu que o volume de gás gerado fosse medido na temperatura ambiente.

Verificou-se também que de fato ocorre a expansão do He no instante da movimentação do tubo de quartzo. Esta expansão foi medida com a presença de briquete sem redutor, ou seja, o volume de gás medido seria decorrente apenas da expansão do He. A Figura 19 mostra a reproduzibilidade desta medida.

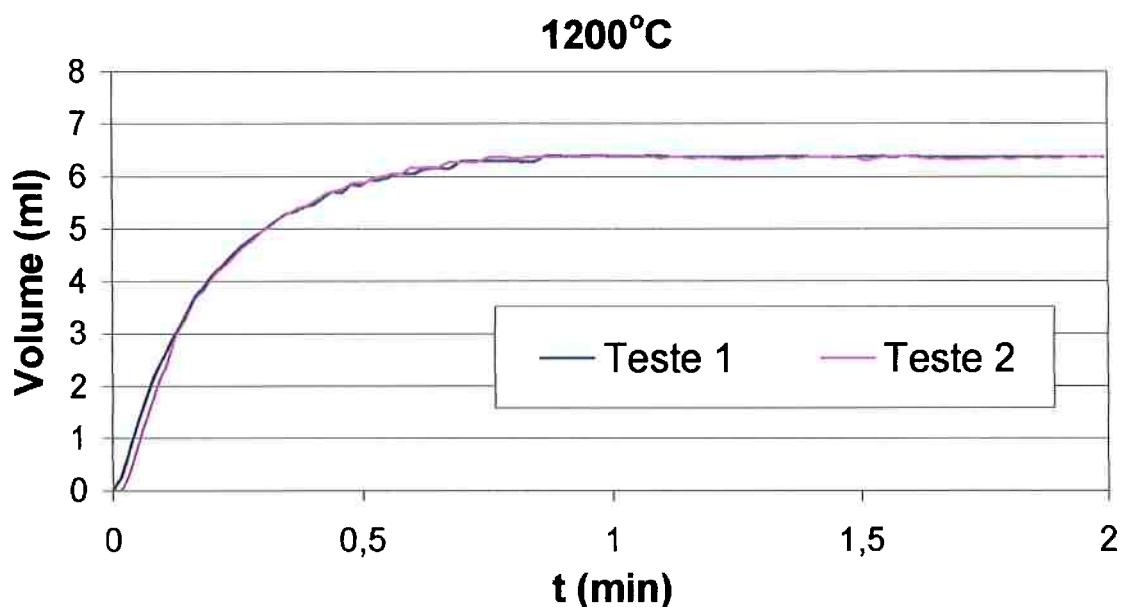


Figura 19: Expansão do gás He durante a movimentação do tubo até a zona de alta temperatura. Reproduzibilidade a 1200°C. [21]

A Figura 20 mostra a variação de volume decorrente da expansão do He a várias temperaturas. Estes dados foram empregados para corrigir a variação de volume obtida nos ensaios, de forma a representarem exclusivamente o volume de gás gerado nas reações de redução.

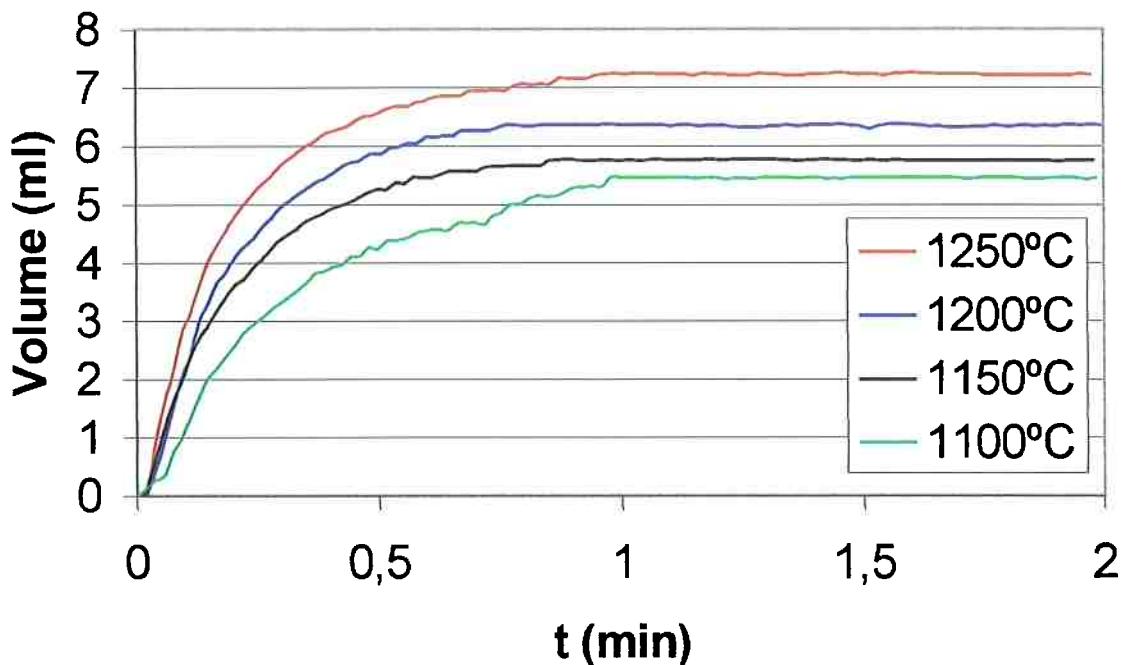


Figura 20: Expansão do gás He durante a movimentação do tubo até a zona de alta temperatura. Efeito da temperatura. [21]

Para avaliação do sistema de geração de gás foram realizados dois ensaios de calcinação de carbonato de cálcio com 99,6% de pureza a 1150°C. O carbonato em pó foi acondicionado em um pequeno cadiño de quartzo com diâmetro externo de 8 mm, diâmetro interno de 6 mm e comprimento de 60 mm. O cadiño foi colocado na mesma posição dos briquetes.

Na Tabela 18 observam-se os resultados de volume de gás gerado em Ncm³/g de carbonato de cálcio já descontando a expansão do He e corrigindo o volume para as condições normais de pressão e temperatura. A expressão para correção do volume foi a mesma empregada nos ensaios realizados com as misturas, a qual será apresentada oportunamente.

Tabela 18: Volume de gás gerado (Ncm³) na calcinação de carbonato de cálcio (99,6% CaCO₃). [21]

| Ensaio | Massa de carbonato (g) | Volume de gás (Ncm ³) | Volume específico de gás (Ncm ³ /g carbonato (*)) |
|---------|------------------------|-----------------------------------|--|
| 18 | 0,674 | 152,0 | 225,6 |
| 19 | 0,669 | 148,1 | 221,4 |
| Teórico | - | - | 223,1 |

(*) Carbonato com 99,6% de CaCO₃.

Na Figura 21 observa-se a variação do volume específico de gás gerado (Ncm^3/g carbonato) com o tempo para estes dois ensaios.

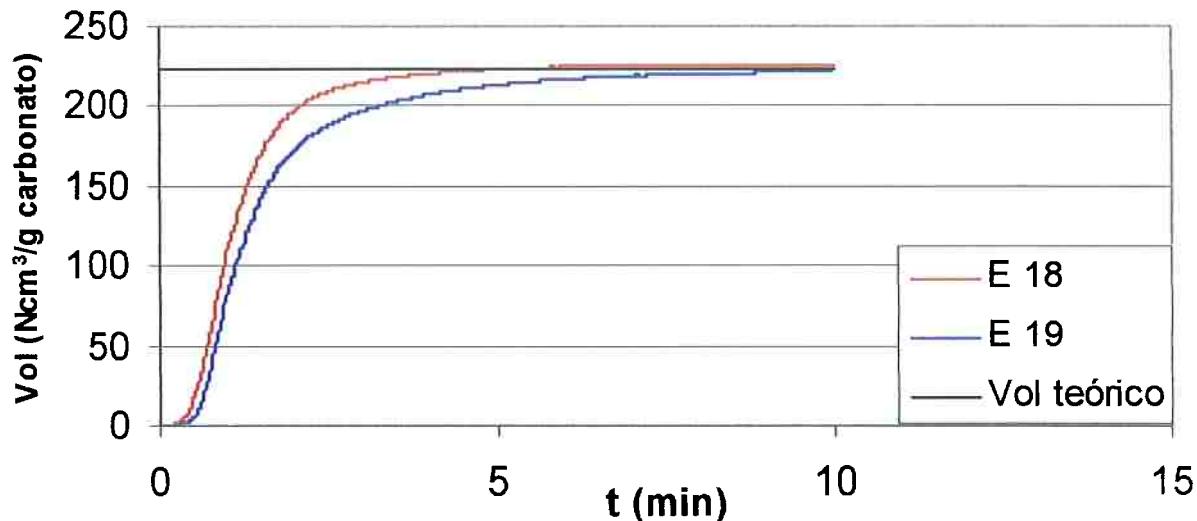


Figura 21: Variação do volume específico de gás gerado (Ncm^3 / g de carbonato) com o tempo na calcinação de carbonato de cálcio a 1150°C . [21]

Verifica-se que o volume obtido ao final dos ensaios é próximo do teórico calculado.

Na Figura 22 observa-se o perfil térmico do forno determinado com o termopar interno, mantendo a temperatura do forno constante, controlada através do sinal do termopar externo.

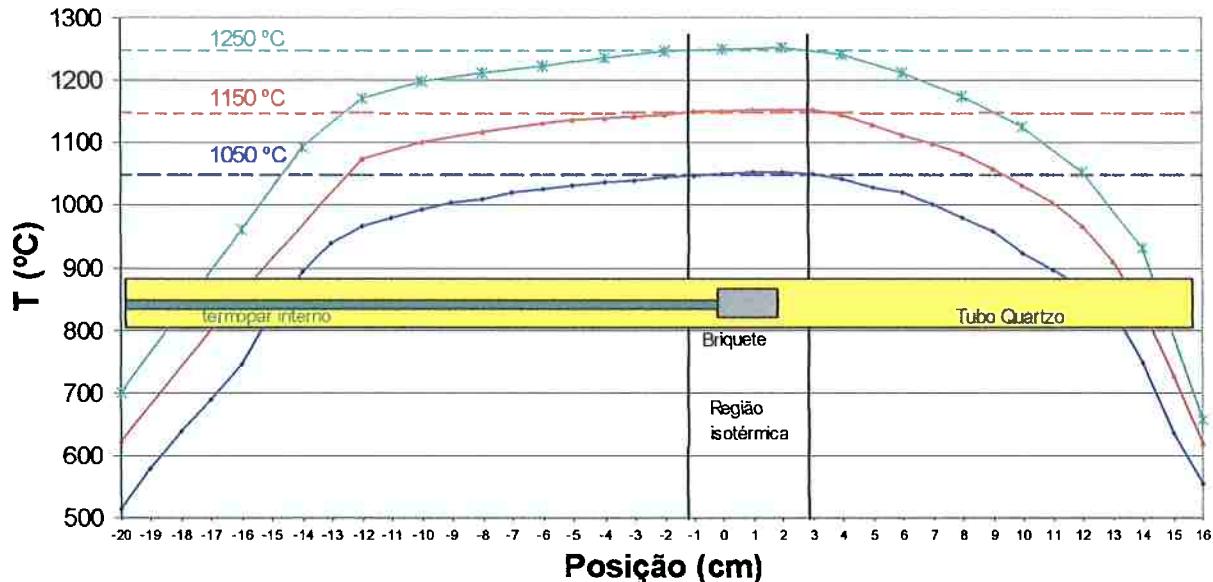


Figura 22: Perfil térmico do forno em função da posição para temperaturas da zona isotérmica de 1050, 1150 e 1250 $^\circ\text{C}$. [21]

Na Figura 23, observa-se o registro da temperatura lida pelo termopar interno, e registrada pelo sistema de aquisição de dados, desde o momento do início do deslocamento do tubo até a zona isotérmica. Verifica-se que em no máximo 60 segundos a temperatura registrada pelo termopar interno atinge a temperatura desejada. Este tempo é tanto menor quanto maior a temperatura da zona isotérmica (1100°C , 1150°C , 1200°C ou 1250°C).

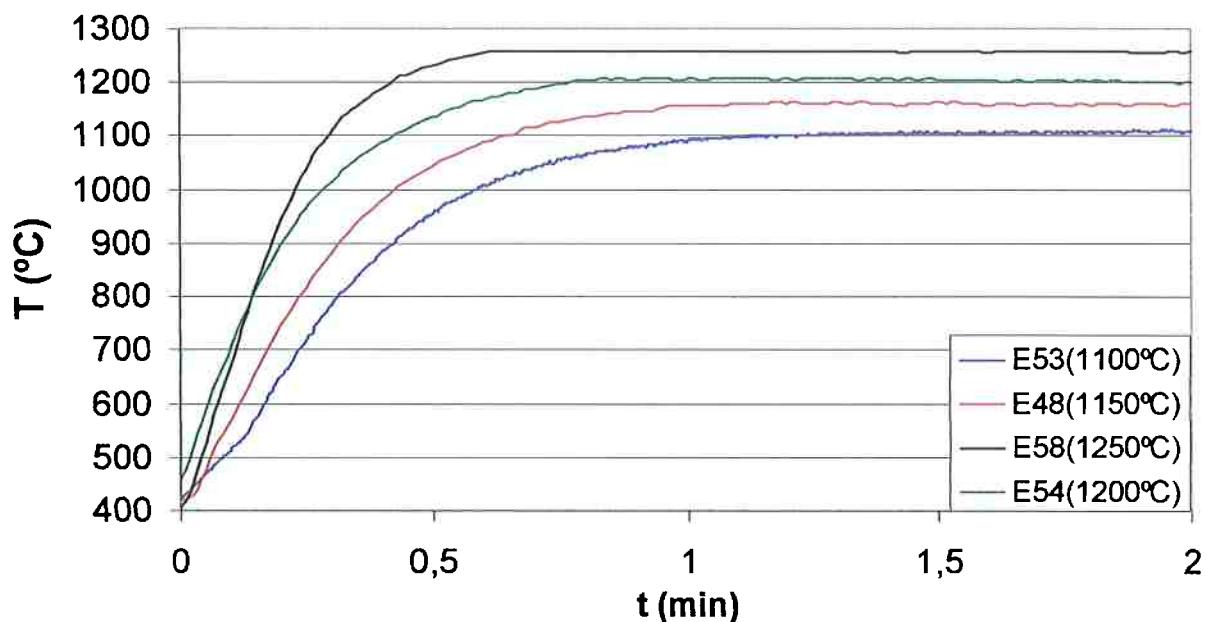


Figura 23: Variação da temperatura com o tempo, registrada pelo termopar interno, a partir do momento do deslocamento do briquete da zona “fria” para a zona isotérmica de alta temperatura.^[21]

O sistema de resfriamento colocado na saída e na entrada do forno, constituído de camisas de cobre refrigeradas a água, foi utilizado não só para resfriar o gás após a redução, mas também para permitir um rápido resfriamento do briquete ao final dos ensaios ou nos ensaios interrompidos.

Na saída do tubo de alumina foi colocado um “T” com um septo de silicone (9) que permitia a amostragem do gás gerado durante os ensaios. Em alguns ensaios estas amostras de gás foram coletadas empregando seringas apropriadas para análise por cromatografia gasosa. O volume de gás das amostras foi de 1 a 2 ml. Para evitar interferências na análise cinética, os dados gerados nos ensaios em que esta coleta foi realizada não foram utilizados para a análise cinética.

Esta amostragem pode ser considerada como representativa do gás gerado no momento da amostragem, já que o selo de líquido (8) impede o contato do gás coletado na ampola com gás contido no tubo de quartzo. Além disso, o gás era coletado logo na saída do tubo de alumina cuja extremidade encontrava-se imediatamente na frente do briquete.

Na Tabela 19 verifica-se que as análises feitas em amostras de um gás padrão, contendo 70% CO e 30% CO₂, mostram maiores concentrações de CO que o previsto. Estas diferenças se devem provavelmente a contaminação das amostras com ar, pois amostragens com seringas sempre estão sujeitas a este tipo de contaminação, já que para a coluna empregada nas análises, não é possível a separação de contaminações como N₂ e O₂. Estes dois gases são desorvidos juntos com o CO. Assim, se houver contaminação de ar esta será detectada como CO.

Tabela 19: Análises por cromatografia de amostras de gás padrão (70% CO e 30% CO₂) coletadas com seringas.^[21]

| Amostra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| CO (%) | 75 | 75 | 75 | 76 | 74 | 74 | 73 |
| CO₂ (%) | 25 | 25 | 25 | 24 | 26 | 26 | 27 |

Por outro lado, considerou-se que mesmo com estas diferenças, seria possível realizar uma avaliação nas várias etapas dos ensaios, e uma comparação entre ensaios realizados em condições diferentes, já que a composição do gás de equilíbrio da reação de Boudouard é substancialmente diferente da composição de equilíbrio com a maioria dos óxidos das impurezas presentes no concentrado.

A transformação do peso do líquido medido a cada instante em volume de gás gerado a CNPT foi realizada considerando a densidade da solução líquida colocada na ampola de coleta ($1,2286 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$), a temperatura ambiente e a pressão atmosférica local, como apresentado a seguir. Nestes cálculos considerou-se a mistura CO/CO₂ como gás ideal. A pressão atmosférica variou entre 695 e 705 mmHg.

Para o cálculo da transformação foram utilizadas as expressões abaixo:

$$VL = \frac{PL}{DL} \quad <38>$$

onde: **VL** = Volume do líquido coletado no béquer (cm³);
PL = Peso do líquido (g);
DL = Densidade do líquido (g/cm³).

$$VGGA = VL - VE_{He} \quad <39>$$

onde: **VGGA** = Volume de gás gerado pela amostra (cm³);
VE_{He} = Volume referente à expansão do He a cada temperatura (cm³) (Figura 21).

$$VG = \left(\frac{VGGA \cdot P_{atm}}{T} \right) \cdot \left(\frac{273,15[K]}{1[atm]} \right) \quad <40>$$

onde: **VG** = Volume do gás (Ncm³);
P_{atm} = Pressão atmosférica local (atm);
T = Temperatura local (K).

Em um teste posterior, a solução líquida ácida colocada na ampola foi substituída por água, cuja densidade é de 0,999 g/cm³. Os resultados obtidos nesse teste não apresentaram uma diferença substancial àqueles obtidos com a utilização da solução ácida. Sendo assim, por uma questão de praticidade, decidiu-se utilizar água na ampola ao invés da solução ácida.

E para o cálculo da massa de concentrado, na base seca, foi utilizada a seguinte expressão:

$$M_{CONC} = M_{INICIAL} \cdot \frac{(100 - P_{H_2O})}{100} \cdot \frac{100}{(100 + P_{REDUT})} \quad <41>$$

onde: **M_{CONC}** = Massa de concentrado, na base seca (g);

M_{INICIAL} = Massa inicial do briquete, logo após a sua confecção (g);

P_{H2O} = Quantidade de água adicionada sobre a massa de mistura (umidade) (%);

P_{REDUT} = Quantidade de redutor sobre a massa de concentrado (%).

sendo: **P_{H2O}** = 10%;

P_{REDUT} = 1,92% (para grafita);

P_{REDUT} = 1,97% (para carvão vegetal).

6. Resultados e Discussão

No presente item serão discutidos os efeitos da temperatura e do tipo de redutor (grafita versus carvão vegetal) na cinética de redução carbotérmica do concentrado de nióbio.

Os resultados serão apresentados em termos da variação do volume de gás gerado (Ncm^3) por grama de concentrado com o decorrer do tempo, e em termos da fração reagida com o tempo.

Os resultados também serão avaliados através da aplicação de equações cinéticas para reações do tipo gás-sólido, que relacionam a fração reagida (f) com o tempo de reação (t), para verificar o ajuste com os resultados experimentais.

A fração reagida da amostra foi adotada como sendo a fração reduzida de carbono. Tal consideração foi feita admitindo-se que o gás é composto apenas de CO e CO₂. Neste caso, a fração reduzida de carbono pode ser calculada diretamente com o volume de gás na CNTP a cada instante, pois ela independe de sua composição.

Por outro lado, a fração reduzida de oxigênio depende da composição do gás a cada instante. No entanto, segundo Ferreira Neto [21], a composição do gás é praticamente constante no período considerado para a análise cinética. Neste caso, a fração reduzida de carbono e a fração reduzida de oxigênio são equivalentes.

Desta forma, para avaliação dos resultados, temos:

$$f_C = \frac{M_C(t)}{M_C(\max)} \quad <42>$$

onde: f_C = Fração reduzida de carbono;

$M_C(t)$ = Massa de carbono acumulada no gás no tempo t (massa de carbono reagida);

$M_C(\max)$ = Máxima massa de carbono possível, correspondente ao valor de 0,0189 g de carbono para cada grama de concentrado (carbono “estequiométrico”).

A massa de carbono foi calculada pela seguinte expressão:

$$M_C(g) = VG(Ncm^3) \cdot \left(\frac{12}{22400} \right) \quad <43>$$

6.1. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura foi avaliado empregando-se os resultados obtidos nos ensaios realizados com a Mistura 1 (concentrado + grafita), como indicado na Tabela 16.

Na Figura 24 observa-se a reprodutibilidade dos ensaios realizados a 1150°C, e nas Figuras 25 e 26 o efeito da temperatura, respectivamente no volume específico de gás acumulado (Ncm^3 / g de concentrado) e na fração reduzida de carbono, com o decorrer do tempo.

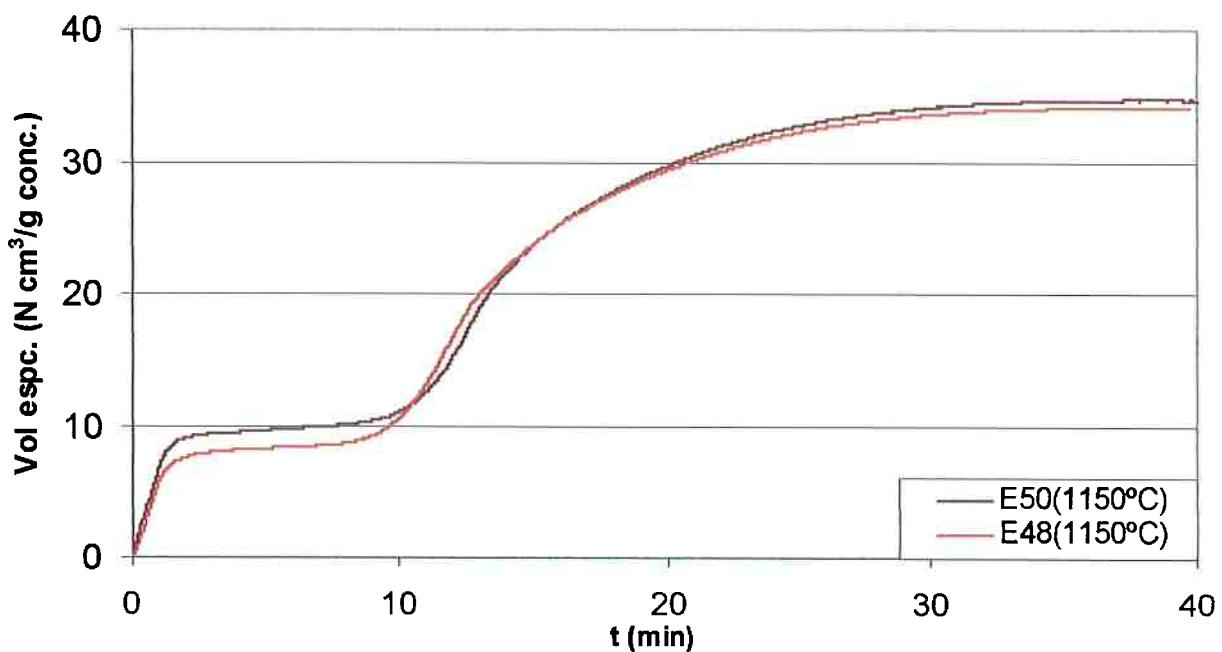


Figura 24: Reprodutibilidade da variação do volume específico acumulado (Ncm^3/g de concentrado) com o tempo para a redução com grafita “estequiométrica” (Mistura 1 – Tabela 16) a 1150°C .

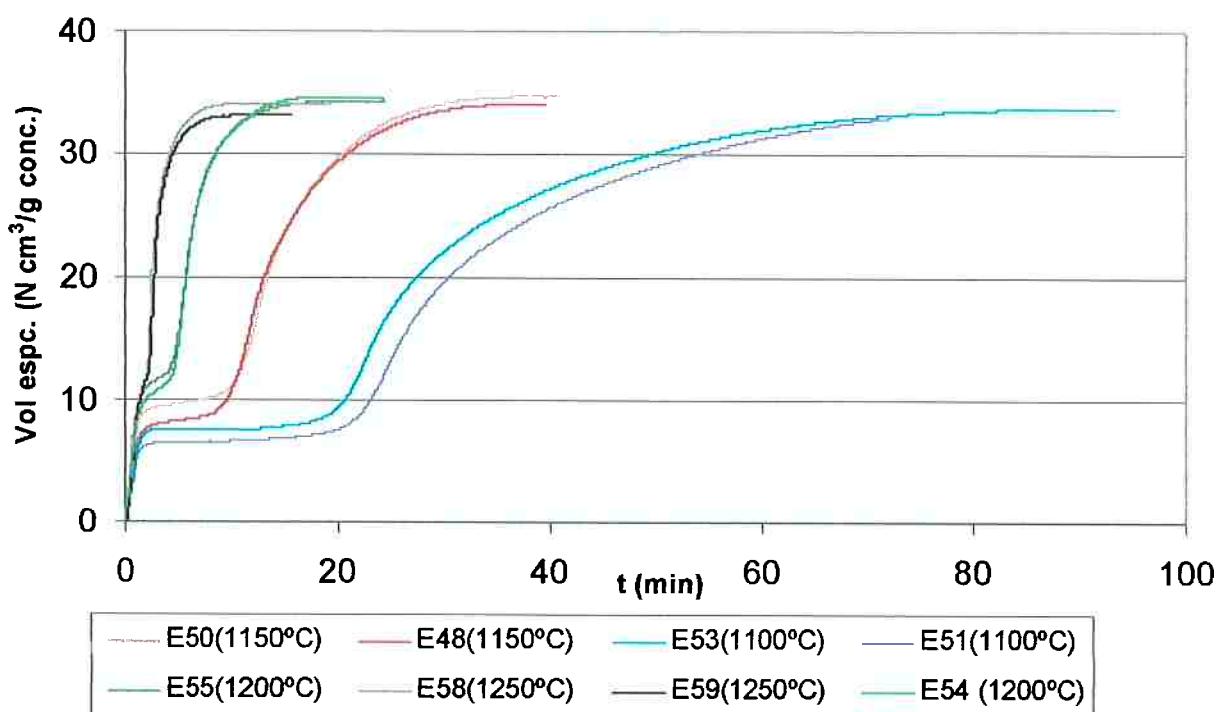


Figura 25: Efeito da temperatura na variação do volume específico acumulado (Ncm^3/g de concentrado) com o tempo para a redução com grafita “estequiométrica” (Mistura 1 – Tabela 16).

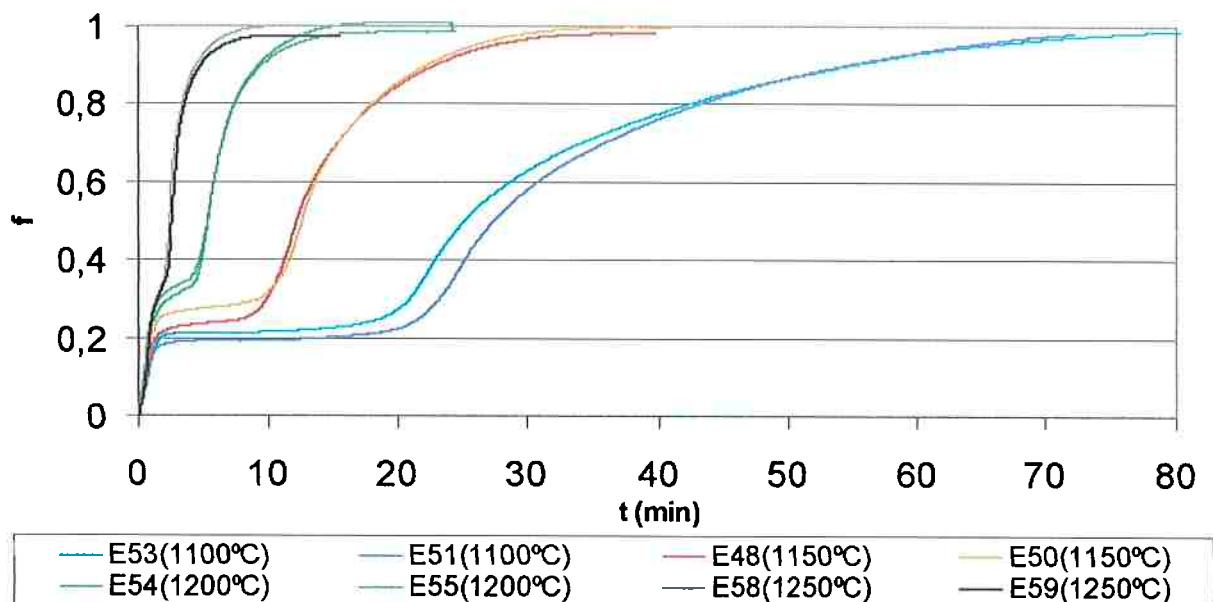


Figura 26: Efeito da temperatura na variação da fração reagida de carbono com o tempo para a redução com grafita “estequiométrica” (Mistura 1 – Tabela 16).

Como pode ser observado nas Figuras 25 e 26, a temperatura teve um elevado efeito na velocidade de redução, fato que mostra que as reações químicas envolvidas devem ter um papel importante na cinética global do processo.

Verifica-se também que, todo o carbono da amostra foi convertido para as temperaturas e tempos estudados, já que se observa uma estabilização da conversão após um determinado período, que é tão maior quanto menor a temperatura de redução. Além disso, os volumes específicos ao final dos ensaios, em diferentes temperaturas, são próximos.

Podemos observar também que os volumes obtidos ao final dos ensaios são próximos do valor estimado na Tabela 15 (35,3 Ncm³/g de concentrado). As pequenas diferenças encontradas podem ser decorrentes de algum carbono dissolvido no ferro-fósforo formado, já que existe alguma solubilidade de carbono, mesmo para altos teores de fósforo, como mostra a Figura 27.

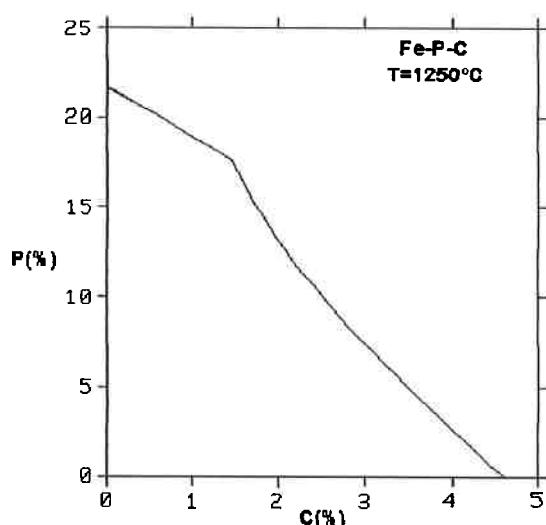


Figura 27

Teor de carbono de saturação em função do teor de fósforo (%) no sistema Fe-P saturado em carbono a 1250°C. [21]

Como se observa na Tabela 15, o volume de gás estimado na redução de Sn e Pb corresponde a menos que 3% do volume total esperado (aproximadamente 1 Ncm³/g de concentrado). Portanto, considerando que nenhum outro óxido tenha sido reduzido além de Fe, Pb, Sn e P, pode-se considerar que as curvas mostradas representariam quase que exclusivamente a redução de Fe e P.

Observa-se nas figuras apresentadas que há um período intermediário onde a velocidade de redução é muito lenta. Este período, denominado de período de indução, é tão mais longo quanto menor a temperatura, e tende a desaparecer quando a redução ocorre em temperaturas mais elevadas, por exemplo, 1250°C. Desta forma, podemos dividir a redução em quatro etapas ou períodos que serão analisados a seguir.

6.1.1. Período Inicial

É o período no qual se observa um rápido aumento do volume do gás. A duração deste período foi de aproximadamente 0,8 min (1250°C) a 1,4 min (1100°C). Desta forma, considerando-se apenas a leitura de temperatura do termopar interno (Figura 23), uma grande parte deste período ocorreu em condições não isotérmicas.

Em função do volume de gás gerado neste trecho ser superior ao volume referente à redução de Sn e Pb (Tabela 15), verifica-se que há certamente uma influência da redução dos óxidos de Fe ou eventualmente de P.

Ensaios interrompidos ao final deste período não mostraram, através da observação da seção polida dos briquetes por microscopia óptica ou eletrônica, evidências de formação de partículas metálicas, seja de Pb, Sn ou Fe. A Figura 28 mostra uma imagem, obtida em microscópio óptico, da amostra obtida no ensaio E70, realizado a 1150°C com a Mistura 1 (Tabela 16) e interrompido aos 1,4 minutos.

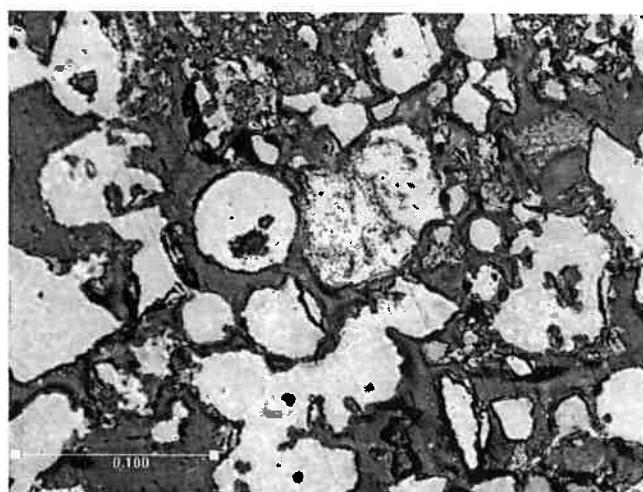


Figura 28

Imagen obtida em microscópio óptico da amostra obtida no ensaio E70, realizado com grafita “estequiométrica” (Mistura 1 – Tabela 16) a 1150°C, e interrompido com 1,4 minutos de reação. Referência em mm.

Além de não ter sido observada a presença de partículas metálicas, não se observou alterações detectáveis em relação às partículas originais do concentrado calcinado. Por outro lado, a interação entre os óxidos de ferro livres e o niobato de bário, já observada no concentrado calcinado, parece se intensificar. A Figura 29 apresenta um exemplo dessa interação.

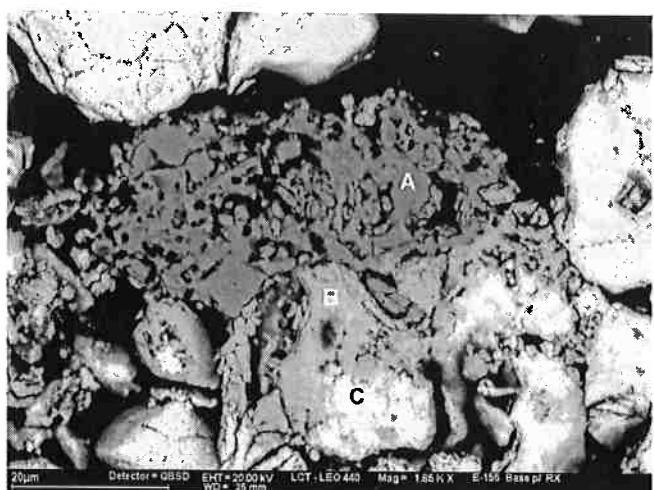


Figura 29

Imagen de elétrons retroespalhados mostrando detalhe da interação entre óxido de ferro e niobato de bário no ensaio E155, realizado com grafita “estequiométrica” (Mistura 1 – Tabela 16) a 1150°C, e interrompido com 1,2 minutos de reação.

A – óxido de ferro, B – região de interação niobato/óxido de ferro e
C – niobato de bário.

Em decorrência da quantidade de gás gerado, e do fato de não ter sido detectada a presença de fases metálicas, é provável que esta etapa seja decorrente da redução parcial ou total do Fe³⁺ proveniente dos óxidos de ferro livres, originários da goethita e limonita desidratadas, ou ainda do Fe³⁺ presente nos óxidos de ferro combinados principalmente com Ti e Nb. Considerando a reação de redução genérica <44> é possível calcular o volume de gás gerado na redução do Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e de Fe₃O₄ para FeO.



O volume total para redução dos 5,95% de Fe₂O₃ até FeO seria de 4,61 Ncm³/g de concentrado. Este volume é inferior ao observado nesta fase dos ensaios, que variou entre 6 e 9 Ncm³/g de concentrado. Esta diferença pode estar relacionada com o fato deste trecho não ser isotérmico, portanto, a temperatura média do briquete deve ser inferior a medida, fato que contribuiria para um maior volume de gás gerado em relação ao calculado, pois a relação u/v da reação <44> aumenta com a diminuição da temperatura para o equilíbrio Fe₃O₄/FeO.

As Figuras 30 e 31 comprovam o fato apontado acima, no qual o trecho referente ao período inicial seria não isotérmico.

A Figura 30 apresenta os resultados de um ensaio realizado para se observar o comportamento das temperaturas no interior do briquete (no centro) e na sua superfície, durante o período inicial. Tal ensaio foi realizado utilizando-se um briquete já reduzido, no caso, o do ensaio E50 (reduzido a 1150°C), pois como o briquete verde apresenta baixa resistência mecânica, não seria possível perfurá-lo até o centro, para a colocação do termopar, sem que o mesmo se quebrasse.

A Figura 31 apresenta a diferença de temperatura entre a superfície e o interior do briquete, ao longo do período inicial. Podemos observar nessa figura que o briquete leva cerca de 1,4 minutos para se tornar isotérmico. Esse tempo é praticamente igual a duração do período inicial a 1100°C. Portanto, a 1150°C, todo o período inicial é não isotérmico.

O fato de não terem sido encontradas evidências da redução de Pb é provavelmente decorrente do fato do óxido de Pb se encontrar na forma de um composto estável com o Nb e, portanto, com atividade rebaixada. O mesmo raciocínio poderia ser empregado para o Sn.

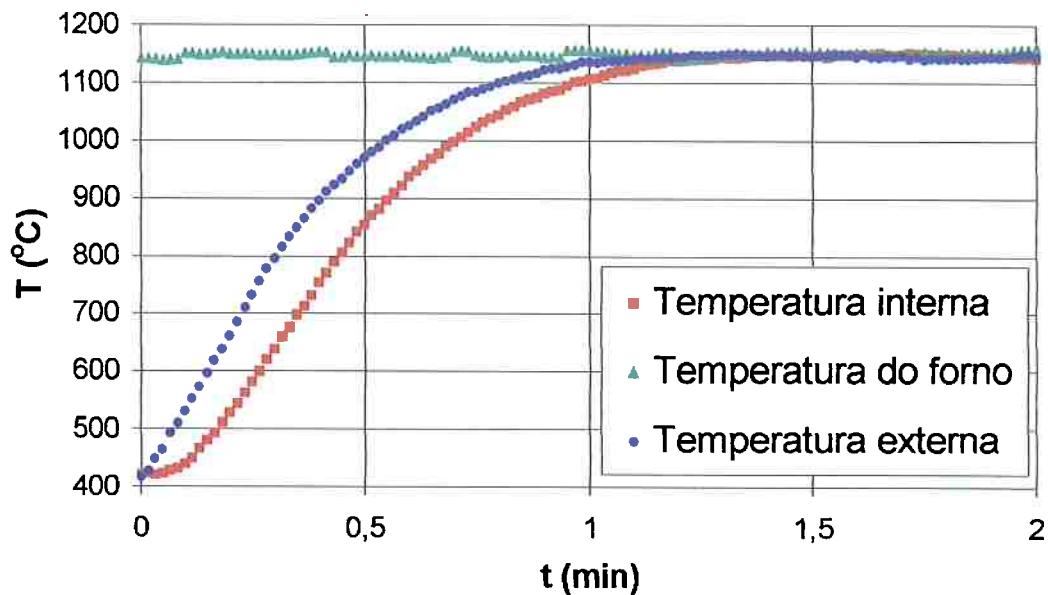


Figura 30: Temperaturas do forno, externa (superfície do briquete) e interna (centro do briquete), durante o período inicial.

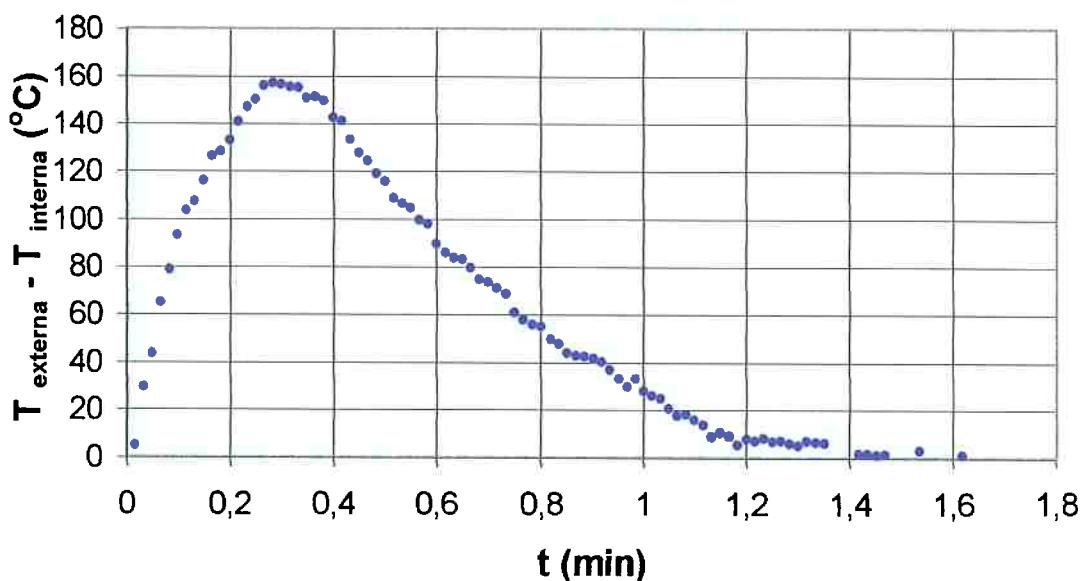


Figura 31: Diferença entre as temperaturas externa (superfície do briquete) e interna (centro do briquete).

6.1.2. Período de Indução

O período de indução é caracterizado por uma muito baixa velocidade de redução, com pouco gás gerado. A duração deste trecho é muito afetada pela temperatura, sendo mais longo para temperaturas menores, e tendendo a desaparecer em temperaturas mais elevadas.

O exame da seção polida dos briquetes obtidos ao final deste período, através de ensaios interrompidos, mostra a formação dos primeiros núcleos de metal, constituídos de partículas de Pb nucleadas na fase originária de óxido de Pb e Nb, e algumas partículas de Fe contendo elevados teores de Sn e de P.

Nas Figuras 32 (a), (b), (c) e (d) observam-se algumas partículas de Pb e de Fe-Sn-P encontradas no briquete obtido no ensaio E130, realizado com a Mistura 1 (Tabela 16) a 1150°C, e interrompido ao final do período de indução (aproximadamente 8,5 minutos).

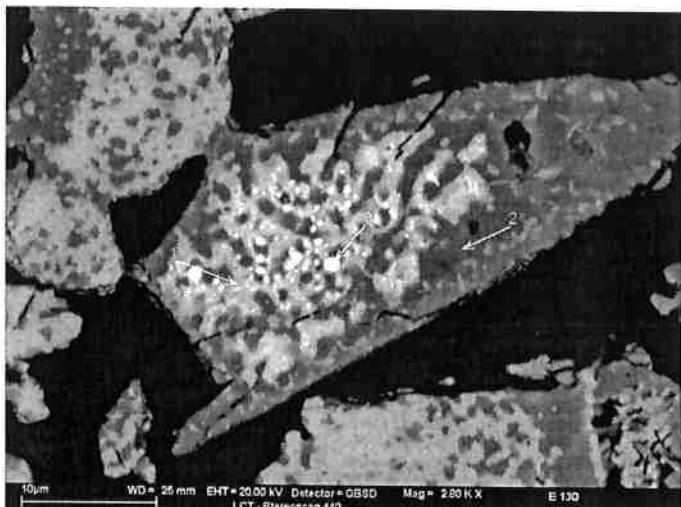


Figura 32 (a)

Imagen de elétrons retroespalhados da seção polida do briquete obtido no ensaio E130, interrompido ao final do período de indução.

Presença de Pb

- 1 – óxido de Nb, Pb e Ba
- 2 – óxido de Nb e Fe
- 3 – partículas de Pb

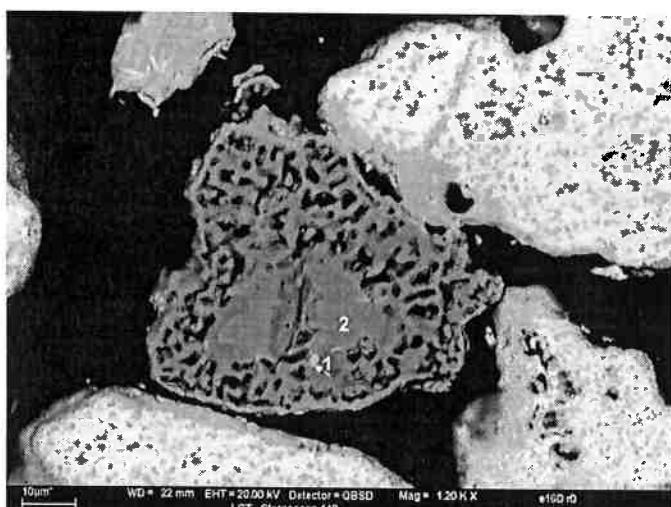


Figura 32 (b)

Imagen de elétrons retroespalhados da seção polida do briquete obtido no ensaio E130, interrompido ao final do período de indução.

Nucleação de Fe-Sn-P

- 1 – partícula de Fe-Sn-P
- 2 – óxido de Fe e Ti



Figura 32 (c)

Imagen de elétrons retroespalhados da seção polida do briquete obtido no ensaio E130, interrompido ao final do período de indução.

Nucleação de Fe-Sn-P

- 1 e 2 – partículas de Fe-Sn-P
- 3 – óxido de Fe, Ti e Nb

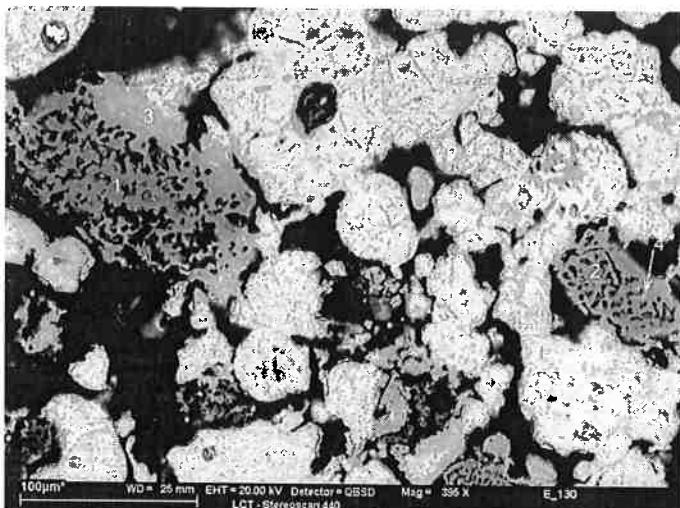


Figura 32 (d)

Imagen de elétrons retroespalhados da seção polida do briquete obtido no ensaio E130, interrompido ao final do período de indução.

Nucleação de Fe-Sn-P
1 e 2 – óxido de Fe e Ti
3 – óxido de Nb, Fe e Ti
4 – partícula de Fe-Sn-P

Na Tabela 20 observam-se as composições químicas das regiões e partículas apresentadas nas Figuras 32 (a), (b), (c) e (d).

Tabela 20: Composições químicas (%) avaliadas por EDS das regiões mostradas nas Figuras 32 (a), (b), (c) e (d).

| Região/partícula | Nb | Fe | Ti | Ba | Pb | Sn | P | O |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Figura 32 (a) | | | | | | | | |
| 1 | 45,6 | 1,2 | - | 20,5 | 9,3 | - | - | 23,4 |
| 2 | 55,0 | 14,0 | - | 1,8 | - | - | - | 25,2 |
| 3 (partículas metálicas) | 14,4 | 2,9 | - | 3,5 | 59,7 | 1,7 | - | 17,9 |
| Figura 32 (b) | | | | | | | | |
| 1 (partícula metálica) | 3,5 | 65,5 | 10,0 | - | - | 5,3 | 7,8 | 7,9 |
| 2 | - | 30,9 | 34,6 | - | - | - | - | 34,5 |
| Figura 32 (c) | | | | | | | | |
| 1(partícula metálica) | - | 83,2 | - | - | - | 10,1 | 6,7 | - |
| 2(partícula metálica) | - | 83,6 | - | - | - | 5,0 | 11,4 | - |
| 3 (Fe-Ti-Nb-O) | 7,9 | 35,6 | 25,1 | - | - | - | - | 31,5 |
| Figura 32 (d) | | | | | | | | |
| 1 (Fe-Ti-O) | 1,0 | 33,8 | 34,6 | - | - | - | - | 30,6 |
| 2 (Fe-Ti-O) | - | 33,8 | 34,9 | - | - | - | - | 29,9 |
| 3 | 34,6 | 6,6 | 30,8 | - | - | - | - | 28,6 |
| 4 (partícula metálica) | 1,0 | 74,4 | 7,6 | - | - | 3,0 | 8,8 | 5,2 |
| 4 (partícula metálica) | 2,6 | 54,6 | 17,0 | - | - | 3,2 | 12,3 | 10,2 |

Na Figura 32 (a), a evidência de alto teor de Pb, e o formato esférico, indicam que as partículas identificadas como (3) devem ser Pb reduzido.

Nas Figuras 32 (b), (c) e (d) observam-se pequenas partículas de Fe-Sn-P nucleadas em partículas de óxido de ferro e titânio. O alto teor de Sn observado mostra que este elemento foi reduzido mais intensamente neste estágio preliminar, já que, como será observado mais adiante, o teor de Sn das partículas de Fe-P ao final da redução têm teores de Sn bem mais baixos, ou seja, o Sn reduzido antecipadamente foi diluído por uma redução mais intensa de Fe e P nos estágios intermediário e final de reação.

Tanto na Figura 32 (b) como na Figura 32 (d) observa-se uma reação entre o óxido de ferro combinado com o titânio e o niobato de bário. Esta região, identificada como (3) na Figura 32 (d) mostra que ocorre a formação de uma região rica em Ti e Nb com baixo teor de ferro. A interação entre os óxidos de ferro e o niobato de bário pode causar a formação de fases ainda mais estáveis contendo ferro, titânio e nióbio, que podem dificultar a redução do ferro.

As Figuras 33 (a) e 33 (b) apresentam, respectivamente, imagens obtidas por microscopia óptica das partículas apresentadas nas Figuras 32 (b) e 32 (c).

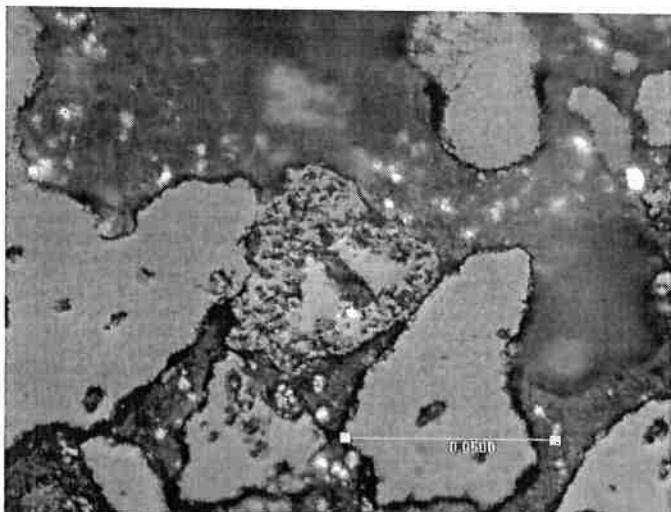


Figura 33 (a)

Imagen óptica das partículas apresentadas na Figura 32 (b).
Referência em mm.

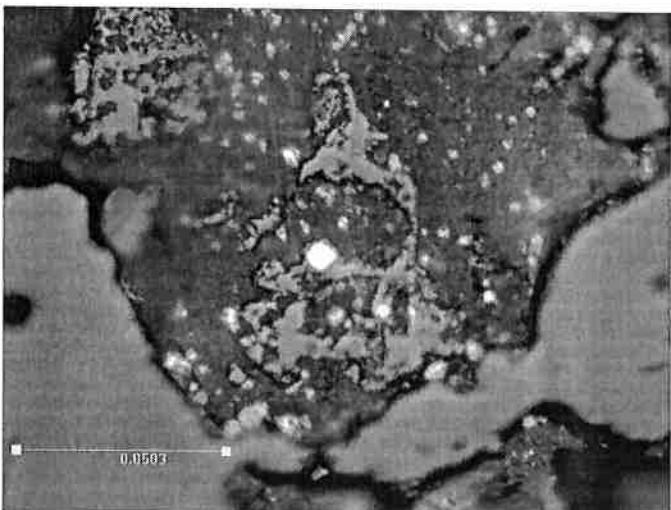


Figura 33 (b)

Imagen óptica das partículas apresentadas na Figura 32 (c).
Referência em mm.

De acordo com Ferreira Neto [21], as relações CO/CO₂ durante o período de indução são próximas da relação de equilíbrio para a redução de FeO para Fe. Neste caso, poder-se-ia concluir que se trata da redução dos óxidos de Fe livres, provenientes da limonita e goethita. Estes óxidos, sendo termodinamicamente menos estáveis que os combinados, seriam reduzidos em uma primeira etapa e, portanto, seriam os responsáveis pela geração dos primeiros núcleos de ferro.

No entanto, os primeiros núcleos de ferro foram observados nos óxidos de ferro combinados com o titânio. Além disso, não foram encontradas evidências da presença de óxidos de ferro livres nesta etapa da redução. É possível que estes óxidos tenham reagido mais intensamente com o niobato de bário.

O fato da composição do gás gerado estar longe da composição de equilíbrio da reação de Boudouard, pode ser uma evidência de um possível controle por esta reação química. De qualquer forma, as evidências conduzem à conclusão que se trata de um período onde ocorre nucleação de fases metálicas.

Com a formação destes primeiros núcleos metálicos, a reação de Boudouard passaria a ser catalisada, favorecendo um aumento da velocidade da reação, fato que é mais um indicativo de um possível controle por esta reação.

Mourão et al [11] observaram comportamentos semelhantes, como apresentado na Figura 14, ou seja, observaram a presença de um período de baixa velocidade de reação para então ocorrer uma etapa de aceleração. Este comportamento foi creditado à catálise da reação de Boudouard decorrente da formação de ferro.

No entanto, esse efeito foi observado apenas em baixa temperatura, quando não havia presença de gás inerte e em ensaios realizados com coque, que é considerado um redutor de baixa reatividade quando comparado ao carvão vegetal. Este comportamento é coerente com o fato da catálise de Boudouard ser mais sensível para redutores de baixa reatividade e em baixa temperatura.

O aparecimento dos núcleos de ferro favoreceram as reações de redução de estanho e fósforo, devido às baixas atividades destes elementos no ferro formado.

6.1.3. Período de Aceleração

Este período é caracterizado pelo aumento da velocidade da reação e pelo aumento do número de núcleos de ferro e seu crescimento. Verifica-se também um elevado efeito da temperatura na velocidade de geração de gás neste período (rápido aumento da quantidade de gás gerado). É o trecho principal, onde ocorre a maior parte da redução.

Nas Figuras 34 (a), (b) e (c) observam-se imagens, obtidas por microscopia óptica, mostrando qualitativamente a variação da presença de ferro reduzido com o decorrer do tempo na temperatura de 1150°C. Estes resultados foram obtidos com ensaios interrompidos durante o período de aceleração, aos 13,5 min (E157); 18 min (E158) e 22,3 min (E159) que correspondem, respectivamente, às frações reduzidas de 0,6, 0,8 e 0,9.

Nestas figuras observa-se a concentração de partículas metálicas em determinadas regiões. Estas regiões foram identificadas no microscópio eletrônico como sendo predominantemente óxidos de Fe e Ti ou Fe, Ti e Nb. Nas demais regiões, observa-se uma distribuição aproximadamente homogênea das partículas metálicas.

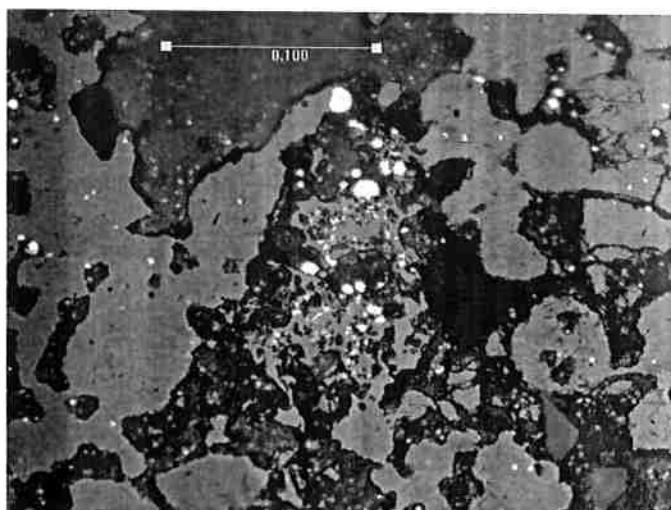


Figura 34 (a)

Imagens de microscopia óptica da amostra obtida no ensaio interrompido E157 realizado a 1150°C, durante o período de aceleração.
Interrompido aos 13,5 min ($f = 0,6$).
Referência em mm.

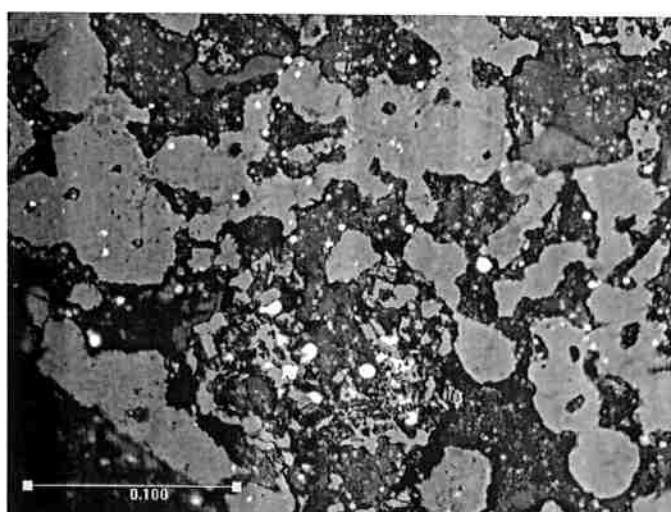


Figura 34 (b)

Imagens de microscopia óptica da amostra obtida no ensaio interrompido E158 realizado a 1150°C, durante o período de aceleração.
Interrompido aos 18 min ($f = 0,8$).
Referência em mm.

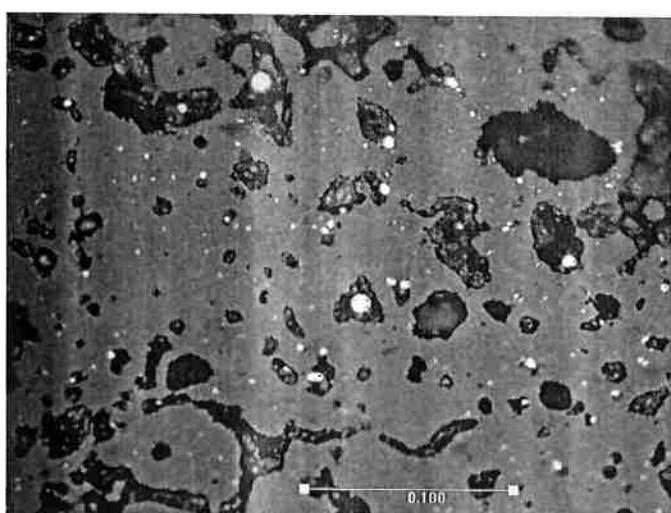


Figura 34 (c)

Imagens de microscopia óptica da amostra obtida no ensaio interrompido E159 realizado a 1150°C, durante o período de aceleração.
Interrompido aos 22,3 min ($f = 0,9$).
Referência em mm.

Na Figura 35 observam-se algumas imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura de regiões ou partículas destes ensaios interrompidos (Figura 35 (a) – ensaio E157; Figuras 35 (b) e (c) – ensaio E158; e Figura 35 (d) – ensaio E159). A Tabela 21 apresenta as composições químicas das partículas metálicas e não metálicas identificadas na Figura 35.

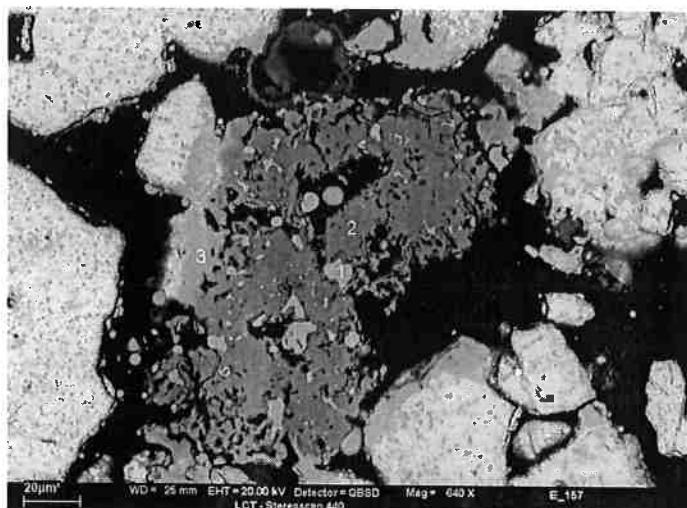


Figura 35 (a)

Imagens de elétrons retroespelhados de amostras obtidas em ensaios interrompidos realizados a 1150°C, durante o período de aceleração. Interrompido aos 13,5 min ($f = 0,6$).

- 1 – Fe-P
- 2 – óxido de Fe e Ti
- 3 – óxido de Nb, Fe e Ti

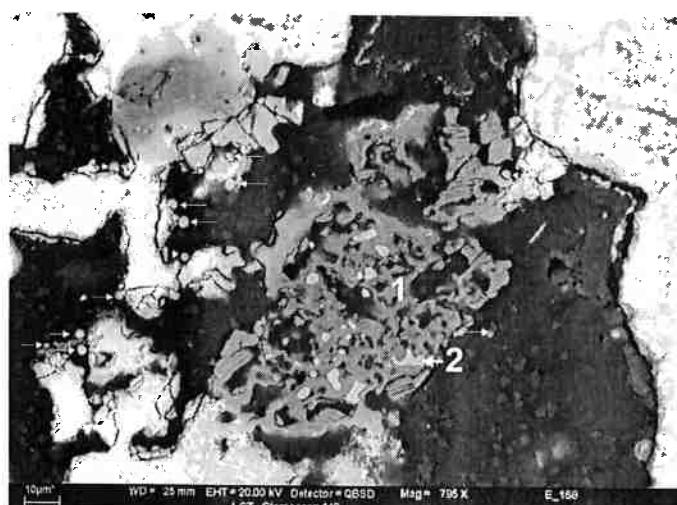


Figura 35 (b)

Imagens de elétrons retroespelhados de amostras obtidas em ensaios interrompidos realizados a 1150°C, durante o período de aceleração. Interrompido aos 18 min ($f = 0,8$).

- 1 – óxido de Nb e Ti reduzido
- 2 e setas – partículas de Fe-P

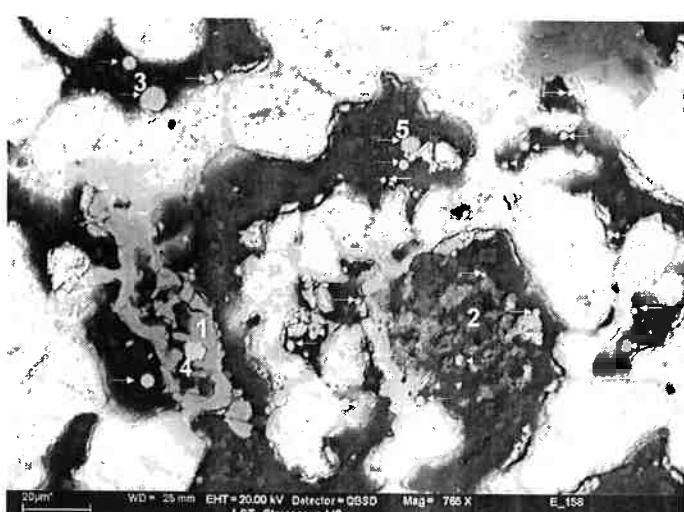


Figura 35 (c)

Imagens de elétrons retroespelhados de amostras obtidas em ensaios interrompidos realizados a 1150°C, durante o período de aceleração. Interrompido aos 18 min ($f = 0,8$).

- 1 – óxido de Nb e Ti
- 2 – óxido de Al
- 3, 4, 5 e setas – Fe-P

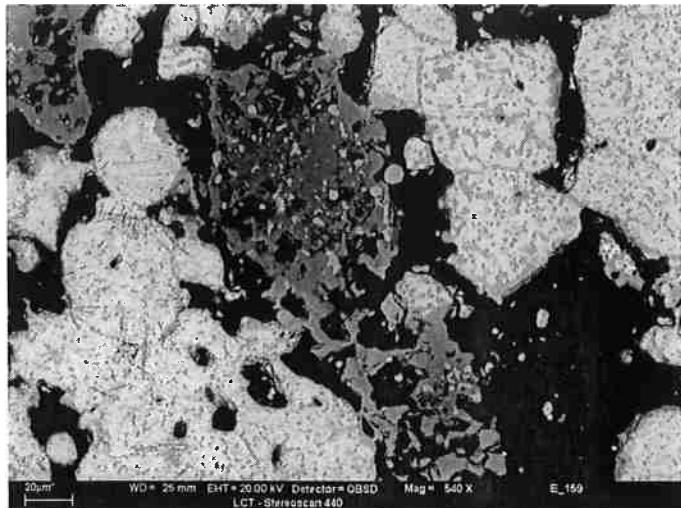


Figura 35 (d)

Imagens de elétrons retroespelhados de amostras obtidas em ensaios interrompidos realizados a 1150°C, durante o período de aceleração. Interrompido aos 22,3 min ($f = 0,9$).

- óxido de Nb e Ti
(partícula porosa mais escura)
- partículas de Fe-P
(formato esférico)

Tabela 21: Composições químicas (%) avaliadas por EDS das regiões mostradas nas Figura 35 (a), (b), (c) e (d).

| Região/partícula | Nb | Fe | Ti | Al | Sn | P | O |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Figura 35 (a) | | | | | | | |
| 1 (Fe-P) | - | 85,3 | - | - | 1,2 | 13,0 | - |
| 1 (Fe-P) | - | 84,4 | - | - | - | 13,9 | - |
| 1 (Fe-P) | - | 85,2 | - | - | 1,4 | 12,7 | - |
| 2 (Fe-Ti-O) | - | 17,5 | 49,1 | - | - | - | 33,5 |
| 3 | 55,9 | 12,5 | 7,4 | - | - | - | 24,2 |
| Figura 35 (b) | | | | | | | |
| (Fe-P) | 1,2 | 83,8 | - | - | 0,98 | 14,0 | - |
| (Fe-P) | 1,9 | 83,8 | - | - | 1,1 | 13,1 | - |
| (Fe-P) | 1,9 | 82,4 | - | - | 1,0 | 14,7 | - |
| (Fe-P) | - | 87,0 | - | - | - | 12,1 | - |
| (Fe-P) | 2,9 | 80,8 | - | - | 1,1 | 15,3 | - |
| (Fe-P) | 2,5 | 82,8 | - | - | 1,4 | 13,3 | - |
| Óxido reduzido | 9,7 | 0,6 | 49,9 | - | - | - | 39,8 |
| Figura 35 (c) | | | | | | | |
| 1 (Óxido reduzido) | 24,2 | 0,7 | 38,3 | - | - | - | 36,7 |
| 2 (Óxido reduzido) | 1,7 | 2,1 | - | 53,2 | - | - | 42,2 |
| 3 (Fe-P) | 3,8 | 74,3 | - | - | - | 22,2 | - |
| 4 (Fe-P) | - | 85,6 | - | - | 1,2 | 12,0 | - |
| 5 (Fe-P) | - | 85,1 | - | - | 1,4 | 11,5 | - |
| Figura 35 (d) | | | | | | | |
| 1 (Óxido reduzido) | 2,3 | 1,1 | 55,9 | - | - | - | 40,8 |
| (Fe-P) | - | 84,7 | - | - | - | 14,0 | - |
| (Fe-P) | - | 85,9 | - | - | 1,1 | 12,5 | - |
| (Fe-P) | - | 84,6 | - | - | 0,9 | 13,6 | - |
| (Fe-P) | - | 85,4 | - | - | - | 13,4 | - |
| (Fe-P) | 1,3 | 85,6 | - | - | - | 12,5 | - |

Nesta tabela verifica-se que não existem grandes diferenças nos teores de P e Sn entre as partículas metálicas reduzidas com 13,5, 18 ou 22,3 minutos.

Observa-se também a presença de partículas de ferro ricas em fósforo aleatoriamente distribuídas (identificadas por setas), assim como partículas de ferro fósforo próximas de fases que eram ricas em ferro e que foram reduzidas. Essas partículas de Fe-P têm um formato aproximadamente esférico, sugerindo a formação de fase líquida.

Verifica-se também que, aos 13,5 minutos, há um estágio intermediário de redução, já que a partícula reduzida (2) da Figura 35 (a) apresenta um teor de Fe superior ao encontrado nas regiões reduzidas (óxido reduzido) apresentadas nas Figuras 35 (b), identificação 1 da Figura 35 (c) e partícula reduzida da Figura 35 (d).

Como o teor de fósforo das partículas reduzidas é alto, a fonte de fósforo deve ser realmente um fosfato de baixa estabilidade, pois não seria possível atingir teores de P tão elevados com a presença de fosfatos de alta estabilidade como o $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ e para as condições de pressão e temperatura em que os ensaios foram realizados [21]. Esta consideração, no entanto, só é válida para a formação de BaO puro como produto da reação, já que existe a possibilidade de rebaixamento da atividade deste óxido por interação com os demais óxidos presentes no concentrado. Além disso, a presença de fosfatos de bário de menor estabilidade poderia permitir a remoção do P.

Admitindo-se que o ferro foi reduzido de 5,95% para 1,6%, conforme premissa feita para o cálculo da quantidade de carbono a ser utilizada (Tabelas 14 e 15), e que o P remanescente no briquete foi todo reduzido e dissolvido no ferro produzido na redução, o teor de P esperado neste Fe-P formado seria de aproximadamente 15,2%. Este teor é próximo do observado nas partículas metálicas analisadas. O teor de P remanescente no briquete após a redução será apresentado mais adiante.

Verifica-se também a presença de Sn nas partículas de ferro fósforo. No entanto, em teores inferiores aos encontrados nas partículas reduzidas no período de indução. Fato que reforça a hipótese que o Sn tenha sido reduzido preferencialmente em uma primeira etapa e, posteriormente, apenas diluído pela redução de uma maior fração de ferro e fósforo nas etapas seguintes.

Na Figura 35 (a) observa-se uma interação entre o óxido de Fe e Ti, em processo de redução, e o niobato (região 3), formando um óxido complexo de Ti, Nb e Fe e que já havia sido detectado anteriormente na Figura 32 (d).

Na Figura 35 (c) observa-se do lado esquerdo uma partícula de óxido parcialmente reduzida, identificada pelo número 1, com elevada concentração de Ti e Nb e baixa concentração em Fe, mostrando que ela foi intensamente reduzida, dando origem às partículas de Fe-P presentes nas vizinhanças. Nesta mesma figura observa-se, à direita, e identificada como região 2, um óxido reduzido com elevada concentração de Al. Esta partícula deve ter origem na gorceixita calcinada, contendo predominantemente P e Al, e que foi reduzido gerando provavelmente alumina e fósforo gás que difundiu para as partículas de ferro reduzidas.

Na Figura 35 (d) observa-se uma partícula semelhante àquela apresentada na Figura 35 (a). No entanto, verifica-se pelo teor de Fe do óxido reduzido, que este óxido se encontra em um estágio mais avançado de redução que o apresentado na Figura 35 (a).

Outro aspecto importante é que, como a maioria das partículas que estão sendo reduzidas são porosas, espera-se pouca resistência à difusão do gás redutor ou dos gases gerados como produtos da reação. Além disso, não se obteve evidências de padrão topoquímico com formação de camada de cinzas, ou seja, aparentemente a reação ocorre aleatoriamente em todas as regiões das partículas contendo Fe e P. Desta forma, é possível que um controle por reação química pode estar predominando em relação à difusão. Sendo esta hipótese verdadeira, as reações que poderiam estar controlando a redução podem ser algumas das reações de redução dos óxidos, ou ainda a reação de Boudouard, se esta for mais lenta.

Esta característica é favorável para materiais com tamanho de partícula reduzido e de alta porosidade, onde o gás pode penetrar livremente nos poros do reagente.

6.1.4. Período de Desaceleração

O período de desaceleração é caracterizado pela diminuição da velocidade de redução devido a uma diminuição da quantidade carbono disponível para a reação.

Alguns briquetes produzidos em ensaios cuja redução foi completa, foram analisados para determinação da composição química após a redução. A Tabela 22 apresenta estes resultados.

Tabela 22: Composições químicas (%) de alguns briquetes, confeccionados com a Mistura 1 (Tabela 16), após redução completa.

| Identificação | T(°C) | Fe ₂ O ₃ ^(*) | BaO | CaO | Nb ₂ O ₅ | TiO ₂ | P | Pb | C |
|---------------|-------|---|-------|------|--------------------------------|------------------|------|------|-------|
| E48 | 1150 | 6,59 | 14,52 | 0,23 | 61,0 | 4,31 | 0,57 | 0,45 | 0,009 |
| E53 | 1100 | 6,35 | 14,7 | 0,24 | 61,2 | 4,37 | 0,58 | 0,46 | 0,006 |
| E54 | 1200 | 6,43 | 14,6 | 0,24 | 60,7 | 4,30 | 0,58 | 0,39 | 0,005 |

(*) Análise de Fe_{total} apresentada como Fe₂O₃.

Nesta tabela verifica-se um pequeno aumento nos teores de Nb, Fe e Ti e uma redução sensível nos teores de P e Pb em relação ao concentrado calcinado, que eram de 0,89 e 0,54%, respectivamente (Tabela 11). Além disso, observa-se um baixo teor de carbono das amostras.

O aumento dos teores de Nb, Fe e Ti se deve ao fato que há uma concentração destes elementos decorrente da perda de massa sofrida pelo briquete. A redução dos teores de P e Pb indica que aproximadamente 35% do P e de 15 a 28% do Pb foram removidos na forma vapor juntamente com CO e CO₂.

A remoção de P como vapor seria mais favorável considerando a redução de um fosfato de baixa estabilidade. É claro que neste caso a perda de P na fase gás compete com a dissolução do P no ferro.

Os teores de carbono obtidos ao final dos ensaios mostram que a reação foi completa e que o teor de carbono do Fe-P foi muito reduzido. Se todo o carbono remanescente estiver dissolvido no ferro-fósforo, teores inferiores a 0,2% seriam obtidos.

As Figuras 36 (a) e 37 (a) mostram o aspecto de algumas regiões ricas em Al, respectivamente dos ensaios E49 e E52, ambos realizados com a Mistura 1 (Tabela 16) e reduzidos completamente. O primeiro foi reduzido a 1150°C e o segundo, a 1100°C.

Nestas figuras, além das regiões ricas em Al, aparecem partículas de ferro-fósforo, identificadas por setas ou números. As composições de algumas destas partículas são apresentadas nas Tabelas 23 e 24.

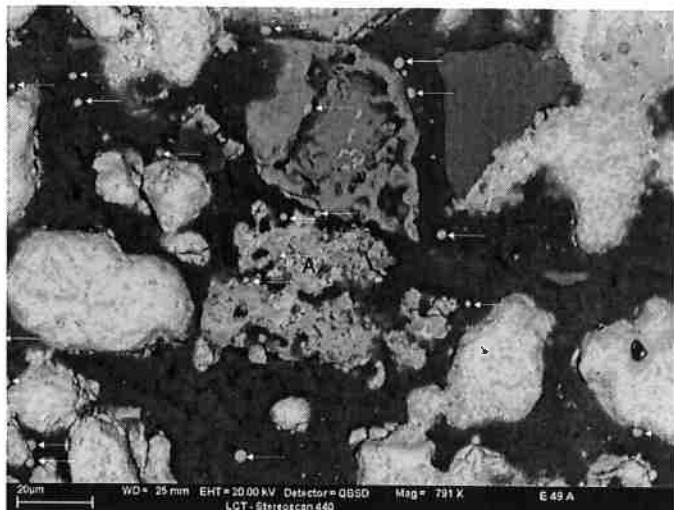


Figura 36 (a)

Imagen de elétrons retroespalhados mostrando o aspecto de uma região (A) rica em Al da amostra do ensaio E49, realizado a 1150°C.
Setas indicam partículas de Fe-P.

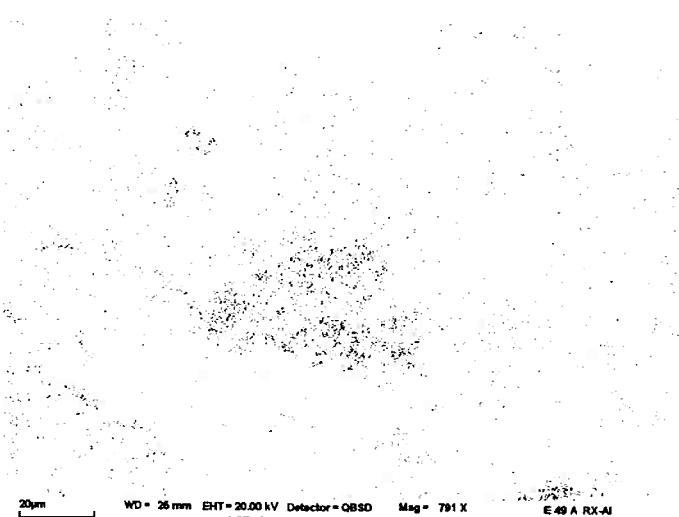


Figura 36 (b)

Imagen invertida do R-X de Al da Figura 36 (a).

Tabela 23: Composições químicas (%) de algumas das partículas de Fe-P identificadas por setas na Figura 36 (a).

| | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| Fe | 77,5 | 77,7 | 76,6 | 79,8 | 84,5 | 81,3 |
| P | 16,5 | 15,1 | 16,1 | 17,9 | 15,4 | 16,1 |
| Nb | 5,6 | 7,7 | 7,1 | 3,1 | - | 2,3 |

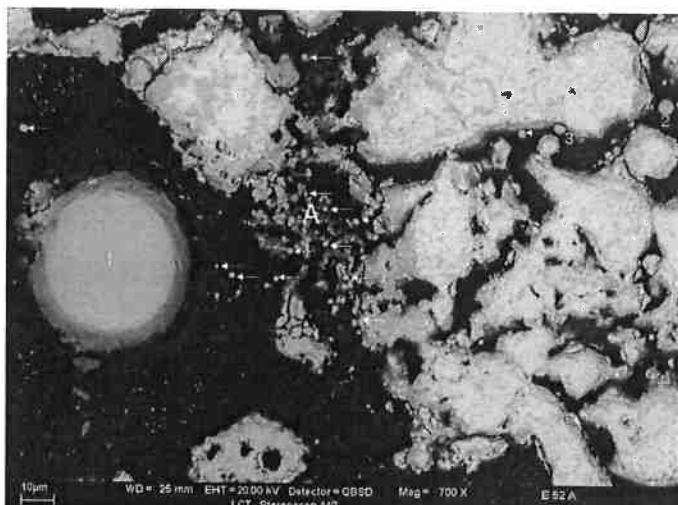


Figura 37 (a)

Imagen de elétrons retroespalhados mostrando o aspecto de uma região (A) rica em Al da amostra do ensaio E52, realizado a 1100°C.

1, 2, 3 e setas – partículas de Fe-P.

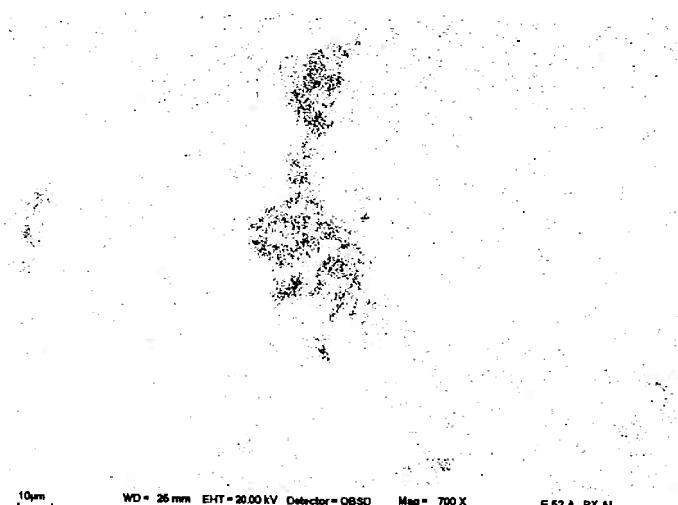


Figura 37 (b)

Imagen invertida do R-X de Al da Figura 37 (a).

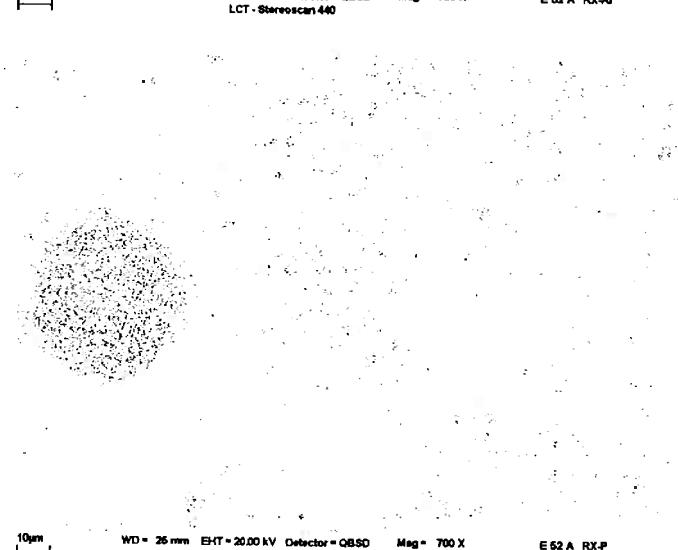


Figura 37 (c)

Imagen invertida do R-X de P da Figura 37 (a).

Na Figura 37 (a), além de diversas partículas de Fe-P de pequeno tamanho, observa-se uma partícula de maior tamanho (1), provavelmente fruto do coalescimento das menores.

Tabela 24: Composições químicas (%) de algumas das partículas de Fe-P identificadas e não identificadas na Figura 37 (a).

| Identificação | Fe | P | Nb |
|---------------|------|------|-----|
| 1 | 86,3 | 12,8 | - |
| 2 | 82,7 | 14,6 | 2,7 |
| 3 | 85,8 | 13,8 | - |
| - | 85,3 | 13,8 | - |
| - | 83,6 | 14,9 | 1,4 |

Na Figura 38 observa-se uma partícula de óxido de Nb, Ti e Fe reduzida encontrada no ensaio E49. Nesta mesma figura, pode-se observar a presença de partículas de Fe-P identificadas por setas, próximas ao óxido parcialmente reduzido.

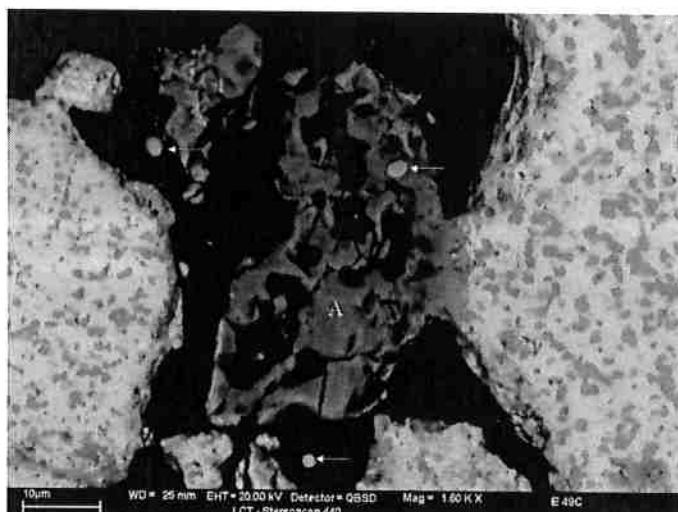


Figura 38

Imagen de elétrons retroespalhados de uma partícula (A) rica em Ti e Nb da amostra do ensaio E49, realizado a 1150°C.

Setas indicam partículas de Fe-P.

A composição química da partícula (A) desta figura, apresentada na Tabela 25, mostra que seu ferro foi quase totalmente reduzido, ou seja, a partícula representa a redução em um estado avançado de uma partícula de óxido de Fe, Nb e Ti, que é observada com freqüência no concentrado calcinado. Na Tabela 25 é apresentada a análise de uma das partículas de Fe-P indicadas por setas.

Nesta mesma figura, do lado esquerdo e direito da partícula (A), observam-se partículas predominantes no concentrado, cujas análises das regiões branca (niobato de bário) e cinza (óxido de nióbio, ferro e titânio) também constam da Tabela 25.

Tabela 25: Composições químicas (%) das partículas ou regiões da Figura 38.

| Região | Composição química (%) | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|-----|
| | Nb | Ba | Fe | Ti | P | O | Th |
| Partícula (A) | 27,4 | - | - | 33,3 | - | 39,2 | - |
| Fe-P | - | - | 84,0 | | 16,0 | - | - |
| Região branca da fase predominante | 45,7 | 25,1 | - | - | - | 26,1 | 4,1 |
| Região cinza da fase predominante | 48,3 | - | 17,4 | 13,1 | - | 21,2 | - |

Na Figura 39 verificam-se algumas partículas de Fe-P obtidas no ensaio E58, realizado a 1250°C, com a Mistura 1 (Tabela 16). A Tabela 26 apresenta as composições químicas das regiões presentes nas partículas de Fe-P observadas nesta figura.

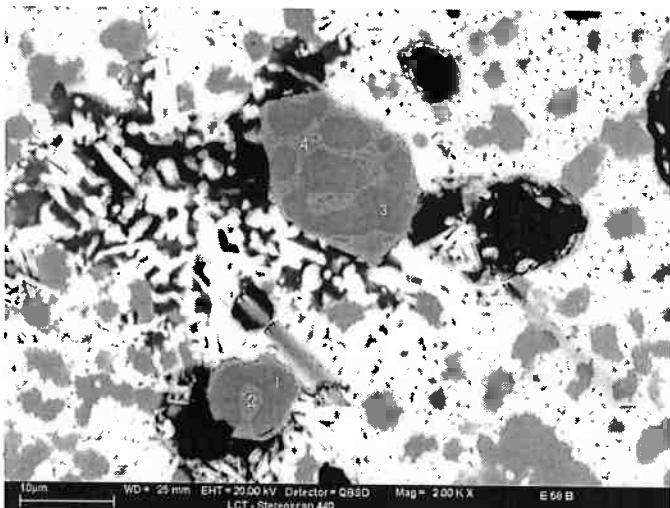


Figura 39

Imagen de elétrons retroespalhados de partículas de Fe-P observadas na amostra do ensaio E58, realizado a 1250°C.

1 e 3 – Fe-21,4%P
2 e 4 – Fe~10%P

Tabela 26: Composições químicas (%) das regiões das partículas de Fe-P identificadas na Figura 39.

| Identificação | Fe | P | Sn | Nb |
|---------------|------|------|-----|-----|
| 1 | 77,0 | 21,4 | - | 2,0 |
| 2 | 87,3 | 10,1 | 1,8 | - |
| 3 | 77,1 | 21,4 | - | - |
| 4 | 88,5 | 9,2 | 2,0 | - |

Na Figura 39 podemos observar partículas de Fe-P com precipitação da fase primária Fe_2P e eutético $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{P}$. Provavelmente não houve tempo para a reação peritética <45> se completar, ocorrendo então a reação eutética <46>.



A presença de Fe_2P se deve ao fato que, acima de 1167°C, esta é a primeira fase sólida a precipitar a partir do líquido quando há um aumento do teor de P no ferro, conforme mostra o diagrama de equilíbrio de fases da Figura 40. Em temperaturas mais baixas esta fase sólida é o Fe_3P .

O fato de não terem sido encontrados teores de P acima dos correspondentes às fases Fe_2P e Fe_3P , respectivamente, para temperaturas de 1150°C e 1250°C, pode ser decorrente da precipitação destas fases sólidas, que dificultariam a difusão do P no Fe.

Por este ponto de vista, a redução acima de 1167°C favoreceria uma maior incorporação de P ao ferro.

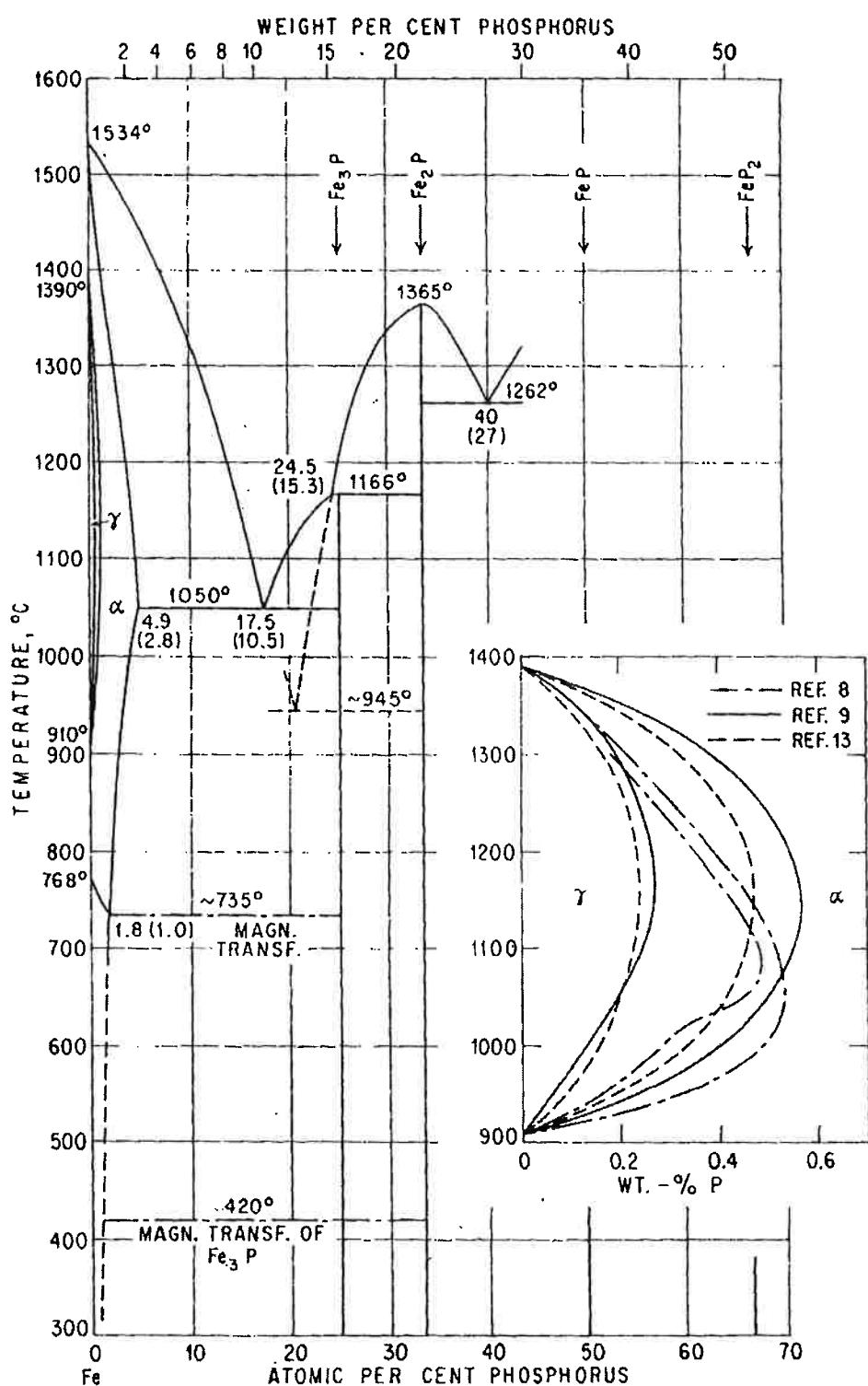


Figura 40: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-P. [22]

6.1.5. Avaliação dos Resultados por Expressões Cinéticas

Os resultados foram avaliados na região onde ocorre a maior parcela da redução, ou seja, no período de aceleração.

As seguintes expressões cinéticas para reação gás-sólido, relacionando a fração reagida (f) com o tempo de reação (t), foram empregadas para verificar o ajuste com os resultados experimentais:

- (a) Difusão na camada gasosa como estágio controlador de uma partícula esférica de tamanho constante com núcleo não-reagido:

$$k \cdot t = f \quad <47>$$

- (b) Difusão na camada gasosa como estágio controlador de uma partícula esférica diminuindo de tamanho:

$$k \cdot t = 1 - (1 - f)^{2/3} \quad <48>$$

- (c) Reação química como estágio controlador na interface de uma partícula esférica com núcleo não-reagido ou diminuindo de tamanho:

$$k \cdot t = 1 - (1 - f)^{1/3} \quad <49>$$

- (d) Difusão através da camada de cinzas como estágio controlador de uma partícula esférica com núcleo não-reagido:

Equação de Ginstling e Brounshtain

$$k \cdot t = 1 - 3 \cdot (1 - f)^{2/3} + 2 \cdot (1 - f) \quad \text{ou} \quad k \cdot t = 1 - \frac{2 \cdot f}{3} - (1 - f)^{2/3} \quad <50>$$

Equação de Jander

$$k \cdot t = \left[1 - (1 - f)^{1/3} \right]^2 \quad <51>$$

- (e) Cinética de 1^a ordem:

$$k \cdot t = -\ln(1 - f) \quad <52>$$

Nestas expressões k é a constante aparente de velocidade aparente.

A expressão cinética de 1^a ordem é também empregada para a reação interna total, que ocorre quando não há núcleo não-reagido e quando a reação ocorre uniformemente em todos os pontos da partícula e não só na superfície, ou seja, o sólido é tão poroso que o fluido pode permear livremente através dele sem barreiras difusivas.

Como citado anteriormente, esta expressão foi aplicada por Turkdogan et al [13] para descrever a cinética da reação de carbono com CO₂ ou com misturas CO/CO₂. Como a maioria dos trabalhos de redução de minério de ferro em pelotas auto-redutoras concluiu que o controle ocorre pela reação de Boudouard, assumiram a mesma expressão para descrever a redução.

Os resultados experimentais foram apresentados através da equação que se deseja avaliar, verificando o ajuste linear com o tempo, ou empregando-se o método do tempo reduzido que permite a comparação das curvas experimentais com as curvas das expressões cinéticas em um mesmo gráfico, independente da temperatura em que o experimento foi realizado, pois a constante de velocidade é eliminada quando este método é empregado, permitindo uma visão comparativa global dos resultados experimentais com as diversas expressões cinéticas.

Para o método do tempo reduzido tem-se que, se $g(f) = k \cdot t$ é a equação que se pretende avaliar, pode-se fixar o tempo para, por exemplo, $f = 0,5$. Assim $g(f = 0,5) = k \cdot t_{0,5}$. Dividindo a expressão geral pela expressão de tempo reduzido tem-se:

$$\frac{g(f)}{g(0,5)} = \frac{t}{t_{0,5}} \quad <53>$$

Assim, pode-se representar graficamente f em função de $t/t_{0,5}$ para cada função a ser avaliada, e compará-la com os resultados experimentais, onde o valor de $t_{0,5}$ é determinado experimentalmente para $f = 0,5$.

Para aplicarmos o método do tempo reduzido nas expressões cinéticas dadas na página anterior, devemos utilizar a expressão <53> da seguinte maneira:

$$g(f) = g(0,5) \cdot \frac{t}{t_{0,5}} \quad <54>$$

Desta forma, o valor de $g(f)$ é dado multiplicando-se $g(0,5)$, que é constante para cada expressão cinética, por $t/t_{0,5}$, que pode variar de 0 a n (número arbitrário definido por cada autor). No presente trabalho foram utilizados valores de $t/t_{0,5}$ entre 0 e 4.

De posse dos valores de $g(f)$, o próximo passo é isolar a variável f de cada expressão cinética. Com exceção da expressão <50> (Equação de Ginstling e Brounshtein), todas as demais são de fácil solução, pois a variável f aparece apenas uma vez e, portanto, pode ser facilmente isolada. No caso da expressão <50>, a maneira mais prática de se resolver a equação é utilizando um programa (“software”) que resolva equações. Com isso, obtém-se os valores de f para cada valor de $t/t_{0,5}$.

Para que o método do tempo reduzido pudesse ser aplicado à região principal da reação (período de aceleração), foi necessário definir como tempo zero o tempo de início do período de aceleração, que pode ser determinado através da derivada das curvas de f com o tempo, decorrente da inflexão que ocorre na passagem do período de indução para o período de aceleração, como pode ser observado na Figura 24.

Na Figura 41 observa-se um exemplo da determinação deste tempo através da derivada da curva de f x t do ensaio E53. O primeiro pico se refere à transição do período inicial para o período de indução, enquanto que, o segundo se refere à transição do período de indução para o de aceleração.

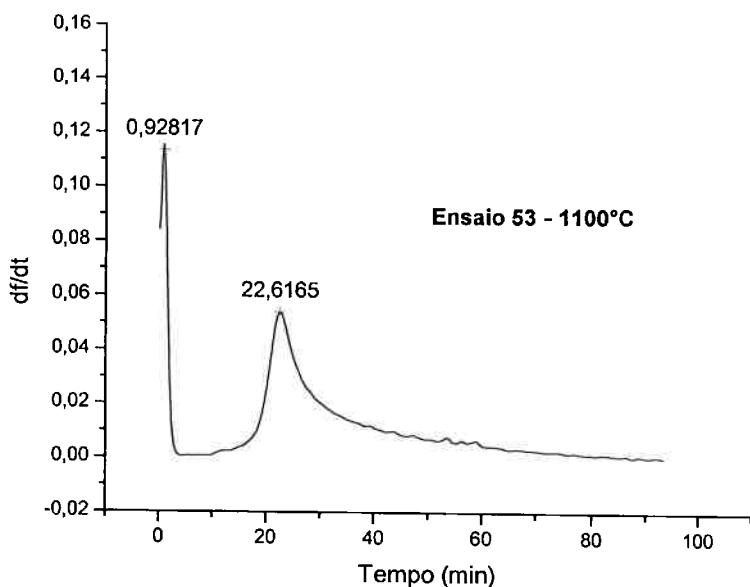


Figura 41

Derivada da curva $f \times t$ do ensaio E53, realizado a 1100°C , com a Mistura 1 (Tabela 16).

Na Tabela 27 observam-se os tempos referentes à transição do período de indução para o período de aceleração de cada ensaio considerado.

Tabela 27: Tempo (min) referente à transição do período de indução para o de aceleração determinado pela derivada da curva $f \times t$ de cada ensaio.

| Ensaio | T ($^{\circ}\text{C}$) | tempo indução/aceleração |
|--------|--------------------------|--------------------------|
| E51 | 1100 | 24,5 |
| E53 | 1100 | 22,6 |
| E48 | 1150 | 11,7 |
| E50 | 1150 | 12,5 |
| E54 | 1200 | 5,3 |
| E55 | 1200 | 5,5 |
| E58 | 1250 | 2,4 |
| E59 | 1250 | 2,6 |

Conhecendo-se os tempos de indução/aceleração (t_{I-A}), podemos calcular os novos valores de tempo (t') para o período de aceleração:

$$t' = t - t_{I-A} \quad <55>$$

Analogamente, para os valores de massa de carbono acumulada no gás:

$$M_C(t') = M_C(t) - M_C(t_{I-A}) \quad <56>$$

Considerando apenas o período de aceleração, o valor de $M_C(\text{max})$ não corresponde mais ao valor de 0,0189 g (carbono “estequiométrico”). O novo valor, $M_C(\text{max}')$, equivale ao último valor obtido de $M_C(t')$.

Com isso, podemos calcular os novos valores de fração reduzida de carbono (f'):

$$f' = \frac{M_c(t')}{M_c(\text{max}')}$$

<57>

Agora, para $f' = 0,5$ temos o valor de $t'_{0,5}$. Desta forma, as curvas de fração reduzida de carbono em função do tempo reduzido, para os resultados experimentais, são fornecidas pelo par f' e $t'/t'_{0,5}$.

Na Figura 42 observam-se as curvas da fração reduzida de carbono em função do tempo reduzido para as expressões cinéticas apresentadas e para os resultados experimentais obtidos na redução do concentrado com 1,86% de carbono na forma de grafita (< 325#) (Mistura 1 – Tabela 16).

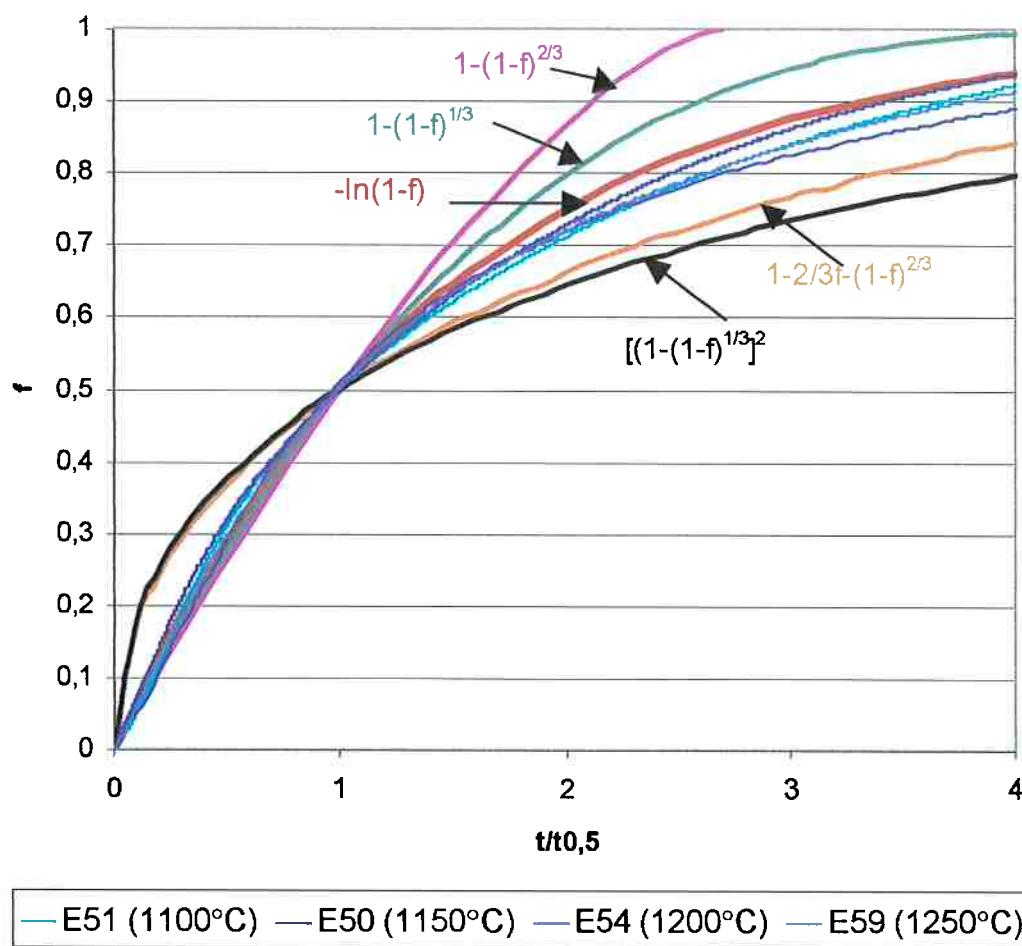


Figura 42: Fração de carbono reagida durante o período de aceleração em função do tempo reduzido para os resultados experimentais de redução com grafita (Mistura 1 – Tabela 16) e para as equações <48> a <52>.

Verifica-se nesta figura que o melhor ajuste foi obtido com a expressão cinética de 1ª ordem. Este melhor ajuste que o obtido, por exemplo, com as expressões que consideram controle por difusão, mostra como observado através da avaliação microestrutural, que barreiras à difusão parecem não ser críticas na redução do concentrado. A reação parece ocorrer aleatoriamente em diversas regiões das partículas porosas do concentrado.

A representação gráfica das equações apresentadas em função do tempo para os dados experimentais, também mostrou um melhor ajuste com a expressão cinética de 1^a ordem. A Figura 43 apresenta o ajuste linear dos resultados obtidos segundo esta expressão.

Para esses ensaios, realizados com grafita, adotou-se como máxima fração reagida o valor de 0,95 para a regressão linear, pois para valores acima deste ocorreram desvios no ajuste linear para a expressão cinética de 1^a ordem.

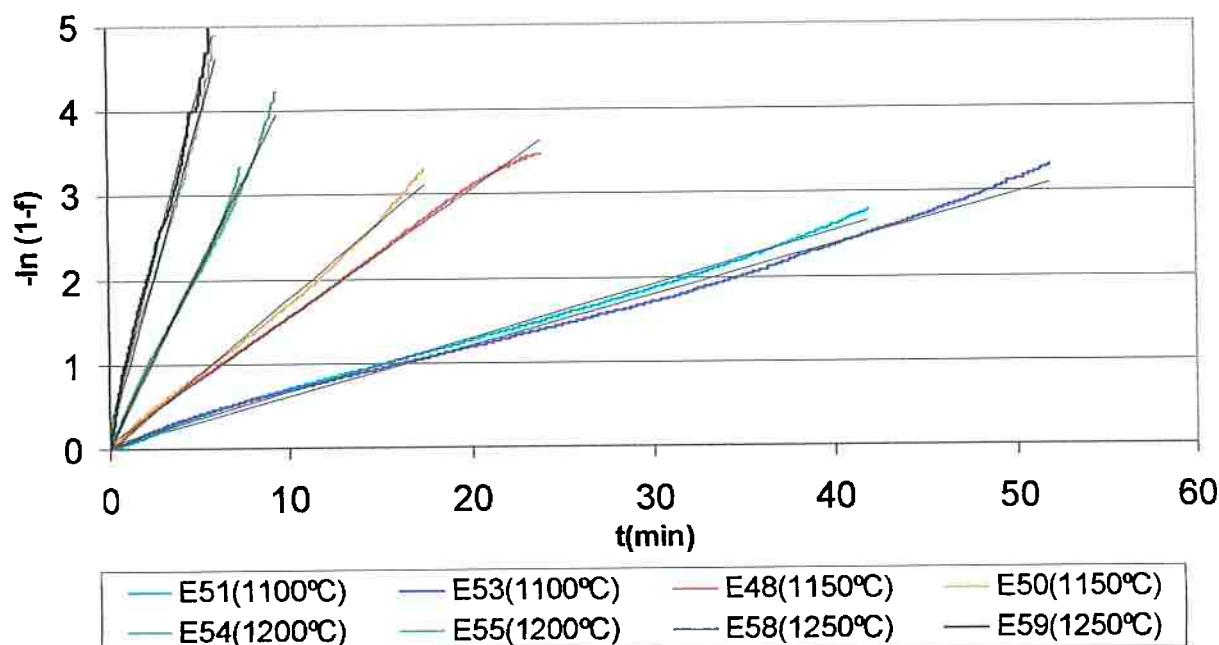


Figura 43: Representação de $-\ln(1-f)$ x t para os ensaios com grafita (Mistura 1 – Tabela 16), para o período de aceleração. As linhas em preto representam o ajuste linear.

Os resultados dos ajustes lineares da figura acima estão apresentados na Tabela 28, onde se observam as constantes de velocidade aparentes para cada temperatura. A Figura 44 mostra a representação gráfica da equação de Arrhenius para os valores da Tabela 28.

Tabela 28: Constantes de velocidade aparentes obtidas para os ensaios de redução com grafita (Mistura 1 – Tabela 16).

| Ensaios | T (°C) | k (min ⁻¹) | r ² |
|---------|--------|------------------------|----------------|
| E51 | 1100 | 0,0625 | 0,9971 |
| E53 | 1100 | 0,0590 | 0,9936 |
| E48 | 1150 | 0,1489 | 0,9988 |
| E50 | 1150 | 0,1792 | 0,9953 |
| E54 | 1200 | 0,4178 | 0,9965 |
| E55 | 1200 | 0,4183 | 0,9957 |
| E58 | 1250 | 0,7284 | 0,9939 |
| E59 | 1250 | 0,7828 | 0,9939 |

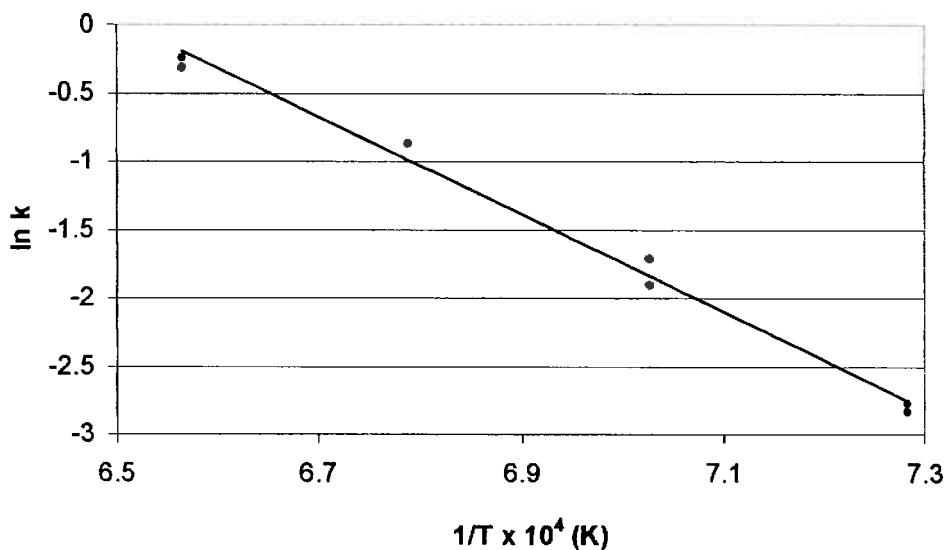


Figura 44: Representação gráfica da equação de Arrhenius para os ensaios com grafita (Mistura 1 – Tabela 16).

A representação gráfica $\ln k$ versus $1/T$, linear, nos fornece o valor de $-E/R$ (inclinação da reta). Dividindo-se o valor encontrado por R (constante dos gases), na unidade desejada, obtém-se uma energia de ativação aparente (E_a) de $296,3 \pm 29 \text{ kJ/mol}$ com 95% de intervalo de confiança para a regressão linear e com um coeficiente de determinação de 0,9904.

Este valor se encontra dentro da faixa relatada para a reação de Boudouard, entre 251 e 359,5 kJ/mol [8],[13]. Ele também é próximo da faixa encontrada na literatura para a redução de minério de ferro em pelotas auto-redutoras, onde o mecanismo controlador foi creditado à reação de Boudouard. Neste caso, uma faixa mais ampla de E_a é observada.

Desta forma, este resultado pode ser considerado como mais uma indicação de um possível controle por Boudouard. No entanto, este não pode ser um critério único para definir o controle, já que mesmo processos controlados por difusão podem ter uma elevada energia de ativação.

6.2. Efeito do Tipo de Redutor (Grafita x Carvão Vegetal)

Foram realizados ensaios com carvão vegetal desvolatilizado (< 325#) nas temperaturas de 1150°C e 1250°C, de forma a permitir uma comparação com os ensaios realizados com grafita de mesmo tamanho de partícula.

A mistura com carvão vegetal (Mistura 2 – Tabela 16) foi realizada com base em seu carbono fixo, para obtenção de 1,86%C, considerada como quantidade “estequiométrica”.

Nas Figuras 45 e 46 observam-se as comparações de velocidade de reação nos ensaios realizados com grafita e com carvão vegetal, respectivamente a 1150°C e 1250°C.

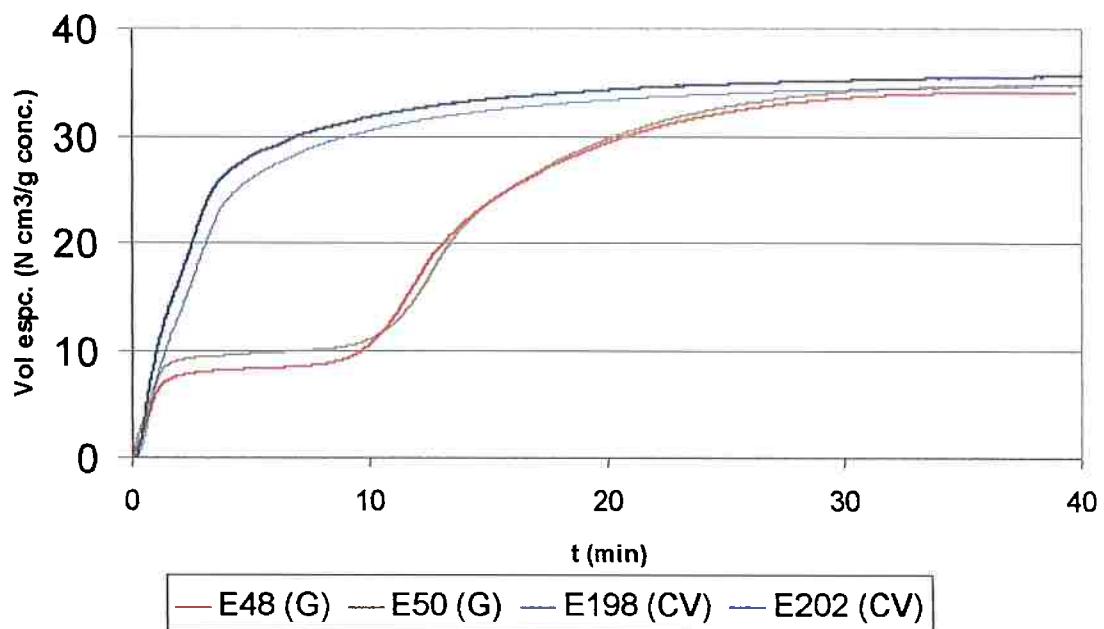


Figura 45: Efeito do tipo de redutor (Grafita x Carvão Vegetal) na variação do volume específico de gás acumulado com o tempo para a redução a 1150°C.

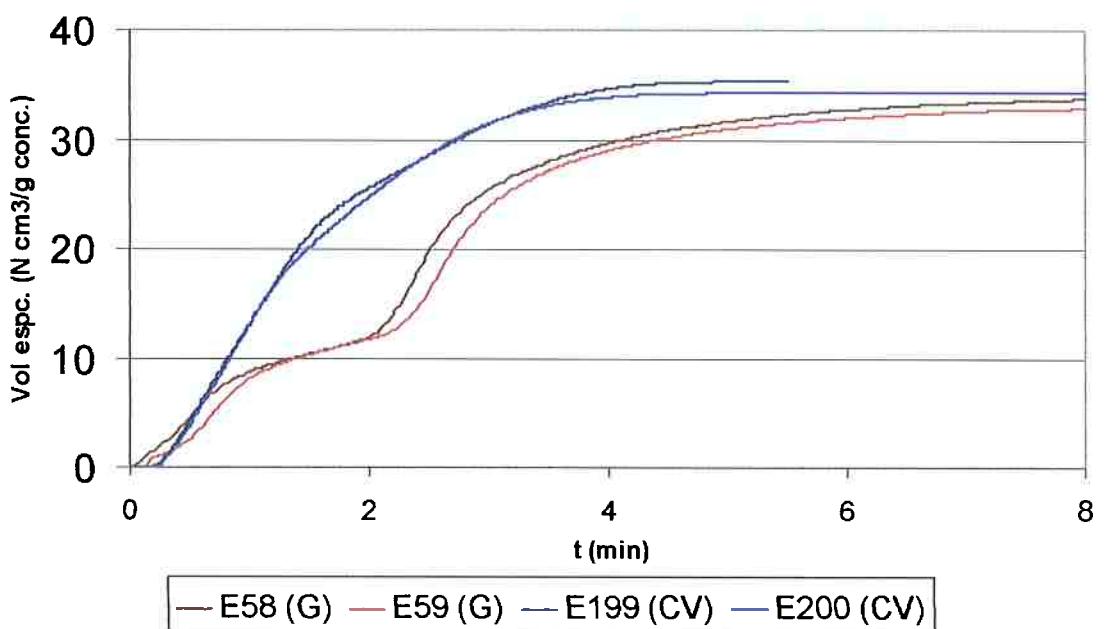


Figura 46: Efeito do tipo de redutor (Grafita x Carvão Vegetal) na variação do volume específico de gás acumulado com o tempo para a redução a 1250°C.

Nestas figuras verifica-se que com o emprego do carvão vegetal o período de indução praticamente inexistiu, ou seja, o emprego de um redutor de maior reatividade favoreceu a nucleação de fase metálica e aumentou a velocidade de redução. Desta forma, verifica-se mais uma indicação de que a reação de Boudouard tem uma importante participação no período de indução, já que ela é muito afetada pela presença de um redutor mais reativo, principalmente sem a presença de catalisadores.

Empregando a expressão cinética de 1^a ordem, observa-se na Tabela 29 a comparação das constantes de velocidade aparentes para os ensaios realizados com grafita e carvão vegetal, considerando apenas o período de aceleração. Como não foi possível distinguir o início do período de aceleração no caso dos ensaios realizados com carvão vegetal, adotou-se a mesma fração reduzida correspondente ao início do período de aceleração determinada para os ensaios realizados com grafita.

Tabela 29: Comparação das constantes de velocidade aparentes obtidas com grafita e carvão vegetal nas temperaturas de 1150°C e 1250°C.

| Ensaio | Redutor | T (°C) | k (min ⁻¹) | r ² |
|--------|---------|--------|------------------------|----------------|
| E48 | grafita | 1150 | 0,1489 | 0,9988 |
| E50 | grafita | 1150 | 0,1792 | 0,9953 |
| E198 | CV | 1150 | 0,3961 | 0,9953 |
| E202 | CV | 1150 | 0,3572 | 0,9947 |
| E58 | grafita | 1250 | 0,7284 | 0,9939 |
| E59 | grafita | 1250 | 0,7828 | 0,9939 |
| E199 | CV | 1250 | 0,8383 | 0,9938 |
| E200 | CV | 1250 | 0,8347 | 0,9974 |

Para os ensaios com carvão vegetal adotou-se como fração reagida máxima o valor de 0,8 para a regressão linear, já que ocorreu um desvio acentuado no ajuste linear dos resultados experimentais para a expressão cinética de 1^a ordem para frações maiores que 0,8. A expressão cinética de 1^a ordem continuou a ser usada neste caso já que não se obteve um melhor ajuste com as outras expressões cinéticas.

Na tabela anterior verifica-se que o emprego de carvão vegetal também afetou a velocidade de reação no período de aceleração. Verificou-se também que a velocidade é mais afetada em baixa que em alta temperatura. Este efeito diferenciado diminui a energia de ativação quando do emprego do carvão vegetal. Este mesmo efeito foi observado por Mourão et al [11], como observado na Figura 15.

Se o mecanismo controlador é a reação de Boudouard, poderia haver uma aceleração da reação pela presença de um redutor mais reativo, mas não uma alteração de energia de ativação. Desta forma, conclui-se que outros fatores podem estar afetando a cinética do processo.

Uma das possíveis explicações para este comportamento reside no fato que em elevadas temperaturas e com o emprego de um redutor muito reativo, como o carvão vegetal, a reação é muito rápida. Além disso, como não há período de indução o período de aceleração ocorre mais prematuramente ainda. Desta forma, é possível que o briquete não tenha alcançado um regime isotérmico. Como se pode observar na Figura 23, o termopar interno passa a registrar a temperatura de 1250°C apenas 0,6 min após a movimentação do tubo de reação para a zona de alta temperatura. Neste tempo, mesmo com a alta velocidade de reação observada, não foi atingida a fração reduzida correspondente ao início do período de aceleração.

No entanto, não se pode garantir que o centro do briquete esteja na mesma temperatura que a superfície, mesmo porque a demanda de calor para a redução é tanto maior quanto maior a velocidade da reação. Assim, é possível que a temperatura média do briquete durante o período de aceleração estivesse abaixo da objetivada nos ensaios realizados em alta temperatura. Desta forma, seria obtida uma velocidade menor que a esperada, resultando em um efeito direto na energia de ativação, já que o efeito térmico em baixa temperatura seria menor.

Outra possível explicação é que a reação de Boudouard com um redutor mais reativo é muito rápida podendo afetar a cinética global do processo. Este fato foi verificado por Turkdogan e Vinters ^[13], e por Fruehan ^[12], que observaram que ela é apenas 2 vezes mais rápida que a de redução do FeO por CO quando empregaram carvão de coco. Assim, poderia ocorrer um mecanismo misto onde as reações de redução dos óxidos e a de Boudouard em série estariam controlando o processo, podendo afetar a energia de ativação aparente global.

7. Conclusões

Com base na revisão teórica e nos resultados experimentais conclui-se que:

- (1) Verificou-se um forte efeito da temperatura na velocidade de redução dos óxidos de P, Pb, Sn e Fe, quando o concentrado foi reduzido com grafita “estequiométrica” (1,86% C e < 325#) adicionada para a redução total de P, Pb, Sn e parcial de Fe.
- (2) Nos ensaios em baixa temperatura e com emprego de grafita, observou-se um período de indução, caracterizado como um período onde ocorre a nucleação de ferro e chumbo.
- (3) Nos ensaios em alta temperatura e com emprego de grafita, o período de indução foi praticamente eliminado.
- (4) A redução total ou parcial do Fe^{3+} presente no concentrado para Fe^{2+} provavelmente teve um importante papel no período inicial, já que neste período não se observou formação de fases metálicas e o gás produzido neste período tinha um volume próximo ao correspondente para esta redução.
- (5) A maior parte da redução ocorreu no período de aceleração, período em que se notou a formação crescente de núcleos de ferro com o decorrer do tempo, e onde o ferro-fósforo foi formado com teores variando entre 10 e 15% P para temperaturas de 1100 e 1150°C e teores de até aproximadamente 20%P para maiores temperaturas. Aparentemente, há uma dificuldade de obtenção de maiores teores em cada caso, decorrente da formação de fases sólidas Fe_2P e Fe_3P que dificultariam a difusão do P no Fe.
- (6) A análise química dos briquetes após os ensaios mostrou que cerca de 35% do P e de 15 a 28% do Pb foram removidos na forma vapor nos ensaios empregando grafita “estequiométrica” (1,86% C e < 325#).
- (7) A avaliação das fases reduzidas permitiu verificar a formação de fases ricas em Al e O, dissociadas do óxido de bário, provavelmente alumina decorrente da redução do fosfato rico em alumínio, fato que indica ser esta a principal fonte de fósforo do concentrado após calcinação. Esse fosfato seria de baixa estabilidade pois, na redução de um fosfato mais estável, seria difícil a obtenção de teores de P tão elevados nas partículas metálicas.
- (8) Nas amostras reduzidas é possível encontrar, com freqüência, a presença de óxido de Ti, associado ou não ao nióbio, com baixos teores de Fe e com a presença de partículas de Fe-P nas vizinhanças. Fato que mostra que houve uma intensa redução do ferro presente nestes óxidos.
- (9) O pequeno tamanho das partículas do concentrado e a alta porosidade do fosfato e dos óxidos contendo ferro, indicam que barreiras difusionais para o gás não são uma etapa crítica na redução de Fe e P do concentrado. Além disso, não se obteve evidências microestruturais que conduzissem a um padrão topoquímico. O melhor ajuste com os resultados experimentais foi obtido com a expressão cinética de 1^a ordem.

- (10) Com base nos ensaios realizados com grafita “estequiométrica” (1,86% C e < 325#) foi possível obter com 95% de intervalo de confiança uma energia de ativação aparente de $296,3 \pm 29$ kJ/mol para o período de aceleração. Este valor é próximo do apresentado na literatura para a gasificação do carbono e próximo dos valores das energias de ativação obtidas por outros pesquisadores que estudaram a redução de minério de ferro em pelotas auto-redutoras onde a etapa controladora foi creditada à reação de Boudouard.
- (11) O emprego de carvão vegetal como redutor provocou um aumento da velocidade de redução do período de aceleração e praticamente eliminou o período de indução. No entanto, a contribuição em elevada temperatura foi pequena, afetando a energia de ativação. Este último fato pode indicar condições não isotérmicas do briquete, ou ainda uma mudança para outro mecanismo de controle.
- (12) O efeito do tipo de redutor, associado ao valor da energia de ativação aparente obtida, indicam que o mecanismo controlador do processo de redução carbotérmica do concentrado de nióbio, entre 1100 e 1250°C (efeito da temperatura), foi provavelmente a reação de Boudouard para a redução efetuada com grafita necessária para a redução total de P, Pb, Sn e parcial do Fe.

8. Referências Bibliográficas

- [1] CBMM – COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. Site na internet: www.cbmm.com.br.
- [2] STUART, H.. *Niobium in Perspective*; In: *Niobium – Proceedings of the International Symposium, 1981*. New York, The Metallurgical Society of AIME, 1984, p. 1237-1249.
- [3] STUART, H.; HULKA, K.; BORDIGNON, P.; TAGUSAGAWA, S.Y.; CARNEIRO, T.. *Usos e Usuários Finais de Nióbio*. 1ª edição. São Paulo, BEI Comunicação, 1999, p. 7-24.
- [4] PARAISO FILHO, O.S.; FUCCIO JR., R.. *Mining, Ore Preparation and Ferroniobium Production at CBMM*; In: *Niobium – Proceedings of the International Symposium, 1981*. New York, The Metallurgical Society of AIME, 1984, p. 113-132.
- [5] PERRAULT, G.; MANKER, E.A.. *Geology and Mineralogy of Niobium Deposits*; In: *Niobium – Proceedings of the International Symposium, 1981*. New York, The Metallurgical Society of AIME, 1984, p. 3-77.
- [6] LEVENSPIEL, O.. *Engenharia das Reações Químicas – Volume 1 – Cinética Química Aplicada*. Tradução: Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1974.
- [7] LEVENSPIEL, O.. *Engenharia das Reações Químicas – Volume 2 – Cálculo de Reatores*. Tradução: Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1974.
- [8] RAO, Y.K.. *The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon*. Metallurgical Transactions, Warrendale, Vol. 2, May 1971, p. 1439-1447.
- [9] RAY, S.H.. *Kinetics of Metallurgical Reactions*. Oxford, Oxford & IBH, 1993, p. 76-81.
- [10] SHIMADA, S.; KOYAMA, T.; KODAIRA, K.; MATSUSHITA, T.. *Formation of NbC and TaC by Solid-State Reaction*. Journal of Materials Science, Vol. 18, 1983, p. 1291-1296.
- [11] MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T.. *Rate of Reduction of Iron Oxide in Carbon-Bearing Pellets*. Trans. Instn. Min. Metall., sect C, Vol. 105, 1996, p. 190-196.
- [12] FRUEHAN, R.J.. *The Rate of Reduction of Iron Oxides by Carbon*. Matallurgical Transactions B, Warrendale, Vol. 8B, June 1977, p. 279-286.

- [13] TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V.. *Effect of Carbon Monoxide on the Rate of Oxidation of Charcoal, Graphite and Coke in Carbon Dioxide*. Carbon, Vol. 8, 1970, p. 39-53.
- [14] MOURÃO, M.B.. *Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras*. Tese de Doutoramento, EPUSP, 1988, 191 p..
- [15] DENNER, M.S.; CARVALHO, I.P.; MOURÃO, M.B.. *Cinética da Redução de Pelotas Auto-Redutoras em Elevadas Temperaturas*. XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM, 1999, p.671-681.
- [16] ZHANCHENG, G.; DAGUANG, W.; ZHIHONG, X. *Fundamental Research on Phosphorus Behavior in the Smelting Reduction Process*. Steel Research, Dusseldorf, Vol. 65, n. 2, 1994, p. 47-52.
- [17] ZHANCHENG, G.; DAGUANG, W.; ZHIHONG, X. *Kinetics of Phosphate Reduction (II)*. Journal of Chemical Industry and Engineering, China, Vol. 45, n. 3, 1994, p. 271-279.
- [18] LIN, I.J.; RAO, Y.K. *Reduction of Lead Oxide by Carbon*. Trans. Instn Min. Metall, sect. C, v. 84, 1975, p. C76-82.
- [19] MOURÃO, M.B.; AMIRATO JR, R.; BOLOTA, J.R.. *Redução de Cassiterita por Carvão Vegetal na Forma de Pelotas Auto-Redutoras*. Metalurgia-ABM, São Paulo, v. 42, n. 341, Abril 1986, p. 249-252.
- [20] PADILLA, R.; SOHN, H.Y.. *The Reduction of Stannic Oxide with Carbon*. Metallurgical Transactions B, Warrendale, v. 10B, March 1979, p. 109-115.
- [21] FERREIRA NETO, J.B.. Refino de Concentrado de Nióbio Através de Redução Carbotérmica. Tese de Doutoramento, EPUSP, 2002, 230 p..
- [22] HANSEN, M.. *Constitution of Binary Alloys*. New York, McGraw-Hill, 1958, p. 693.

ANEXO

Análises Difratométricas

Concentrado de Nióbio Não-Calcinado

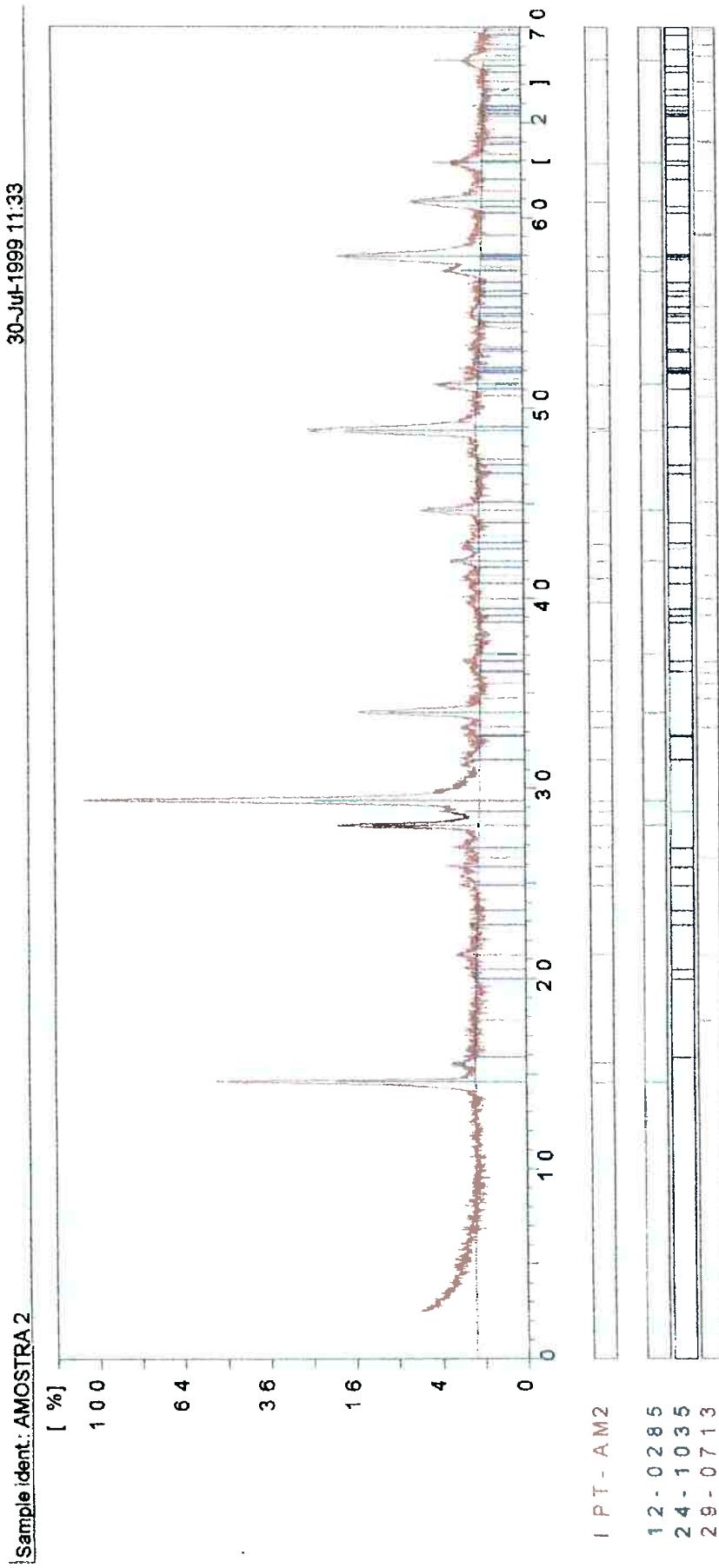


Figura A-1: Difratograma do concentrado de nióbio não-calcinado.
Ficha 12-0285 (Bariopirocloro) / Ficha 24-1035 (Barita) / Ficha 29-0713 (Goethita)

Concentrado de Nióbio Calcinado

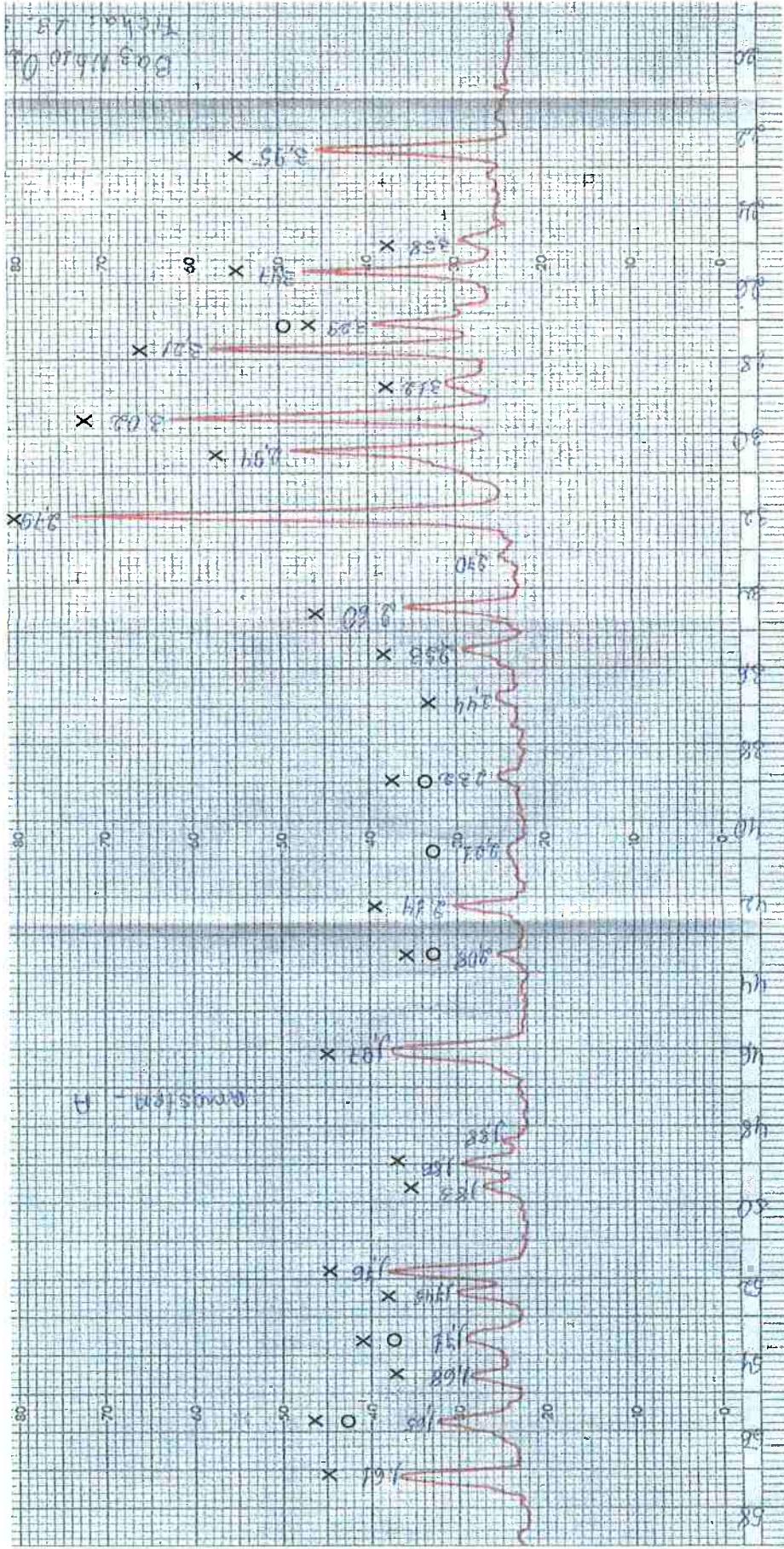


Figura A-2: Difratograma do concentrado de nióbio calcinado. (x) Ficha 13-575 ($\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$) / (o) Ficha 16-357 (FeNbO_4)