

JOHN BERNARDO VILCA NEIRA

**ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS NO
RESÍDUO NIQUELÍFERO DO PROCESSO CARON**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.**

São Paulo

2009

**CONSULTA
FD-5258**

OK



Janus

Universidade de São Paulo

RELATÓRIO DE DEFESA

Aluno: 3133 - 5955616 - 1 / Página 1 de 1

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) John Bernardo Vilca Neira no Programa: Engenharia Metalúrgica, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 31 dias do mês de julho de 2009, no(a) realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) John Bernardo Vilca Neira, apresentada para a obtenção do título de Mestre Intitulada:

"Estudo da recuperação de metais contidos no resíduo níquelífero do processo Caron"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Codpes / Q.n.:
80042
PMT

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Marcelo Breda Mourao	Presidente	EP - USP	APROVADO
Arthur Pinto Chaves	Titular	EP - USP	APROVADO
Flavio Beneduce Neto	Titular	IPESP - Externo	APROVADO

Resultado Final: APROVADO

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Mara Fátima de Jesus Luz Sanches Mara Fátima de Jesus Luz Sanches, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as), São Paulo, aos 31 dias do mês de julho de 2009.

Arthur Pinto Chaves
Arthur Pinto Chaves

Flavio Beneduce Neto
Flavio Beneduce Neto

Marcelo Breda Mourao
Marcelo Breda Mourao
Presidente da comissão julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

O título foi homologado pela Comissão de Pós-Graduação em 10/2/2009, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Mestre em Engenharia obtido no Programa Engenharia Metalúrgica - Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Prof. Dr. Paulo Eigi Miyagi
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Prof. Dr. Paulo Eigi Miyagi
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

22 07 09

JOHN BERNARDO VILCA NEIRA



**ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS NO RESÍDUO
NIQUELÍFERO DO PROCESSO CARON**

*Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*

Área de concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Professor Livre Docente

Dr. Marcelo Breda Mourão

Professor Associado do Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da USP

SÃO PAULO

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Vilca Neira, John Bernardo

**Estudo da recuperação de metais contidos no resíduo níquelífero do processo Caron / J.B. Vilca Neira. --São Paulo, 2009.
129 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1. Pirometalurgia 2. Níquel 3. Resíduos sólidos (Extração)
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.**

*Aos meus Pais Juan Vilca e Virginia Neira
e aqueles que sempre acreditaram em mi*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pelo ensinamento, compreensão e amizade.

Ao professor Dr. Cyro Takano pelas sugestões, discussões e ensinamentos.

A meus amigos e colegas do grupo do laboratório de redução Adolfo Pillihuaman, Alberto Anduze Nogueira e Dener Matins por toda a incondicional ajuda e pelas valiosas sugestões e discussões.

Ao pesquisador Solon tagusagawa por suas valiosas discussões e sugestões.

Ao Instituto de Pesquisa Tecnológica, nas pessoas do Dr. Flavio Beneduce Neto e Dr. João Batista Ferreira Neto, pelo cálculo das temperaturas solidus e liquidus e suas valiosas discussões e sugestões.

Ao laboratório de micro-estrutura do departamento de engenharia civil, na pessoa do Prof. Dr. John Vanderley Moacyr, pela análise de porosidade das pelotas.

Aos professores que tive no trajeto de toda minha formação, os quais deram aportes significativos para minha informação básica, que me permitiu concluir esta teses de mestrado.

Aos técnicos Danilo e Lívio pela ajuda na parte experimental.

A Marina e a Vinicius pela colaboração no Microscópio Eletrônico de Varredura.

A todos os funcionários da secretaria pela ajuda desde o primeiro dia que cheguei ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

A Clélia e o Gilberto, funcionários da biblioteca, pela preciosa colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

A CAPES pela ajuda financeira para a realização desta pesquisa.

A empresa VOTORANTIM pela doação de material para seu analise.

Aos colegas de pós-graduação, Evaldo, Pela amizade, conselho.

A Gerardo Vera por sua amizade que permitiu estar aqui e terminar esta tarefa.

A meus amigos: Alberteris, Anderson, Dante, Danilo, Darwin, Eli, Flavio, Joel e Mario, por sua sincera amizade e pelos valiosos momentos compartilhados

A Kátia Rangel por sua agradável companhia.

Faço extensivo meu agradecimento a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O resíduo niquelífero, objeto deste estudo, foi gerado pelo processo de extração piro-hidrometalúrgico, constituindo um problema para sua destinação. Este trabalho pretende contribuir com os conhecimentos sobre o processo de recuperação de metais de interesse por redução carbotérmica na forma de pelotas auto-redutoras.

O estudo envolveu a caracterização das matérias-primas, mostrando que 75 a 80% de níquel encontra-se na forma de silicatos de magnésio e de ferro, e que a concentração física do resíduo não é possível.

O trabalho apresenta os fundamentos da redução carbotérmica e uma revisão dos processos de extração de níquel, com ênfase nos resíduos gerados e sua utilização. Foram fabricados quatro tipos de pelotas auto-redutoras contendo resíduo niquelífero, empregando-se coque de petróleo como seu redutor. As variáveis estudadas foram o tempo e a temperatura de redução, a quantidade de redutor e a adição de cal.

As pelotas foram ensaiadas em um equipamento termogravimétrico para a determinação da perda de peso e parâmetros cinéticos, a temperaturas entre 1273 K e 1573 K. As amostras ensaiadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, análise de porosidade e análise de imagens.

Os resultados mostram que a redução das pelotas auto-redutoras com 8% ou 12% de coque, abaixo de 1473 K, não sofre influência quanto à quantidade de redutor. Nas temperaturas superiores a 1473 K observou-se uma maior redução na pelota com 12% de coque, sob as mesmas condições experimentais.

As análises de imagens e as medidas de porosidade indicaram que para os dois tipos de pelota, com 8% ou 12% de coque, a porosidade diminui com o aumento do tempo de redução para uma mesma temperatura. Para um mesmo tempo de redução, com o aumento da temperatura, a diminuição da porosidade é maior.

Independentemente do tipo de pelota, da temperatura e do tempo, observou-se que o composto silicatado com alto conteúdo de magnésio dificulta a redução de metais presentes nela.

Os resultados obtidos mostram que, nas condições estudadas, não é possível a redução total dos elementos ferro, níquel e cobalto que, permanecem parcialmente na fase não-metálica. A fração de reação máxima atingida a 1573 K, durante 45 minutos, pela pelota com 12% de coque, foi de aproximadamente 73%.

ABSTRACT

The nickeliferous residue, object of this work, was produced by a pyrohydrometallurgical extraction process, constituting a problem for its destination. Such work aims at extending the knowledge of recovery processes of desired metal values by carbothermal reduction in the form of self-reduction pellets.

The present study involved the description of raw materials, demonstrating that 75% to 80% of nickel is found in the form of magnesium and iron silicates, besides showing that it is not possible to obtain any physical concentration of such residue.

This work introduces the basics of carbothermal reduction and a review of nickel extraction processes, highlighting the residues generated and their use. Four different types of self-reduction pellets were produced, containing nickeliferous residue and employing petroleum coke as its reductant. The variables of this study were time and temperature of reduction, the quantity of reductant and the amount of lime added.

The pellets were employed in an experiment using a thermogravimetric instrument for determining the weight loss and kinetics parameters at temperatures between 1273 K and 1573 K. Samples were examined through scanning electronic microscopy, porosity and image analyses.

Results show that the reduction of 8% and 12% self-reduction pellets, below 1473 K, is not influenced by the quantity of reductant. A stronger reduction has been observed in 12% of coke, at temperatures above 1473 K, under similar experimental conditions.

Image analyses and measures of porosity indicated that for both pellets, 8% and 12%, porosity reduced after an increase in reduction's time at the same temperature. The decrease in porosity is higher as temperature rises at a similar reduction time.

Irrespective of the time, temperature and the pellet's nature, it has been noted that the silicate compound with high magnesium content makes it difficult for metals presented in the pellet to suffer reduction.

Results demonstrate that under our experimental conditions iron, nickel and cobalt cannot be totally reduced, remaining partly in their non-metallic stage. The fraction of maximum reaction reached by 12% of coke pellet, at 1573 K, during 45 minutes, was of approximately 73%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Produção mundial de níquel nos anos do 2003 a 2007 em toneladas	20
Figura 3.2	Processos de minerais lateríticos	21
Figura 3.3	Estrutura do processo Caron dando origem ao resíduo de estudo	23
Figura 3.4	Estrutura do processo de lixiviação bacteriana	25
Figura 3.5	Representação esquemática do processo Fastmet	28
Figura 3.6	Representação esquemática do processo ITmk3	29
Figura 3.7	Representação esquemática do forno Tecnored	32
Figura 3.8	Mecanismos que ocasionam a variação de tamanho dos aglomerados durante o pelotamento	35
Figura 3.9	Relação P_{CO_2}/P_{CO} em função da temperatura da reação de Boudouard e de óxidos metálicos reduzíveis pelo CO, considerando $P_{CO_2} + P_{CO} = 1$ e atividade dos óxidos e elementos presentes igual a 1	42
Figura 3.10	Relação P_{CO_2}/P_{CO} em função da temperatura da reação de Boudouard e de silicatos metálicos reduzíveis pelo CO, considerando $P_{CO_2} + P_{CO} = 1$ e atividade dos óxidos e elementos presentes igual a 1	43
Figura 3.11	Relação de energia livre padrão de formação versus temperatura das reações mostradas no Anexo D, considerando a atividade dos reativos igual a 1.	44
Figura 4.1	Fluxograma do processo de caracterização do resíduo níquelífero	53
Figura 4.2	Imagens de elétrons retroespalhados, na fração granulométrica -0,297+0,074 mm, sendo flutuado magnético e flutuado não magnético	57
Figura 4.3	Figura 4.3 Imagens de elétrons retroespalhados, na fração granulométrica -0,297+0,074 mm; sendo (A) Afundado magnético e (B) Afundado não magnético	58
Figura 4.4	Forno Vertical Lindberg/Blue para ensaios termogravimétricos	61
Figura 4.5	Misturador Turbula	61
Figura 4.6	Cadinho de alumina	61
Figura 5.1	Perda relativa de massa das pelotas auto-redutoras em função da temperatura (A) PARN1 e (B) PARN2.	67
Figura 5.2	Cruzamento dos resultados obtidos entre as pelotas auto-redutoras PARN1 e PARN2 nas temperaturas 1423, 1473 e 1523 K	69
Figura 5.3	Análise de redução por fração de reação versus tempo das pelotas PARN1 e PARN2.	71
Figura 5.4	Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1473 K (1200 °C) à pelotas auto-redutoras tipo PARN2 nos tempos: (A) 5 minutos; (B) 45 minutos	72
Figura 5.5	Imagem de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestrutura	74

	produto da redução a 1573 K (1300 °C) à pelota tipo PARN2 num intervalo de 45 minutos	
Figura 5.6	Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) para um tempo de 5 minutos: (A) PARN1; (B) PARN2.	75
Figura 5.7	Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) para um tempo de 45 minutos: (A) PARN1; (B) PARN2	77
Figura 5.8	Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1423 K (1150 °C) à pelota do tipo PARN1, nos tempos de: 5 minutos (A), 15 minutos (B) e 45 minutos (C).	79
Figura 5.9	Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) à pelota do tipo B-1, nos tempos de: 5 minutos (A), 45 minutos (B).	81
Figura 5.10	Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) à pelota do tipo B-2, nos tempos de: 5 minutos (A), 45 minutos (B).	83
Figura 5.11	Cálculo das constantes cinéticas de velocidade de reação para cada temperatura de análise, pelota: (A) PARN1 e (B) PARN2	87
Figura 5.12	Cálculo da energia de ativação aparente, das pelotas PARN1 nas temperaturas de 1273 a 1523 K (A) e PARN2 nas temperaturas de 1423 a 1573 K (B) para os dois estágios observados: Inicial (0 a 10 minutos) e Final (10 a 45 minutos)	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Reductibilidade de óxidos e silicatos	39
Tabela 3.2	Energia livre padrão de formação dos principais elementos reduzíveis no resíduo	40
Tabela 3.3	Possíveis reações químicas durante a pré-redução carbotérmica dos óxidos reduzíveis	41
Tabela 3.4	Resumo das energias de ativação de reação entre óxidos de ferro e carbono	45
Tabela 3.5	Equações matemáticas para auxiliar na descrição do mecanismo de reação no estado sólido	50
Tabela 4.1	Análise granulométrica e porcentagens de Fe, Ni e SiO ₂	54
Tabela 4.2	Análise de separação de minerais com porcentagens por frações separadas	55
Tabela 4.3	: Composição química do resíduo niquelífero	56
Tabela 4.4	Composição mineralógica estimada	56
Tabela 4.5	Análise do coque de petróleo (análise imediata)	59
Tabela 4.6	Análise granulométrica do coque de petróleo	60
Tabela 4.7	Composição das pelotas ensaiadas e o estequiométrico	62
Tabela 4.8	Temperaturas de ensaio das pelotas PARN1 e PARN2 para os seguintes tempos: 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45 minutos	64
Tabela 5.1	Perda de peso obtida G/G(resíduo) experimentalmente em 45 minutos para os tipos de pelotas PARN1 e PARN2 com seus respectivos valores teóricos	69
Tabela 5.2	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.4A (% massa)	73
Tabela 5.3	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.4B (% massa)	73
Tabela 5.4	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.5 (% massa)	74
Tabela 5.5	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.6A.(% massa)	76
Tabela 5.6	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.6B.(% massa)	76
Tabela 5.7	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.7A. (% massa)	77
Tabela 5.8	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.7B. (% massa)	78
Tabela 5.9	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8A. (% massa)	79
Tabela 5.10	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação	80

	descrito na figura 5.8B. (% massa)	
Tabela 5.11	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8C. (% massa)	80
Tabela 5.12	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8 (% massa)	80
Tabela 5.13	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.9A. (% massa)	82
Tabela 5.14	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.9B (% massa)	82
Tabela 5.15	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.10A. (% massa)	84
Tabela 5.16	Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.10B. (% massa)	84
Tabela 5.17	Análise por imagens das pelotas PARN1 e PARN2 a 45 minutos em % de área	85
Tabela 5.18	Análise de porosidade da pelota PARN2	85
Tabela 5.19	Resultado das temperaturas solidus e liquidus	86
Tabela 5.20	Valores das constantes de velocidade de reação obtidas do cálculo de fração de reação das pelotas PARN1 e PARN2 nos estágios iniciais (0 a 10 minutos) e finais (10 a 45 minutos), nas diferentes temperaturas de análise	88
Tabela 5.21	Resultados dos cálculos cinéticos das pelotas tipo PARN1 e PARN2.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Normas Brasileiras
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HPAL	Lixiviação ácida sob alta pressão
PAL	Lixiviação ácida baixa pressão
MeO	Óxido de um metal qualquer
Me	Metal qualquer.
Min	Minutos
PH	Potencial hidrogeniônico
WL	Liquid effluent
RHF	Rotary hearth furnace
DRI	Direct reduction iron
MeC	Carbeto metálico
R	Constante universal dos gases (J/mol K)
MO	Óxido não metálico qualquer
M ₂ CO ₃	Carbonato qualquer.
Fr	Fração de reação
k	Constante de velocidade de reação
k _o	Fator de frequência
E _A	Energia de ativação aparente (J/mol)
LCT	Laboratório de caracterização tecnológica.
TBE	Tetra-bromo-etano
VOTO	Votorantim Metais níquel
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
EDS	Electrons diffraction spectrum
ICDD	International centre for diffraction data
CMC	Carboxi-metil-celulose
PPM	Partes por milhão
PARN1	Pelota auto-redutora de resíduo níquelífero contendo 91,5% resíduo, 8% coque de petróleo e 0,5 % de CMC

PARN2	Pelota auto-reduzora de resíduo níquelífero contendo 87,5% resíduo, 12% coque de petróleo e 0,5 % de CMC
B-1	Pelota PARN2 modificada para basicidade 1
B-2	Pelota PARN2 modificada para basicidade 2
RPM	Revoluções por minuto.
Ni-Cr	Liga cromo-níquel
Mi	Peso inicial da pelota (g)
Mt	peso da pelota no instante t (g)
M	Fração correspondente à perda de peso máxima teórica
G/G(resíduo)	Relação g/g de resíduo sólido na pelota.
%Rp	Porcentagem do resíduo sólido na pelota.

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometros.
$^{\circ}\text{C}$	Grados centigrados.
%	Porcentagem.
Δ	Variación
ΔG°	Variación de energia livre padrão de Gibbs
ΔH	Variación de Entalpia
ΔS	Variación de Entropia
T	Temperatura.
K	Constante de equilibrio.
P_{CO}	Pressão parcial do gás CO.
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás CO ₂ .
K	Grados Kelvin.
~	Aproximadamente

SUMARIO

1.0	INTRODUÇÃO	16
2.0-	OBJETIVOS	17
2.1-	Justificativa	17
3.0	RE VISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Classificação de resíduos sólidos.....	18
3.3	Processos opcionais para minérios lateríticos.....	21
3.4	Geração do resíduo níquelífero: Processo Caron.....	22
3.4.1	Problemas de recuperação de fases metálicas	23
3.4.2	Disposição de resíduos níquelíferos.....	24
3.5	Recuperação e uso de resíduos sólidos do processo Caron.....	24
3.5.1	Lixiviação bacteriana	25
3.5.2	Uso como estimulante na produção de biogás.....	25
3.5.3	Uso de resíduos sólidos como neutralizador de licores ácidos ^[21]	26
3.6	Alternativas do processo siderúrgico para a recuperação de metais	26
3.6.1	Tecnologia de auto-redução	27
3.7	Princípios básicos de aglomeração	32
3.8	Parâmetros do processo de fabricação de pelotas auto-redutoras.....	35
3.9	Redução carbotérmica	37
3.10	Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro, níquel, cobalto, cobre e silício da Lama Negra ^[34]	40
3.11	Cinética da pelota auto-redutora.....	44
3.12	Variáveis do processo de auto-redução	46
3.13	Equações cinéticas.....	50
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1	Materiais.....	53
4.1.1	Resíduo Níquelífero	53
4.1.1.1	Caracterização física	54
4.1.1.2	Caracterização química	55
4.1.1.3	Caracterização Mineralógica	59
4.1.2	Redutor.....	59
4.1.3	Aglomerante	60

4.1.4	Atmosfera do forno	60
4.2	Equipamentos.....	60
4.3.	Métodos.....	62
4.3.1	Seleção e tratamento das matérias primas	62
4.3.2	Cálculo de redutor para a redução dos óxidos	62
4.3.3	Fabricação das pelotas auto-reductoras	63
4.3.4	Experimento termogravimétrico.....	63
4.3.5	Procedimento de análise	64
4.3.6	Observação de fases por análise de imagens (MEV).....	66
4.3.7	Determinação de porosidade total por imersão de mercúrio	66
4.3.8	Determinação de temperatura solidus e liquidus da escória	66
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1	Ensaio termogravimétrico	67
5.2	Análise micro-estrutural.....	71
5.3	Análise de imagens	84
5.4	Análise de porosidade.....	85
5.5	Temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> da fase escória da escória	85
5.5	Análise cinética.....	86
6.0	CONCLUSÕES	91
ANEXOS		97
ANEXO A Caracterização do resíduo níquelífero.....		97
ANEXO B Análise termodinâmico de óxidos reduzíveis.....		100
ANEXO C Análise termodinâmico de Silicatos.....		112
ANEXO E Balanço de massa das pelotas auto-reductoras de resíduo níquelífero ...		123
ANEXO F Elaboração do diagrama de Chaudrom para silicatos		128

1.0 INTRODUÇÃO

Um dos maiores interesses em metalurgia extrativa consiste no aprimoramento dos processos hidro–metalúrgicos e piro–metalúrgicos para o tratamento de diferentes tipos de minérios, além do desenvolvimento de novas tecnologias. Uma vertente destas pesquisas se caracteriza pelo reaproveitamento dos diversos resíduos gerados nas operações metalúrgicas, visando à recuperação dos metais de interesse econômico. Contudo, essas operações desenvolvem–se cumprindo as exigências relacionadas à legislação ambiental.

Atualmente a recuperação de resíduos sólidos industriais é um componente principal para o desenvolvimento auto–sustentável. Várias técnicas de tratamento de resíduos foram desenvolvidas nas diferentes áreas da metalurgia, tendo como objetivo a recuperação de metal de valor econômico e a diminuição do descarte nocivo ao meio ambiente. Uma possibilidade de recuperação industrial de metal de interesse econômico relaciona-se a resíduos niquelíferos, também denominados de lama negra. O referido resíduo pode ser gerado nas seguintes rotas de processos de extração de níquel:

- Processo de lixiviação;
- Processo piro–hidrometalúrgico (Caron).

O resíduo de estudo utilizado neste trabalho é originário do processo Caron. Esses resíduos têm dois possíveis caminhos: o primeiro é o descarte do resíduo em aterros industriais, após estabilização química, evitando a contaminação dos lençóis freáticos. O segundo implica na recuperação de alguns materiais metálicos de interesse econômico, obtendo subprodutos que podem retornar às operações metalúrgicas, e outro subproduto estéril, descartado sem contaminar o meio ambiente.

A recuperação do resíduo niquelífero realiza–se, geralmente, através dos processos hidro–metalúrgicos e piro–metalúrgicos, cuja escolha dependerá das variáveis do processo e do objetivo traçado para a recuperação e, por fim, dos equipamentos disponíveis.

Assim, este trabalho tem como objetivo principal o estudo da recuperação de metais (ferro, níquel e cobalto, principalmente) contidos no resíduo níquelífero do processo Caron, proveniente da indústria de níquel. Procurou-se determinar o limite da recuperação do níquel do resíduo quando a lama é submetida à redução carbotérmica, a altas temperaturas por intervalos interrompidos. Para realização dos ensaios foram utilizadas pelotas auto-redutoras. Esta técnica apresenta um controle mais eficiente do processo de redução durante as diversas etapas envolvidas, permitindo também a obtenção de parâmetros cinéticos.

2.0– OBJETIVOS

1. Estudar o processo de redução carbotérmica na forma de pelotas auto-redutoras aplicado à recuperação de metais a partir de resíduos sólidos da extração de níquel
2. Avaliar os possíveis mecanismos controladores atuantes na redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras.

2.1– Justificativa

A extração de níquel e cobalto pelo processo Caron no Brasil gera um resíduo de fina granulometria, chamado lama negra, contendo pequenos teores desses metais, que é armazenado em barragens de rejeito. Ao longo dos anos, um grande volume deste material (aproximadamente 30 milhões de toneladas) foi acumulado, de modo que o valor econômico do níquel e cobalto presentes tornou-se substancial, justificando estudos de viabilidade técnica da recuperação desses valores.

O processo de auto-redução carbotérmica apresenta-se como proposta atrativa, devido à capacidade de aglomeração de partículas finas de resíduos sólidos industriais e agentes redutores, além da sua comprovada vantagem cinética no processo.

3.0 RE VISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados alguns estudos relevantes sobre a redução dos óxidos metálicos mais representativos que se encontram presentes na composição do resíduo níquelífero. A produção mundial e nacional de níquel, nos últimos anos, também foi abordada. Independentemente do processo de produção minero-metalúrgico de níquel, é gerado como subproduto o resíduo níquelífero. Estudos termodinâmicos e cinéticos de diferentes óxidos metálicos foram realizados, devido às suas ocorrências no resíduo níquelífero. O processo Caron, utilizado na produção de níquel e cobalto, é abordado uma vez que este trabalho desenvolveu-se utilizando como matéria-prima o seu resíduo gerado (resíduo níquelífero).

3.1 Classificação de resíduos sólidos

Segundo a ABNT, através da NBR 10004/04, define resíduo sólido como o subproduto da atividade de origem: industrial, doméstico, hospitalar, comercial, agrícola e serviços. A resolução 37-CONAMA, de 30.12.1994 classifica os resíduos em quatro tipos: resíduo perigoso – classe I; outros resíduos – classe II; resíduos inertes e não-inertes – classe III, descritos brevemente a seguir:

Resíduos classe I – perigosos

Para que um resíduo seja considerado dessa classe, esse tem que atender a pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. É considerado resíduo perigoso aquele que se enquadra em qualquer categoria contida nos Anexos 1-A a 1-C. Os elementos ou compostos que conferem perigosidade ao resíduo são: cromo, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênico, bário, selênio, e prata. Cabe ressaltar que a periculosidade do resíduo não é caracterizada apenas pela presença de um desses elementos, mas sim pela quantidade desses na sua composição.

Outros resíduos – classe II

São aqueles resíduos que exigem consideração especial, coletadas em residências ou decorrentes de incinerações de resíduos domésticos.

Resíduo classe III A – não inertes

Esses resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, sendo considerados inicialmente como resíduos inertes, mas por ultrapassarem os padrões de máximos permissíveis são considerados como resíduos classe IIIA – não inerte. Encontrando-se dentro dessa categoria: o resíduo de estudo (lama negra), escórias, cinzas, borrachas da indústria metalúrgica, etc.

Resíduos classe III B – inertes

São resíduos sólidos ou misturas de resíduos sólidos. Sendo submetidos a testes de solubilidade, estes não alcançam concentrações superiores aos definidos como valores máximos permissíveis. Estes valores máximos permissíveis referem-se ao comportamento individual ou coletivo dos elementos presentes no resíduo. Os resíduos inertes não estão sujeitos a restrições de importação.

A expressão de metais pesados é comumente utilizada para designar aqueles que atuam como poluentes. Estes se encontram no grupo de metais heterogêneos, semi-metais e não metais. Os metais pesados mais frequentes nos resíduos são em ordem: alumínio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, zinco e vanádio

Pode-se dizer que os resíduos sólidos industriais são gerados de duas formas: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das estações de tratamento de efluentes. Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação^[1, 2].

O resíduo industrial utilizado neste trabalho é caracterizado como classe IIIA não inerte, por ter em sua composição elementos pesados e impurezas contaminantes do processo que não foram removidas no tratamento do resíduo feito pela empresa Votorantim Metais. Os elementos presentes mais representativos nesse resíduo são: Fe, Ni, Cu, Co.

Independentemente do processo de produção minero-metalúrgico de níquel são gerados como subprodutos os resíduos níquelíferos em quantidade expressiva. A tendência de mercado atual é que se aumente o consumo de níquel acarretando num maior nível de geração de resíduo níquelífero.^[3]

3.2 Produção Mundial e nacional de níquel^[3-5]

A produção mundial de níquel foi de 1,4 Mt em 2007 com a participação brasileira de 2,5%. A Rússia é a maior produtor mundial, com 18% do volume total, seguido pela China com 15%, Canadá com 11% e Japão com 11% aproximadamente. Em 2007, a produção brasileira de níquel foi de 37,3 mil toneladas colocando-se no décimo terceiro lugar do ranking mundial, figura 3.1. As principais empresas produtoras no Brasil são: Companhia Níquel Tocantins (Votorantim) - 42,6%, Anglo American Brasil - 40,7%, e Mineração Serra da Fortaleza (Votorantim) – 16,6%. No Brasil os principais estados produtores são: Goiás (83,5) e Minas Gerais (16,5%). As principais empresas produtoras no Mundo: MMC Norilsk Nickel Group (Rússia), Inco-Vale (Canadá) BHP Billiton Plc, Eramet Group (França), Falconbridge Limited (Xstrata) (Canadá), e WMC Resources Ltd. (Austrália). A partir da aquisição da Inco, no Canadá, a Vale tornou-se a maior produtora mundial de Níquel, com uma produção de 248 mil toneladas. As reservas medidas e indicadas de níquel no Brasil alcançaram 9 Gt, ficando em sétimo lugar entre as maiores reservas mundiais, com 6,6% do total que é de ~136 Gt. A Austrália possui a maior reserva com 19% do total. A extração de níquel também possibilitou a produção de Cobalto, outro metal de grande demanda no mercado mundial.

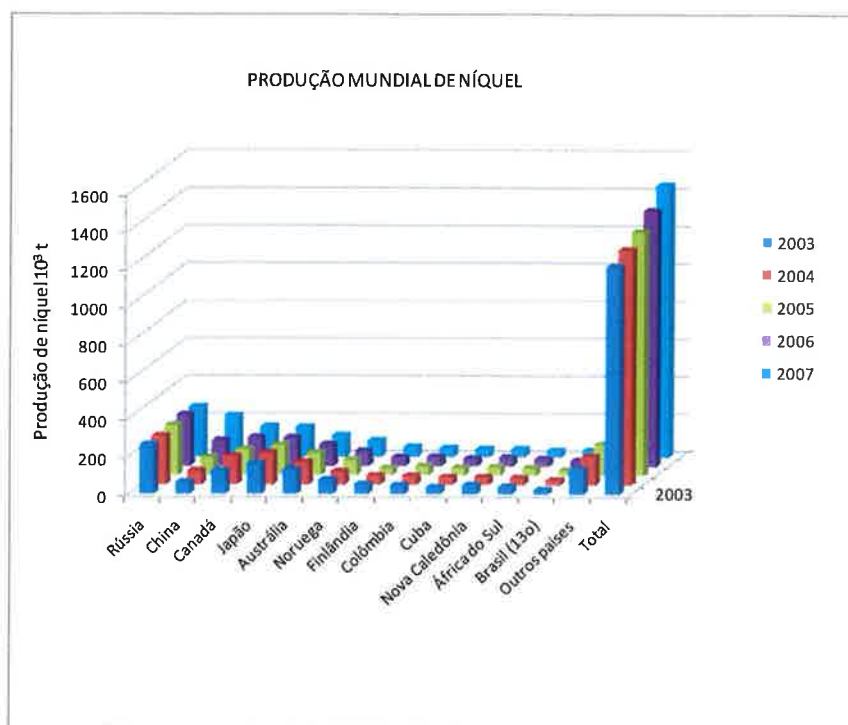


Figura 3.1: Produção mundial de níquel nos anos de 2003 a 2007 em toneladas^[3]

3.3 Processos opcionais para minérios lateríticos.

A descrição dos processos de extração de níquel foi publicada por vários autores [6-11]. Pelas variáveis inerentes do processo de minerais lateríticos, se categorizam:

- a) Processos piro–metalúrgicos;
- b) Processos hidro–metalúrgicos.

A maioria dos processos piro–metalúrgicos (ferro–níquel e matte) possuem, convencionalmente, as operações de secagem, calcinação/redução e fundição em um forno de arco elétrico. Os dois principais processos hidro–metalúrgicos são: o processo Caron e HPAL. A figura 3.2 apresenta o fluxograma dos processos dos minerais lateríticos.



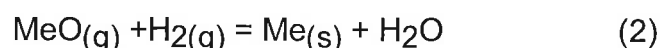
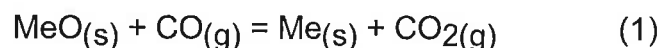
Figura 3.2: Processos de minerais lateríticos [9]

3.4 Geração do resíduo niquelífero: Processo Caron

Os processos que dão origem à geração de resíduos niquelíferos convencionalmente são: o processo de lixiviação ácida a baixa pressão (HPAL) e o processo Caron. Este último é o gerador do resíduo niquelífero que será estudado. O processo Caron foi desenvolvido em 1920, tendo sua primeira implantação industrial em Nicaro (Cuba). O Processo é aplicado geralmente para minerais limoníticos e mistura de minerais limoníticos e saprolíticos. Nele destacam-se quatro etapas operacionais^[10]

1. Secagem do mineral e moagem;
2. Calcinação/Redução;
3. Lixiviação amoniacal;
4. Recuperação do metal da solução.

Nesse processo, o minério é secado no forno rotativo, e moído até alcançar tamanho de partícula de aproximadamente 74µm (200 mesh), seguido de uma etapa de calcinação em atmosfera contendo CO e H₂, reduzindo seletivamente o níquel para níquel metálico (além de cobalto e uma pequena quantidade de ferro). As reações são representadas pelas equações^[8]



Onde:

Me→Ni, Co, Fe e outros.

O tratamento é realizado a uma temperatura inferior a 1023 K com uma taxa de aquecimento de 5 K/min. Este procedimento evita a formação da fase amorfa de silicato de magnésio (Mg₂SiO₄). A ocorrência dessa fase amorfa atua capturando os óxidos metálicos e metais de valor econômico, impossibilitando sua recuperação, já que este composto tem um comportamento refratário e insolúvel à lixiviação. Ao se evitar a formação do Mg₂SiO₄, permite-se a redução seletiva do níquel e do cobalto à sua forma metálica minimizando a redução do ferro. O produto resultante é resfriado na faixa de temperatura entre 423 K e 473 K em atmosfera redutora. Após o processo de calcinação/redução, o material é descarregado em tanques de agitação

processo de calcinação/redução, o material é descarregado em tanques de agitação contendo uma solução lixiviante (amoníaco/carbonato de amônio). O processo de lixiviação a baixa temperatura e à pressão atmosférica acarreta a formação de íons complexos de níquel e cobalto. O licor lixiviado enriquecido é separado da lama através de decantação. A recuperação dos metais presentes no licor lixiviante enriquecido é seguida, em sua maioria, por etapas posteriores de recuperação seletiva de cada metal contido nesse licor (extração por solventes, eletrodeposição^[10]). A descrição do processo é observada na figura 3.3

A lama negra é o subproduto da lixiviação cujo material em processos convencionais seriam neutralizados e enviados a aterros, sem nenhuma recuperação metálica^[7, 10]



Figura 3.3: Estrutura do processo Caron dando origem ao resíduo de estudo.

3.4.1 Problemas de recuperação de fases metálicas

Com o processo de calcinação/redução, mais de 90% da hematita é transformada em compostos de silicatos de ferro e magnésio em sua maioria, formando parte do material estéril, dificultando o beneficiamento de ferro do resíduo sólido gerado^[12]. Produto da calcinação/redução consegue-se uma redução de Ni de 80 a 82 %. A recuperação real depois do processo de lixiviação é de 78–79 % do

níquel. A do cobalto reduz-se de 56–60 % mas consegue passar à solução lixiviante só 35–38 %, sendo a diferença encontrada no resíduo sólido.

Possíveis causas de perda de cobalto são ^[13]:

- Condições não apropriadas para a lixiviação desse metal.
- Perda de cobalto por formação de soluções sólidas com a maghemita. Acontece na oxidação da magnetita na lixiviação a maghemita, começa a coprecipitar o cobalto (III), não acontecendo isto no caso do níquel, devido ao menor raio atômico do cobalto.
- Adsorção do cobalto nos defeitos da estrutura cristalina dos óxidos e hidróxidos de ferro. O aumento de defeitos é proporcional ao aumento de areação no processo de lixiviação.

Os óxidos de ferro são indissolúveis à lixiviação, sendo incorporado no resíduo niquelífero.

3.4.2 Disposição de resíduos niquelíferos ^[10]

Os métodos tradicionais de disposição dos resíduos niquelíferos podem ser classificados nas seguintes categorias:

1. Barragens;
2. Disposição marítima;
3. Disposição subterrânea (disposição posterior ao fim das operações mineiras);
4. Em minas a céu aberto (ao encerrar as operações mineiras);
5. Disposição conjunta com escombros.

Na atualidade o sistema de disposição de resíduos tem um papel de importância, devido às normativas ambientais brasileiras, sendo exigida a utilização para sua deposição barragens estritamente seguros.

3.5 Recuperação e uso de resíduos sólidos do processo Caron

Foi desenvolvida uma série de pesquisas referentes à recuperação e possível uso do resíduo sólido produzido no processo Caron. Descrevem-se a seguir alguns dos processos mais usuais desenvolvidos.

3.5.1 Lixiviação bacteriana

Consiste na lixiviação de resíduos sólidos por ácidos orgânicos (ácido cítrico, tartálico, oxálico, glucônico etc.) secretados por microorganismos. O processo de dissolução dos metais presentes como complexos dependem da capacidade destes microorganismos de produzir estes ácidos orgânicos ^[14, 15]. Foram desenvolvidos trabalhos referentes à lixiviação bacteriana de minérios niquelíferos^[16]. Estes deram partida à aplicação da tecnologia de recuperação de partículas metálicas de resíduos niquelíferos ^[17]



Figura 3.4: Estrutura do processo de lixiviação bacteriana.

Ferreiro^[17] realizou ensaios de lixiviação bacteriana em coluna, para a recuperação de cobalto metálico, por um período de quatro dias, obtendo uma recuperação de cobalto de 63%.

3.5.2 Uso como estimulante na produção de biogás

No processo de recuperação de águas residuais, são utilizadas, para seu tratamento, bactérias, as quais são alimentadas por macro-nutrientes (P, S, Mg) e micro-nutrientes (Fe, Ni, Co), sendo esses últimos, catalisadores do processo anaeróbico ^[18]. Produto da metabolização destes nutrientes, as bactérias segregam gás metano, que são os mecanismos mais importantes no processo anaeróbico de

águas residuais [19, 20]. O uso de micronutrientes provenientes de resíduos níquelíferos no lugar dos sais de uso comum reduziria o custo do processo.

3.5.3 Uso de resíduos sólidos como neutralizador de licores ácidos [21]

O processo consiste na neutralização de efluentes líquidos, produto da lixiviação ácida da produção de níquel (PAL), com resíduo sólido proveniente do processo carbonato amoniacal (Caron), com este processo logra-se aumentar o PH do WL desde 1,0-1,2 até 3,7 unidades. Os resíduos sólidos neutralizam o WL em 40%, aproximadamente. Durante a neutralização, conseguiu-se extrair do resíduo sólido por precipitação, 25 a 35 % de níquel e 40 a 50 % de cobalto. A neutralização é completada até um PH 7,5 com carbonato e hidróxido de cálcio. O WL tratado substitui em grande parte o uso da água no processo de lixiviação ácida. O processo oferece indicadores técnicos, econômicos e ambientais favoráveis, permitindo a recuperação de teores metálicos do resíduo sólido do processo Caron e considerável redução do consumo de água no processo de lixiviação ácida.

3.6 Alternativas do processo siderúrgico para a recuperação de metais

Os resíduos sólidos do processo Caron têm em sua composição alto conteúdo de óxido de ferro, tornando o resíduo níquelífero um possível substituto de matéria-prima para indústria de ferro e aço. Os processos de produção de aço mais utilizados atualmente são:

- Alto forno e conversores LD, em usinas integradas, e
- Forno elétrico a arco, em usinas semi-integradas.

Na atualidade cerca de 60% da produção mundial se dá através de usinas integradas e os 40% restantes são produzidos em fornos elétricos a arco. O processo tradicional, apesar de ter um capital alto de produção e das exigências da matéria-prima, continua sendo o mais importante na produção de gusa [22]

Devido à maior demanda de aço nesta última década, o processo baseado em fornos de arco elétrico encontra-se com uma maior demanda de sucata, abrindo espaço para o desenvolvimento de processo emergente que permita suprir essa carência de matéria-prima. Uma resposta a esse espaço é o desenvolvimento dos processos auto-redutores que podem ter como produtos: ferro esponja ou ferro

gusa. Algumas das vantagens desse processo é a utilização de carvão não coqueificável ou gás natural como redutor e combustível; uso de finos de minério de ferro e resíduos siderúrgicos.

3.6.1 Tecnologia de auto-redução ^[23]

Entre as tecnologias emergentes, destacam-se os processos de auto-redução, onde o agente redutor forma parte da composição da pelota. Alguns desses processos encontram-se em estágio comercial ou semi-comercial. Para fins didáticos, classificaremos os processos auto-redutores por tipo de forno utilizado:

- a) Fornos de soleira rotativa, RHF (*Rotary Hearth Furnace*): RedSmelt, ITmk3, Inmetco, FastMet, e Maumee
- b) Fornos de cuba: TecnoRed

a) Fornos de Soleira Rotativa (RHF) ^[24]

Os fornos RHF são produtores de ferro esponja sólido ou DRI (Direct Reduction iron). As partículas metálicas reduzidas encontram-se junto com a ganga na mesma pelota. O forno é aquecido pela queima de gás, ou carvão pulverizado, atingindo entre 1523 K e 1623 K. A estas temperaturas o tempo de residência das pelotas auto-redutoras no forno varia de 9 a 12 minutos. Após redução das pelotas são descarregadas a temperaturas entre 1173 K e 1273 K. Estas pelotas podem ser utilizadas à briquetagem a quente (HBI, *hot briquetted iron*), também pode ser transferida diretamente para fornos de fusão. Algumas das desvantagens do uso de pelotas auto-redutoras produto da redução por RHF nos fornos de arco elétrico são: possuir ganga na composição da pelota, adição de impurezas na fase metálica e ter uma baixa condutividade térmica.

O ferro esponja é processado em reatores que levam o metal à fusão junto com a ganga. Estes fornos podem ser: de arco elétrico, de arco submerso e alto-forno.

RedSmelt ^[23]

O processo RedSmelt trabalha com pelotas curadas a frio. Elas são selecionadas (8 a 16 mm) para sua alimentação ao forno. As pelotas são carregadas por camadas de até 30 kg/m². A carga é aquecida até 1643 K à pressão atmosférica.

O DRI é descarregado a quente e carregado em um forno de arco submerso (SAF), para levar o material à fusão. As principais vantagens do processo são:

- Flexibilidade no uso de agentes redutores.
- Uso de finos de minério de ferro como matéria-prima.
- Baixo tempo de redução (12 a 18 minutos).
- Uso de equipamentos com tecnologia comprovada.

Fastmet [24, 25]

O processo Fastmet é de propriedade da empresa Midrex Direct Reduction Corporation, encontrando-se no estágio piloto. No processo obtêm-se como produto DRI, briquetes a quente, ferro gusa. Formando parte como material redutor: carvão, coque ou carvão vegetal e como carga metálica: finos de minério de ferro ou resíduos siderúrgicos. A temperatura de trabalho do forno é de 1523 a 1623 K, por um período que pode variar de 8 a 20 minutos. O grau de metalização é de 90 a 95 %. O produto da reação é descarregado continuamente, podendo ser coletado para posterior briquetagem a quente, ou diretamente carregado em fornos elétricos.

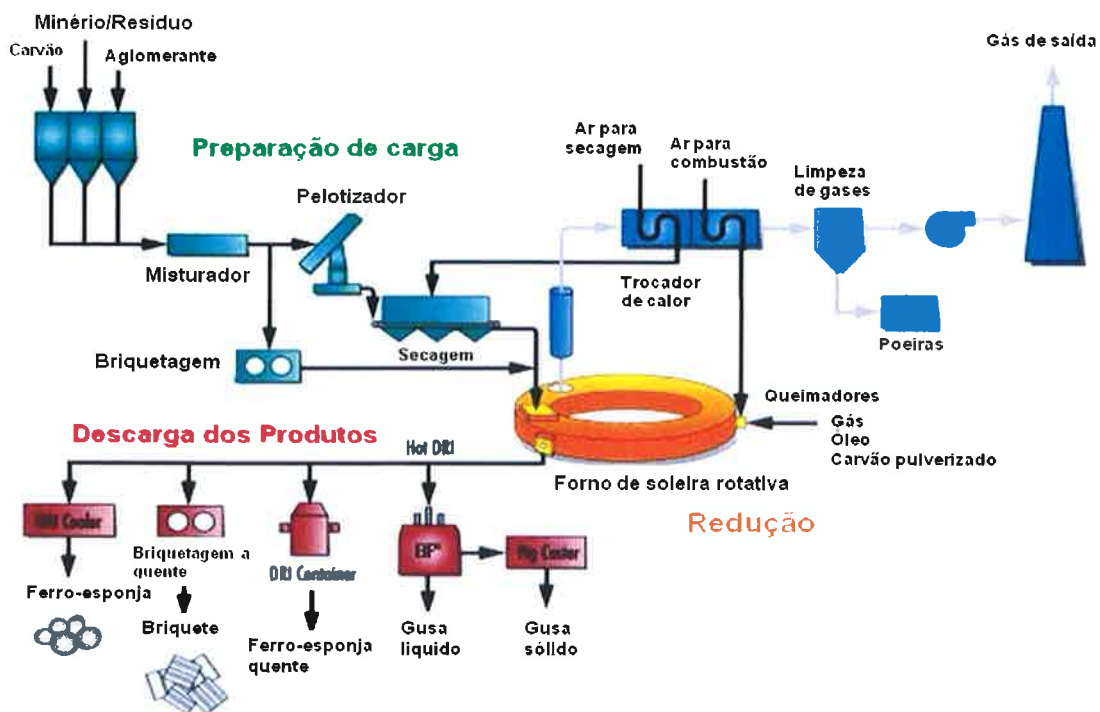


Figura 3.5: Representação esquemática do processo Fastmet [25]

ITmk3 [24, 25]

O processo ITmk3 (*Ironmaking Technology Mark Three*) é produto da evolução do processo Fastmet, encontrando-se na atualidade no estágio piloto. O processo utiliza como material de alimentação, pelotas auto-redutoras produto da mistura de finos de minério de ferro, agentes redutores e agentes ligantes. O diâmetro das pelotas utilizadas varia de 17 a 19 mm.

O forno tipo RHF apresenta três zonas de aquecimento: alimentação, redução e fusão e uma zona de resfriamento. A zona de alimentação ou secagem é análoga aos processos Fastmet e Redsmelt. Na zona de redução, acontece a redução dos óxidos metálicos e o aquecimento da ganga e cinzas. Nessa zona, produz-se a formação de uma camada metálica na superfície da pelota. Na zona de fusão, as fases reduzidas metálicas são coalescidas, produzindo o colapso da camada metálica e a separação completa das duas fases: escória e metal, isso acontece em torno de 1623 K e 1723 K.

As principais vantagens do processo são:

- Uso direto de finos de minério de ferro, como matéria-prima.
- Flexibilidade no uso de agentes redutores.
- Curto tempo de redução.
- Completa separação metal-escória.

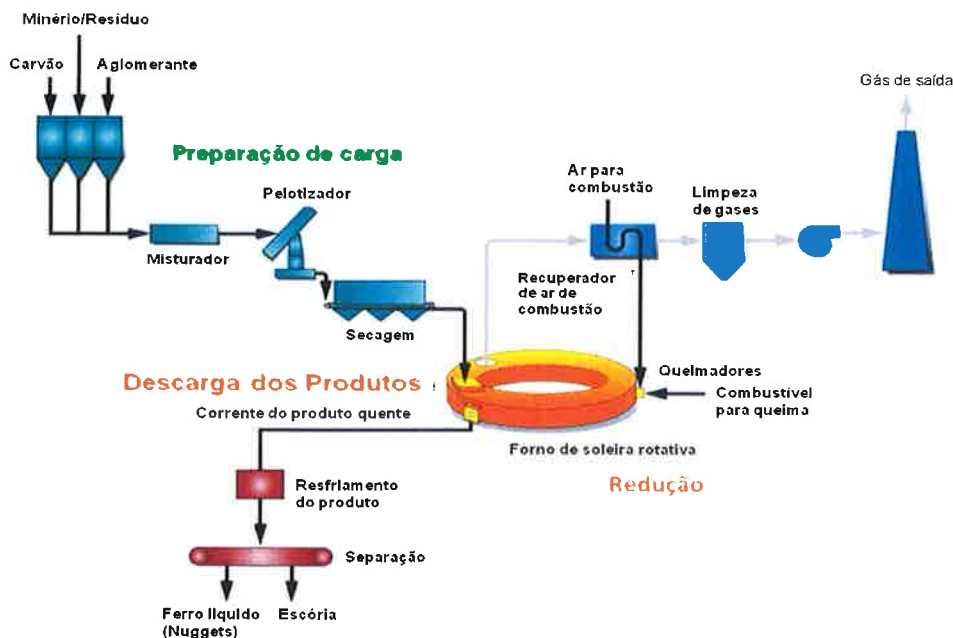


Figura 3.6: Representação esquemática do processo ITmk3 [25]

Inmetco^[24]

O processo Inmetco foi inicialmente projetado para a recuperação de Fe, Zn e Pb de poeiras de aciaria elétrica. O processo consiste basicamente em se fazer a pelletização da poeira juntamente com um agente redutor a base de carbono. As pelotas auto-redutoras são colocadas em um forno de soleira rotativa em uma temperatura até 1623 K. As pelotas possuem um diâmetro ~12mm e a altura do leito do forno corresponde a três camadas de pelotas.

O forno é alimentado por uma correia transportadora pivotada, com uma altura de três pelotas, aproximadamente. O forno está conformado de duas zonas: aquecimento (1/3 do forno) e redução (2/3 do forno). Devido às elevadas taxas de aquecimento, a redução dos óxidos é feita em no máximo 15 minutos. No processo os metais voláteis como o Pb e Zn são captados no sistema de tratamento de gases. Após a redução as pelotas podem ser coletadas para posterior briquetagem a quente, ou diretamente carregado no forno elétrico. As principais vantagens do processo são:

- Uso direto de finos de minério de ferro como matéria-prima
- Flexibilidade no uso de agentes redutores
- Baixo tempo de redução
- Uso de equipamentos com tecnologias comprovada.

Maumee (DryIron)^[23]

O processo utiliza um forno RHF que reduz pelotas e briquetes a partir de uma mistura de finos de minério de ferro, resíduos siderúrgicos e um agente redutor. As pelotas auto-redutoras não utilizam ligantes para sua aglomeração. As pelotas auto-redutoras apresentam 4% de carbono em excesso em sua composição

O processo tem como objetivo principal o reciclagem de resíduos siderúrgicos, produzindo DRI e óxidos de zinco como subproduto.

As principais vantagens do processo são:

- Uso direto de finos de minério de ferro como matéria-prima;
- Flexibilidade no uso de agentes redutores;
- Baixo tempo de redução;
- Uso de equipamentos com tecnologias comprovada;

b) Fornos de cuba

Estes tipos de fornos constituídos basicamente por um reator, obtendo-se metal líquido como produto final. A seguir são apresentados os processos aplicados no Brasil.

Tecnored ^[26]

O processo Tecnored foi desenvolvido no Brasil, encontrando-se no momento como processo emergente, cujas peculiaridades são o uso de pelotas auto-redutoras e a ocorrência de redução e fusão em um único reator. O forno Tecnored é esquematizado na figura 3.7

O forno está constituído basicamente de três zonas:

- a) Cuba superior: Etapa inicial do aquecimento do material, onde o material sofre alguma pré-redução. O processo de redução ocorre nas zonas perto das ventaneiras secundárias, por onde o ar frio é injetado. Este ar frio em contato com o CO proveniente da zona de fusão e o CO produto da redução das pelotas auto-redutoras, gera calor para a redução.
- b) Zona de fusão: onde as pelotas auto-redutoras são totalmente reduzidas e fundidas. O combustível sólido é alimentado em direção à zona do cadinho, permitindo um melhor aproveitamento do CO, produzido pela reação de gaseificação do carbono (Boudouard).
- c) Zona do cadinho: Na parte inferior do cadinho é injetado ar pré-aquecido que junto com o combustível, gera energia necessária à fusão das pelotas auto-redutoras e à separação das fases metal escória.

A carga das pelotas auto-redutoras acontece entre 2 e 3 metros de altura, o que permite trabalhar a menores resistências mecânicas.

As vantagens de alimentação do forno elétrico são maiores com gusa líquido ou ferro líquido, provenientes do alto forno em comparação ao carboneto de ferro e materiais pré-reduzidos, devido a uma maior produtividade, menor consumo de energia elétrica e quantidade de escória.

De acordo aos processos anteriormente descritos, estes têm maior aplicação segundo o lugar onde será implementado, dependendo principalmente, da disponibilidade de energia de baixo custo^[22].

Foram apresentados os processos mais utilizados na utilização de aglomerados redutores para a extração de minérios pobres e recuperação de resíduos siderúrgicos. Não tendo bibliografia referente à utilização industrial de fornos para recuperação de resíduos níquelíferos, é tomado como referência estes tipos de processos. Devido à presença de alta quantidade de material estéril do resíduo níquelífero do processo Caron, pode-se dizer que ficaria dificultada a aplicação de estes processos consolidados.

FORNO TECNORED *(Patenteado em 40 países)*

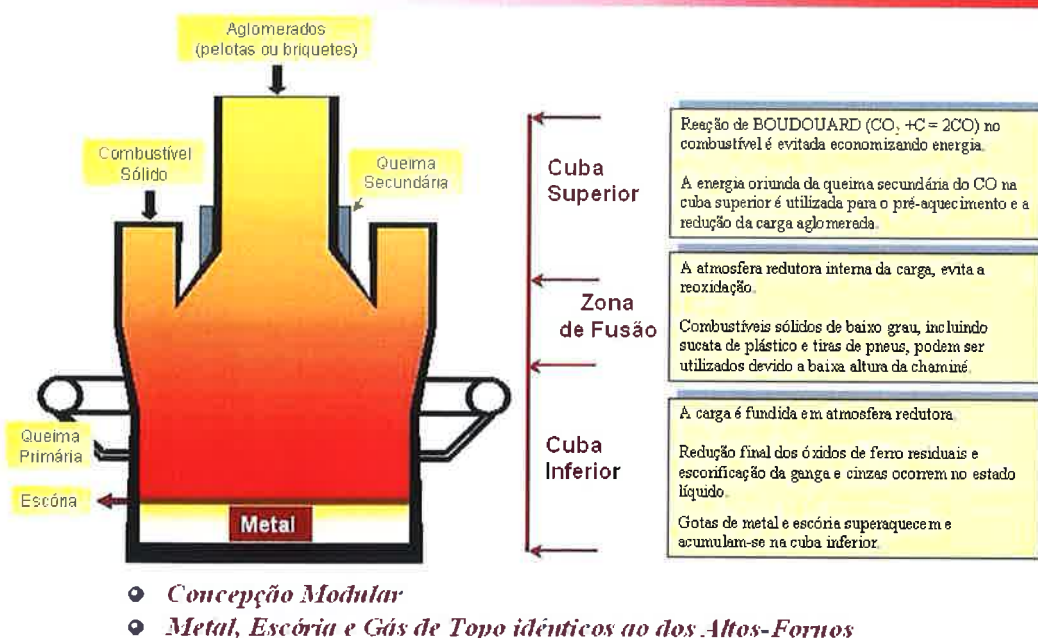


Figura 3.7: Representação esquemática do forno TecnoRed^[23]

3.7 Princípios básicos de aglomeração^[27]

As forças que contribuem na formação de pelotas a verde, são divididas em duas classes:

- Força física
- Força mecânica

As forças físicas que são responsáveis pela aglomeração podem ser devidas:

- Forças interfaciais e de capilaridade devido à presença de fase líquida.
- Atração entre partículas sólidas, devido às forças de Van der Waals, forças magnéticas ou eletrostáticas;
- Forças de adesão e coesão;

A resistência do aglomerado a verde por força física depende de outros fatores como: (1) Tamanho de partículas; (2) distribuição granulométrica; (3) área superficial específica; (4) estrutura cristalina; (5) densidade; (6) molhabilidade; (7) composição mineralógica; (8) porosidade e (9) tipos de aditivos utilizados.

A maior força física acontece quando um sólido encontra-se completamente rodeado por uma superfície líquida, tendo como resultado uma atração pela força de capilaridade entre as partículas, devido à tensão superficial. A força de capilaridade depende da distribuição do líquido e o ar no aglomerado.

As forças mecânicas são requeridas para que as partículas sólidas e o líquido entrem em contato, é o momento no qual as forças físicas tornam-se operantes.

As forças mecânicas são:

- As forças ocasionadas pelo rolamento das partículas no processo de pelletização que provocam a compactação das pelotas.

A quantidade e variação no tamanho das pelotas são divididas em três mecanismos ^[27]:

a) Mecanismos que ocasionam o aumento do tamanho da pelota

Nucleação

As partículas inicialmente entram em contato com o líquido, após este cobrir toda sua superfície. As partículas molhadas entram em contato umas com as outras dando origem à etapa inicial de formação de núcleos na aglomeração, este fenômeno é atribuído à tensão superficial da fase líquida.

Coalescimento

Esses núcleos, por sua vez, colidem com outros núcleos e, devido às forças de capilaridade, conduzem à formação de partículas de maior tamanho “coalescidas”. O processo coalescimento e crescimento do aglomerado acontecem simultaneamente com a compactação do mesmo, minimizando a presença de poros no aglomerado. A máxima taxa de crescimento é mostrada quando o excesso de água é observado sobre a superfície da pelota.

Aglomeração por camadas

Sobre estas unidades aglomeradas são aderidas partículas finas na forma de camadas, formando assim uma nova unidade aglomerada.

b) Mecanismos que ocasionam a diminuição do tamanho da pelota;

A diminuição de tamanho é classificada por sua intensidade de desagregação descrita a seguir:

- Desagregação total: é o mecanismo oposto à nucleação;
- Desagregação parcial: é o mecanismo oposto ao coalescimento;
- Desagregação em camada: é o mecanismo oposto à aglomeração por camadas.

c) Transferência por abrasão

A transferência de massa acontece quando duas unidades aglomeradas colidem ficando uma das unidades com uma parte da massa da outra, como é observado na figura 3.8

Cabe mencionar que todos os mecanismos descritos acontecem simultaneamente no processo de pelletização.

Os três mecanismos mencionados são esquematizados na figura 3.8

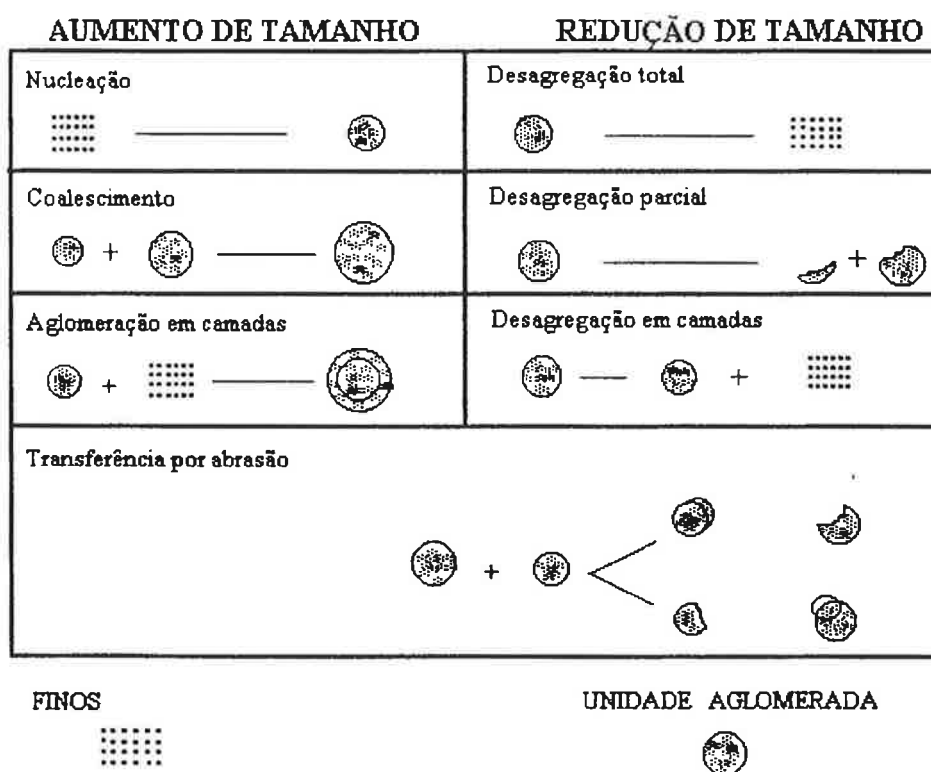


Figura 3.8: Mecanismos que ocasionam a variação de tamanho dos aglomerados durante o pelotamento ^[27].

3.8 Parâmetros do processo de fabricação de pelotas auto-redutoras ^[27-29]

As principais variáveis do processo são: composição granulométrica das matérias-primas (minérios, resíduos, material redutor, aglomerantes e fundentes); porosidade das matérias-primas; porosidade da pelota; composição química das matérias primas; composição da pelota; processo de mistura; processo de pelotização e tamanho das pelotas.

a) Composição granulométrica

É uma das variáveis mais sensíveis do processo, sendo desejável um tamanho de partícula muito fino, permitindo uma melhor interação entre partículas, devido à maior área de contato entre elas, esta propriedade atribui à pelota auto-redutora uma maior resistência após a redução.

b) Porosidade

Quanto maior a porosidade intrínseca das partículas, maior será a adesão entre elas, devido às forças de capilaridade, permitindo melhor pelletização e resistência mecânica a verde. As forças de capilaridade na pelota verde diminuem no processo de secagem, sendo substituído pelas ligações químicas de hidratação, que conferem maior resistência mecânica após a cura e cuja intensidade depende dos elementos que a formam. Outro fenômeno observado é que há o aumento da porosidade e a tendência à crepitação diminui.

c) Composição química

Tem uma importante influência na resistência das pelotas auto-redutoras a quente, na faixa entre 973 K a 1173 K. Quando acontece a decomposição por calcinação, tendo perdas de ligações químicas resultante da desidratação, ao mesmo tempo, as ligações químicas são refeitas proporcionando resistência mecânica a quente. Os fundentes que compõem a pelota auto-redutora facilitam à sinterização a baixa temperatura, especialmente aqueles fundentes que apresentam baixa temperatura "liquidus". O fundente também cumpre a função de aditivo que se difunde na superfície das partículas gerando defeitos cristalinos e acelerando a sinterização.

d) Material redutor

O excesso considerável da quantidade de redutor na pelota auto-redutora diminui a resistência mecânica das pelotas, além de diminuir a densidade da mesma.

e) Processo de mistura

O objetivo do processo é obter uma mistura homogeneizada. Inicialmente os elementos constituintes da pelota são secos em separado, para logo serem misturados em um misturador de laboratório.

A boa distribuição homogênea de componentes é fundamental para permitir que as forças de aglomeração atuem em todo o volume da pelota ajudando a obtenção de uma maior resistência mecânica.

f) Pelotização

O material logo após ser misturado é aglomerado, geralmente na fase comercial é realizado por pelletização por disco. O princípio básico do processo consiste na nucleação e no crescimento do aglomerado. Os componentes hidrofílicos e a partícula de tamanho menor favorecem a aglomeração e resistência mecânica a verde.

O excesso de umidade, aliado à menor compactação, resulta na formação de porosidades de maiores tamanhos na pelota seca. As maiores porosidades da pelota são formadas na etapa de secagem das mesmas, dotando-as de menor resistência mecânica.

São duas as tecnologias principais que se destacam na produção dos aglomerados auto-redutores: a pelletização e a briquetagem.

O processo de pelletização: inicia-se com a preparação dos materiais que estarão presentes na pelota, para logo serem misturados e dosados de forma contínua ao pelletizador. Os pelletizadores mais utilizados são: discos e tambores;

O disco pelletizador, ao contrário do tambor, associa as operações de pelletização e classificação em uma operação, além de produzir pelotas com uma estreita faixa de diâmetro.

A pelletização a disco depende das seguintes variáveis:

- a) Diâmetro, inclinação e rotação do disco pelletizador;
- b) Sistema de carregamento do pelletizador;
- c) Sistema de umedecimento.

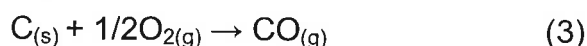
Cada uma das variáveis mencionadas influencia na velocidade de crescimento, e, portanto, nas propriedades mecânicas e cinéticas das pelotas.

3.9 Redução carbotérmica

Na redução carbotérmica de resíduos niquelíferos é obtida uma liga metálica de Fe, Ni, Co e Cu. Geralmente por meio da redução com carbono. As reações de redução por carbono ocorrem através de dois mecanismos: 1) reação sólido-sólido (redução direta) 2) reação de intermediários gasosos de CO e CO₂ (reação indireta). O mecanismo por intermediários gasosos é considerado por vários pesquisadores

[30-33], o processo no qual acontece à maioria das reações de redução. Tal mecanismo consiste na reação simultânea de gasificação do carbono (Boudouard), e a reação de redução dos óxidos metálicos pelo gás CO, o gás produzido de cada reação é reagente da outra.

A seqüência de redução inicia-se pela formação do CO pela reação do carbono com o oxigênio livre na atmosfera, que é produto da decomposição dos elementos oxidantes na pelota.



O monóxido de carbono também pode gerar-se pelo contato entres os óxidos presentes na pelota: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO , NiO , CoO , CuO .



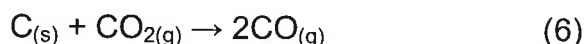
Onde:

$a = 2, 3, \text{ ou } 1$	$b = 3, 4 \text{ ou } 1$
$c = 3, 1 \text{ ou } 1$	$d = 4, 1 \text{ ou } 0$
$n = 1/3, 1 \text{ ou } 1$	$m = 2/3, 3 \text{ ou } 1$

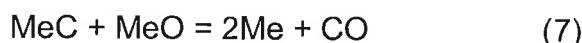
O CO formado nestas reações reage com os óxidos para formar CO_2 .



O CO_2 dessa reação reage com o carbono presente na pelota para regenerar o CO (eq. 6). Este ciclo é repetido até esgotar-se o carbono ou o oxigênio produzido pela decomposição dos elementos oxidados presentes na mistura.



Durante o processo de redução com excesso de carbono também se formam carbetos, que na presença de óxidos a elevadas temperaturas, reagem como é ilustrado na equação (7).



As equações (5) e (6) são representadas na figura 3.9, na forma de gráficos de $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ versus $1/T$, onde o equilíbrio entre as duas reações é alcançado na interseção entre as curvas que as representam, proporcionando-nos a temperatura e relação $\log P_{CO_2}/P_{CO}$ de equilíbrio. Se a reação acontece a temperaturas maiores que a de equilíbrio a mistura gasosa ($\log P_{CO_2}/P_{CO}$) tomará um valor intermediário entre as duas reações (5) e (6).

O ferro, elemento encontrado em maior quantidade no resíduo níquelífero, encontra-se principalmente na forma de óxidos de Fe_3O_4 e de Fe_2O_3 e na forma de silicatos. No processo de redução da hematita para magnetita, ocorre um grande rearranjo estrutural, devido à mudança da rede hexagonal (hematita) a cúbica (magnetita). Nesse grande rearranjo de hematita a magnetita, geram-se defeitos entre cristais, pelo aumento de volume, tornando a magnetita porosa. No caso da transformação da magnetita à wustita, as tensões geradas pela transformação são absorvidas pela deformação plástica da wustita, não provocando defeitos no material e mantendo uma mesma estrutura. Como os materiais porosos facilitam a entrada e saída de gases redutores, a redução de hematita em ferro terá uma maior velocidade que de magnetita a ferro

No caso dos óxidos de Ni, Co e Cu não são contemplados transformações como as apresentadas com os óxidos de ferro.

Ruzickova ^[28] realizou-se ensaios padronizados para a determinação da reductibilidade do minério de ferro, esses dados são mostrados na tabela 3.1 podendo-se observar que a reductibilidade da fayalita é ~50 vezes menor que a hematita natural.

Tabela 3.1: Reductibilidade de óxidos e silicatos^[28]

Mineral	Reductibilidade (%)
Hematita natural	49,90
Hematita quimicamente pura	48,80
Magnetita natural	26,70
Magnetita quimicamente pura	37,60
$\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$	40,10
$2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$	28,50
$\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$: x = 0 (fayalita)	1,00
x = 0,25	2,10
x = 0,50	2,70
x = 1,0 (cristalina)	6,60
x = 1,0 (vitrea)	3,10
x = 1,5	4,20

3.10 Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro, níquel, cobalto, cobre e silício da Lama Negra ^[34]

A análise termodinâmica permite determinar se uma reação pode acontecer ou não, utilizando para esta análise dados como a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio, para as distintas reações. No entanto, a termodinâmica não determina a velocidade de reação já que estes parâmetros são determinados pela análise cinética do processo, sendo necessária a análise de ambas as condições para a determinação se a reação vai ocorrer.

O primeiro passo da análise consiste na verificação das energias livres de Gibbs (ΔG°) de formação dos óxidos mais representativos mostrados na tabela (3.2), a qual é definida pela combinação da primeira e da segunda lei da termodinâmica, sendo representada a seguir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln (Q) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln (K) \quad (9)$$

Em condições de equilíbrio quando $\Delta G=0$, e $Q=K$, onde K é a constante de equilíbrio, tem-se:

Onde: ΔG° = energia livre padrão de Gibbs.

Tabela 3.2: Energia livre padrão de formação dos principais elementos reduzíveis no resíduo onde $\Delta G^\circ = A + BT$ < > Sólido, { } líquido, () gasoso ^[35-38]

Nº	Reação Química	A	B
1	<Fe ₂ O ₃ > = 2<Fe> + 3/2(O ₂)	194580	-59,91
2	<Fe ₃ O ₄ > = 3<Fe> + 2(O ₂)	263430	-73,46
3	<FeO> = <Fe> + 1/2(O ₂)	63030	-15,38
4	<FeO.Cr ₂ O ₃ > = <Fe> + <Cr ₂ O ₃ > + 1/2(O ₂)	75700	-17,35
5	<Cr ₂ O ₃ > = 2<Cr> + 3/2(O ₂)	265330	-59,11
6	<NiO> = <Ni> + 1/2(O ₂)	56310	-20,57
7	<CoO> = <Co> + 1/2(O ₂)	58700	-18,8
8	<CuO> = <Cu> + 1/2(O ₂)	36390	-20,4
9	<MnO> = <Mn> + 1/2(O ₂)	92940	-18,24
10	(CO ₂) = <C> + (O ₂)	94490	0,13
11	(CO) = <C> + 1/2(O ₂)	27340	20,5

O segundo passo é obtenção da energia livre padrão de formação dos óxidos reduzidos pelo gás CO formado através da reação de Boudouard. Esta energia livre é obtida pela combinação das reações expostas na tabela 3.2 pela reação de Boudouard, isso para cada reação avaliada, está apresentado na tabela (3.3). O mesmo processo de conformação da figura 3.9 é tomado à elaboração da figura 3.10, as tabelas de energia livre padrão de formação são mostradas no Anexo C

Tabela 3.3: Possíveis reações químicas durante a pré-redução carbotérmica dos óxidos reduzíveis $\Delta G^{\circ}_T = A + BT$

Nº	Combinação	Reação Química	A	B
13	10-11.	$2(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + (\text{CO}_2)$ (Boudouard)	-39810	40,87
14	1-2-3-10-11.	$3\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = 2\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + (\text{CO}_2)$	-10270	53,18
15	2-3-10-11.	$1/4\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + (\text{CO}) = 3/4\langle \text{Fe} \rangle + (\text{CO}_2)$	-60565	2,005
16	3-10-11.	$\langle \text{FeO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{CO}_2)$	-4120	4,99
17	4-10-11.	$\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	8550	3,02
18	4-5-10-11.	$\langle \text{FeOCr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr} \rangle + 4(\text{CO}_2)$	72430	5,02
19	6-10-11.	$\langle \text{NiO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Ni} \rangle + (\text{CO}_2)$	-10840	-0,2
20	7-10-11.	$\langle \text{CoO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Co} \rangle + (\text{CO}_2)$	-8450	1,57
21	8-10-11.	$\langle \text{CuO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Cu} \rangle + (\text{CO}_2)$	-30760	-0,03
22	9-10-11.	$\langle \text{Mn} \rangle + (\text{CO}) = (\text{Mn}) + (\text{CO}_2)$	30400	-0,59

Assumiram-se à análise termodinâmica imediata os seguintes dados, para que a redução ocorra totalmente por intermediários gasosos, onde os óxidos e os elementos presentes são puros, ou seja, com atividade unitária e que as atividades dos dois gases são iguais as suas pressões parciais

$$K = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \quad (10)$$

Substituindo a energia livre padrão na equação (9) para cada temperatura avaliada, obtém-se o valor da constante de equilíbrio da reação, K, para cada reação. O valor de K possibilita calcular a relação de pressões de $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, que versus a temperatura ($10^4/T$) permite desenhar o diagrama de Chaudron (figura 3.9 e 3.10).

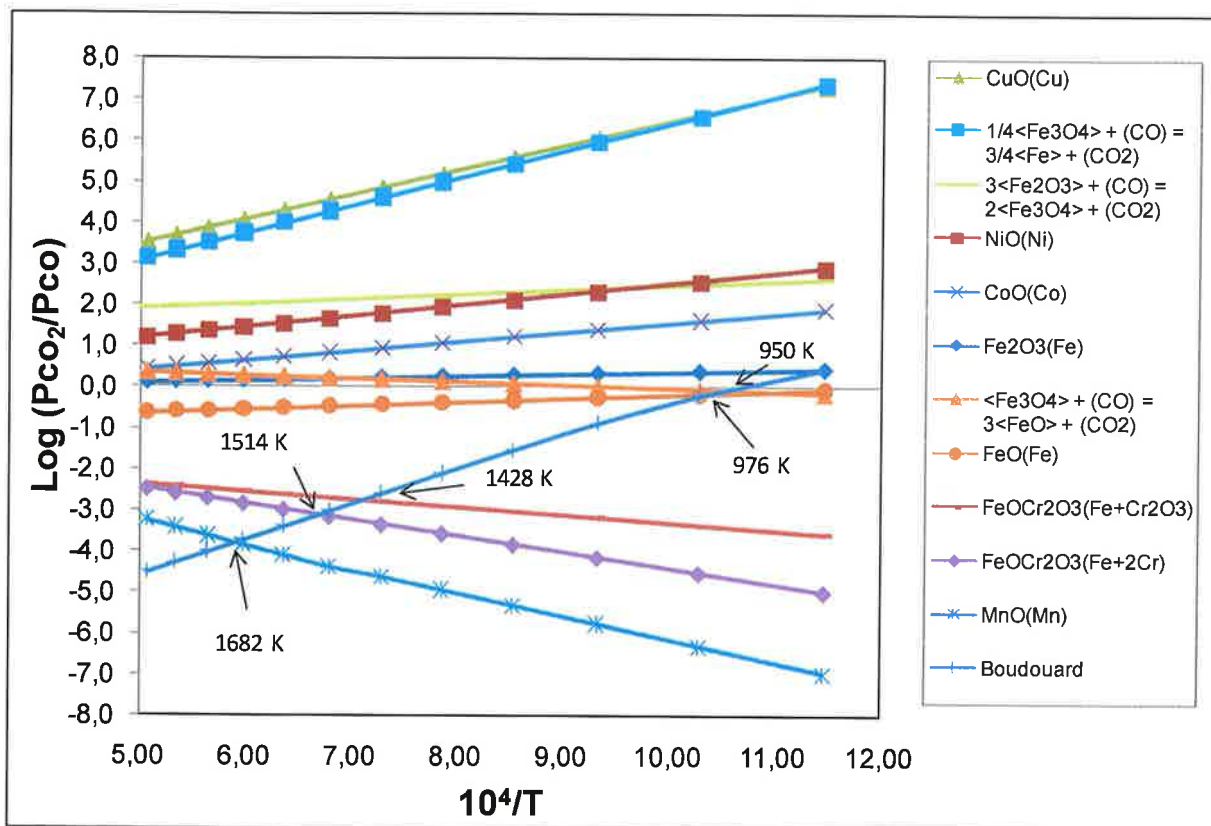


Figura 3.9: Relação P_{CO_2}/P_{CO} em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO mostradas na tabela 3.3, considerando $P_{CO_2} + P_{CO} = 1$ e atividade dos óxidos e elementos presentes igual a 1.

No caso da redução de um óxido metálico com CO na ausência de carbono sólido, pode-se ignorar a presença da curva da reação de Boudouard.

A relação p_{CO_2}/p_{CO} com uma pressão total de $p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ é mostrada na figura 3.9 para vários metais de importância industrial. Para valores maiores ou menores da pressão total, a curva desloca-se para cima ou para abaixo, de acordo com a expressão de equilíbrio. Entretanto assume-se que os metais e os óxidos coexistam como fase condensada, ou seja, com atividade perto ou igual a um, neste caso as pressões parciais estão em função da temperatura.

No diagrama de Chaudron, pode-se observar que as reduções dos óxidos metálicos ocorrem quando a relação das pressões parciais de gases p_{CO_2}/p_{CO} na atmosfera cai a uma região acima da curva de Boudouard e abaixo da curva de equilíbrio da referida reação. Para os óxidos de níquel, cobalto e cobre se reduzirão para relação de p_{CO_2}/p_{CO} de 10^5 e 10^2 , ou seja, com concentrações muito pequenas

do gás CO, suas curvas não interceptam a curva de carbono (Boudouard), mesmo em baixas temperaturas. Neste caso, a temperatura e a composição da mistura gasosa estarão determinadas pela reação cinética. No caso dos óxidos puros, tais como: Cr_2O_3 , MnO e SiO_2 , para sua redução pelo gás CO é necessária uma relação de gases na qual se encontre virtualmente livre de CO_2 . Estas condições são aplicáveis para uma atividade perto ou igual a um, onde a somatória das pressões parciais é igual a um como é mostrado na figura 3.9.

Como será mostrada na caracterização do resíduo (capítulo 4–materiais) a maioria dos metais presentes no resíduo encontra-se na forma de compostos silicatados. No presente estudo será dada maior ênfase à formação de silicatos de níquel como é mostrado da figura 3.10.

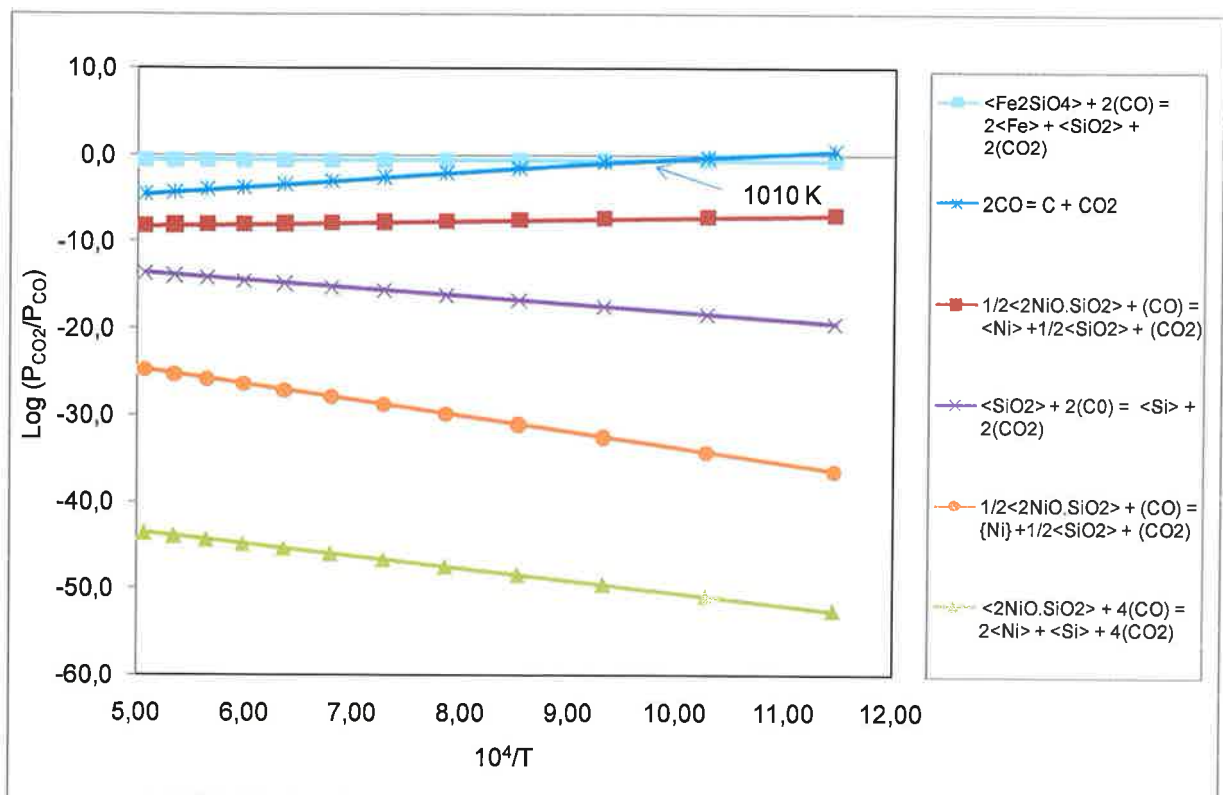


Figura 3.10: Relação $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ em função da temperatura das reações mostradas no Anexo C, considerando $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 1$ e atividade dos óxidos e elementos presentes igual a 1.

Na figura 3.11 observaram-se as reações de silicatos de níquel pelo óxido cálcio, sendo esse adicionado na pelota do tipo PARN2 na forma de cal hidratada, pode-se observar a ação favorável na redução do silicato de níquel e ferro, este

tema será aprofundado no capítulo 4 (métodos). Também se observou o caráter redutor do ferro metálico na redução do silicato de níquel. Essa reação é esperada, já que o ferro é o elemento metálico que se encontra em maior porcentagem na pelota auto-redutora.

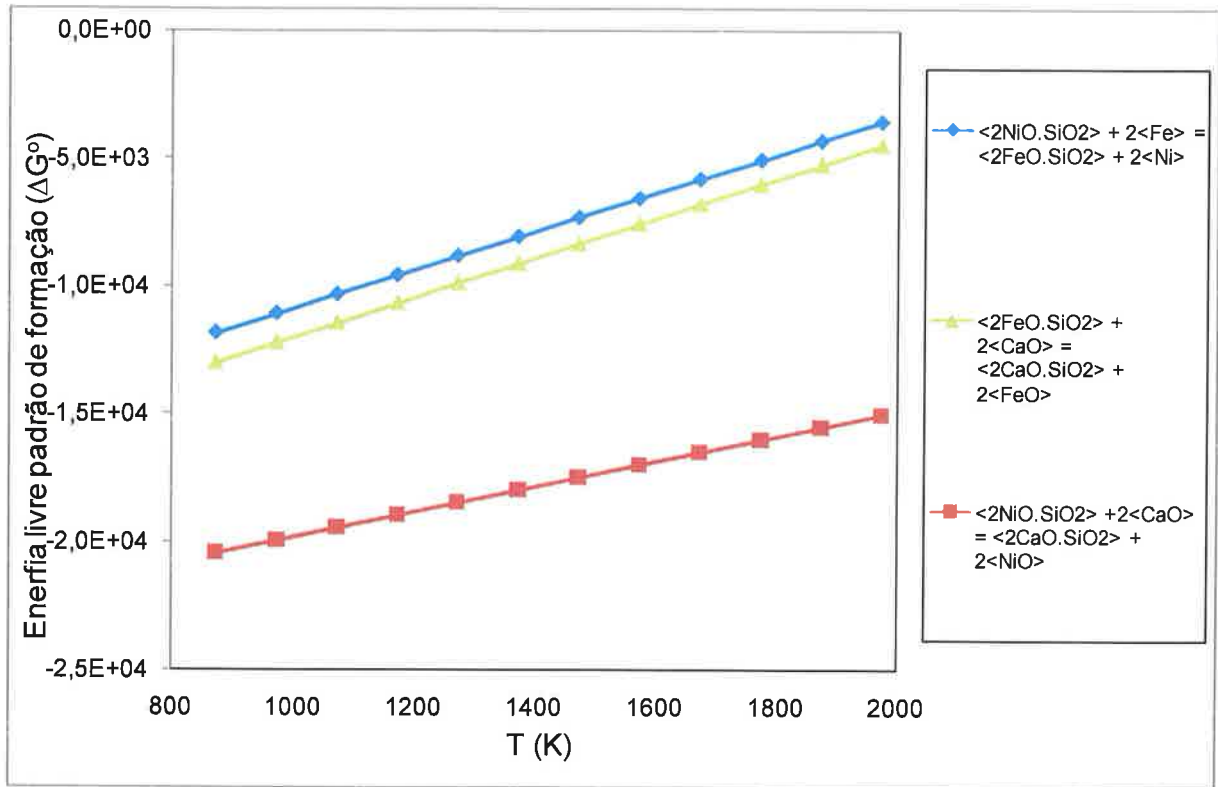
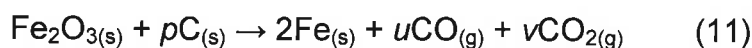


Figura 3.11: Relação de energia livre padrão de formação versus temperatura das reações mostradas no Anexo D, considerando a atividade dos reativos igual a 1.

3.11 Cinética da pelota auto-redutora

Na análise cinética são contemplados os óxidos de ferro, níquel, cobalto e cobre, sendo o mecanismo mais estudado a redução de óxido de ferro por redutores sólidos como: carvão mineral, coque de petróleo, carvão vegetal, grafita etc.

A redução do óxido de ferro (puro) pelo gás CO acontece desde que as condições termodinâmicas e cinéticas sejam favoráveis, seguindo regularmente as seguintes etapas de redução $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.



Segundo Mourão ^[33] não há uma estequiometria definida para a reação global de redução do ferro, sendo os coeficientes p , u , e v dependentes das velocidades

relativas das reações parciais, dos óxidos de ferro pelo CO e da reação de Boudouard.

A tabela 3.4 apresenta os dados obtidos por pesquisadores de mecanismos controladores de redução do óxido de ferro pelo CO e sua energia de ativação aparente para cada caso. É observada uma grande diferença, nos valores de energia de ativação encontrados, cujas diferenças são atribuídas às condições de operação das experiências.

Tabela 3.4: Resumo das energias de ativação de reação entre óxidos de ferro e carbono

Autor	E_A (kJ/mol)	Temperatura (K)	Características	Mecanismo Controlador
Fruehan ^[30]	293,00	1173 - 1473	Fe ₂ O ₃ - FeO	Reação de Boudouard
	334,00		FeO - Fe	
Rao ^[39]	301,50	1230 - 1360	Mistura de hematita com carbono em pó	Reação de Boudouard
Seaton et al ^[40]	125,60	1073 - 1473	Acima 1273K	Reação de Boudouard e/ou transferência de calor
	238,60		Abaixo 1273 K	
Srinivasan e Lahiri ^[41]	416,7: 20% red. 285,5: 60% red. 56,0: 80% red.	1198 - 1333	E_A em 3 estágios de redução (20, 60 e 80%)	Reação de Boudouard no início e redução de óxidos
Abraham e Ghosh ^[42]	140,00	1153 - 1315	FeO - Fe	Reação de Boudouard
Wang et al. ^[43] (não isotérmico)	68,95	1323 - 1573	Estágio inicial	Redução óxidos
	82,61		Estágio final	
	296,00		Fe ₂ O ₃ - FeO	
Ajersch ^[44]	182,00	1100 - 1400	Fe ₂ O ₃ - FeO	Reação química
	647,10		FeO - Fe	Difusão
Mourão ^[33]	183,5 - 398,5	1123 - 1423	Pelotas auto-redutoras	Reação de Boudouard
Mourão e Capocchi ^[45]	226,6	1173 - 1273	Pelotas auto-redutoras	Reação de Boudouard

3.12 Variáveis do processo de auto-redução

A seguir descrevem-se as principais variáveis que influenciam na cinética de redução dos metais presentes no resíduo niquelífero.

a) Efeito da temperatura

A maioria da bibliografia usada para descrever o efeito da temperatura na redução indica que o aumento de temperatura favorece a velocidade do processo de redução [32, 33, 46] por meio de intermediários gasosos, isso independentemente do tipo de redutor utilizado. A temperaturas menores que 1223 K, o processo de redução é extremamente lento [47].

b) Efeito do redutor

Foram realizadas várias pesquisas [30, 33, 48] referentes às variáveis do redutor que podem afetar a velocidade de redução. Os redutores sólidos são caracterizados por sua reatividade na seguinte ordem crescente: coque de petróleo, carvão mineral e carvão vegetal. O maior teor de carbono fixo sobre estequiométrico na mistura provoca um aumento na velocidade de reação [39, 41, 44], devido à geração de maiores áreas de contato. Vários pesquisadores concluem que com uma relação C/Fe₂O₃ maior que três aumenta a velocidade de redução dos óxidos. A influência da quantidade de redutor diminui gradualmente ao aumentar a temperatura, devido à aceleração da velocidade de reação de Boudouard [39].

Rao [39] mostrou em sua pesquisa sobre cinética de redução de mistura de finos de hematita e carbono amorfo, que quanto menor a granulometria do redutor maior será a cinética global de redução, e esta conclusão foi corroborada por outros pesquisadores [44, 49, 50], devido à maior área de contato entre os reagentes. Este fenômeno diminui ao aumentar a temperatura de redução.

c) Efeito da basicidade

A basicidade pode afetar a composição da pelota de dois modos: 1) na reação entre os óxidos metálicos com a adição básica. Onde CaO reage com os compostos silicatados, tendo como produto a liberação do FeO, como é mostrado na figura 3.7 e 2) modificando a composição da fase escória

A escória depende da natureza dos constituintes da ganga e das praticas do processo de redução. Os principais compostos silicatados na pelota são: os alumino-silicatos, silicatos de magnésia etc. Um dos grupos mais representativos dos silicatos são os Ortosilicatos do tipo de Olivinas, os quais são freqüentemente encontrados na pelota.

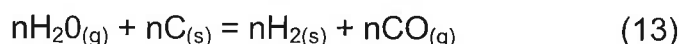
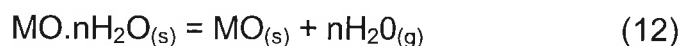
Fayalita	Fe_2SiO_4
Foristerita	Mg_2SiO_4
Larnita	Ca_2SiO_4
Olivina	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$
Monticellita	CaMgSiO_4
Ferromonticellita	CaFeSiO_4
Ca-Fe Olivina	$\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$

A pelota contendo Mg ou adicionado por dolomita produz a transição de Fayalita/Foristerita formando a Olivina $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, parte desta magnésia pode entrar como solução sólida vista na formula $\text{Ca}_x(\text{MgFe}_{2-x})\text{SiO}_4$. Parte do magnésio conforma o espinelio $(\text{MgFe}_2\text{O}_4)$, mas a maior porcentagem de Mg conforma a Olivina. Com o aumento do CaO a formação da Fayalita e Olivina diminuem gradualmente, formando-se em sua substituição Olivina de Ca-Fe. Ao incrementar-se a presença da Olivina de Ca-Fe, esta se transforma gradualmente em Ferromonticellita e Larnita os quais são acompanhados também por outros silicatos de cálcio.

O aumento dos cristais de silicatos na escória impede a redução dos óxidos de ferro e grãos de ferro cálcico, isto pela formação de uma camada vítrea que impede a passagem dos gases redutores

Seaton et al. ^[40] observou que ao aumentar o conteúdo de cal nas pelotas auto-redutoras de hematita, aumentava a velocidade de reação, o autor não encontrou uma justificativa para este fenômeno.

Segundo Mourão^[33] o aumento da velocidade de reação global pela presença de teores de cal em pelotas auto-redutoras de hematita, esta relacionada com a água de cristalização presente na cal, a qual não é eliminada na secagem, onde pode ocorrer as possíveis reações a temperaturas relativamente elevadas



Onde MO é um óxido passível de hidratação (CaO, MgO)

Esta água de cristalização reage com o carbono presente na pelota, proporcionando ao sistema uma maior presença agentes redutores (H₂ e CO). No processo de redução a água é regenerada formando-se assim um ciclo de gasificação/redução até que a água seja transportada para fora da pelota.

O autor também realizou experimentos com hematita calcinada e sem calcinar e observou uma maior velocidade de reação para pelotas de hematita sem calcinar.

A porosidade toma um maior efeito nas pelotas com adição básica, já que estes elementos podem se decompor gerando uma maior quantidade de poros, alterando as propriedades de redução.

d) Agentes inibidores

Fruehan ^[30] mostra nos resultados de sua pesquisa, a formação de FeO.SiO₂ que retardaria a reação global, este fenômeno segundo o autor, formaria uma camada densa de FeO.SiO₂ sobre a superfície do FeO reduzido e o redutor.

Seaton, Foster e Velasco ^[40, 51] mencionam em seus resultados que o produto da reação sólido-sólido a uma pressão atmosférica e a uma temperatura de trabalho cumpre uma pequena função inibidora na cinética global de redução, onde a reação principal se dá por redução sólido-gás. Os autores listam outros fatores inibidores na cinética global de redução.

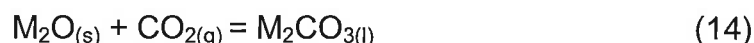
- A diminuição da área superficial de ambos os sólidos durante a redução;
- A interação da atmosfera inerte externa com a atmosfera interna da pelota, diluindo as pressões parciais CO e CO₂, especialmente nos estágios avançados de redução;
- A diminuição do fluxo de calor necessário à reação de Boudouard possa ocorrer.

Mourão ^[32] efetuou experiências nas quais só foi aplicado um fluxo inicial de argônio, de maneira que o gás gerado pela reação de redução (CO e CO₂), não seja arrastado pelo gás inerte. Obteve-se uma maior velocidade de redução. O que corrobora o descrito por Seaton ^[40], já que o excesso de gás inerte inibe a cinética

global de reação. Esta penetração é dificultada em temperaturas de processos maiores. Rao ^[39] mostrou, que o CO produto da reação de Boudouard submetido a menores temperaturas tem um comportamento inibidor, por outro lado foi observado que o aumento da pressão de CO retarda a reação de gasificação de carbono ^[47, 52] devido à maior presença de sítios ativos do CO que substituiria os sítios ativos do CO₂ na superfície das partículas de carbono, o que ocasionaria uma diminuição na cinética de gaseificação do carbono

e) Agentes catalisadores

Vários pesquisadores ^[32, 33, 46, 47, 53] concluíram que a temperatura tem uma grande influência na reação de gaseificação do carbono (Boudouard). Há outros fatores que também possuem uma função catalítica na cinética global de redução, como a descrita por Rao ^[39], que comprovou o efeito do Li₂O sobre a cinética de redução da hematita-carbono, cumprindo uma função catalítica sobre a reação de Boudouard, ele propôs o seguinte sistema:



Onde M₂O, é um óxido metálico, que ao reagir com o gás CO₂ produz um carbonato, sendo este produto (14) reagente da reação (15). A formação dos carbonatos na mistura de óxido de ferro-carbono fomenta a cinética global de redução, devido ao aumento de velocidade da reação de Boudouard, efeitos similares aconteceram com a adição dos carbonatos Li₂CO₃, Na₂CO₃ e K₂CO₃ ^[33, 54]. A ação catalítica do ferro puro sobre a reação de Boudouard é descrita por Rao ^[39] por meio da expressão:



Sendo esse um mecanismo cíclico de óxido-redução, comportamentos similares são relatados pelos metais Ni e Co, aumentando assim a taxa de gás CO no sistema ^[54]. O efeito catalisador em toda a reação não é o mesmo, este diminui à medida que a reação avança para o estado de equilíbrio termodinâmico ^[54]. O efeito

catalisador diminui consideravelmente, quando é submetido a altas temperaturas [33, 39]

3.13 Equações cinéticas

Foram desenvolvidos diferentes modelos matemáticos, para a descrição do mecanismo de redução de alguns óxidos. Esta descrição é feita por modelos matemáticos que permitem simular os comportamentos cinéticos. Alguns modelos são apresentados na tabela 3.5

Tabela 3.5: Equações matemáticas para auxiliar na descrição do mecanismo de reação no estado sólido [46]

Tipo	Equação
Parabólico	fr^2
Valensi-Barrer	$fr + (1 - fr)\ln(1 - fr)$
Ginstling-Brounstein	$1 - (2/3fr) - (1 - fr)^{2/3}$
Jander	$[1 - (1 - fr)^{1/3}]^2$
Anti-Jander	$[(1 + fr)^{1/3} - 1]^2$
Zhuralev et al.	$[(1 + fr)^{1/3} - 1]^2$
Linear grown	fr
Cilíndrico	$[1 - (1 - fr)^{1/2}]$
Esférico	$[1 - (1 - fr)^{1/3}]$
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1 - fr)]^{2/3}$
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1 - fr)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1 - fr)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1 - fr)]^{1/4}$
Mempel-Power	$fr^{1/2}$
Mempel-Power	$fr^{1/3}$
Mempel-Power	$fr^{1/4}$
Primeira ordem	$[-\ln(1 - fr)]$
Uma ordem e meia	$[(1 - fr^{1/2}) - 1]$
Segunda ordem	$[(1 - fr^{-1}) - 1]$

fr = Fração de reação

A escolha do modelo depende do ajuste dos dados experimentais, ou seja, o modelo que consiga ter o melhor ajuste à curva, este é o produto da equação cinética. A inclinação da curva toma o valor de constante de velocidade, k , à qual é substituída na equação de Arrhenius (19) para o cálculo de energia de ativação aparente, E_A . Este cálculo nos permite estimar os mecanismos controladores atuantes na cinética global de reação.

$$g(\alpha) = -kT \quad (18)$$

Onde: k : Constante de velocidade de reação em uma determinada temperatura

T : Tempo

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (19)$$

Onde: k_0 : Fator de frequência;

E_A : Energia de ativação aparente (J/mol);

R : Constante universal dos gases (J/mol K);

T : Temperatura (K).

4.0– MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas as seguintes matérias-primas para a elaboração das pelotas auto redutoras:

- Resíduo niquelífero;
- Coque de petróleo;
- Carboxi-metil celulose (CMC);
- Cal hidratada.

O resíduo niquelífero foi fornecido pela empresa Votorantim Metais, e constitui a matéria-prima principal para o desenvolvimento desta pesquisa. São apresentados a metodologia e resultados dos ensaios realizados no resíduo niquelífero, pelos métodos de: análise química (amostra no estado como foi recebida), análise granulométrica, separação por meio denso, separação magnética, fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (item 4.1).

Foram calculados composições de quatro tipos de pelotas com o mesmo resíduo niquelífero, variando as duas primeiras a quantidade de redutor (PARN1 e PARN2) e as duas últimas a variação da basicidade na pelota (B-1 e B-2), como mostrados no item 4.3. As matérias-primas foram secadas por separado em fornos de resistência numa temperatura de 393 K em intervalos de 24 h para o resíduo e 4 h para o coque de petróleo. O produto seco foi passado por uma malha 200 mesh (74 μm), onde aproveitou-se somente a fração passante. Em seguida as matérias-primas calculadas foram misturadas em um misturador Turbula por 30 minutos. A pelletização foi manual com um tamanho médio de pelota de 12 mm. A pelota foi seca na atmosfera por 28 dias. As experiências termogravimétricas foram realizadas em intervalos interrompidos para os quatro tipos de pelotas. Foi registrada a perda de massa para cada temperatura e tempos de trabalho. Com o uso dos dados de perda de peso e ajuda de equações cinéticas de reação permitiu calcular valores cinéticos para cada estagio avaliado.

4.1 Materiais

4.1.1 Resíduo Niquelífero

Os seguintes tipos de análises foram realizados na caracterização do resíduo: composição química; análise granulométrica; separações dos minerais por densidade; microscopia eletrônica de varredura; difração e Fluorescência de raios-X. Todas as respectivas análises foram efetuadas no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) no Departamento de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os resultados obtidos nestas análises encontram-se no anexo A. O procedimento de análise para a caracterização do resíduo é descrito através do fluxograma mostrado na figura 4.1.

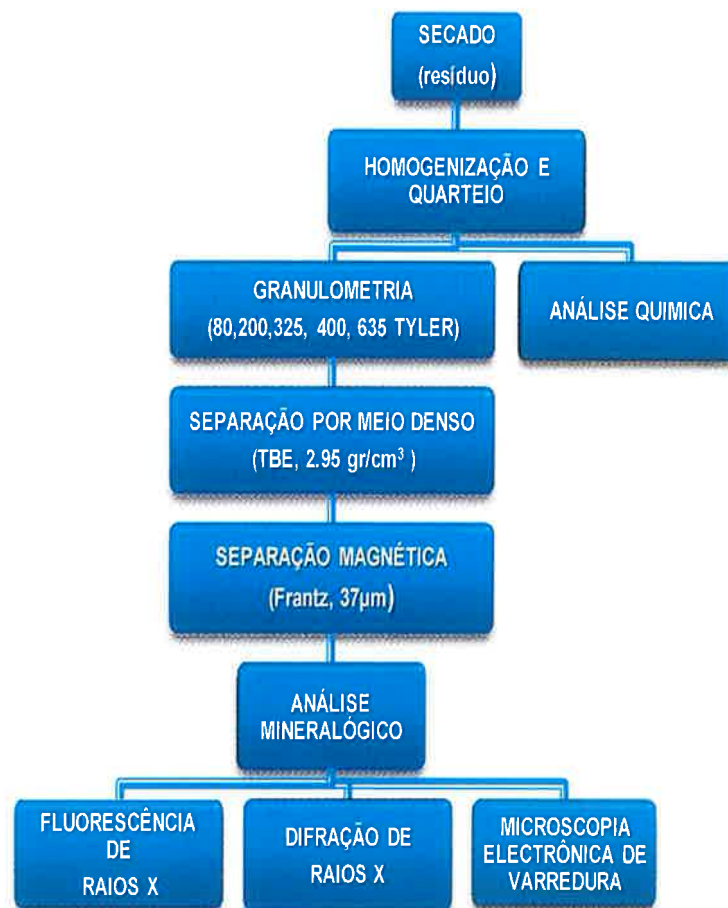


Figura 4.1: Fluxograma do processo de caracterização do resíduo niquelífero

A metodologia de análise adotada para a caracterização do resíduo consistiu em agrupá-las em três diferentes categorias: físico, químico e mineralógica ^[55]. Dados adicionais da caracterização são mostrados no Anexo A.

4.1.1.1 Caracterização física

a) Análise granulométrica:

Nesta análise foi empregada a classificação granulométrica por peneiramento a úmido, seguida de deslamagem em micro-ciclone do passante, estes resultados encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise granulométrica e porcentagens de Fe, Ni e SiO₂.^[56]

Fração mm	% massa		Teores, % massa		
	Retido	Acumulado	Ferro	Niquel	Oxi. Silício
>0,297	1,50	1,50	21,30	0,71	42,30
0,297 - 0,074	24,70	26,20	23,70	0,59	41,30
0,074 - 0,044	12,80	38,90	28,70	0,61	35,20
0,044 - 0,037	7,70	46,60	30,30	0,57	33,10
0,037 - 0,020	13,30	59,90	34,50	0,72	29,30
0,020 desl	28,20	88,10	39,20	0,62	26,50
Lama	11,90	100,00	42,50	0,39	19,50
Total calc.	100,00		32,90	0,60	31,50

b) Separação por meio denso:

No processo foi utilizada a escala de bancada juntamente com adição de líquido denso, TBE, com densidade 2,95 g/cm³. Este procedimento possuiu a finalidade de provocar a separação dos produtos flutuados e afundados. Estes resultados são mostrados na tabela 4.2.

c) Separação Magnética:

Dois equipamentos foram utilizados: primeiramente o separador magnético Frantz, modelo de barreiras em baixa intensidade de campo, para as frações acima de 0,037 mm. O segundo consistiu de um imã de mão, a úmido, para separação magnética de partículas de tamanho menores de 0,037mm. Os dois equipamentos completavam-se, pois pertenciam ao mesmo processo de separação de minerais. Este procedimento possuiu a finalidade de provocar a separação dos produtos magnéticos e não magnéticos dos produtos dos ensaios de separação por meio denso (flutuados e afundados).

Tabela 4.2: Análise de separação de minerais com porcentagens por frações separadas [56].

Fração (mm)	Produto	Massa (%)		Teores (%)									
		Ensaio	Amostra	Fe	Ni	Cu	Co	Cr	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
0,295	Flutuado magnético	22,7	0,3	18,5	1,21	0,24	0,07	0,87	0,53	48,1	6,63	6,73	0,30
	Flutuado não magnético	35,5	0,5	10,9	0,68	0,17	0,06	0,35	0,26	51,3	14,20	4,00	0,24
	Afundado magnético	34,9	0,5	35,5	0,49	0,14	0,10	1,73	0,79	28,9	7,24	4,87	0,31
	Afundado não magnético	6,9	0,1	11,6	0,31	0,10	0,08	0,91	0,80	44,6	3,90	25,10	3,53
	Total calculado	100,0	1,5	21,3	0,71	0,17	0,07	0,99	0,54	42,3	9,36	6,37	0,50
0,074	Flutuado magnético	17,8	4,4	23,8	1,12	0,18	0,07	0,98	0,71	44,1	6,69	6,50	0,31
	Flutuado não magnético	26,4	6,5	12,3	0,72	0,14	0,05	0,62	0,40	59,7	5,93	9,33	0,29
	Afundado magnético	34,7	8,6	40,3	1,47	0,12	0,07	1,96	0,80	24,9	6,68	4,03	0,23
	Afundado não magnético	21,1	5,2	10,6	1,16	0,02	0,01	4,35	0,32	43,0	7,57	21,20	5,03
	Total calculado	100,0	24,7	23,7	0,59	0,12	0,06	1,94	0,58	41,3	6,67	9,50	1,27
0,044	Flutuado magnético	8,4	1,1	17,8	1,44	0,19	0,04	0,96	0,29	52,5	6,67	6,06	0,30
	Flutuado não magnético	12,9	1,6	11,1	0,60	0,11	0,03	0,67	0,26	62,0	6,31	7,12	0,27
	Afundado magnético	53,7	6,9	40,6	0,56	0,12	0,05	1,66	0,63	24,5	6,42	4,22	0,22
	Afundado não magnético	25,0	3,9	16,0	0,45	0,06	0,05	6,11	0,46	38,4	8,90	15,10	2,15
	Total calculado	100,0	12,8	28,7	0,61	0,11	0,05	2,59	0,51	35,2	7,05	7,47	0,72
0,037	Flutuado magnético	10,4	0,8	16,3	1,24	0,14	0,04	0,83	0,26	47,2	6,13	5,21	0,30
	Flutuado não magnético	12,6	1,0	12,0	0,62	0,10	0,04	0,70	0,29	58,8	6,69	7,45	0,33
	Afundado magnético	56,3	4,3	41,9	0,50	0,11	0,07	1,44	0,70	24,5	6,31	3,15	0,20
	Afundado não magnético	20,7	1,6	17,1	0,40	0,07	0,03	7,48	0,40	33,7	9,97	15,70	1,90
	Total calculado	100,0	7,7	30,3	0,57	0,10	0,05	2,53	0,54	33,1	7,10	6,49	0,58
0,020	Flutuado magnético	13,8	1,8	19,0	1,51	0,15	0,02	0,97	0,23	51,3	7,28	5,51	0,35
	Flutuado não magnético	5,1	0,7	9,5	0,57	0,10	0,04	0,54	0,22	57,0	9,21	5,89	0,42
	Afundado magnético	73,0	9,7	41,0	0,61	0,09	0,04	1,67	0,65	22,8	6,80	4,10	0,25
	Afundado não magnético	8,1	1,1	18,2	0,49	0,10	0,05	7,24	0,43	33,2	9,48	15,00	1,81
	Total calculado	100,0	13,3	34,5	0,72	0,10	0,04	1,97	0,55	29,3	7,21	5,31	0,40
0,020 desl.	Magnético	88,9	25,0	41,8	0,62	0,11	0,05	1,29	0,67	24,5	6,41	4,05	0,25
	Não magnético	11,1	3,1	18,9	0,65	0,10	0,04	2,49	0,50	42,8	9,44	8,82	0,76
	Total calculado	100,0	28,2	39,2	0,62	0,11	0,05	1,43	0,65	26,5	6,75	4,58	0,31

4.1.1.2 Caracterização química

a) Análise química:

O equipamento usado foi o espectrômetro Axios, marca Panalytical. A amostra (resíduo niquelífero) foi analisada por fluorescência de raios-X, para a determinação dos elementos presentes. Esta técnica permitiu caracterizar os dados de forma semi-quantitativa para elementos compreendidos entre o flúor e o urânio.

A composição química do resíduo niquelífero reportado pelos Laboratórios da empresa Votorantim e de caracterização tecnológica (LCT-PMI-USP) junto com os resultados dos ensaios preliminares de redução (PMT-USP) nos permite estimar a composição química do resíduo niquelífero a ser utilizados em este trabalho de investigação. Os resultados são mostrados na tabela 4.3

Tabela 4.3: Composição química do resíduo níquelífero .

Componente	Fe	Ni	Cu	Co	Cr	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
Resíduo (% em massa)	29,70	0,54	0,13	0,07	2,00	0,70	30,00	7,50	6,50	0,80

A composição mineralógica estimada mostrada na tabela 4.4, é o resultado das seguintes análises efetuadas: fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração raios-X.

Tabela 4.4: Composição mineralógica estimada ^[56].

Fração mm	Massa (%)		Minerais (%)						
	Retenida	Acum	quarzo	Cromita	Olivina	Pirox+Anfib	Oxido. Fe	Willemsita	Oxido Mn
>0,297	1,5	1,5	17	3	14	33	28	2	3
0,297-0,074	24,7	26,2	10	7	22	29	28	2	3
0,074-0,044	12,8	38,9	10	9	14	27	37	2	2
0,044-0,037	7,7	46,6	11	9	14	23	40	2	2
0,037-0,020	13,3	59,9	12	7	8	21	48	2	2
0,020 desl.	28,2	88,1	15	5	9	4	63	2	2
Lama	11,9	100	15	3	9	5	66	1	1
Total	100		12	6	13	17	47	2	2

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

O microscópio utilizado foi o modelo Stereoscan 440, marca Leo e espectrômetro de raios X por dispersão de energia INCA, marca Oxford, com detector de Ge. O método de análise consistiu na irradiação de elétrons na amostra, permitindo avaliar tanto a forma qualitativa quanto a semi-quantitativa e a morfologia. As amostras analisadas (embutidas) foram recobertas com um filme fino de carbono, para torná-la condutora. As amostras analisadas são mostradas nas figuras 4.2 e 4.3 na qual descrevem suas respectivas características de composição.

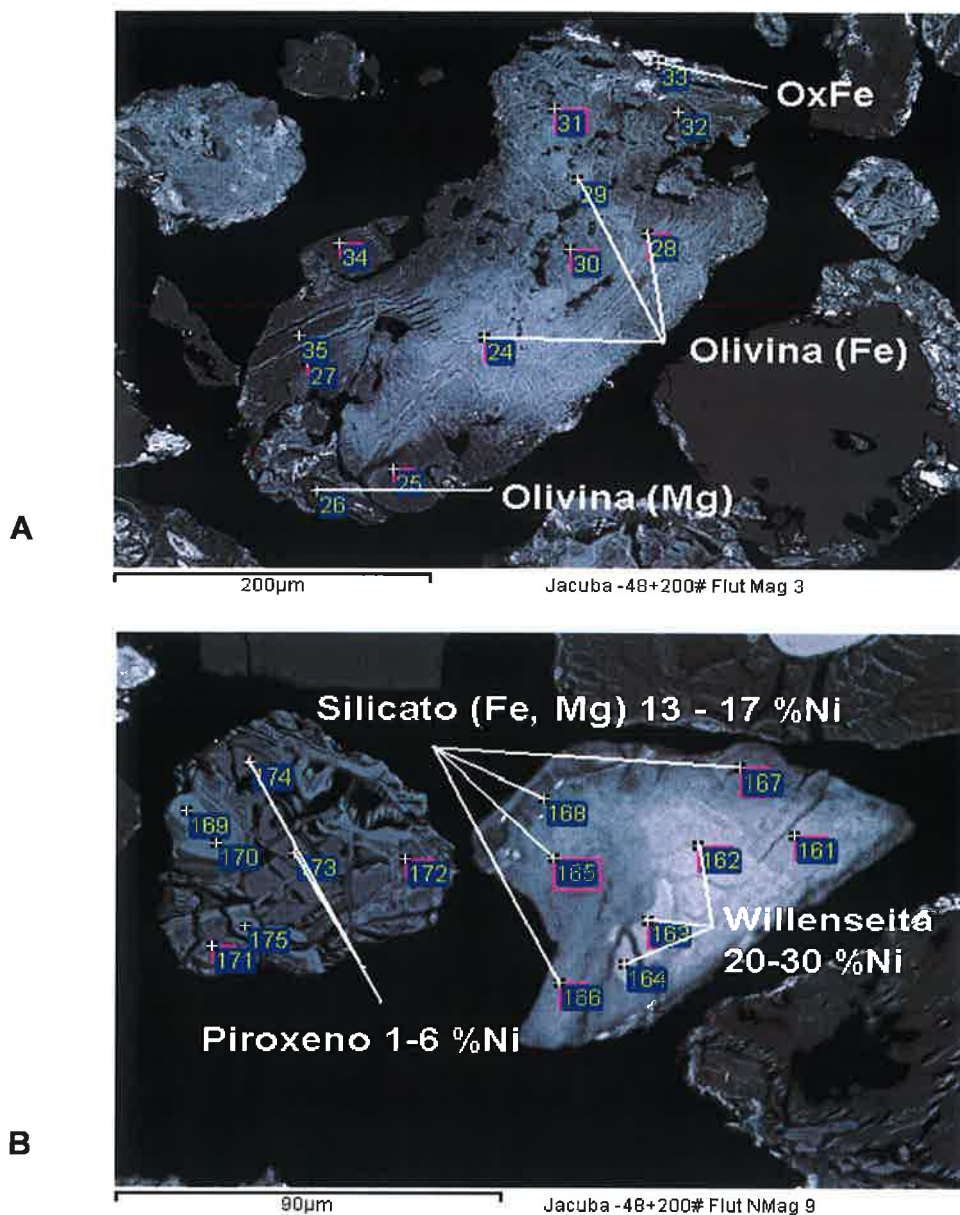


Figura 4.2: Imagens de elétrons retroespalhados, na fração granulométrica $-0,297+0,074$ mm, sendo (A) flutuado magnético e (B) flutuado não magnético ^[56].

A figura 4.2A mostra uma partícula de silicato de ferro (olivina) apresentando maiores teores de níquel (24, 28, 29), observam-se inclusões de óxido de ferro (33), piroxênio e olivina magnesiana (26). Na figura 4.2B observou-se partículas de silicato de níquel (Willenseita) apresentando teores de níquel de 20-30% (162, 163, 164). Também se encontram teores de níquel no intervalo de 13 -17 % na forma de Silicato de Mg e Fe (166, 167, 168). O teor de níquel no piroxênio varia de 1 a 6% (173, 174). As figuras 4.2A e 4.2B mostraram, ainda, várias fases com estrutura heterogênea e com tendência a forma esférica, contudo a maioria das partículas

apresentou-se fragmentada (4.2B). Notou-se, também, na figura 4.2A, que as partículas apresentaram, em média, maior teor de ferro que aquelas descritas na figura 4.2B. O oposto foi observado com relação à concentração de níquel entre as figuras 4.2A e 4.2B.

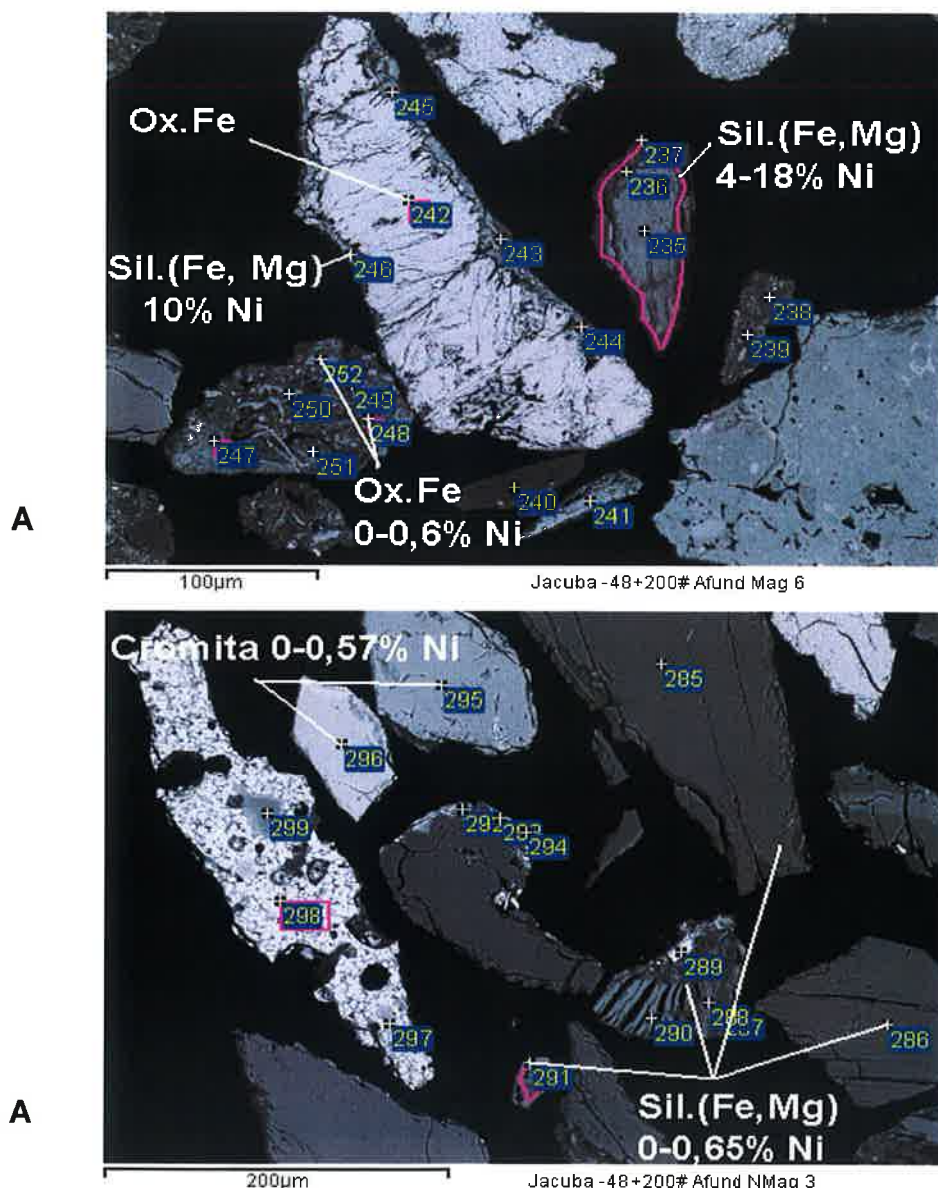


Figura 4.3 Imagens de elétrons retroespalhados, na fração granulométrica - $0,297 \pm 0,074$ mm; sendo (A) Afundado magnético e (B) Afundado não magnético [56].

A figura 4.3A mostra partículas de óxido de ferro (242) e baixo teor de níquel 0,45%. Esta partícula se encontrou envolta por uma película de silicato de ferro e magnésio (243, 244, 245, 246), com teor médio de 10% de níquel. Outras regiões observaram-se silicatos de ferro-magnésiano com teores de níquel de 4–18 % (235, 236, 237). Inclusões de óxido de ferro com teores de níquel 0–0,6 % (249, 252)

também foram observadas além de silicatos de Al, Mg e Cr com teores aproximados de 0,5% níquel. Na figura 4.3B foi observada uma maior quantidade de Silicatos ferro–magnesianos, (285, 286, 287, 288, 290, 291), com teores de níquel de 0–0,65 % foi observada na figura 4.3B. Cromita (295, 296, 297) com teor de níquel de 0–0,57%.

As partículas flutuadas (de menor densidade–figura 4.2) apresentaram diferenças quanto em relação afundadas (de maior densidade–figura 4.3). A primeira teve estrutura mais porosa, própria dos óxidos de ferro e a segunda sendo uma forma laminar, observando–se estruturas com maiores fraturas e ângulos vivos, além de fases metálicas claras mais pronunciadas, respectivamente.

4.1.1.3 Caracterização Mineralógica

O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios–X, de marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas presentes foi obtida por comparação dos difratogramas com o banco de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data). Os resultados das análises de difração de raios–X foram utilizados para a elaboração de uma composição mineralógica estimada do resíduo como descrito na tabela 4.4. Dados adicionais são mostrados no Anexo A.

4.1.2 Redutor

Coque de petróleo

O coque de petróleo empregado foi fornecido pela empresa UNIMETAL (produtos carbonosos) análise química e granulométrica são mostrados nas tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.5: Análise do coque de petróleo (análise imediata).

Componentes	C _{FIXO}	Cinzas	Matéria Volátil	Enxofre
Coque de petróleo (% em massa)	88,8	0,4	10,0	0,8

Tabela 4.6: Análise granulométrica do coque de petróleo

Malha	Abertura (μm)	%massa ac. retida	%massa ac. Passante
100	147	0,00	100,00
150	104	0,19	99,81
200	74	23,76	76,24
270	53	72,26	27,74
400	38	97,88	2,12
-4 00		100,00	0,00

4.1.3 Aglomerante

Foi utilizado o composto orgânico carboxi–metil–celulose de sódio, também chamado de celulose glicolato de sódio, designado comercialmente como CMC. O CMC foi usado como aglomerante de minério de ferro obtendo boa resistência mecânica a frio^[57]

4.1.4 Atmosfera do forno

O gás argônio tipo N47 foi fornecido pela empresa Oxigênio do Brasil S/A. A vazão deste gás usada em todos os experimentos neste trabalho foi de 2 l/min. O ingresso do gás ao forno é pela parte inferior, por meio de um sistema de conexão através de mangueiras. A saída dos gases é pela parte superior do forno, a quantidade e composição não foi detectada. O grau de pureza deste gás, segundo o fornecedor, é da ordem de 99,997%. As principais impurezas contidas são: $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm; $\text{O}_2 < 2$ ppm; $\text{C}_n\text{H}_m < 1$ ppm. Análise Típica: $\text{N}_2 < 40$ ppm.

4.2 Equipamentos.

Os principais equipamentos utilizados no desenvolvimento dessa pesquisa foram:

- Forno Vertical Lindberg/Blue para os ensaios termogravimétricos, figura 4.4.
- Balança digital Ohaus Precision Plus.
- Balança para secagem Ohaus MB 200.
- Misturador Turbula da WAB, figura 4.5.
- Cadinhos de alumina, figura 4.6
- Fio de resistência 70%Cr / 30%Ni, 1 mm de diâmetro.

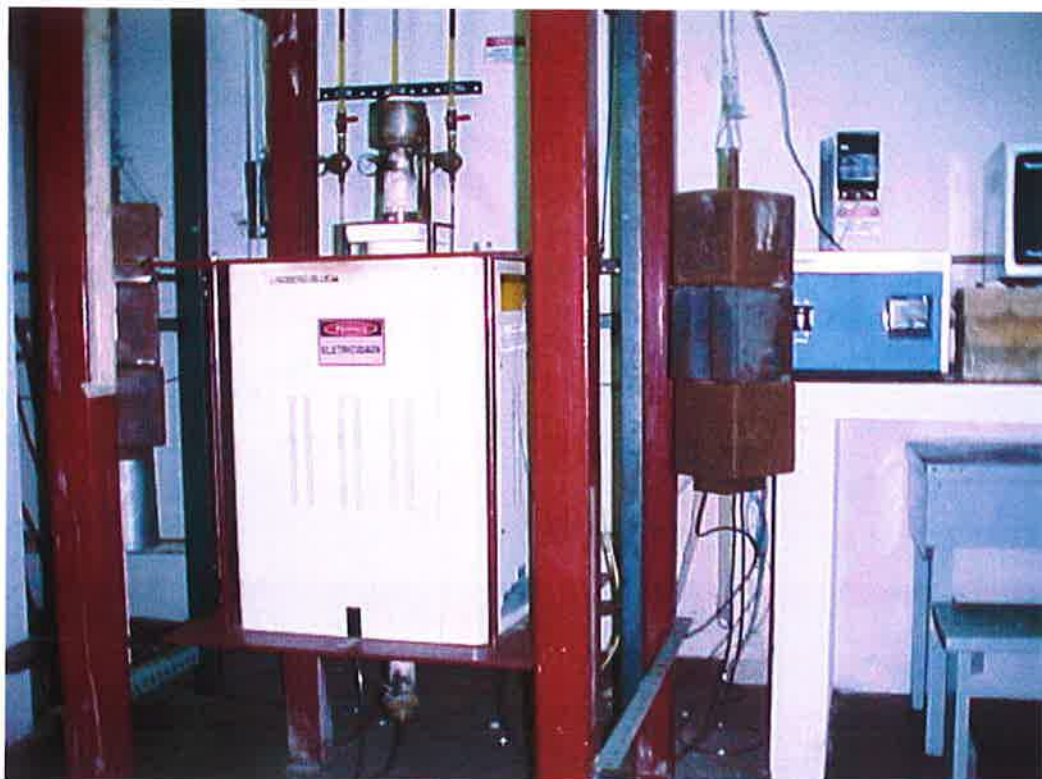


Figura 4.4: Forno Vertical Lindberg/Blue para ensaios termogravimétricos.



Figura 4.5: Misturador Turbula



Figura 4.6: Cadinho de alumina

4.3. Métodos

4.3.1 Seleção e tratamento das matérias primas

O resíduo niquelífero e o coque de petróleo foram quarteados e secados em separado. Os dois materiais foram peneirados em peneira de malha de 200 mesh. Este procedimento teve como objetivo evitar presença de impureza de maior granulometria, além de proporcionar melhor homogeneização da mistura auto-redutora.

4.3.2 Cálculo de redutor para a redução dos óxidos

A partir da composição química do resíduo e redutor realizou-se um balanço de massa para definir as quantidades de reagentes utilizados. Nesse trabalho considerou-se que o aglomerante CMC não influenciaria nas reações de redução. Outra premissa usada foi que todo oxigênio removido foi proveniente apenas das reações de redução dos óxidos de Fe, Ni, Co e Cu que corresponderam àqueles passíveis de reduzir por material carbonáceo descrito na figura 3.1.

Quatro composições específicas de mistura auto-redutora destinadas à pelletização foram desenvolvidas para se avaliar o grau de recuperação dos metais de interesse descritos anteriormente. As quatro referidas composições tinham como matérias principais o resíduo niquelífero, coque de petróleo e CMC.

As duas pelotas iniciais PARN1 e PARN2 com 8 e 12 % de carvão respectivamente. A primeira, PARN1, apresenta uma falta de 12,08% de carbono fixo à redução total (estequiométrico) e a segunda, PARN2, contem 37,92% de excesso de carbono fixo sobre o estequiométrico.

Para a elaboração das outras duas composições de mistura (B-1 e B-2), foram mantidas a composição da mistura da pelota PARN2, além da adição de cal hidratada até alcançar uma basicidade igual a 1 (B-1) e basicidade igual a 2 (B-2). As composições são mostradas na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Composição das pelotas (% em massa) ensaiadas e o estequiométrico

Componente	Estequi.	PARN1	PARN2	B-1	B-2
Resíduo	90,50	91,50	87,50	67,39	54,15
Coque	9,00	8,00	12,00	9,24	7,43
CMC	0,50	0,50	0,50	0,39	0,31
Cal Hidratada	0,00	0,00	0,00	22,98	38,12
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

4.3.3 Fabricação das pelotas auto-redutoras

Após determinada a composição dos reagentes de cada tipo de pelota auto-redutora, como já descrita, estes foram secos separadamente em estufa por um intervalo de 1440 minutos a 393 K. Os reagentes, depois de pesados suas respectivas proporções, foram introduzidos em um recipiente, o qual foi colocado no misturador para sua homogeneização. O intervalo de tempo usado neste procedimento foi de 30 min. a uma velocidade de rotação de 96 rpm. A pelletização ocorreu manualmente depois de realizado o ciclo de homogeneização da mistura. As pelotas auto-redutoras fabricadas tiveram diâmetro de 12 mm obtido por meio de um gabarito e peso médio de 2,4 g. A pelota auto-redutora foi seca à temperatura ambiente por 28 dias.

4.3.4 Experimento termogravimétrico

Antes da realização dos experimentos de termogravimetria as pelotas auto-redutoras fabricadas foram secas em uma estufa, por um intervalo de tempo de 120 minutos a 393K.

As pelotas auto-redutoras foram pesadas em balança digital antes e depois de cada ensaio termogravimétricos. A pelota foi depositada em um cesto de alumina, a qual foi conectada no teto da plataforma por um fio de Ni-Cr, calculou-se o comprimento para que o cesto fosse situado no centro do forno de resistência. Este equipamento era acoplado a um sistema de deslocamento no eixo vertical, mostrado na figura 4.4 e monitorado por um controlador digital de temperatura. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de argônio com uma vazão de 2 L/min.

Os ensaios termogravimétricos foram interrompidos em uma dada temperatura e tempo. Desta forma, para cada tempo na temperatura objetivada usou-se uma pelota diferente. Assim, estimou-se que todas as pelotas auto-redutoras tiveram comportamento semelhante durante a redução carbotérmica e descreveu-se de forma global sua redutibilidade. Os ensaios foram repetidos três vezes para cada tempo nas diferentes temperaturas. Para a construção do gráfico de perda de massa foi tirada a média dos três ensaios repetidos. Os tempos e temperaturas que se utilizaram nos experimentos de redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras PARN1 e PARN2 são mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Temperaturas de ensaio das pelotas PARN1 e PARN2 para os seguintes tempos: 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45 minutos.

Tipos de pelotas	Temperaturas K					
	1273	1373	1423	1473	1523	1573
PARN 1	X	X	X	X	X	
PARN 2			X	X	X	X

Em outras experiências foi adicionado cal hidratada à pelota tipo PARN2 mantendo a relação inicial de sua composição, esta mudança foi feita para alcançar uma basicidade 1 e 2 respeito à relação CaO/SiO_2 . Os dois tipos de pelotas fabricadas (B-1 e B-2) foram ensaiadas na temperatura de 1523 K, num intervalo de tempo de 2, 3, 5, 10, 15, 30 e 45 minutos

4.3.5 Procedimento de análise

A cronometragem dos diversos tempos nas temperaturas de processamento, para os dois tipos de pelotas auto-redutoras, se deu a partir do instante em que a mesma atingiu a região central do forno de resistência.

Foram adotadas duas metodologias de análise cinética: 1) análise de fração de reação mostrada na equação (4.1) e 2) relação de G/G(resíduo sólido) que representa perda de peso em gramas/gramas do resíduo contido na pelota auto-redutora (equação 4.2). Nestes métodos foi adotado como base de cálculo o valor máximo de perda de massa teórica. A análise cinética foi iniciada com o estudo de perda de massa através dos dois métodos anteriormente mencionado permitindo avaliar a redução da pelota auto-redutora em cada temperatura e tempo.

$$Fr = \frac{M_i - M_t}{M.M_i} \quad (4.1)$$

Onde: Fr = Fração de reação;

Mi = Peso inicial da pelota (g);

Mt = Peso da pelota no instante t (g);

M = Fração correspondente a perda de peso máxima teórica.

A fração de perda de peso da pelota auto-redutora de resíduo niquelífero e coque de petróleo, em cada temperatura e tempo foram calculados com valores

experimentais. Foram tomados valores máximos teóricos de redução, M, para cada tipo de pelota (PARN1 e PARN2).

$$G/G_{(\text{Resíduo})} = \frac{M_i - M_t}{\%Rp * M_i} \quad (4.2)$$

Onde: $G/G_{(\text{Resíduo})}$ = Relação g/g de resíduo sólido na pelota;

$\%Rp$ = Porcentagem do resíduo sólido na pelota

M = Fração de perda de peso máxima da pelota;

M_i = Peso inicial da pelota (g);

M_t = Peso da pelota em um tempo t (g).

O valor $\%Rp$ corresponde à porcentagem do resíduo na pelota, variando sua porcentagem para cada tipo de pelota. O valor obtido nessa condição foi adotado para os demais tempos e temperaturas considerando o tipo de pelota auto-reduzora.

A partir dos dados de perda de massa desenvolveu-se a análise cinética. A equação usada foi a de primeira ordem, equação 4.3. Esta equação foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos. A partir de essa equação Permitiu-se obter a constante de velocidade, k, para cada relação. Com o auxílio da equação de Arrhenius (equação 4.4 e 4.5) obteve-se o valor de energia de ativação aparente para cada estagio avaliado e tipo de pelota auto-reduzora. As curvas de $\ln k$ versus $1/T$ são mostradas na figura 5.12.

$$-\ln(1 - F_r) = kt \quad (4.3)$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.4)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.5)$$

Onde: t = Tempo (min.);

k = Constante cinética aparente (min^{-1});

k_0 = Fator pré-exponencial (min^{-1});

E_a = Energia de ativação aparente (J/mol);

R = Constante universal dos gases (J/mol.K);

T = Temperatura absoluta (K).

4.3.6 Observação de fases por análise de imagens (MEV)

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura modelo Stereoscan 440, marca Leo e espectrômetro de raios X por dispersão de energia INCA, marca Oxford, com detector de Ge (LCT-USP), utilizado no modo de elétrons retroespalhados. Nas imagens de elétrons retro-espalhados as fases de maior número atômico presentes na pelota aparecem mais brilhantes enquanto os poros ficam escuros. As amostras analisadas (embutidas) foram recobertas com um filme fino de carbono, para torná-las condutoras. Foram tomadas onze micrografias por amostra, permitindo varrer desde a superfície da pelota até o centro da mesma. O método de análise consistiu inicialmente na caracterização das principais fases presentes em toda a superfície da pelota, com a ajuda de micrografias e análise por EDS, e por último a quantificação das fases caracterizadas por detecção de imagens. Foram avaliados dois tipos de pelotas PARN1 e PARN2 nas temperaturas de 1423 K e 1573 K para 45 minutos de reação.

4.3.7 Determinação de porosidade total por imersão de mercúrio

O método usado é de porosimetria por intrusão de mercúrio. O equipamento utilizado é um porosímetro da Micromeritics Instrument Corp do Departamento de Engenharia Civil - EPUSP. Foram utilizadas amostras com massas aproximadamente iguais a 1,0 g (~1/2 do volume da pelota), secas em estufa a 343 K e vácuo de -80 kPa. A amostra é pesada antes e após a realização dos ensaios. Foram realizados três repetições por cada condição. A pressão máxima aplicada durante o ensaio foi de 412 MPa. A porosidade foi determinada para a pelota PARN2 nas temperaturas de 1423 e 1523 K para 5, 15 e 45 minutos de redução.

4.3.8 Determinação de temperatura solidus e liquidus da escória

Foram calculadas as temperaturas *solidus* e *liquidus* da fase escória da pelota auto-redutora a partir dos quatro principais óxidos presentes (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 e CaO). Foram utilizados dois programas de termodinâmica computacional para a determinação dessas temperaturas. Os programas foram o Thermocalc[®] que uso o modelo quase-químico modificado por Kapoor-Frohberg-Gaye e o segundo o programa FactSage que usa o modelo quase-químico modificado por Pelton e Blander

5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Ensaio termogravimétrico

A figura 5.1 mostra a perda relativa de massa em função do tempo para os dois tipos de pelotas auto-reductoras submetidas à redução carbotérmica em diversas temperaturas (PARN1 e PARN2) calculada a partir de curvas de perda de peso em gramas/gramas de resíduo contido na pelota versus tempo.

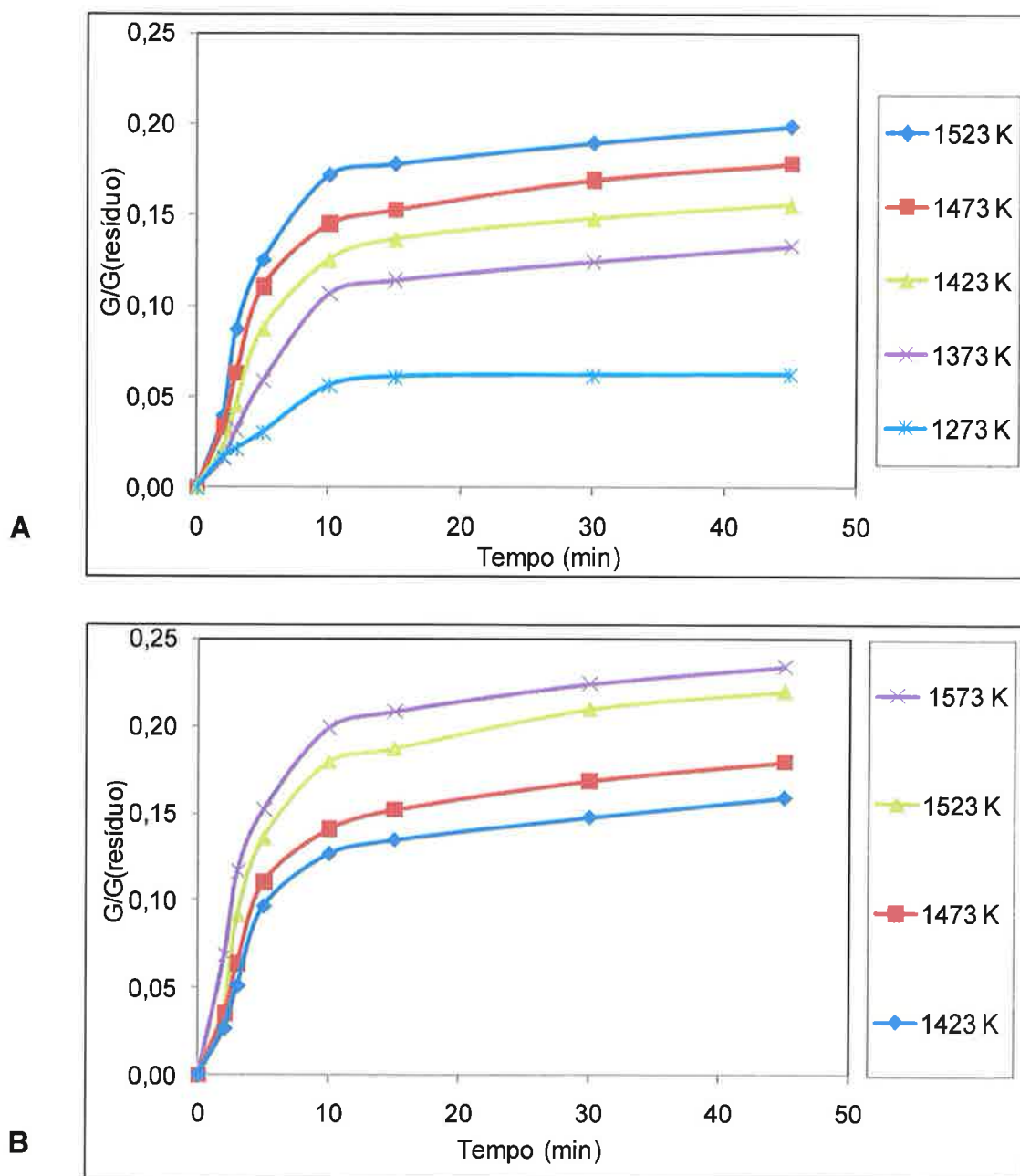


Figura 5.1: Perda relativa de massa das pelotas auto-reductoras em função da temperatura (A) PARN1 e (B) PARN2.

Dois comportamentos distintos durante a redução foram observados:

- Entre 0 – 10 minutos de reação, indistintamente da temperatura e composição da pelota auto-reduzora, observou-se maior velocidade de redução;
- De 10 – 45 minutos apresentou menor velocidade de reação dando uma tendência a peso constante.

Na figura 5.1A observou-se que na temperatura de 1273K a curva descreveu um comportamento peculiar em relação às demais temperaturas de ensaio. Nesta citada temperatura a redução foi consideravelmente mais lenta, se comparada com as demais, portanto, é desconsiderada para cálculos cinéticos. Todas as demais curvas cinéticas apresentadas possuíram comportamentos semelhantes nas temperaturas mais elevadas, e visivelmente diferentes daquele quando a pelota fora reduzida a 1273K. Quando a pelota PARN1 foi submetida à redução carbotérmica à temperatura de 1573K, esta fundiu ao atingir o tempo de 10 minutos, razão pela qual não foi considerada para a elaboração da figura 5.1A.

Na figura 5.1A a temperatura de 1273K observou-se que o equilíbrio da redução carbotérmica da pelota auto redutora PARN1 foi de aproximadamente 0,06 G/G (resíduo), ao se atingir o tempo estimado de 30 minutos. Cabe recordar que o cálculo de perda de massa máxima para o cálculo de $G/G_{(\text{resíduo})}$ para o tipo de pelota PARN1 é de 0,31 G/G(resíduo), mostrado na tabela 5.1 é equivalente a 100% de reação dos óxidos redutíveis. O valor teórico de perda de massa máxima muda em função da composição da pelota.

Na figura 5.1A PARN1 a perda de massa máxima constatada foi de aproximadamente 0,20 G/G(resíduo) para a temperatura de 1523K no tempo de 45 minutos. Na figura 5.1B PARN2 o valor máximo de perda de massa na redução carbotérmica foi de ~0,23 G/G(resíduo) para o tempo de 45 minutos na temperatura de 1573K. Os valores máximos de redução de $G/G_{(\text{resíduo})}$, para os dois tipos de pelotas auto-reduzoras obtidos, são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Perda de peso obtida G/G(resíduo) experimentalmente em 45 minutos para os tipos de pelotas PARN1 e PARN2 com seus respectivos valores teóricos.

T(K)	PARN1 _{MÁX}	PARN2 _{MÁX}
1273	0,06	
1373	0,13	
1423	0,16	0,16
1473	0,18	0,18
1523	0,20	0,22
1573		0,23
Valor máximo teórico	0,31	0,32

As frações reagidas deduzidas das relações de G/G(resíduos) para as pelotas tipo PARN1 e PARN2 na temperatura 1523 K, são aproximadamente de 64,52 e 68,75 % respectivamente. A partir do cálculo de fração de reação versus tempo, obteve-se o valor de fração de reação para 45 minutos nas pelotas PARN1 e PARN2 (figura 5.2) de 63,54 e 69,02 %, respectivamente. Neste caso, observou-se que os dois diferentes tipos de cálculo forneceram resultados semelhantes, sendo reforçados pelas análises de microscopia e composição química dos produtos de redução obtidos.

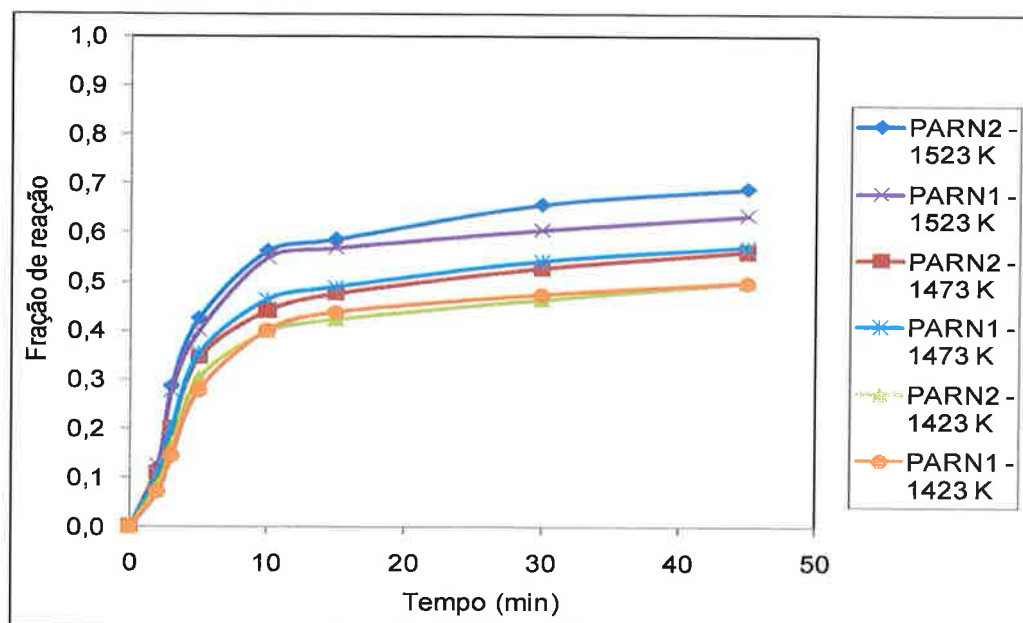
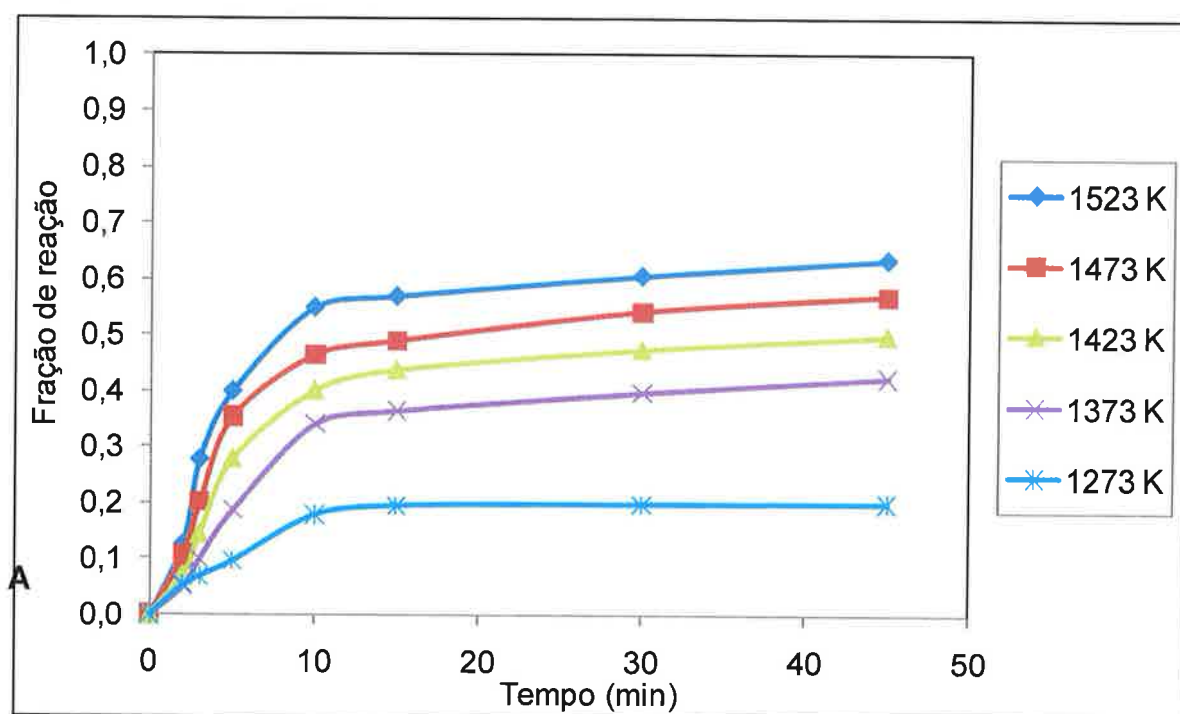


Figura 5.2: Cruzamento dos resultados obtidos entre as pelotas auto-reduzoras PARN1 e PARN2 nas temperaturas 1423, 1473 e 1523 K.

As temperaturas comuns utilizadas para a análise entre os dois tipos de pelotas auto-reductoras PARN1 e PARN2 foram às seguintes: 1423, 1473 e 1523K. Na figura 5.2 observou-se que para as pelotas PARN1 e PARN2 nas temperaturas 1423K e 1473K, estas descreveram comportamentos similares, não apresentando influência da diferença de quantidade de redutor. Na temperatura 1523K para os dois tipos de pelotas caracterizou-se por um comportamento diferente para tempos superiores a 10 minutos. Esse resultado foi possivelmente devido à redução de ferro da cromita e dos silicatos reduzíveis a baixas temperaturas e pelo carbono excedente na pelota PARN2. Na figura 5.3 mostram-se todas as temperaturas de ensaio, para as pelotas PARN1 e PARN2 em fração de reação.



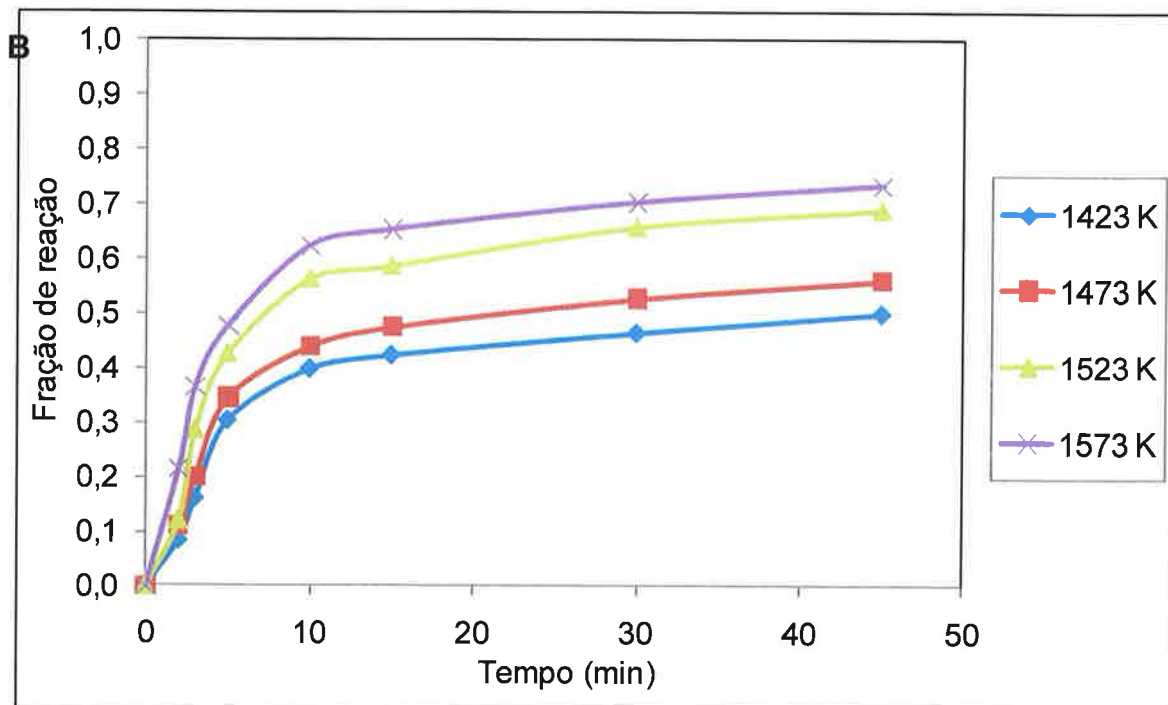


Figura 5.3: Análise de redução por fração de reação versus tempo das pelotas (A) PARN1 e (B) PARN2.

Na redução carbotérmica dos dois tipos de pelotas auto-redutoras submetidas aos ensaios termogravimétricos interrompidos, esses não apresentaram inchamento catastrófico ou crepitação, nos diferentes tempos e temperaturas utilizados.

5.2 Análise micro-estrutural

Na figura 5.4 observam-se os produtos de reação oriundos de uma pelota auto-redutora PARN2 submetida à redução carbotérmica a temperatura de 1473K para os tempos de 5 minutos (figura 5.4 A) e 45 minutos (figura 5.4 B). Na figura 5.4A constatou-se nucleação metálica (fase mais clara-A) dentro de uma matriz (B) constituída de silicato contendo os seguintes elementos: Fe, Ni, Co, Cu. Na figura 5.4B para um tempo mais prolongado de permanência observou-se a formação de partículas metálicas coalescidas (A). Os resultados de micro-análise por EDS nos permitem a identificação dos produtos de reação, que são descritas pelas letras A, B, C e D nas diferentes fases, estas são mostradas nas tabelas 5.2 e 5.3.

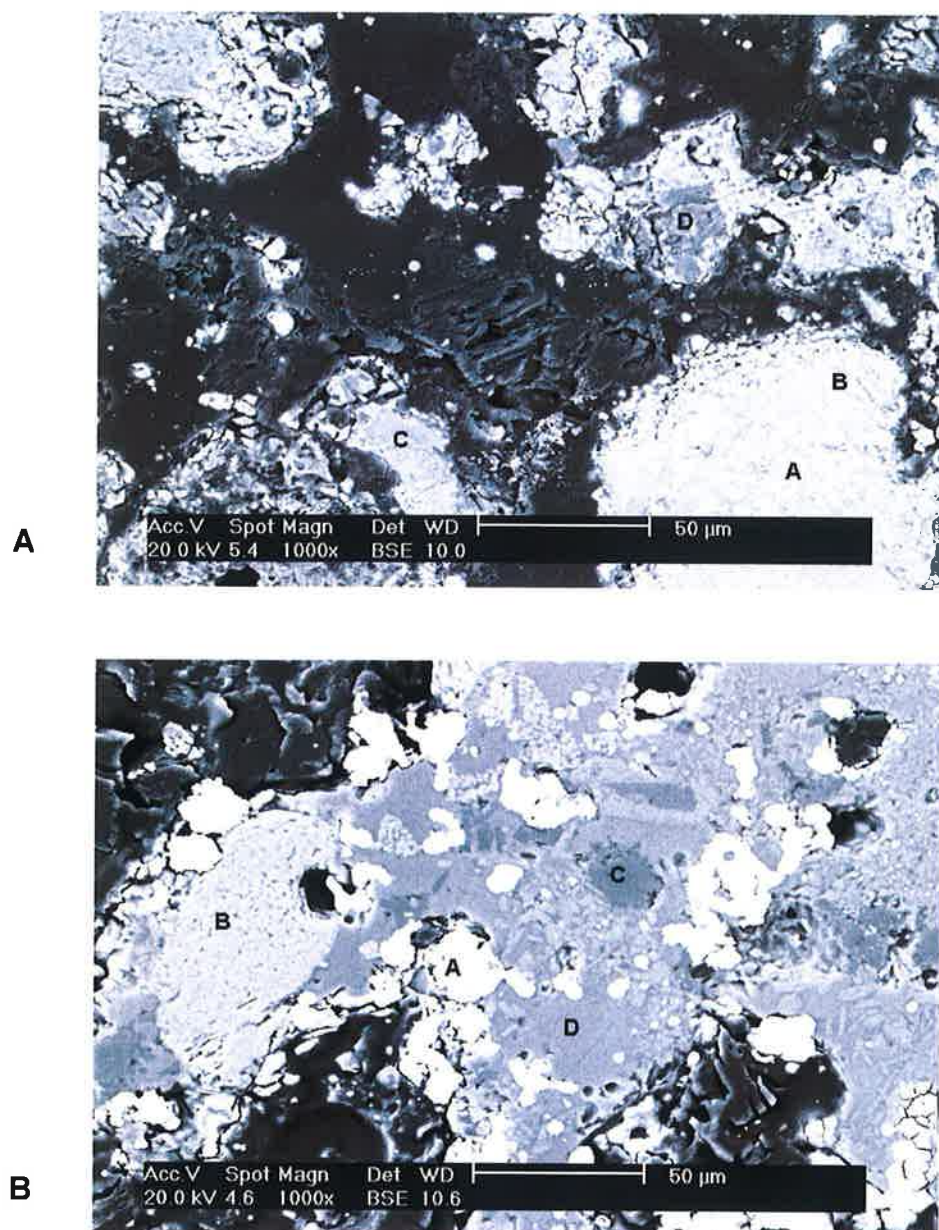


Figura 5.4: Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1473 K (1200 °C) à pelotas auto-redutoras tipo PARN2 nos tempos: (A) 5 minutos; (B) 45 minutos.

Tabela 5.2: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.4A (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	0,00	0,43	0,45	1,34	0,79	0,41	0,00	0,28	0,42	93,25	0,94	1,09	0,59
B	11,56	0,00	1,85	1,84	17,05	0,99	0,67	0,38	0,63	1,41	61,95	0,83	0,31	0,52
C	16,33	0,00	11,69	3,83	23,44	1,07	0,43	0,30	0,52	1,32	38,81	1,10	0,61	0,55
D	22,51	0,00	1,16	1,30	53,55	1,29	0,46	0,31	0,29	1,16	16,71	0,62	0,19	0,45
E	0,00	90,46	0,61	0,78	1,19	1,19	1,46	0,18	0,25	0,22	3,45	0,00	0,21	0,00

Tabela 5.3: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.4B (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	0,00	0,10	0,14	0,73	0,99	0,63	0,05	0,40	0,35	92,86	1,26	1,24	1,25
B	8,21	0,00	7,70	24,68	0,41	0,97	0,57	0,19	26,54	0,36	28,74	0,82	0,44	0,36
C	17,78	0,00	0,00	0,56	76,91	1,10	0,63	0,20	0,37	0,20	2,16	0,90	0,00	0,00
D	12,23	0,00	4,98	12,67	43,00	1,13	0,69	2,52	0,40	3,83	16,84	0,42	0,75	0,52

Na figura 5.5 observou-se maior presença de fase coalescida metálica superior a 50 μ m e homogeneização de uma só fase de silicatos. A fase metálica não conseguiu atingir seu completo coalescimento, se comparado com experiências de redução de óxidos de ferro puros, tendo como redutor o carbono em semelhantes condições.

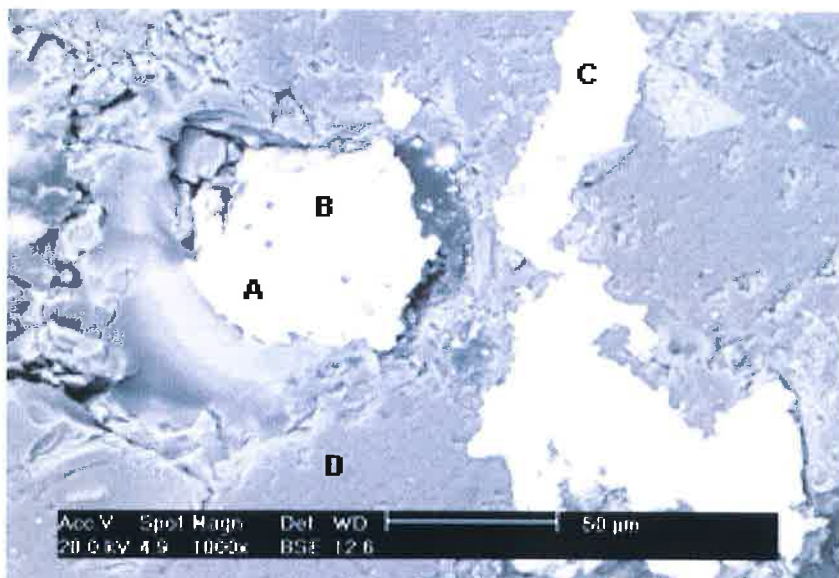


Figura 5.5: Imagem de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestrutura produto da redução a 1573 K (1300 °C) à pelota tipo PARN2 num intervalo de 45 minutos.

Isso aconteceu possivelmente pela elevada viscosidade dos silicatos presentes na pelota, que impediram o trânsito dos gases redutores e difusão das partículas metálicas. A análise de EDS é mostrada na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.5 (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	1,11	1,17	0,55	5,17	1,15	0,39	0,07	0,33	0,00	87,61	1,20	1,32	0,00
B	0,00	0,28	0,09	0,57	1,70	1,23	0,48	0,06	0,96	0,16	91,40	1,72	1,44	0,54
C	0,00	0,00	1,65	0,00	3,20	0,57	0,30	0,00	0,70	0,47	87,90	2,04	2,20	0,97
D	15,89	0,00	9,72	13,89	46,65	2,06	1,08	2,15	2,13	3,57	2,53	0,08	0,13	0,14

A morfologia dos produtos de reação obtidos após 5 minutos de redução carbotérmica a temperatura de 1523K para as pelotas auto-redutoras PARN1 e PARN2 é mostrada na figura 5.6. Análise de EDS realizada na amostra descrita na figura 5.6A indicou a presença de três fases (descritas pelas letras A, B e C). A composição de tais fases é mostrada na tabela 5.5. No ponto (A) observou-se que se tratava de um composto constituído principalmente por oxigênio, silício e ferro. Desta forma, se tratou de óxidos oriundos do resíduo níquelífero. No ponto (B)

partículas metálicas com teores de Fe, Ni, Cu e Co foram observadas. E, por fim, o ponto (C) caracterizou-se por um composto de silicato de ferro e alumínio (Fe, Al)SiO₄. No caso da morfologia do produto de reação de redução da pelota auto-reutora PARN2 observou-se a presença bastante pronunciada de partículas metálicas (tabela 5.6–fases A) e teor metálico presente na fase B, como mostradas pela figura 5.6B. Essa característica foi diferente para aquele proveniente de pelota PARN1 para o mesmo tempo e temperatura de redução. Possivelmente o coalescimento da fase metálica se desenvolveu sobre uma matriz enriquecida de silicatos de ferro e alumínio, como elementos metálicos de maior quantidade.

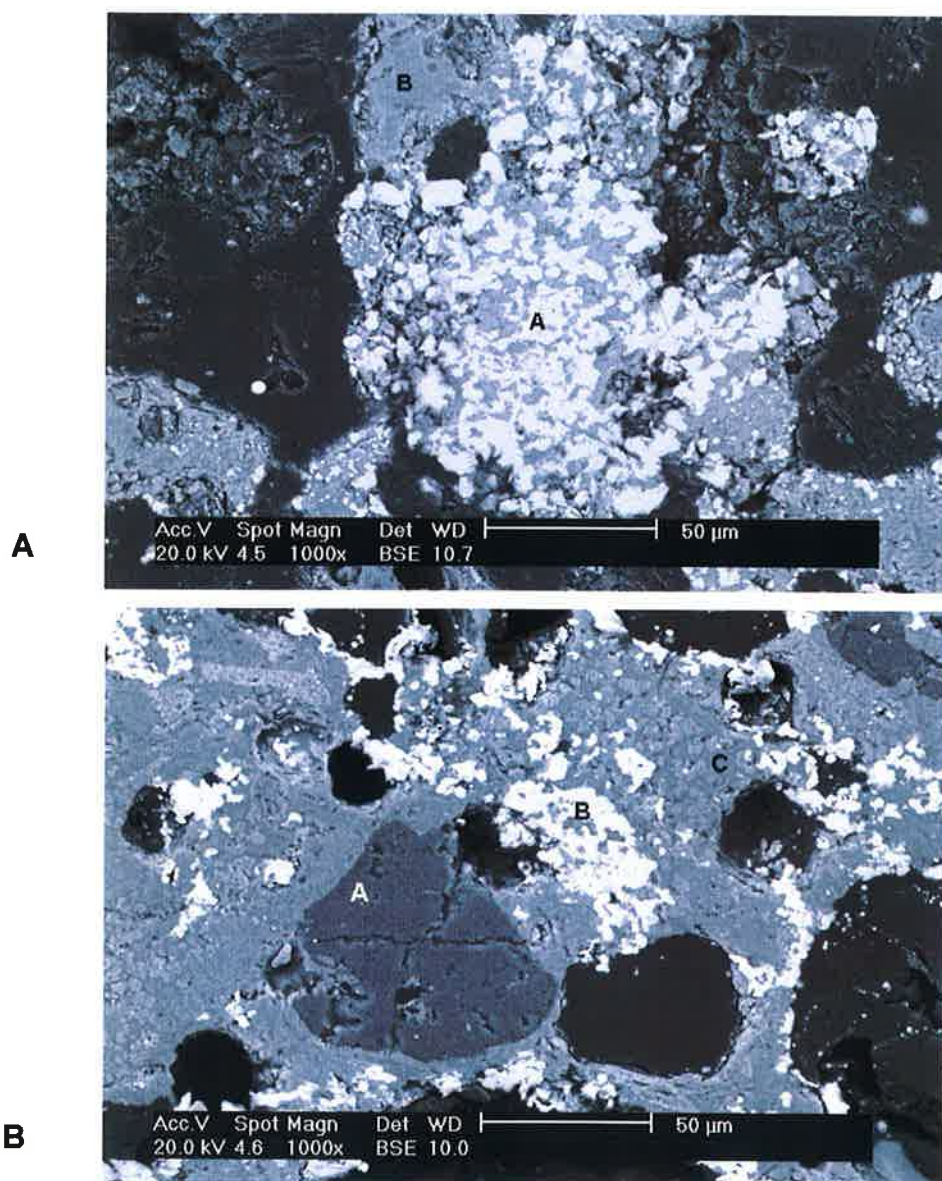


Figura 5.6: Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) para um tempo de 5 minutos: (A) PARN1; (B) PARN2.

Tabela 5.5: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.6A. (% massa)

Fases	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	20,26	0,00	0,13	0,59	75,05	0,61	0,43	0,19	0,09	0,00	2,47	0,00	0,18	0,00
B	0,00	0,00	0,23	0,22	0,52	0,45	0,36	0,15	0,23	0,11	95,16	0,68	1,61	0,28
C	16,90	0,00	2,48	8,64	49,29	0,64	1,25	1,91	0,65	3,08	13,28	0,64	0,57	0,67

Tabela 5.6: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.6B. (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	0,00	0,00	0,37	0,93	0,96	0,36	0,00	0,57	0,56	95,02	0,00	0,46	0,76
B	19,13	0,00	1,59	9,12	39,62	2,24	1,22	0,45	0,66	2,07	16,41	5,87	0,90	0,70

Tanto nas figuras 5.7A e 5.7B, que apresentam imagens obtidas de amostras tratadas a 1523 K por 45 minutos observaram-se a coalescência da fase metálica e a tendência de homogeneização da fase silicatada. Contudo, no produto de reação da redução da pelota PARN2, figura 5.7B, este apresentou maior coalescimento que aquele proveniente da pelota PARN1, figura 5.7A. Devido à maior presença de carbono na pelota. Este comportamento também foi detectado através de análises de fração de reação dos dois tipos de pelotas depois de decorrido um intervalo de 45 minutos de redução a 1523K. A pelota PARN1 apresentou menor fração de redução e menor coalescimento, possivelmente devido a uma menor quantidade de gás redutor (CO). As tabelas 5.7 e 5.8 descrevem, em ordem, a composição das fases presentes em ambos produtos de reação descritos pelas figuras 5.7A e 5.7B. Tais fases foram indicadas por letras nas citadas figuras. Fase silicatada com a presença de óxido metálico sem reduzir (fase C) foi observada na figura 5.7A, assim como a presença de cromita (fase A), a qual mantém sua forma inicial, em todos os pontos descritos nas figuras 5.7A e 5.7B.

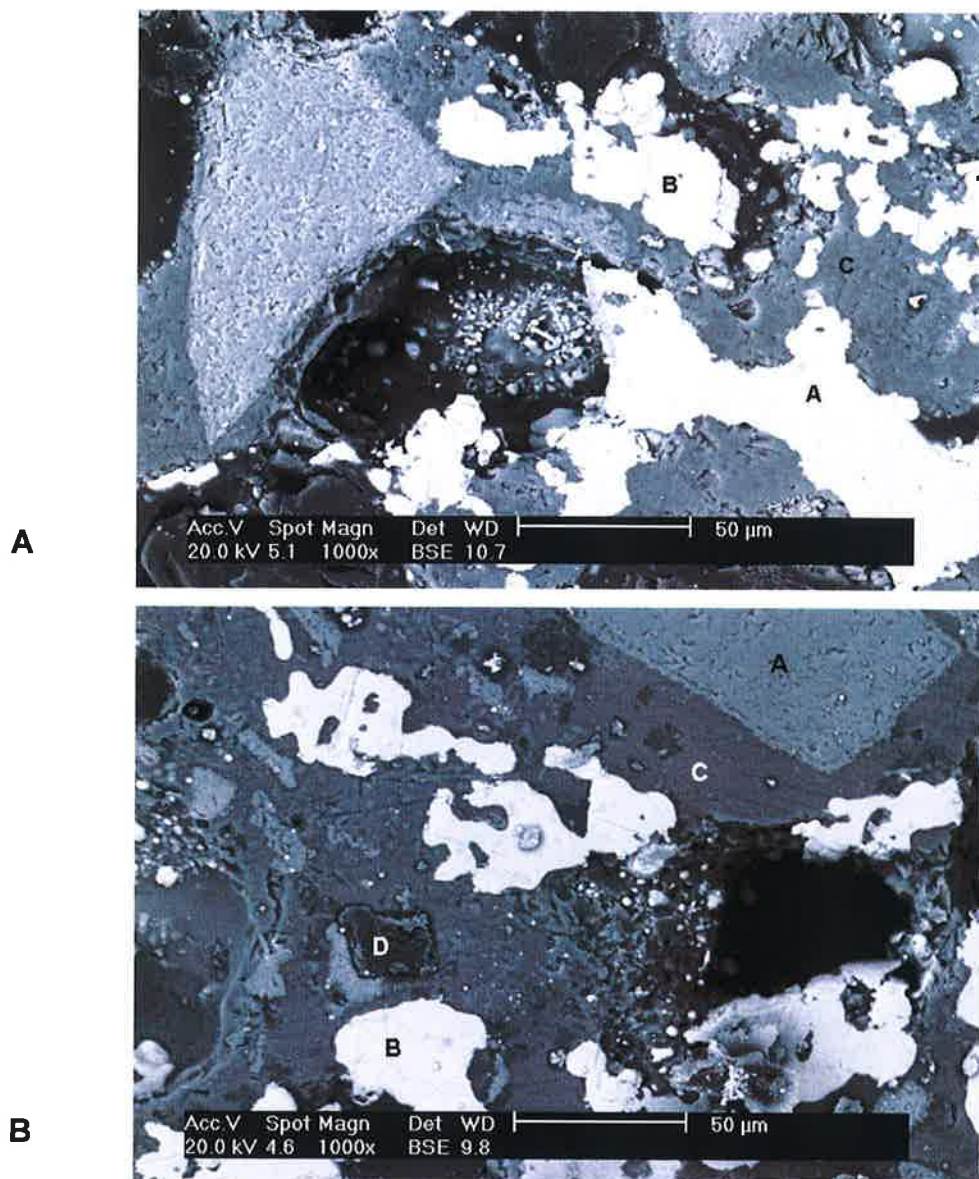


Figura 5.7: Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) para um tempo de 45 minutos: (A) PARN1; (B)PARN2.

Tabela 5.7: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.7A. (% massa)

Fases	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	11,78	0,00	10,62	26,78	1,05	1,03	0,59	0,29	24,02	0,50	22,25	0,32	0,52	0,25
B	0,00	0,00	0,17	0,30	0,72	0,70	0,37	0,05	0,27	0,37	93,63	0,69	2,24	0,49
C	16,35	0,00	6,53	13,14	44,04	0,76	0,60	2,73	1,30	2,62	11,00	0,23	0,41	0,29
D	11,74	0,00	14,50	8,92	43,45	3,18	4,52	1,98	3,29	2,30	2,40	0,56	1,96	1,20

Tabela 5.8: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.7B. (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	0,73	0,00	0,39	0,80	1,32	0,53	0,16	0,32	0,30	91,73	1,48	1,80	0,42
B	0,00	0,85	0,00	0,00	0,35	0,82	0,38	0,22	0,48	0,28	94,67	0,89	1,06	0,00
C	15,77	0,00	8,84	10,43	40,12	1,22	0,69	2,00	0,58	3,52	19,43	0,47	0,54	0,37

As figuras 5.8A, 5.8B e 5.8C representam a evolução da redução em função do tempo, na temperatura de 1423K da pelota PARN1. As análises por EDS das três figuras são mostradas nas tabelas 5.9, 5.10 e 5.11. Na figura 5.8A observou-se a presença de material original (A e B). Nos pontos (C) e (D) constaram-se fase metálica e espinélio de cromita de ferro e alumínio. Na figura 5.8B observou-se maior presença da fase metálica (D), que na figura 5.8A que se desenvolveu sobre uma matriz de silicato de ferro e alumínio (B). O ponto (A) caracterizou-se por fase sílica-magnésiana com pouco teor de elemento metálico, se tratando possivelmente de material original de silício e magnésio. A fase (C) consistiu de resina utilizada para o embutimento da amostra para a análise de microscopia (MEV). A figura 5.8C apresentou a formação de partículas metálicas (C) de tamanho maior, que para tempos inferiores eram distribuídas de forma aleatória sobre uma matriz silicatada, com elevado teor metálico. As fases (B) e (D) representaram a formação de compostos sílico-magnésianos em diferentes composições, as quais são mostradas na tabela 5.8. A fase (A) foi a resina utilizada para o embutimento.

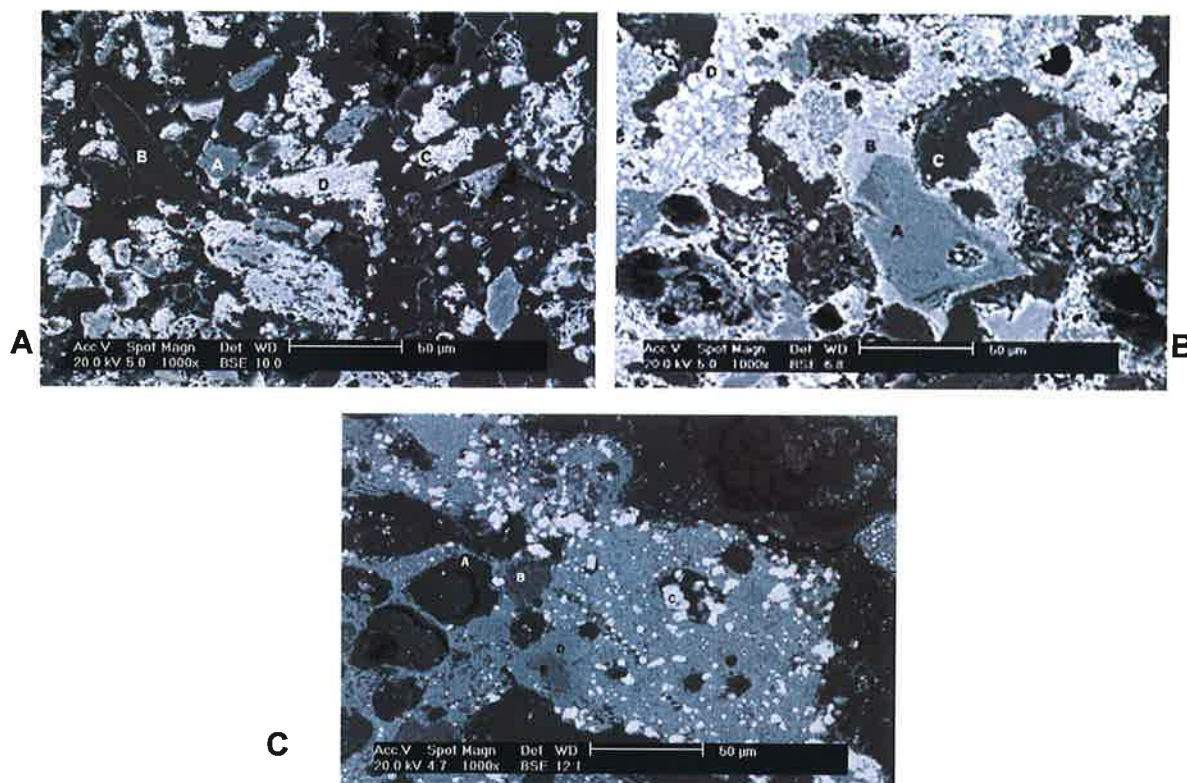


Figura 5.8: Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1423 K (1150 °C) à pelota do tipo PARN1, nos tempos de: 5 minutos (A), 15 minutos (B) e 45 minutos (C).

Tabela 5.9: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8A. (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	22,60	0,00	0,00	0,58	70,46	0,47	0,34	0,16	0,36	0,29	3,42	0,35	0,43	0,53
B	92,94	1,01	0,46	0,35	0,56	0,68	1,64	0,10	0,06	0,00	2,37	0,13	0,39	0,21
C	0,00	0,00	0,21	0,89	1,92	0,55	0,32	0,14	0,73	0,41	91,65	1,35	1,00	0,84
D	12,14	0,00	3,80	22,29	0,62	0,62	0,46	0,21	36,15	0,83	22,02	0,63	0,75	0,21

Tabela 5.10: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8B. (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	15,55	0,00	32,35	1,46	37,45	1,29	0,79	0,12	0,19	0,37	7,87	0,38	1,85	0,35
B	14,36	0,00	11,87	5,58	36,51	0,98	0,62	0,34	0,70	1,89	24,67	0,94	1,14	0,40
C	0,00	91,22	0,59	0,51	1,16	0,99	0,63	0,04	0,30	0,21	3,57	0,30	0,18	0,30
D	0,00	0,00	0,25	0,21	0,78	0,67	0,40	0,05	0,40	0,30	92,74	0,85	1,57	0,78

Tabela 5.11: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8C. (% massa)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	12,32	74,02	0,44	0,94	9,74	0,16	0,33	0,15	0,32	0,36	0,53	0,18	0,18	0,33
B	28,08	0,00	0,74	1,69	62,39	0,24	0,39	0,29	0,30	0,34	4,35	0,27	0,40	0,51
C	0,00	0,00	0,48	0,56	1,00	0,16	0,41	0,31	0,48	0,35	93,61	0,28	1,93	0,43
D	24,98	0,00	10,42	2,56	34,44	0,20	0,53	0,28	0,56	1,92	23,03	0,43	0,25	0,39

Na tabela 5.12 pode-se observar o desenvolvimento da redução dos teores metálicos presentes na fase metálica de cada um dos estágios de tempo avaliados (5, 15 e 45 minutos). Onde o ferro e níquel têm tendência a aumentar sua porcentagem em função do tempo.

Tabela 5.12: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.8 (% massa)

Tempo (min)	Teores (% massa)	
	Fe	Ni
5	91,65	1,00
15	92,74	1,57
45	93,61	1,93

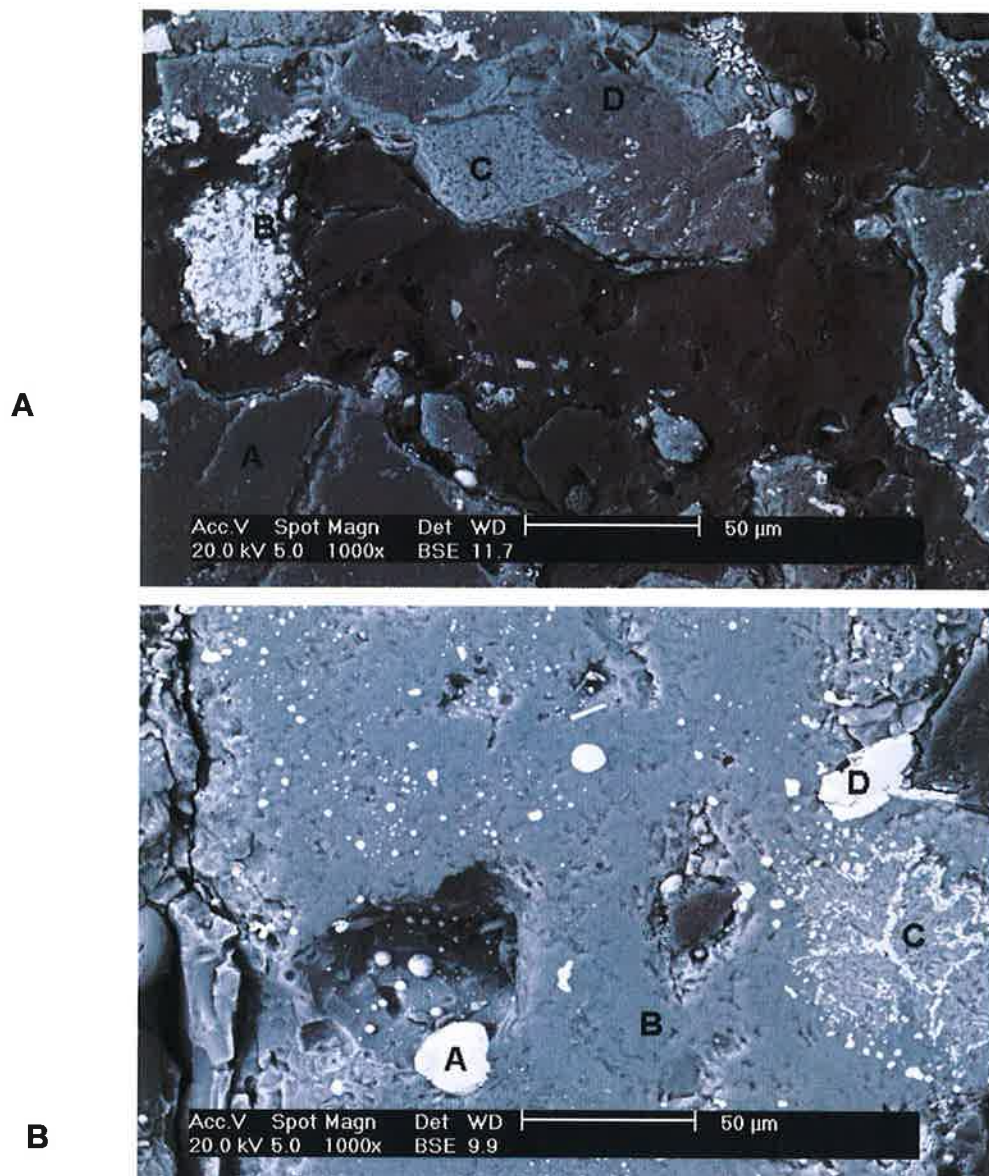


Figura 5.9: Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) à pelota do tipo B-1, nos tempos de: 5 minutos (A), 45 minutos (B).

Na figura 5.9 observam-se os produtos de reação oriundos de uma pelota auto-redutora B-1, submetida à redução carbotérmica à temperatura de 1523 K para os tempos de 5 minutos (figura 5.9A) e 45 minutos (figura 5.9B). Na figura 5.9A observou-se, por sua morfologia e composição de EDS mostrado na tabela 5.13 a presença de quatro fases. No ponto (A), observou-se uma fase de silicato de Al e Mg. No ponto (B) constatou-se nucleação metálica (fase mais clara-B). O ponto (C) mostra uma fase cromita comumente observada, aparentemente sem reagir.

Na figura 5.9B para um tempo mais prolongado de permanência observou-se a formação de partículas metálicas coalescidas (A) e (D). No ponto (C) observou-se a formação de uma fase metálica sobre uma matriz de cromita, fenômeno não encontrado nos outros tipos de pelotas analisadas (PARN1 e PARN2). O ponto (B) representa um composto silicatado de cálcio. A fase escória (B) tem uma presença preponderante na superfície da pelota, contendo nela ainda consideráveis teores de ferro e níquel como mostrados na tabela 5.14.

Tabela 5.13: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.9A. (% massa)

Fases	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	20,78	0,00	0,79	1,11	70,64	1,85	0,79	0,38	0,05	0,12	3,05	0,17	0,15	0,10
B	0,00	0,00	0,58	0,41	0,75	0,98	0,41	0,45	0,38	1,52	93,60	0,51	0,33	0,08
C	10,71	0,00	6,82	17,51	2,39	1,20	0,43	1,39	34,85	0,42	23,62	0,31	0,20	0,14
D	14,17	0,00	3,99	9,61	31,32	1,63	0,57	26,39	1,93	1,81	7,92	0,16	0,32	0,19

Tabela 5.14: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.9B (% massa)

Fases	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	0,00	0,14	0,40	2,48	1,53	0,58	0,39	3,10	1,12	87,00	1,29	1,26	0,73
B	8,99	0,00	7,34	13,14	33,48	2,81	1,50	27,41	0,64	2,22	0,89	0,52	0,67	0,39
C	2,87	0,00	5,25	10,36	4,35	1,69	0,64	5,56	24,19	2,36	40,79	0,89	0,57	0,49
D	0,00	0,00	0,11	0,17	0,41	1,21	0,39	0,38	27,65	1,06	67,63	0,50	0,32	0,17

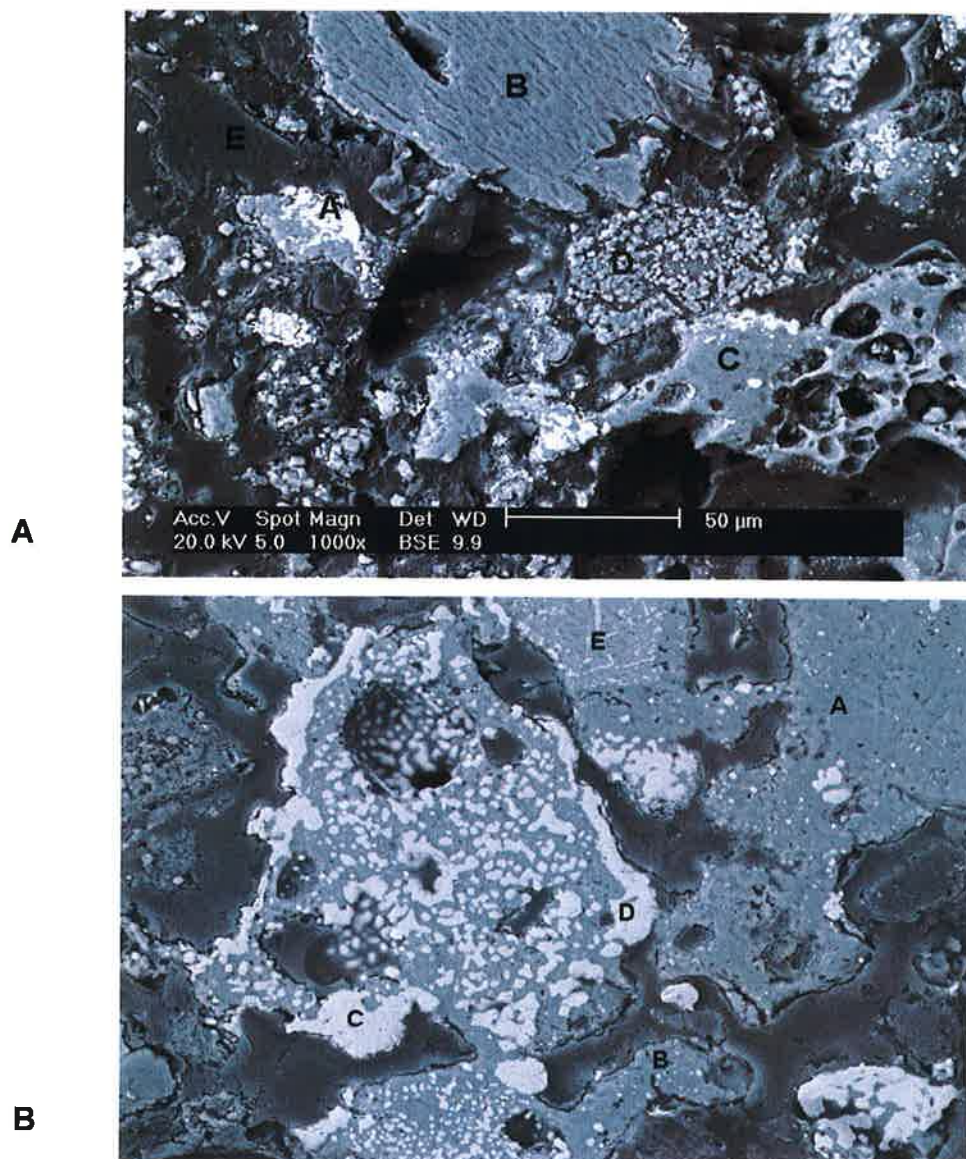


Figura 5.10: Imagens de elétrons retroespalhados, 1000x. Microestruturas produto da redução a 1523 K (1250 °C) à pelota do tipo B-2, nos tempos de: 5 minutos (A), 45 minutos (B).

Na figura 5.10 observam-se as fases geradas pelo processo de redução carbotérmica a temperatura de 1523 K para os tempos de 5 minutos (figura 5.10A) e 45 minutos (figura 5.10B) na pelota auto-redutora B-2. Na figura 5.10A observou-se, uma maior presença da Ca em todas as fases, com maior ênfase nas fases silicatadas (B, C, D), sendo a fase com maior conteúdo de Mg a mais estável (B) de difícil redução. O ponto A mostra uma fase metálica coalescida com um considerável conteúdo de níquel, os resultados de EDS são mostrados na tabela 5.15.

Na Figura 5.10B pode-se observar uma maior coalescência da partícula metálica (C e D) sobre uma matriz silicatada (B). No ponto E observou-se a formação de fase metálica sobre uma matriz de cromita. Os resultados são mostrados na tabela 5.16.

Tabela 5.15: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.10A. (% massa)

Fases	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	0,00	0,00	0,89	0,61	1,01	1,31	0,48	0,62	0,30	0,20	90,06	1,20	2,51	0,81
B	14,04	0,00	23,81	2,42	42,75	2,35	0,86	0,42	0,97	0,41	10,88	0,44	0,50	0,15
C	10,86	0,00	8,29	4,06	35,68	1,89	0,61	22,92	1,13	1,04	11,41	0,51	1,12	0,47
D	28,18	0,00	2,15	1,17	2,86	2,26	1,00	58,13	0,34	0,27	3,00	0,32	0,13	0,18
E	0,00	85,34	1,02	0,89	1,60	1,90	1,36	2,60	0,36	0,46	3,20	0,45	0,42	0,32

Tabela 5.16: Resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizada nas diferentes fases indicadas no produto de reação descrito na figura 5.10B. (% massa)

Fases	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	19,19	0,00	1,18	2,32	67,15	1,99	0,66	5,05	0,18	0,29	1,83	0,17	0,00	0,00
B	19,50	0,00	1,15	7,25	46,04	0,85	0,68	13,52	0,17	1,51	7,40	0,67	0,78	0,48
C	0,00	1,77	0,68	0,90	1,64	1,71	0,59	0,61	1,24	0,84	86,93	0,78	1,84	0,46
D	0,00	1,69	0,69	0,79	1,71	1,66	0,59	0,46	1,39	0,77	87,83	0,79	0,90	0,73
E	9,18	0,00	7,56	12,71	1,05	1,21	0,49	0,60	39,00	1,25	25,91	0,43	0,32	0,33

5.3 Análise de imagens

A metodologia usada para a realização desta experiência é descrita no item 4.3.6. Foram realizados para as pelotas tipo PARN1 e PARN2 nas temperaturas de 1423 e 1523 K para 45 minutos, os dados são mostrados na Tabela 5.17

Da tabela 5.17 pode-se observar que independentemente do tipo de pelota PARN1 e PARN2 em tempos fixos, a área livre (porosidade) diminui. Observou-se também o aumento da fase metálica para maiores temperaturas.

Tabela 5.17: Análise por imagens das pelotas PARN1 e PARN2 a 45 minutos em % de área

Fase	PARN2 1423 K	PARN2* 1423 K	PARN2 1523 K	PARN2* 1523 K	PARN1 1423 K	PARN1* 1423 K	PARN1 1523 K	PARN1* 1523 K
Metálica	4,21	9,26	10,12	13,24	7,65	13,32	11,76	18,87
Cromita	5,25	11,54	6,33	8,28	7,75	13,50	5,96	9,56
Silicato rico	27,34	60,11	56,90	74,45	37,69	65,64	36,02	57,79
Silicato pobre	8,68	19,09	3,08	4,03	4,33	7,54	8,59	13,78
Área livre	54,52	<i>nc</i>	23,57	<i>nc</i>	42,58	<i>nc</i>	37,67	<i>nc</i>
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Normalização sem considerar área livre (porosidade)

nc Não considerada

5.4 Análise de porosidade

A metodologia de ensaio é desenvolvida no item 4.3.7. A tabela 5.18 mostra o resultado do análise de porosidade para a pelota tipo PARN2 nas temperaturas 1423 e 1523 K para 5, 15 e 45 minutos

Tabela 5.18: Análise de porosidade da pelota PARN2

Amostras	1423 K 5min	1423 K 15min	1423 K 45min	1523 K 5min	1523 K 15min	1523 K 45min
Porosidade (%)	48,3	46,9	45,7	37,5	34,7	33,0

Observa-se que nas temperaturas de 1423 e 1523 K a porosidade diminui conforme aumenta o tempo de redução. Sendo de 48% a 45% para 1423 K e 37% a 33% para 1523 K. Estes dados confirmam os resultados por análise de imagens.

5.5 Temperaturas *solidus* e *liquidus* da fase escória da escória

São mostrados na tabela 5.19 os resultados dos cálculos de temperaturas *solidus* e *liquidus* para cada composição de fase escória avaliada. Observa-se na tabela um aumento da temperatura *solidus* com o aumento do teor de CaO da pelota. No Anexo E pode-se observar as figuras construídas pelo programa FactSage, para as pelotas PARN1, PARN2, B-1 e B-2. As figuras descrevem a

formação das diferentes compostos ao variar o tempo para uma mesma composição avaliada

Tabela 5.19: Resultado das temperaturas *solidus* e *liquidus*

Software	Temperatura	PARN1 e PARN2 T (K)	B-1 T (K)	B-2 T (K)
Fact	Solidus	1473	1509	1656
	liquidus	2506	1771	2159
ThermoCalc®	Solidus	1462	1516	1620
	liquidus	1713	1652	2059

5.5 Análise cinética

Os resultados obtidos tanto das pelotas PARN1 quanto das PARN2 adequaram-se a equação cinética de primeira ordem:

$$-\ln(1 - Fr) = kt \quad (5.1)$$

Onde; Fr = Fração de reação (%);
 k = Constante de velocidade (min^{-1});
 t = Tempo (minutos).

Isto para as diferentes temperaturas que se realizaram os experimentos interrompidos de redução carbotérmica. Os resultados apresentados a seguir, descrevem a seqüência de cálculo efetuado para se obter o valor de energia de ativação para cada tipo de pelota auto-reduzora utilizada nessa pesquisa.

Na figura 5.11 o coeficiente angular da reta representa a constante de velocidade de redução, k , para cada estágio avaliado, isto serviu para ambos tipos de pelotas auto-reduzoras. Dois estágios distintos durante a redução foram observados, e estes se correlacionaram a mudança de inclinação da reta.

Na tabela 5.20 mostra os valores das constantes de velocidade de reação nos dois estágios de tempo de 0-10 minutos (inicial) e 10 a 45 minutos (final) para as pelotas PARN1 e PARN2.

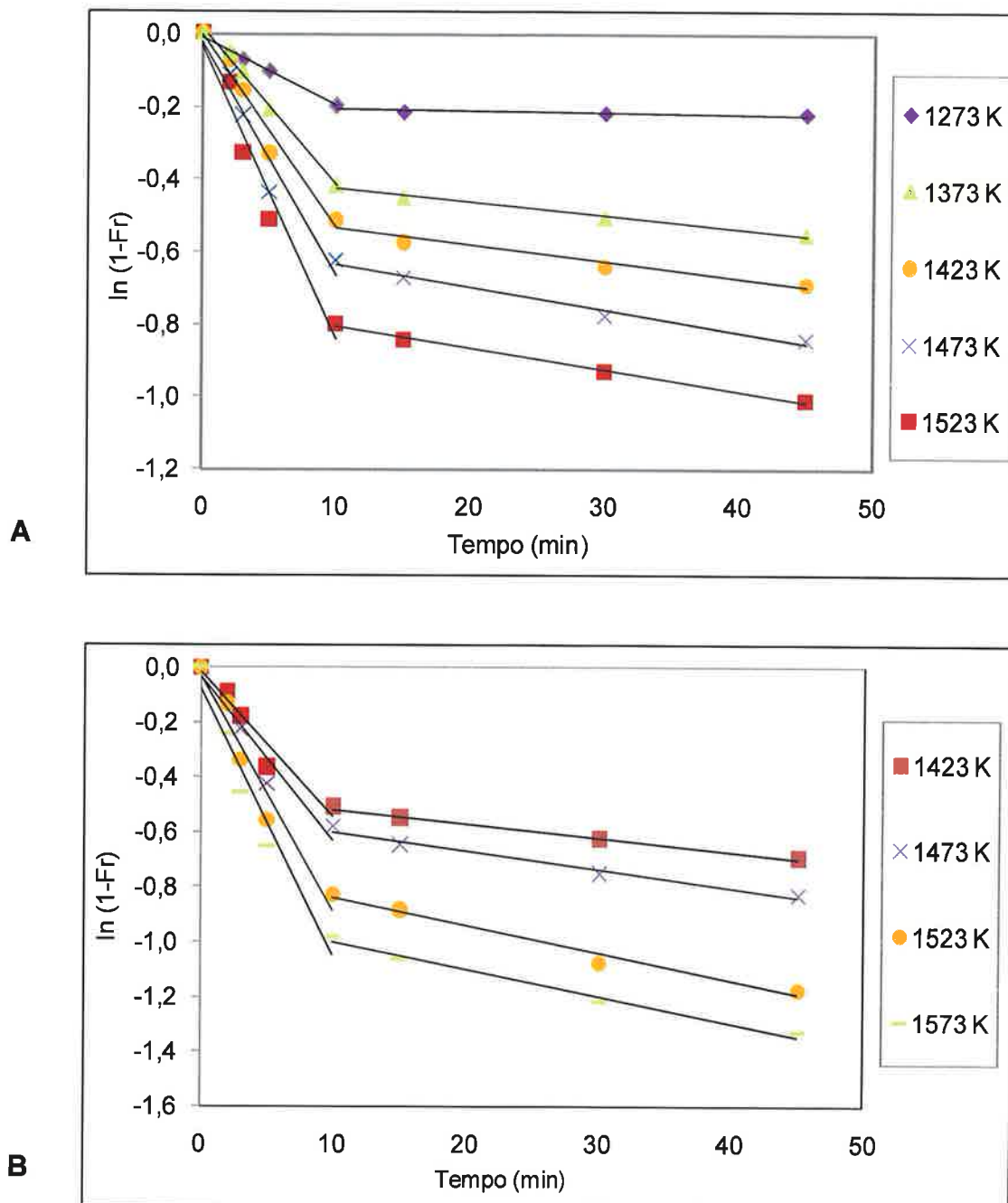


Figura 5.11: Cálculo das constantes cinéticas de velocidade de reação para cada temperatura de análise, pelota: (A) PARN1 e (B) PARN2.

Tabela 5.20: Valores das constantes de velocidade de reação obtidas do cálculo de fração de reação das pelotas PARN1 e PARN2 nos estágios iniciais (0 a 10 minutos) e finais (10 a 45 minutos), nas diferentes temperaturas de análise.

Temperaturas (K)	PARN1				PARN2			
	Início		Final		Início		Final	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
1273	0,0190	0,9916	0,0006	0,5877				
1373	0,0430	0,9933	0,0037	0,9801				
1423	0,0533	0,9694	0,0047	0,9421	0,0527	0,9452	0,0051	0,9914
1473	0,0642	0,9504	0,0063	0,9797	0,0595	0,9387	0,0068	0,9764
1523	0,0810	0,9631	0,0060	0,9935	0,0851	0,9514	0,0100	0,9791
1573					0,0964	0,9531	0,0098	0,9838

Na tabela 5.20 as pelotas do tipo PARN1 e PARN2 apresentaram maiores valores de constante de velocidade de reação (k) nos intervalos iniciais (0 a 10 minutos). Tal valor aumentou conforme se deu a elevação da temperatura. Isso aconteceu em ambos os estágios de tempos para os dois tipos de pelotas auto-redutoras.

As pelotas PARN2 descreveram um tênue aumento do valor de constante de velocidade de reação que as PARN1. Esse fenômeno foi observado tanto nos estágios iniciais, quantos nos finais, para as mesmas temperaturas de análise. Possivelmente se correlacionou à maior presença de carbono presente na pelota do tipo PARN2. Os valores calculados das constantes de velocidade de reação, observados na tabela 5.20 permitiu-nos calcular a energia de ativação aparente através da equação de Arrhenius (equação 4.4)

Dito cálculo é mostrado na figura 5.12 para a redução carbotérmica para ambos os tipos de pelotas auto-redutoras.

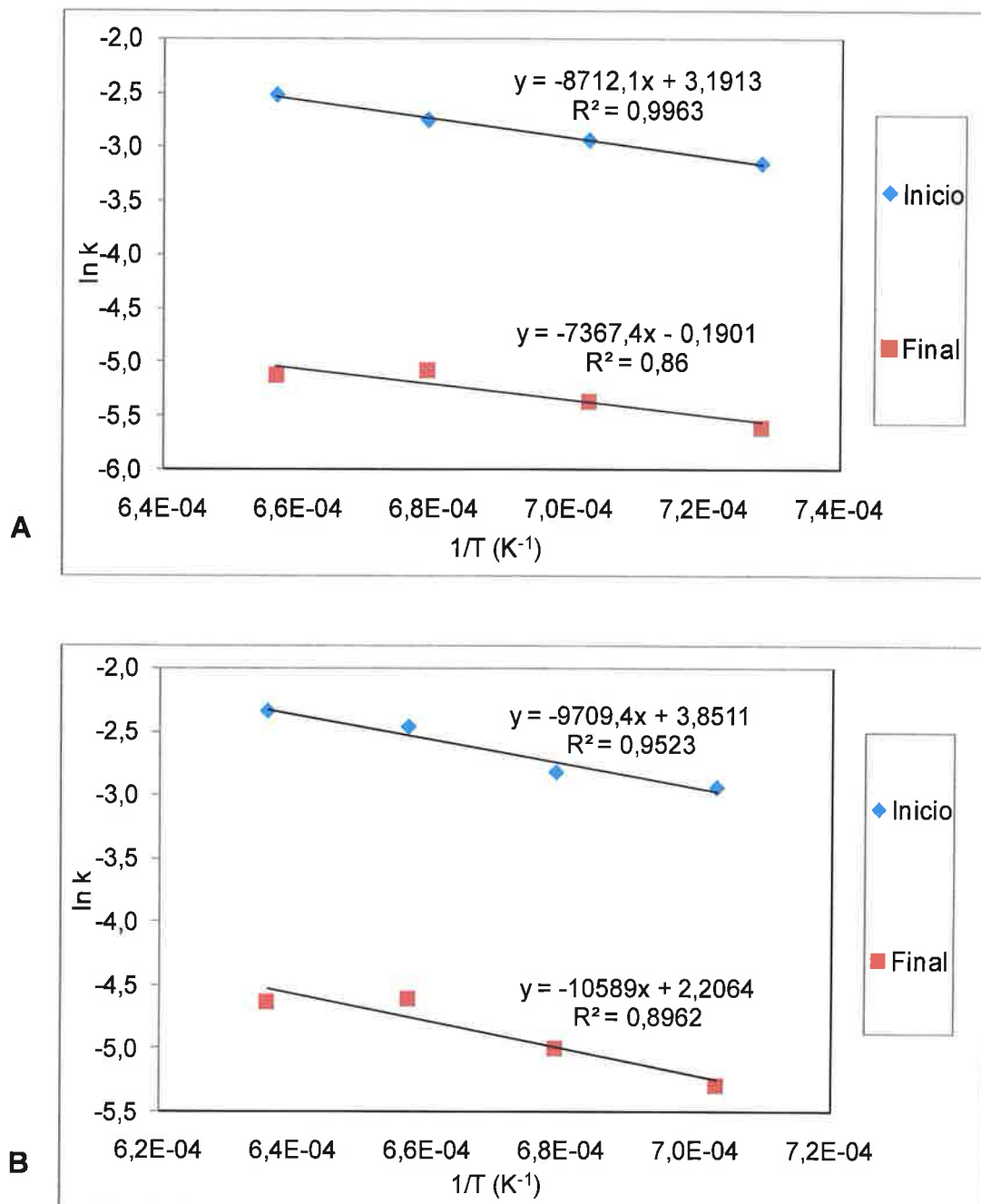


Figura 5.12: Cálculo da energia de ativação aparente, das pelotas PARN1 nas temperaturas de 1273 a 1523 K (A) e PARN2 nas temperaturas de 1423 a 1573 K (B) para os dois estágios observados: Inicial (0 a 10 minutos) e Final (10 a 45 minutos).

Os valores de energia de ativação aparente para as pelotas tipo PARN1 e PARN2 em seus dois estágios de análise são mostrados na tabela 5.21. O conjunto de análise dos resultados efetuados (reduzibilidade, micrografias e energia de ativação aparente) permitiu descrever algumas hipóteses que auxiliaram na

proposição de possíveis mecanismos atuantes no processo de auto-redução para os dois estágios descritos.

Tabela 5.21: Resultados dos cálculos cinéticos das pelotas tipo PARN1 e PARN2.

Cálculo	Tipo	Estagio	Temperatura (K)	Ea (kJ/mol)	R ²	Possível etapa controladora
G/G(resíduo)	PARN1	Inicial	1273-1523	68.27	0,9831	Transferência de calor
		Final	1273-1523	77.73	0,8599	Transferência de massa
	PARN2	Inicial	1423-1573	72.56	0,9081	Transferência de calor
		Final	1423-1573	87.04	0,8959	Transferência de massa
Fração de reação	PARN1	Inicial	1273-1523	72.44	0,9963	Transferência de calor
		Final	1273-1523	61.26	0,8600	Transferência de massa
	PARN2	Inicial	1423-1573	80.73	0,9523	Transferência de calor
		Final	1423-1573	88.04	0,8962	Transferência de massa

Pelos valores de energia de ativação aparente dos dois tipos de pelotas PARN1 e PARN2, pode-se descartar a presença dos mecanismos de reação química e Boudouard como possíveis mecanismos controladores.

Nas figuras 5.1A e 5.1B (página 67), observou-se que no primeiro estágio (0 a 10 minutos) para as PARN1 e PARN2, a velocidade de reação foi mais intensa, obtendo neste intervalo as energias de ativação aparente de 68.27 a 80.73 kJ/mol para os tipos de pelota PARN1 e PARN2. Estes dados reforçaram a hipótese de que o transporte de calor foi o mecanismo preponderantemente controlador.

Por outro lado, nos estágios de tempo compreendido entre 10 e 45 minutos o comportamento descrito pela curva de redução, descrito na figura 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostrou a mudança de comportamento com relação ao primeiro estágio. Esta mudança de comportamento foi possivelmente devido à fusão incipiente do material estéril (escória – silicatos de magnésia), observado em micrografias pelo MEV (figura 5.5 página 74). Outro fator possível é a diminuição do material redutor e óxidos presentes. Observou-se neste estágio uma energia de ativação aparente entre 72.86 a 88.04 kJ/mol para as pelotas PARN1 e PARN2. Os fatores observados indicam que o possível mecanismo controlador seja por transferência de massa.

6.0 CONCLUSÕES

Do exposto podem-se mencionar as seguintes conclusões:

- 1 A perda de peso relativa de G/G (resíduo) situa-se entre 0,06 g/g resíduo a 1273 K até 0,20 g/g resíduo para 1573 K, para pelotas com 8% de redutor.
- 2 O aumento da quantidade de redutor de 8% para 12% mostrou os mesmos resultados de perda de peso a 1423 e 1473 K e uma maior perda de peso a 1523 K.
- 3 Na temperatura de 1523 K para os dois tipos PARN1 e PARN2 de pelota observa-se uma maior redução do tipo PARN2 devido possivelmente à redução do ferro da cromita e de silicatos de baixa temperatura de redução.
- 4 Que os dois métodos para o calculo de perda de massa de G/G(resíduo) e fração de reação para as pelotas tipo PARN1 e PARN2 fornecem resultados semelhantes, alcançado uma redução aproximada 63 e 69% respectivamente para 1523 K.
- 5 A análise micro-estrutural mostrou que a pelota tipo PARN2, a 1473K, nos tempos de 5 e 45 minutos, apresenta uma evolução favorável, com aumento na formação de fase metálica. Os teores de ferro encontrados na fase metálica variam de 92 para 93 % e de 1,09 para 1,24 % de níquel.
- 6 Para pelota tipo PARN2, na temperatura 1573 K, observou-se a formação de fase escória homogênea e partículas metálicas com um coalescimento incipiente observado nas micrografias. O teor ferro na fase metálica coalescida tem em media 88,97% e 1,65% de níquel.
- 7 Nas micrografias a 1523 K para PARN1 e PARN2, para 5 minutos, observou-se uma maior presença de fase metálica na pelota PARN2 com teores de ferro de 96% e 1,40% de níquel.
- 8 Nas mesmas condições para 45 minutos de redução observou-se uma maior coalescência da fase metálica da pelota PARN2 alcançando tamanhos maiores a 50 μ m.
- 9 As fases silicatadas da pelota PARN2 a 45minutos, contem ainda um alto conteúdo de ferro de 11 a 19 % de ferro e 0,5% de níquel, aproximadamente.
- 10 Na evolução de redução nos tempos de 5, 15, 45 minutos da pelota PARN1 a 1423 K, observou-se a presença de material original para 5 minutos, formação de partículas metálicas para 15 minutos, e o coalescimento da fase metálica aos 45

minutos de redução; nos três estágios de tempos se determinaram as mesmas fases, encontrando-se ferro e níquel em todas elas. Os teores de ferro e níquel apresentam tendência crescente em função ao tempo de redução. O teor de ferro aumentou de 91% para 93% e o teor de níquel de 1% para 1,93%.

11 A Análise de imagens e medidas de porosidade indicou para os dois tipos de pelota, PARN1 e PARN2, que a porosidade diminui com o aumento do tempo de redução, para uma mesma temperatura, e diminui para um mesmo tempo de redução, com o aumento da temperatura, sendo a diminuição da porosidade mais sensível ao aumento de temperatura.

12 Pode-se observar que o níquel encontra-se distribuído em todas as fases presentes na caracterização do resíduo antes da redução, bem como em todas as fases obtidas após a redução.

13 Nas pelotas com basicidade modificada B-1 e B-2 observou-se que a adição de CaO facilitou a redução do ferro na fase cromita.

14 observou-se nos tempos de 45 minutos nas pelotas B-1 e B-2 a formação de compostos silicatados de cálcio. Encontrando-se também nas demais fases em menores quantidades.

15 Os resultados do cálculo cinéticos para a pelota PARN1 é $E_A = 72.44$ kJ/mol e $k_0 = 24,32$ no estágio inicial e uma $E_A = 61.26$ kJ/mol e $k_0 = 0,83$ para o estágio final. A pelota PARN2 obteve-se para o estágio inicial uma $E_A = 80.73$ kJ/mol e $k_0 = 47,04$ e por ultimo no estágio final uma $E_A = 88.04$ kJ/mol e $k_0 = 9,08$. Os índices de energia de ativação aparente descartam a possibilidade de mecanismos controladores por reação química ou reação de Boudouard

16 Conclui-se a existência de dois mecanismos controladores o primeiro de 0 -10 minutos por transferência de calor e o segundo de 10 a 45 minutos por transferência de massa

17 Independentemente do tipo de pelota, temperatura e tempo observou-se que o composto silicatado com alto conteúdo de magnésia dificulta a redução de metais presentes nela.

18 Os resultados obtidos mostram que, nas condições estudadas, não é possível a redução total dos elementos ferro, níquel e cobalto, que permanecem parcialmente na fase não-metálica.

REFERÊNCIAS

1. TEXEIRA, S. R. SOUZA, J.; SOUZA, N. R.. Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto pela indústria cerâmica. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, Brasil, 2002.
2. DE SOUZA, E. L. et al. Tratamento de lamas siderúrgicas com o objetivo de recuperar seu teor metálico. In: 57º Congresso Anual da ABM-Internacional Seminário: Meio Ambiente-Gestão de Resíduos. Junho 22 a 25, São Paulo, Brasil, p. 1361-1367, 2002.
3. Informação disponível <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000043.pdf> acesso em 20 de abril de 2009.
4. Informação disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00001363.pdf> acesso em 20 de abril de 2009
5. Ministério de Minas e Energia, ed. Anuário Estatístico. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM, São Paulo, Brasil, 2008.
6. GRANDJACQUES, F. Puck process for nickel ore treatment through carbothermic selective reduction. In: International Laterite Symposium: France. p. 491-502.
7. GUERRA, A. L. et al. Investigación pre-metalúrgica del aprovechamiento de residuos industriales de la fabricación de níquel para usos siderúrgicos. Revista Metalúrgica, Cuba. v. 27, n. 1, p. 8-21, 1991.
8. DE GRAAF, J.E., The treatment of lateritic nickel ores - a further study of caron process and other possible improvements. Hydrometallurgy. v. 5, p. 47-65, 1979.
9. ASHOK, D. et al. The past and the future of nickel laterite. in International Convention, Trade Show & Investors Exchange. Ontario-Canada, 2004.
10. BURKIN, A.R., Extractive Metallurgy of Nickel. The Society of Chemical Industry, 1987.
11. LAGENDIJK, H.; JONES, R. T. Production of ferronickel from nickel laterites in a DC-ARC furnace. In: 36th Annula Conference of Metallurgists Sudbury, Canada, August, 1997
12. STAMBOLIADIS, E.; ALEVIZOS, G.; ZAFIRATOS, J. Leaching residue of nickeliferous laterites as a source of iron concentrate. Minerals Engineering. v.17, p. 245-252, 2004.
13. LEYVA, E. R. et al. Uso de cromita de grado químico obtenida de las colas de Nicaro. Revista Cubana de Química. v.12, n.3, p. 53-56, 2000.
14. BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiologia review. v.20, p. 591-604, 1997.
15. CAPOTE, F. N. et al. Panorama y estado actual de la lixiviación de minerales oxidados para la extracción de níquel y cobalto. Tecnologia Química, Cuba, v.24, n.2, 2004.
16. VALIX, M. T.; CHEUNG, W. H. The effects of mineralogy on the biological leaching of nickel laterites ores. Minerals Engineering. v.14, n.2, p. 1629-1635, 2001.
17. FERREIRO, G. Y. et al. Evaluación experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa "Rene Ramos Latour" de Nicaro. Tecnologia Química. v.26, n.2, p. 76-84, 2006.

18. PEREDA, R. I.; IRUSTA, M. R.; OLIVA, T. D. Uso de los residuos sólidos mineros de La extracción del níquel como estimulante para la producción de biogás. *Ingeniería Mecánica, Cuba*. v.1, n.5, p. 57-61, 2007.
19. LIN, C. Y. Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Research*. v.27, n.2, p. 177-183, 1992.
20. ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; SUZUKI, K.; MAEKAWA, T. Uptake and mass balance of trace metals for methane producing bacteria. *Biomass and Bioenergy*. v.25, n.4, p. 427-433, 2003.
21. CUETO, F. R.; FUENTES, R. C. Efluente líquido (WL) de la tecnología de lixiviación ácida: alternativas de tratamiento. *Minería y Geología, Cuba*. V.3, p. 79-84, 2003.
22. TAKANO, C. et al. A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. In: *Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais*, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, p. 1-13, 2000.
23. NOLDIN JR, J. H. Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores. Tese de Doutorado, 2002. In *Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. p. 143.
24. MOURÃO, M. B. et al. *Introdução à Siderurgia*, ed. Associação Brasileira de Metalúrgica e Materiais-ABM. p.428, São Paulo, 2007.
25. informação disponível em www.midrex.com/iron/fast.asp. Acesso em 8 junho. 2009
26. CONTRUCCI, M. A. et al. Produção do ferro gusa pelo processo TECNORED. *Associação Brasileira de Metalúrgica e Materiais-ABM*. v.49, n.17, p. 360-368, 1993.
27. SASTRY, K. V. S.; FUERSTENEAU, D. W. Kinetec and process analysis of the agglomeration of particulate materials by green pelletization. In: *2nd International Symposium on Agglomeration - Agglomeration 77*. Proceedings. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York. p. 381-402, 1977.
28. RUZICKOVA, J. Z. Pelletization of Fines. *Developments in Mineral Processing* 7. ed. In: Elsevier science publishing company. Vol. 7, Czechoslovakia, 1988.
29. TAKANO, C. Aspectos fundamentais e tecnológicos dos efeitos dos aglomerantes na cura de pelotas auto-redutoras. *Teses de Livre Docência*, 23 a 25/6/97. In: *Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*, São Paulo.
30. FRUEHAN, R. J. The rate of reduction of iron oxides by carbon *Metallurgical Transactions B*. v.8B, p. 279-286, 1997.
31. ISHII, H. A.; NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B. et al. Estudo de redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão mineral: uma abordagem cinética e microestrutural. In: *XXV Seminário de Redução de Minério de Ferro - ABM*. São Paulo. p. 473-485, 1994.
32. MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Cinética de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. In: *XLIV Congresso Anual - ABM*. São Paulo, 1989.
33. MOURÃO, M. B. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado, EPUSP, 1988. Orientador José D. T. Capocchi.
34. ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. 2ed. New York McGraw-Hill Company. p. 266, 1986.

35. TURKDOGAN, E.T., Physical chemistry of high temperature technology. Academic Press. v.20: p. 7, 1980.
36. KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. L.; ALCOCK, C. B. Metallurgical Thermochemistry. 4th ed. Pergamon Press, London. Vol.1, p. 495, 1967.
37. PERRY, R. H.; MALONEY, J. O. Chemical engineers' handbook. 1997.
38. ELLIOT, J. F.; RAMKRISHNA, V. Thermochemistry for steelmaking. Metallurgical Transactions, v.2, 1963.
39. RAO, Y. K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metallurgical and Materials Transactions. v.2, p. 1439-1447, 1971.
40. SEATON, C. E.; FOSTER, J. S.; VELASCO, J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions ISIJ. v.23, p. 490-496, 1983.
41. SRINIVASAN, N. S. LAHIRI, A. K. Studies on the reduction of hematite by carbon. Metallurgical and Materials Transactions B. v.8B, p. 175-178, 1977.
42. ABRAHAM, M. C.; CHOSCH, A. Kinetics of reduction of iron oxide by carbon Ironmaking and Steelmaking. v.1, p. 14-24, 1979.
43. WANG, S. S. et al. The solubility of nickel and cobalt in iron silicate slags. Metallurgical Transactions. v.5, p. 261-265, 1974.
44. AJERSCH, F. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. Canadian Metallurgical Quarterly. v.26, n.2, p. 137-144, 1987.
45. MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, D. T. Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. v.105(sep-dic): p. 190-196, 1996.
46. SANTOS, D. M. Auto-redução & fusão redução de pelotas contendo óxido de ferro. Tese de Doutorado, 2002, EPUSP. Orientador Marcelo B. Mourão.
47. NASCIMENTO Jr, R. C., Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado 18/11/94, EPUSP. Orientador José D. Trani Capocchi.
48. NEIRA, J. B. V. et al. Nickel recovery by carbothermic reduction from sludge generated during nickel production, in 7th Japan -Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries - ABM. São Paulo, Brazil, 2008.
49. BRYK, C. LU, W. K. Reduction phenomena in composites of iron ore concentrates and coals. Ironmaking & Steelmaking. London, v.13, n.2, p. 70-74, 1986.
50. RIZZO, H. P. Alguns aspectos da obtenção de pré-reduzidos de minérios de ferro partindo de briquetes auto-redutores e auto-fundentes. Dissertação de Mestrado, 1971, EPUSP. Orientador Oliveira, David Golcalves.
51. SEATON, C. Structural changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char. ISIJ International. v.23, 1983.
52. TURKDOGAN, E. T.; VINTERS, J. V. Effect of carbon monoxide on the rate oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. Carbon. v.8, p. 39-53, 1970.
53. NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Pelotas auto-redutoras com escoria de alta temperatura liquidus como possível alternativa tecnológica no processo de redução de minério de ferro. In: XXXV Seminário de redução de minério de ferro e matérias primas. Florianópolis, Santa Catarina-Brasil, 2005.

54. TURKDOGAN, E. T. VINTERS, J. V. Catalytic oxidation of carbon Carbon,, v.10, p. 97-111, 1972.
55. NEIRA, J. B. V.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Caracterización de residuos de la producción de níquel. In: 7^{mo} Congreso Nacional de Minería, ed. Colégio de Ingenieros del Perú. Trujillo, Peru, 2008.
56. Companhia Níquel Tocantins. Caracterização em resíduo do processo piro/hidrometalúrgico-barragem jacuba níquel laterítico de niquelândia. Laboratorio de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP. v.1, p. 45, 2006.
57. LIMA, J. R. B. Estudo da carboxi-metil-celulose como aglomerante para pelletização. Tese de Doutorado, 1991, EPUSP. Orientador Arthur Pinto Chavez.

ANEXOS

ANEXO A Caracterização do resíduo níquelífero

Resultados de análise granulométrica

Fração mm	% massa retida acum	Teores (%)										Distribuição no ensaio (%)					
		Fe	Ni	Cu	Co	Cr	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe	Ni	Cu	Co	Cr	Mn
+0,297	1,5	21,3	0,71	0,17	0,07	0,99	0,54	42,3	9,36	6,37	0,50	1,0	1,8	2,2	2,2	0,8	1,5
-0,297+0,074	24,7	23,7	0,59	0,12	0,06	1,94	0,58	41,3	6,67	9,50	1,27	17,8	24,3	25,1	26,3	27,1	27,0
-0,074+0,044	12,8	28,7	0,61	0,11	0,05	2,59	0,51	35,2	7,05	7,47	0,72	11,2	13,0	12,4	11,7	18,7	12,4
-0,044+0,037	7,7	30,3	0,57	0,10	0,05	2,53	0,54	33,1	7,10	6,49	0,58	7,1	7,3	7,1	7,8	11,0	7,9
-0,037+0,020	13,3	34,5	0,72	0,10	0,04	1,97	0,55	29,3	7,21	5,31	0,40	14,0	16,2	11,5	9,3	14,8	13,9
-0,020 desl.	28,2	39,2	0,62	0,11	0,05	1,43	0,65	26,5	6,75	4,58	0,31	33,6	29,5	27,5	27,6	22,7	34,4
lama	11,9	42,5	0,39	0,14	0,07	0,72	0,12	19,5	7,30	2,87	0,23	15,4	7,8	14,2	15,2	4,8	2,8
Total calc.	100,0	32,9	0,60	0,11	0,05	1,77	0,53	31,5	6,96	6,23	0,62	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Total dosado		34,1	0,66	0,13	0,07	1,82	0,67	30,1	6,53	5,86	0,55						

Composição química média obtida em MEV das principais fases identificadas

Fase	Teores (%)									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Co
cromita	6,1	16,7		21,5			20,6			
óxidos Fe	2,0	7,2	12,0				60,6	1,9		
silicato Ca e Mg	15,1		50,2	24,2			2,3			
silicato Fe	4,1	13,3	25,9				44,4	1,1		
silicato Ni	3,7		44,9				3,3	31,6	3,3	
silicato Fe e Mg	18,3	6,3	58,8				14,8	3,2		
óxidos de Mn	2,0	12,1	6,5			9,5	2,4	2,1	1,5	0,7

Partição do níquel entre as fases portadoras

Mineral	Distribuição do níquel (%)
Silicatos de Mg (Fe; com ou sem Al)	75-80
Outros	25-20

Partição do ferro entre as fases portadoras

Mineral	Distribuição do ferro (%)
óxidos de ferro	92
Cromita	3
Olivina	2
outros	3

Características dos produtos da separação magnética (fração total deslamada)

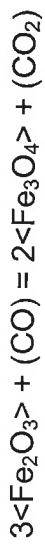
Produto	massa (%)	Teores (%)										Distribuição na amostra (%)					
		Fe	Ni	Cu	Co	Cr	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe	Ni	Cu	Co	Cr	Mn
Separação magnética - fração Total -0,020 mm deslamada																	
Mag	63,5	38,5	0,67	0,12	0,05	1,45	0,66	27,3	6,55	4,29	0,25	74,4	71,1	66,0	66,0	52,1	79,3
Não Mag	24,6	13,6	0,51	0,09	0,04	3,09	0,39	48,2	7,84	12,8	1,78	10,2	21,0	19,8	18,8	43,1	17,9
Total calc	88,1	31,6	0,62	0,11	0,05	1,91	0,58	33,2	6,91	6,68	0,68	84,6	92,2	85,8	84,8	95,2	97,2

ANEXO B Análise termodinâmica de óxidos redutíveis



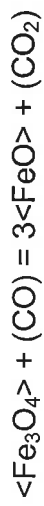
$$\Delta G^\circ = -4580 + 1,32 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ / RT$	$\exp(-\Delta G^\circ / RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-3427,64	1,98	7,21E+00	7,21E+00	2,69E+00	0,42908
700	973	10,28	-3295,64	1,70	5,50E+00	5,50E+00	2,35E+00	0,37015
800	1073	9,32	-3163,64	1,48	4,41E+00	4,41E+00	2,10E+00	0,32221
900	1173	8,53	-3031,64	1,30	3,67E+00	3,67E+00	1,92E+00	0,28245
1000	1273	7,86	-2899,64	1,15	3,15E+00	3,15E+00	1,77E+00	0,24893
1100	1373	7,28	-2767,64	1,01	2,76E+00	2,76E+00	1,66E+00	0,22029
1200	1473	6,79	-2635,64	0,90	2,46E+00	2,46E+00	1,57E+00	0,19554
1300	1573	6,36	-2503,64	0,80	2,23E+00	2,23E+00	1,49E+00	0,17394
1400	1673	5,98	-2371,64	0,71	2,04E+00	2,04E+00	1,43E+00	0,15492
1500	1773	5,64	-2239,64	0,64	1,89E+00	1,89E+00	1,37E+00	0,13805
1600	1873	5,34	-2107,64	0,57	1,76E+00	1,76E+00	1,33E+00	0,12297
1700	1973	5,07	-1975,64	0,50	1,66E+00	1,66E+00	1,29E+00	0,10943



$$\Delta G^\circ = -10270 - 12,44$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-21130,1	12,18	1,95E+05	1,95E+05	4,42E+02	2,64511
700	973	10,28	-22374,1	11,57	1,06E+05	1,06E+05	3,26E+02	2,51298
800	1073	9,32	-23618,1	11,08	6,47E+04	6,47E+04	2,54E+02	2,40548
900	1173	8,53	-24862,1	10,67	4,29E+04	4,29E+04	2,07E+02	2,31631
1000	1273	7,86	-26106,1	10,32	3,04E+04	3,04E+04	1,74E+02	2,24115
1100	1373	7,28	-27350,1	10,03	2,26E+04	2,26E+04	1,50E+02	2,17693
1200	1473	6,79	-28594,1	9,77	1,75E+04	1,75E+04	1,32E+02	2,12144
1300	1573	6,36	-29838,1	9,55	1,40E+04	1,40E+04	1,18E+02	2,07300
1400	1673	5,98	-31082,1	9,35	1,15E+04	1,15E+04	1,07E+02	2,03035
1500	1773	5,64	-32326,1	9,18	9,66E+03	9,66E+03	9,83E+01	1,99251
1600	1873	5,34	-33570,1	9,02	8,27E+03	8,27E+03	9,09E+01	1,95872
1700	1973	5,07	-34814,1	8,88	7,19E+03	7,19E+03	8,48E+01	1,92835



$$\Delta G^\circ = 7190 - 6,95$$

T °C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	1122,65	-0,65	5,24E-01	5,24E-01	7,24E-01	-0,14054
700	973	10,28	427,65	-0,22	8,02E-01	8,02E-01	8,95E-01	-0,04803
800	1073	9,32	-267,35	0,13	1,13E+00	1,13E+00	1,06E+00	0,02723
900	1173	8,53	-962,35	0,41	1,51E+00	1,51E+00	1,23E+00	0,08966
1000	1273	7,86	-1657,35	0,66	1,93E+00	1,93E+00	1,39E+00	0,14228
1100	1373	7,28	-2352,35	0,86	2,37E+00	2,37E+00	1,54E+00	0,18724
1200	1473	6,79	-3047,35	1,04	2,83E+00	2,83E+00	1,68E+00	0,22609
1300	1573	6,36	-3742,35	1,20	3,31E+00	3,31E+00	1,82E+00	0,26000
1400	1673	5,98	-4437,35	1,33	3,80E+00	3,80E+00	1,95E+00	0,28986
1500	1773	5,64	-5132,35	1,46	4,29E+00	4,29E+00	2,07E+00	0,31635
1600	1873	5,34	-5827,35	1,57	4,79E+00	4,79E+00	2,19E+00	0,34001
1700	1973	5,07	-6522,35	1,66	5,28E+00	5,28E+00	2,30E+00	0,36127



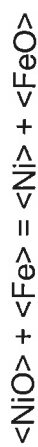
T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	236,27	-0,14	0,8727	0,8727	0,8727	-0,05915
700	973	10,28	735,27	-0,38	0,6837	0,6837	0,6837	-0,16517
800	1073	9,32	1234,27	-0,58	0,5605	0,5605	0,5605	-0,25142
900	1173	8,53	1733,27	-0,74	0,4754	0,4754	0,4754	-0,32296
1000	1273	7,86	2232,27	-0,88	0,4137	0,4137	0,4137	-0,38327
1100	1373	7,28	2731,27	-1,00	0,3675	0,3675	0,3675	-0,43479
1200	1473	6,79	3230,27	-1,10	0,3317	0,3317	0,3317	-0,47932
1300	1573	6,36	3729,27	-1,19	0,3033	0,3033	0,3033	-0,51818
1400	1673	5,98	4228,27	-1,27	0,2803	0,2803	0,2803	-0,55240
1500	1773	5,64	4727,27	-1,34	0,2614	0,2614	0,2614	-0,58276
1600	1873	5,34	5226,27	-1,40	0,2455	0,2455	0,2455	-0,60987
1700	1973	5,07	5725,27	-1,46	0,2321	0,2321	0,2321	-0,63424



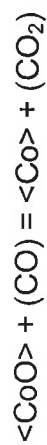
$$\Delta G^\circ = -12150 + 0,62 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ / RT$	$\exp(-\Delta G^\circ / RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-11608,7	6,69	806,1442	806,1442	806,1442	2,90641
700	973	10,28	-11546,7	5,97	392,4453	392,4453	392,4453	2,59378
800	1073	9,32	-11484,7	5,39	218,4833	218,4833	218,4833	2,33942
900	1173	8,53	-11422,7	4,90	134,4085	134,4085	134,4085	2,12843
1000	1273	7,86	-11360,7	4,49	89,2450	89,2450	89,2450	1,95058
1100	1373	7,28	-11298,7	4,14	62,8995	62,8995	62,8995	1,79865
1200	1473	6,79	-11236,7	3,84	46,4879	46,4879	46,4879	1,66734
1300	1573	6,36	-11174,7	3,58	35,7048	35,7048	35,7048	1,55273
1400	1673	5,98	-11112,7	3,34	28,3019	28,3019	28,3019	1,45182
1500	1773	5,64	-11050,7	3,14	23,0297	23,0297	23,0297	1,36229
1600	1873	5,34	-10988,7	2,95	19,1567	19,1567	19,1567	1,28232
1700	1973	5,07	-10926,7	2,79	16,2352	16,2352	16,2352	1,21046

$$\Delta G^\circ = -6720 + 5,19 T$$



T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ / RT$	$\exp(-\Delta G^\circ / RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-2,19E+03	1,26E+00	3,53E+00	3,53E+00	3,53E+00	0,54808
700	973	10,28	-1,67E+03	8,64E-01	2,37E+00	2,37E+00	2,37E+00	0,37517
800	1073	9,32	-1,15E+03	5,40E-01	1,72E+00	1,72E+00	1,72E+00	0,23448
900	1173	8,53	-6,32E+02	2,71E-01	1,31E+00	1,31E+00	1,31E+00	0,11779
1000	1273	7,86	-1,13E+02	4,47E-02	1,05E+00	1,05E+00	1,05E+00	0,01942
1100	1373	7,28	4,06E+02	-1,49E-01	8,62E-01	8,62E-01	8,62E-01	-0,06461
1200	1473	6,79	9,25E+02	-3,16E-01	7,29E-01	7,29E-01	7,29E-01	-0,13723
1300	1573	6,36	1,44E+03	-4,62E-01	6,30E-01	6,30E-01	6,30E-01	-0,20063
1400	1673	5,98	1,96E+03	-5,90E-01	5,54E-01	5,54E-01	5,54E-01	-0,25644
1500	1773	5,64	2,48E+03	-7,04E-01	4,94E-01	4,94E-01	4,94E-01	-0,30595
1600	1873	5,34	3,00E+03	-8,06E-01	4,46E-01	4,46E-01	4,46E-01	-0,35018
1700	1973	5,07	3,52E+03	-8,98E-01	4,07E-01	4,07E-01	4,07E-01	-0,38993



$$\Delta G^\circ = -10250 T + 3,13 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ / RT$	$\exp(-\Delta G^\circ / RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-7517,51	4,33	7,6228E+01	7,6228E+01	7,62E+01	1,8821
700	973	10,28	-7204,51	3,73	4,1531E+01	4,1531E+01	4,15E+01	1,6184
800	1073	9,32	-6891,51	3,23	2,5339E+01	2,5339E+01	2,53E+01	1,4038
900	1173	8,53	-6578,51	2,82	1,6819E+01	1,6819E+01	1,68E+01	1,2258
1000	1273	7,86	-6265,51	2,48	1,1906E+01	1,1906E+01	1,19E+01	1,0758
1100	1373	7,28	-5952,51	2,18	8,8630E+00	8,8630E+00	8,86E+00	0,9476
1200	1473	6,79	-5639,51	1,93	6,8676E+00	6,8676E+00	6,87E+00	0,8368
1300	1573	6,36	-5326,51	1,70	5,4969E+00	5,4969E+00	5,50E+00	0,7401
1400	1673	5,98	-5013,51	1,51	4,5184E+00	4,5184E+00	4,52E+00	0,6550
1500	1773	5,64	-4700,51	1,33	3,7972E+00	3,7972E+00	3,80E+00	0,5795
1600	1873	5,34	-4387,51	1,18	3,2508E+00	3,2508E+00	3,25E+00	0,5120
1700	1973	5,07	-4074,51	1,04	2,8273E+00	2,8273E+00	2,83E+00	0,4514



$$\Delta G^\circ = -27150 - 2,43 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ / RT$	$\exp(-\Delta G^\circ / RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-29271,4	16,87	2,1306E+07	2,1306E+07	2,1306E+07	7,32851
700	973	10,28	-29514,4	15,27	4,2649E+06	4,2649E+06	4,2649E+06	6,62991
800	1073	9,32	-29757,4	13,96	1,1522E+06	1,1522E+06	1,1522E+06	6,06152
900	1173	8,53	-30000,4	12,87	3,8909E+05	3,8909E+05	3,8909E+05	5,59005
1000	1273	7,86	-30243,4	11,96	1,5583E+05	1,5583E+05	1,5583E+05	5,19264
1100	1373	7,28	-30486,4	11,17	7,1307E+04	7,1307E+04	7,1307E+04	4,85313
1200	1473	6,79	-30729,4	10,50	3,6284E+04	3,6284E+04	3,6284E+04	4,55971
1300	1573	6,36	-30972,4	9,91	2,0119E+04	2,0119E+04	2,0119E+04	4,30361
1400	1673	5,98	-31215,4	9,39	1,1971E+04	1,1971E+04	1,1971E+04	4,07811
1500	1773	5,64	-31458,4	8,93	7,5519E+03	7,5519E+03	7,5519E+03	3,87806
1600	1873	5,34	-31701,4	8,52	5,0045E+03	5,0045E+03	5,0045E+03	3,69936
1700	1973	5,07	-31944,4	8,15	3,4577E+03	3,4577E+03	3,4577E+03	3,53878

$$\langle \text{Mn} \rangle + (\text{CO}) = (\text{Mn}) + (\text{CO}_2) \quad \Delta G^\circ = 25790 + 2,39 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	27876,47	-16,07	1,0489E-07	1,0489E-07	1,0489E-07	-6,9793
700	973	10,28	28115,47	-14,54	4,8343E-07	4,8343E-07	4,8343E-07	-6,3157
800	1073	9,32	28354,47	-13,30	1,6759E-06	1,6759E-06	1,6759E-06	-5,7757
900	1173	8,53	28593,47	-12,27	4,7001E-06	4,7001E-06	4,7001E-06	-5,3279
1000	1273	7,86	28832,47	-11,40	1,1210E-05	1,1210E-05	1,1210E-05	-4,9504
1100	1373	7,28	29071,47	-10,66	2,3557E-05	2,3557E-05	2,3557E-05	-4,6279
1200	1473	6,79	29530,93	-10,09	4,1507E-05	4,1507E-05	4,1507E-05	-4,3819
1300	1573	6,36	29471,93	-9,43	8,0331E-05	8,0331E-05	8,0331E-05	-4,0951
1400	1673	5,98	29412,93	-8,85	1,4367E-04	1,4367E-04	1,4367E-04	-3,8426
1500	1773	5,64	29353,93	-8,33	2,4064E-04	2,4064E-04	2,4064E-04	-3,6186
1600	1873	5,34	29294,93	-7,87	3,8147E-04	3,8147E-04	3,8147E-04	-3,4185
1700	1973	5,07	29235,93	-7,46	5,7711E-04	5,7711E-04	5,7711E-04	-3,2387



$$\Delta G^\circ = 8550 + 3,02T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	11186,46	-6,45	0,0016	0,0016	0,0003	-3,58320
700	973	10,28	11488,46	-5,94	0,0026	0,0026	0,0004	-3,36320
800	1073	9,32	11790,46	-5,53	0,0040	0,0040	0,0007	-3,18421
900	1173	8,53	12092,46	-5,19	0,0056	0,0056	0,0009	-3,03573
1000	1273	7,86	12394,46	-4,90	0,0074	0,0074	0,0012	-2,91058
1100	1373	7,28	12696,46	-4,65	0,0095	0,0095	0,0016	-2,80367
1200	1473	6,79	12998,46	-4,44	0,0118	0,0118	0,0019	-2,71126
1300	1573	6,36	13300,46	-4,26	0,0142	0,0142	0,0023	-2,63061
1400	1673	5,98	13602,46	-4,09	0,0167	0,0167	0,0028	-2,55960
1500	1773	5,64	13904,46	-3,95	0,0193	0,0193	0,0032	-2,49660
1600	1873	5,34	14206,46	-3,82	0,0220	0,0220	0,0036	-2,44033
1700	1973	5,07	14508,46	-3,70	0,0247	0,0247	0,0041	-2,38976



$$\Delta G^\circ = 72430 + 5,02T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	76812,46	-44,28	5,8737E-20	5,8737E-20	9,9220E-06	-5,00340
700	973	10,28	77314,46	-39,99	4,2916E-18	4,2916E-18	2,9009E-05	-4,53747
800	1073	9,32	77816,46	-36,50	1,4091E-16	1,4091E-16	6,9440E-05	-4,15839
900	1173	8,53	78318,46	-33,60	2,5511E-15	2,5511E-15	1,4324E-04	-3,84395
1000	1273	7,86	78820,46	-31,16	2,9303E-14	2,9303E-14	2,6369E-04	-3,57890
1100	1373	7,28	79322,46	-29,08	2,3586E-13	2,3586E-13	4,4415E-04	-3,35247
1200	1473	6,79	79824,46	-27,27	1,4303E-12	1,4303E-12	6,9699E-04	-3,15677
1300	1573	6,36	80326,46	-25,70	6,8970E-12	6,8970E-12	1,0328E-03	-2,98596
1400	1673	5,98	80828,46	-24,31	2,7556E-11	2,7556E-11	1,4602E-03	-2,83557
1500	1773	5,64	81330,46	-23,09	9,4173E-11	9,4173E-11	1,9854E-03	-2,70215
1600	1873	5,34	81832,46	-21,99	2,8225E-10	2,8225E-10	2,6123E-03	-2,58297
1700	1973	5,07	82334,46	-21,00	7,5689E-10	7,5689E-10	3,3429E-03	-2,47587

$$2(\text{CO}) = \text{C} + (\text{CO}_2) \quad \Delta G^\circ = -39810 + 40,87 \text{ T}$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-4130,49	2,38	1,08E+01	1,08E+01	2,61E-01	7,39E-01	2,83E+00	0,4513
700	973	10,28	-43,49	0,02	1,02E+00	1,02E+00	6,14E-01	3,86E-01	6,28E-01	-0,2019
800	1073	9,32	4043,51	-1,90	1,50E-01	1,50E-01	8,83E-01	1,17E-01	1,33E-01	-0,8777
900	1173	8,53	8130,51	-3,49	3,06E-02	3,06E-02	9,71E-01	2,88E-02	2,97E-02	-1,5277
1000	1273	7,86	12217,51	-4,83	7,99E-03	7,99E-03	9,92E-01	7,86E-03	7,92E-03	-2,1011
1100	1373	7,28	16304,51	-5,98	2,54E-03	2,54E-03	9,97E-01	2,53E-03	2,53E-03	-2,5966
1200	1473	6,79	20391,51	-6,97	9,42E-04	9,42E-04	9,99E-01	9,41E-04	9,42E-04	-3,0262
1300	1573	6,36	24478,51	-7,83	3,97E-04	3,97E-04	1,00E+00	3,97E-04	3,97E-04	-3,4015
1400	1673	5,98	28565,51	-8,59	1,85E-04	1,85E-04	1,00E+00	1,85E-04	1,85E-04	-3,7320
1500	1773	5,64	32652,51	-9,27	9,43E-05	9,43E-05	1,00E+00	9,43E-05	9,43E-05	-4,0253
1600	1873	5,34	36739,51	-9,87	5,16E-05	5,16E-05	1,00E+00	5,16E-05	5,16E-05	-4,2873
1700	1973	5,07	40826,51	-10,41	3,00E-05	3,00E-05	1,00E+00	3,00E-05	3,00E-05	-4,5228

ANEXO C Análise termodinâmica de Silicatos



$$\Delta G^\circ = 41250 + 41,37$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ / RT$	$\exp(-\Delta G^\circ / RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	77366,01	-44,60	4,27E-20	4,27E-20	4,27E-20	-19,3697
700	973	10,28	81503,01	-42,16	4,92E-19	4,92E-19	4,92E-19	-18,3083
800	1073	9,32	85640,01	-40,17	3,59E-18	3,59E-18	3,59E-18	-17,4447
900	1173	8,53	89777,01	-38,52	1,87E-17	1,87E-17	1,87E-17	-16,7284
1000	1273	7,86	93914,01	-37,13	7,51E-17	7,51E-17	7,51E-17	-16,1246
1100	1373	7,28	98051,01	-35,94	2,46E-16	2,46E-16	2,46E-16	-15,6087
1200	1473	6,79	102188	-34,91	6,87E-16	6,87E-16	6,87E-16	-15,1629
1300	1573	6,36	106325	-34,02	1,68E-15	1,68E-15	1,68E-15	-14,7738
1400	1673	5,98	110462	-33,23	3,70E-15	3,70E-15	3,70E-15	-14,4312
1500	1773	5,64	114599	-32,53	7,46E-15	7,46E-15	7,46E-15	-14,1273
1600	1873	5,34	118736	-31,90	1,39E-14	1,39E-14	1,39E-14	-13,8558
1700	1973	5,07	122873	-31,34	2,44E-14	2,44E-14	2,44E-14	-13,6118



$$\Delta G^\circ = 64520 + 166,82T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	210153,9	-121,15	2,43E-53	2,43E-53	2,43E-53	-52,61500
700	973	10,28	226835,9	-117,33	1,11E-51	1,11E-51	1,11E-51	-50,95483
800	1073	9,32	243517,9	-114,22	2,49E-50	2,49E-50	2,49E-50	-49,60410
900	1173	8,53	260199,9	-111,64	3,28E-49	3,28E-49	3,28E-49	-48,48367
1000	1273	7,86	276881,9	-109,46	2,89E-48	2,89E-48	2,89E-48	-47,53927
1100	1373	7,28	293563,9	-107,61	1,85E-47	1,85E-47	1,85E-47	-46,73244
1200	1473	6,79	310245,9	-106,00	9,22E-47	9,22E-47	9,22E-47	-46,03516
1300	1573	6,36	326927,9	-104,60	3,75E-46	3,75E-46	3,75E-46	-45,42654
1400	1673	5,98	343609,9	-103,36	1,29E-45	1,29E-45	1,29E-45	-44,89067
1500	1773	5,64	360291,9	-102,27	3,84E-45	3,84E-45	3,84E-45	-44,41525
1600	1873	5,34	376973,9	-101,29	1,02E-44	1,02E-44	1,02E-44	-43,99060
1700	1973	5,07	393655,9	-100,41	2,46E-44	2,46E-44	2,46E-44	-43,60900



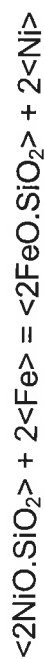
$$\Delta G^\circ = -8990 + 42,04T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	27710,92	-15,97	1,15E-07	1,15E-07	1,15E-07	-6,93782
700	973	10,28	31914,92	-16,51	6,77E-08	6,77E-08	6,77E-08	-7,16914
800	1073	9,32	36118,92	-16,94	4,39E-08	4,39E-08	4,39E-08	-7,35735
900	1173	8,53	40322,92	-17,30	3,07E-08	3,07E-08	3,07E-08	-7,51347
1000	1273	7,86	44526,92	-17,60	2,26E-08	2,26E-08	2,26E-08	-7,64506
1100	1373	7,28	48730,92	-17,86	1,75E-08	1,75E-08	1,75E-08	-7,75748
1200	1473	6,79	52934,92	-18,09	1,40E-08	1,40E-08	1,40E-08	-7,85463
1300	1573	6,36	57138,92	-18,28	1,15E-08	1,15E-08	1,15E-08	-7,93944
1400	1673	5,98	61342,92	-18,45	9,68E-09	9,68E-09	9,68E-09	-8,01410
1500	1773	5,64	65546,92	-18,61	8,31E-09	8,31E-09	8,31E-09	-8,08035
1600	1873	5,34	69750,92	-18,74	7,25E-09	7,25E-09	7,25E-09	-8,13952
1700	1973	5,07	73954,92	-18,86	6,42E-09	6,42E-09	6,42E-09	-8,19269



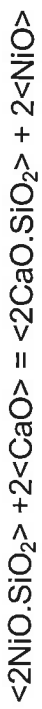
$$\Delta G^\circ = 83260 + 71,06T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	1,45E+05	-8,38E+01	4,20E-37	4,20E-37	4,20E-37	-36,37676
700	973	10,28	1,52E+05	-7,88E+01	5,83E-35	5,83E-35	5,83E-35	-34,23438
800	1073	9,32	1,60E+05	-7,48E+01	3,23E-33	3,23E-33	3,23E-33	-32,49133
900	1173	8,53	1,67E+05	-7,15E+01	9,01E-32	9,01E-32	9,01E-32	-31,04547
1000	1273	7,86	1,74E+05	-6,87E+01	1,49E-30	1,49E-30	1,49E-30	-29,82678
1100	1373	7,28	1,81E+05	-6,63E+01	1,64E-29	1,64E-29	1,64E-29	-28,78560
1200	1473	6,79	1,88E+05	-6,42E+01	1,30E-28	1,30E-28	1,30E-28	-27,88579
1300	1573	6,36	1,95E+05	-6,24E+01	7,94E-28	7,94E-28	7,94E-28	-27,10039
1400	1673	5,98	2,02E+05	-6,08E+01	3,90E-27	3,90E-27	3,90E-27	-26,40888
1500	1773	5,64	2,09E+05	-5,94E+01	1,60E-26	1,60E-26	1,60E-26	-25,79538
1600	1873	5,34	2,16E+05	-5,81E+01	5,66E-26	5,66E-26	5,66E-26	-25,24738
1700	1973	5,07	2,23E+05	-5,70E+01	1,76E-25	1,76E-25	1,76E-25	-24,75494



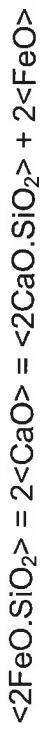
$$\Delta G^\circ = -18400 + 7,54 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-1,18E+04	6,81E+00	9,09E+02	9,09E+02	9,09E+02	2,95870
700	973	10,28	-1,11E+04	5,72E+00	3,06E+02	3,06E+02	3,06E+02	2,48525
800	1073	9,32	-1,03E+04	4,84E+00	1,26E+02	1,26E+02	1,26E+02	2,10004
900	1173	8,53	-9,56E+03	4,10E+00	6,03E+01	6,03E+01	6,03E+01	1,78051
1000	1273	7,86	-8,80E+03	3,48E+00	3,24E+01	3,24E+01	3,24E+01	1,51119
1100	1373	7,28	-8,05E+03	2,95E+00	1,91E+01	1,91E+01	1,91E+01	1,28109
1200	1473	6,79	-7,29E+03	2,49E+00	1,21E+01	1,21E+01	1,21E+01	1,08224
1300	1573	6,36	-6,54E+03	2,09E+00	8,10E+00	8,10E+00	8,10E+00	0,90867
1400	1673	5,98	-5,79E+03	1,74E+00	5,70E+00	5,70E+00	5,70E+00	0,75585
1500	1773	5,64	-5,03E+03	1,43E+00	4,17E+00	4,17E+00	4,17E+00	0,62027
1600	1873	5,34	-4,28E+03	1,15E+00	3,16E+00	3,16E+00	3,16E+00	0,49917
1700	1973	5,07	-3,52E+03	8,99E-01	2,46E+00	2,46E+00	2,46E+00	0,39034



$$\Delta G^\circ = -24700 + 4,9 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-2,04E+04	1,18E+01	1,30E+05	1,30E+05	1,30E+05	5,11301
700	973	10,28	-1,99E+04	1,03E+01	3,00E+04	3,00E+04	3,00E+04	4,47745
800	1073	9,32	-1,94E+04	9,12E+00	9,13E+03	9,13E+03	9,13E+03	3,96036
900	1173	8,53	-1,90E+04	8,13E+00	3,40E+03	3,40E+03	3,40E+03	3,53143
1000	1273	7,86	-1,85E+04	7,30E+00	1,48E+03	1,48E+03	1,48E+03	3,16989
1100	1373	7,28	-1,80E+04	6,59E+00	7,26E+02	7,26E+02	7,26E+02	2,86101
1200	1473	6,79	-1,75E+04	5,97E+00	3,93E+02	3,93E+02	3,93E+02	2,59407
1300	1573	6,36	-1,70E+04	5,44E+00	2,30E+02	2,30E+02	2,30E+02	2,36108
1400	1673	5,98	-1,65E+04	4,96E+00	1,43E+02	1,43E+02	1,43E+02	2,15593
1500	1773	5,64	-1,60E+04	4,55E+00	9,42E+01	9,42E+01	9,42E+01	1,97393
1600	1873	5,34	-1,55E+04	4,17E+00	6,48E+01	6,48E+01	6,48E+01	1,81136
1700	1973	5,07	-1,50E+04	3,83E+00	4,63E+01	4,63E+01	4,63E+01	1,66527



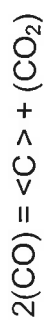
$$\Delta G^\circ = -19740 + 7,74$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-1,30E+04	7,48E+00	1,78E+03	1,78E+03	1,78E+03	3,25047
700	973	10,28	-1,22E+04	6,31E+00	5,53E+02	5,53E+02	5,53E+02	2,74254
800	1073	9,32	-1,14E+04	5,36E+00	2,13E+02	2,13E+02	2,13E+02	2,32928
900	1173	8,53	-1,07E+04	4,57E+00	9,69E+01	9,69E+01	9,69E+01	1,98649
1000	1273	7,86	-9,89E+03	3,91E+00	4,98E+01	4,98E+01	4,98E+01	1,69755
1100	1373	7,28	-9,11E+03	3,34E+00	2,82E+01	2,82E+01	2,82E+01	1,45070
1200	1473	6,79	-8,34E+03	2,85E+00	1,73E+01	1,73E+01	1,73E+01	1,23736
1300	1573	6,36	-7,56E+03	2,42E+00	1,12E+01	1,12E+01	1,12E+01	1,05115
1400	1673	5,98	-6,79E+03	2,04E+00	7,71E+00	7,71E+00	7,71E+00	0,88720
1500	1773	5,64	-6,02E+03	1,71E+00	5,52E+00	5,52E+00	5,52E+00	0,74175
1600	1873	5,34	-5,24E+03	1,41E+00	4,09E+00	4,09E+00	4,09E+00	0,61182
1700	1973	5,07	-4,47E+03	1,14E+00	3,13E+00	3,13E+00	3,13E+00	0,49507



$$\Delta G^\circ = 300 + 5,6T$$

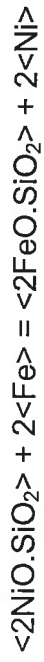
T °C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	5188,8	-2,99	5,02E-02	5,02E-02	2,24E-01	-0,64954
700	973	10,28	5748,8	-2,97	5,11E-02	5,11E-02	2,26E-01	-0,64569
800	1073	9,32	6308,8	-2,96	5,19E-02	5,19E-02	2,28E-01	-0,64254
900	1173	8,53	6868,8	-2,95	5,25E-02	5,25E-02	2,29E-01	-0,63994
1000	1273	7,86	7428,8	-2,94	5,30E-02	5,30E-02	2,30E-01	-0,63774
1100	1373	7,28	7988,8	-2,93	5,35E-02	5,35E-02	2,31E-01	-0,63587
1200	1473	6,79	8548,8	-2,92	5,39E-02	5,39E-02	2,32E-01	-0,63425
1300	1573	6,36	9108,8	-2,91	5,42E-02	5,42E-02	2,33E-01	-0,63283
1400	1673	5,98	9668,8	-2,91	5,46E-02	5,46E-02	2,34E-01	-0,63159
1500	1773	5,64	10228,8	-2,90	5,48E-02	5,48E-02	2,34E-01	-0,63048
1600	1873	5,34	10788,8	-2,90	5,51E-02	5,51E-02	2,35E-01	-0,62949
1700	1973	5,07	11348,8	-2,89	5,53E-02	5,53E-02	2,35E-01	-0,62861



$$\Delta G^\circ = -39810 + 40,87 T$$

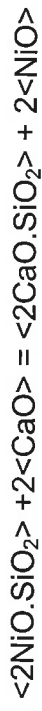
T°C	T K	10000/T	ΔG°	$-\Delta G^\circ/RT$	$\exp(-\Delta G^\circ/RT)$	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{Log}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$
600	873	11,45	-4130,49	2,38	1,08E+01	1,08E+01	2,61E-01	7,39E-01	2,83E+00	0,4513
700	973	10,28	-43,49	0,02	1,02E+00	1,02E+00	6,14E-01	3,86E-01	6,28E-01	-0,2019
800	1073	9,32	4043,51	-1,90	1,50E-01	1,50E-01	8,83E-01	1,17E-01	1,33E-01	-0,8777
900	1173	8,53	8130,51	-3,49	3,06E-02	3,06E-02	9,71E-01	2,88E-02	2,97E-02	-1,5277
1000	1273	7,86	12217,51	-4,83	7,99E-03	7,99E-03	9,92E-01	7,86E-03	7,92E-03	-2,1011
1100	1373	7,28	16304,51	-5,98	2,54E-03	2,54E-03	9,97E-01	2,53E-03	2,53E-03	-2,5966
1200	1473	6,79	20391,51	-6,97	9,42E-04	9,42E-04	9,99E-01	9,41E-04	9,42E-04	-3,0262
1300	1573	6,36	24478,51	-7,83	3,97E-04	3,97E-04	1,00E+00	3,97E-04	3,97E-04	-3,4015
1400	1673	5,98	28565,51	-8,59	1,85E-04	1,85E-04	1,00E+00	1,85E-04	1,85E-04	-3,7320
1500	1773	5,64	32652,51	-9,27	9,43E-05	9,43E-05	1,00E+00	9,43E-05	9,43E-05	-4,0253
1600	1873	5,34	36739,51	-9,87	5,16E-05	5,16E-05	1,00E+00	5,16E-05	5,16E-05	-4,2873
1700	1973	5,07	40826,51	-10,41	3,00E-05	3,00E-05	1,00E+00	3,00E-05	3,00E-05	-4,5228

ANEXO D: Reações metalotérmicas



$$\Delta G^\circ = -18400 + 7,54 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°
600	873	11,45	-1,18E+04
700	973	10,28	-1,11E+04
800	1073	9,32	-1,03E+04
900	1173	8,53	-9,56E+03
1000	1273	7,86	-8,80E+03
1100	1373	7,28	-8,05E+03
1200	1473	6,79	-7,29E+03
1300	1573	6,36	-6,54E+03
1400	1673	5,98	-5,79E+03
1500	1773	5,64	-5,03E+03
1600	1873	5,34	-4,28E+03
1700	1973	5,07	-3,52E+03



$$\Delta G^\circ = -24700 + 4,9 T$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°
600	873	11,45	-2,04E+04
700	973	10,28	-1,99E+04
800	1073	9,32	-1,94E+04
900	1173	8,53	-1,90E+04
1000	1273	7,86	-1,85E+04
1100	1373	7,28	-1,80E+04
1200	1473	6,79	-1,75E+04
1300	1573	6,36	-1,70E+04
1400	1673	5,98	-1,65E+04
1500	1773	5,64	-1,60E+04
1600	1873	5,34	-1,55E+04
1700	1973	5,07	-1,50E+04



$$\Delta G^\circ = -19740 + 7,74$$

T°C	T K	10000/T	ΔG°
600	873	11,45	-1,30E+04
700	973	10,28	-1,22E+04
800	1073	9,32	-1,14E+04
900	1173	8,53	-1,07E+04
1000	1273	7,86	-9,89E+03
1100	1373	7,28	-9,11E+03
1200	1473	6,79	-8,34E+03
1300	1573	6,36	-7,56E+03
1400	1673	5,98	-6,79E+03
1500	1773	5,64	-6,02E+03
1600	1873	5,34	-5,24E+03
1700	1973	5,07	-4,47E+03

ANEXO E Balanço de massa das pelotas auto-redutoras de resíduo níquelífero

Composição elementos presentes na pelota

Componente	Resíduo (%)	Coque de Petróleo (%)	Cal Hidratada (%)
Fe ₃ O ₄	41,94		
NiO	0,71		
CuO	0,16		
CoO	0,09		
Cr ₂ O ₃	2,99		
MnO	0,92		
SiO ₂	30,68		1,90
Al ₂ O ₃	5,93		
MgO	6,65		0,50
CaO	0,82		90,00
PF	9,11		
C _{FIXO}		88,90	
Cinzas		0,40	
Voláteis		10,00	7,60
S		0,80	

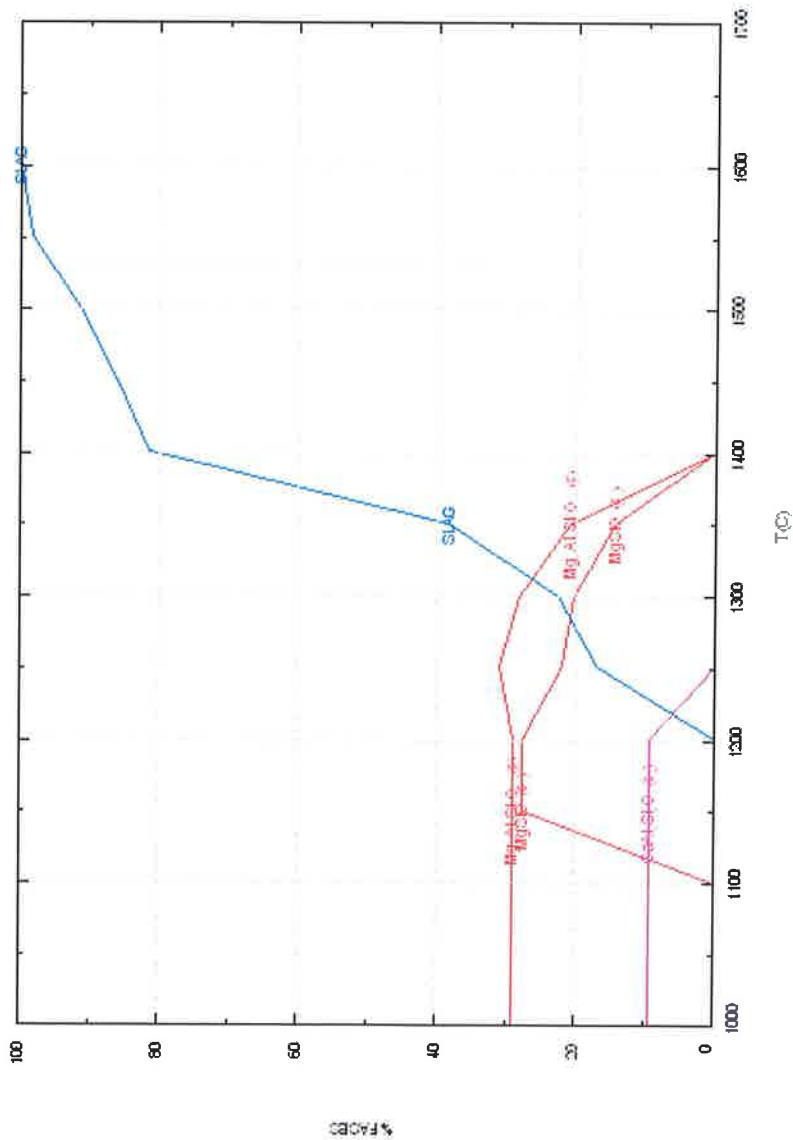
Tipos de pelotas auto-redutoras utilizadas

Componente	Esteq (%)	PARN1 (%)	PARN2 (%)	B-1 (%)	B-2 (%)
Fe ₃ O ₄	37,96	38,38	36,70	28,26	22,71
NiO	0,64	0,65	0,62	0,48	0,38
CuO	0,15	0,15	0,14	0,11	0,09
CoO	0,08	0,08	0,08	0,06	0,05
Cr ₂ O ₃	2,70	2,73	2,61	2,01	1,62
MnO	0,83	0,84	0,81	0,62	0,50
SiO ₂	27,77	28,07	26,85	20,68	16,61
Al ₂ O ₃	5,37	5,43	5,19	4,00	3,21
MgO	6,02	6,08	5,82	4,48	3,60
CaO	0,74	0,75	0,72	0,55	0,44
PF	8,25	8,34	7,97	6,14	4,93
Coque Petról.	9,00	8,00	12,00	9,24	7,43
CMC	0,50	0,50	0,50	0,39	0,31
Cal Hidratada	*****	*****	*****	22,99	38,12

Resultado do calculo das pelotas PARN1 e PARN2

PARN_FACT

c:\FactSage\Equil0.res 16jul09



Resultado temperatura *solidus* e *liquidus* da pelota B-1

B-1_FACT
c:\FactSage\Equi0.res 16jul09

