

AILTON NASCIMENTO SILVA

REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ILMENITA

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

CONSULTA  
FD-3522

SÃO PAULO  
2003

012



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA  
TERMO DE JULGAMENTO  
DE**

**DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Aos 07 dias do mês de novembro de 2003, às 13:30 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Marcelo Breda Mourão, orientador do candidato, Cyro Takano e Flávio Beneduce, iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) Sr(a) **AILTON NASCIMENTO SILVA**.

Título da Dissertação: **"REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ILMENITA"**.

Concluída a argüição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

Prof.Dr. Marcelo Breda Mourão.....(aprovado)

Prof.Dr. Cyro Takano.....(aprovado)

Prof.Dr. Flávio Beneduce Neto.....(aprovado)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 07 de novembro de 2003.  
A COMISSÃO JULGADORA

*(Handwritten signatures of the Commission members)*

Secretária: Elisabete Ap<sup>a</sup> F.S. Ramos *(Handwritten signature)*  
Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da argüição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 17/11/03.

86p. + apêndices

AILTON NASCIMENTO SILVA

REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ILMENITA

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

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientador:  
Prof. Dr.  
Marcelo Breda Mourão

SÃO PAULO  
2003

*Aos meus pais Pedro e Maria e  
à minha avó Alaíde*

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela permissão para realização deste trabalho.

À Fapesp pelo apoio financeiro a este projeto.

Às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) pela cooperação e fornecimento de materiais.

Ao meu orientador, Prof. Marcelo Breda Mourão, pelo apoio, disposição e segurança transmitida durante esse período.

À Raquel Nogueira de Campos pela motivação e compreensão nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do Laboratório de Processamento Pirometalúrgico do IPT, em especial ao Dr. Flávio Beneduce Neto, que além da marcante contribuição neste trabalho, tem imensa participação em minha formação acadêmica e profissional.

Aos colegas da Divisão de Metalurgia do IPT.

## RESUMO

A produção de pigmento branco para a indústria de tintas requer o uso de fontes de  $\text{TiO}_2$  ricas neste composto. Tem-se procurado desenvolver nos últimos anos processos de enriquecimento de ilmenita tecnologicamente mais acessíveis e com menor agressividade ao meio ambiente. Um desses processos é o da redução carbotérmica seguida pela separação dos produtos de redução. Por outro lado, este processo é normalmente dependente do tipo de ilmenita utilizada, a qual pode conter maiores ou menores teores de impurezas. Foram realizados ensaios termogravimétricos, isotérmicos e não isotérmicos, de redução carbotérmica de ilmenita brasileira, proveniente do beneficiamento da areia monazítica, visando o seu enriquecimento em  $\text{TiO}_2$  para posterior uso na produção de pigmento. As variáveis estudadas foram a quantidade de redutor, a granulometria da ilmenita e a temperatura de redução. Ao final dos ensaios, os produtos de redução foram observados em microscópio óptico e eletrônico de varredura. Como era esperado, a velocidade de redução aumenta com o aumento da quantidade de redutor e da temperatura e com a diminuição do tamanho das partículas de ilmenita. Verificou-se a formação de partículas de Fe metálico com Ti dissolvido mostrando a inevitável redução do  $\text{TiO}_2$ . As energias de ativação aparentes calculadas estão entre 88 e 324  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

## ABSTRACT

The production of white pigment for paint industry needs the use of  $\text{TiO}_2$  rich sources. It has been trying to develop enrichment processes of ilmenite. These developments try to be technologically attainable and with low environment aggression. One of these processes is the carbothermic reduction. On the other hand, this process is normally dependent on the type of ilmenite. It has been carried out thermogravimetric (TG) experiments of carbothermic reduction in a Brazilian ilmenite from monazitic sand processing, aiming at its enrichment in  $\text{TiO}_2$  for using in the pigment production. It has been investigated the reductant amount, the ilmenite particle size, and the reduction temperature. The reduction products were observed in optical microscope and in a SEM. The reduction rate increased with the increasing of reductant amount, with the increasing of the temperature and with the decreasing of the ilmenite particle size. It was verified the formation of metallic Fe particles with Ti in solution showing the unavoidable  $\text{TiO}_2$  reducing. The obtained apparent activation energies were 88-324  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  depending on the reduction conditions.

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>  |           |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>  |           |
| <b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>   |           |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....  | <b>4</b>  |
| <b>4. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>4.1 Redução Carbotérmica (reductor no estado sólido).</b> .....                                 | <b>7</b>  |
| <b>4.2 Redução de Ilmenita com Monóxido de Carbono (CO)</b> .....                                  | <b>11</b> |
| <b>4.3 Efeito do Grau de Alteração sobre a Redução Carbotérmica</b> .....                          | <b>14</b> |
| <b>4.4 Pré Tratamento do Concentrado de Ilmenita</b> .....   | <b>18</b> |
| <b>4.5 Redução por Hidrogênio</b> .....  | <b>19</b> |
| <b>5. MATERIAIS</b> .....  | <b>21</b> |
| <b>5.1 Ilmenita</b> .....  | <b>21</b> |
| <b>5.2 Redutor</b> .....   | <b>26</b> |
| <b>6. ANÁLISE TERMODINÂMICA</b> .....  | <b>27</b> |
| <b>6.1 Seqüência de Reação Teórica</b> .....   | <b>29</b> |
| <b>7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>31</b> |
| <b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | <b>34</b> |
| <b>8.1 Caracterização Metalográfica</b> .....  | <b>41</b> |
| <b>8.1.1 Mistura: Concentrado -350+53<math>\mu</math>m e 1,84 x estequiométrico de grafite....</b> | <b>41</b> |
| <b>8.1.2 Mistura: concentrado -350+53<math>\mu</math>m e 1,30 x estequiométrico de grafite....</b> | <b>44</b> |
| <b>8.1.3 Mistura: concentrado -350+53<math>\mu</math>m e 0,65 x estequiométrico de grafite....</b> | <b>46</b> |
| <b>8.1.4 Mistura: concentrado &lt;74<math>\mu</math>m e 1,84 x estequiométrico de grafite.....</b> | <b>48</b> |
| <b>8.1.5 Mistura: concentrado &lt;74<math>\mu</math>m e 0,65 x estequiométrico de grafite.....</b> | <b>50</b> |
| <b>8.2 Ensaio de Redução Interrompidos</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>8.2.1 Resultados dos Ensaio Interrompidos</b> .....   | <b>53</b> |
| <b>8.3 Termodinâmica Computacional</b> .....   | <b>57</b> |
| <b>8.4 Análise Cinética</b> .....  | <b>60</b> |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>8.4.1 Análise Cinética Isotérmica.....</b>     | <b>60</b> |
| <b>8.4.2 Análise Cinética Não Isotérmica.....</b> | <b>72</b> |
| <b>9. CONCLUSÕES.....</b>                         | <b>80</b> |
| <b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>       | <b>81</b> |
| <b>APÊNDICE A</b>                                 |           |
| <b>APÊNDICE B</b>                                 |           |
| <b>APÊNDICE C</b>                                 |           |
| <b>APÊNDICE D</b>                                 |           |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Diagrama de Equilíbrio pseudobinário $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (% massa) .....   | 6  |
| <b>Figura 2:</b> Diagrama de Equilíbrio pseudobinário “FeO”- $\text{TiO}_2$ .....  | 6  |
| <b>Figura 3:</b> Diagrama de Equilíbrio pseudobinário calculado “FeO”- $\text{TiO}_2$ .....  | 7  |
| <b>Figura 4:</b> Variação da taxa de reação em função da quantidade de redutor<br>(experimento a $1075^\circ\text{C}$ sob vazão de $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar) .....   | 8  |
| <b>Figura 5:</b> Efeito da vazão de Ar e temperatura sobre a taxa de redução. Curva <i>a</i> :<br>$1110^\circ\text{C}$ e <i>b</i> : $1075^\circ\text{C}$ .....   | 9  |
| <b>Figura 6:</b> Efeito da quantidade de redutor sobre a porcentagem de metalização .....  | 10 |
| <b>Figura 7:</b> Variação da taxa de redução em função do tempo ( $\text{N}_2\text{-}23\%\text{CO}$ ).....   | 13 |
| <b>Figura 8:</b> Efeito da Temperatura sobre a variação de perda de massa para o<br>concentrado de baixo grau de alteração .....   | 15 |
| <b>Figura 9:</b> Efeito do grau de alteração sobre a fração reagida ( $1000^\circ\text{C}$ ).....  | 17 |
| <b>Figura 10:</b> Efeito da adição de Cloreto Férrico sobre a variação de perda de massa<br>Concentrado de médio grau de alteração com carvão vegetal ( $1000^\circ\text{C}$ )   | 18 |
| <b>Figura 11:</b> Difratoograma do concentrado de ilmenita (radiação $\text{Cu } \alpha$ ). Velocidade<br>de $0,02 \text{ grau}\cdot\text{s}^{-1}$ .....   | 21 |
| <b>Figura 12:</b> Curva de porcentagem acumulada em função da abertura das peneiras<br>para o concentrado de ilmenita.....   | 22 |
| <b>Figura 13:</b> Fotomicrografia Óptica da seção polida do concentrado de Ilmenita na<br>faixa $-350+53\mu\text{m}$ .....   | 23 |
| <b>Figura 14:</b> Imagem de Elétrons Secundários do Concentrado de ilmenita na faixa<br>$-350+53\mu\text{m}$ .....   | 24 |
| <b>Figura 15:</b> Imagem de Elétrons Secundários do Concentrado de ilmenita na faixa<br>$-350+53\mu\text{m}$ .....   | 24 |
| <b>Figura 16:</b> Variação da relação $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ em função do inverso da temperatura<br>absoluta para as reações de Boudouard e para algumas reações<br>envolvendo as fases presentes no concentrado de ilmenita..... | 28 |
| <b>Figura 17:</b> Variação da relação $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ em função do inverso da temperatura<br>absoluta para as reações de Boudouard e outros compostos.....   | 29 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 18:</b> Equipamento Termogravimétrico empregado neste estudo.....   | 31 |
| <b>Figura 19:</b> Aspecto Típico dos Resultados Termogravimétricos .....  | 34 |
| <b>Figura 20:</b> Ampliação da região de início de reação e a metodologia utilizada para<br>determinação do início de reação .....                      | 35 |
| <b>Figura 21:</b> Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função<br>do tempo. Condição: Concentrado <74 $\mu$ m com 1,84 x .....    | 36 |
| <b>Figura 22:</b> Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função<br>do tempo. Condição: Concentrado <74 $\mu$ m com 0,65 x .....    | 36 |
| <b>Figura 23:</b> Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função<br>do tempo. Condição: Concentrado -350+53 $\mu$ m com 0,65 x..... | 37 |
| <b>Figura 24:</b> Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função<br>do tempo. Condição: Concentrado -350+53 $\mu$ m com 1,30 x..... | 37 |
| <b>Figura 25:</b> Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função<br>do tempo. Condição: Concentrado -350+53 $\mu$ m com 1,84 x..... | 38 |
| <b>Figura 26:</b> Efeito da granulometria do concentrado de ilmenita para misturas com<br>1,84 x de grafite nas temperaturas de 1295 e 1195°C .....     | 39 |
| <b>Figura 27:</b> Efeito da granulometria do concentrado de ilmenita para misturas com<br>0,65 x de grafite nas temperaturas de 1295 e 1195°C .....     | 39 |
| <b>Figura 28:</b> Efeito da quantidade de redutor para misturas com concentrado na faixa<br>-350+53 $\mu$ m na temperatura de 1245°C .....              | 40 |
| <b>Figura 29:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 465.<br>Condição: 1295°C, 1,84 x, concentrado -350+53 $\mu$ m.....           | 41 |
| <b>Figura 30:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 468.<br>Condição: 1270°C, 1,84 x, concentrado -350+53 $\mu$ m.....           | 42 |
| <b>Figura 31:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 466.<br>Condição: 1245°C, 1,84 x, concentrado -350+53 $\mu$ m.....           | 42 |
| <b>Figura 32:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 471.<br>Condição: 1220°C, 1,84 x, concentrado -350+53 $\mu$ m.....           | 43 |
| <b>Figura 33:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 437.<br>Condição: 1295°C, 1,30 x, concentrado -350+53 $\mu$ m.....           | 44 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 34:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 438.<br>Condição: 1245°C, 1,30 x, concentrado -350+53µm.....  | 45 |
| <b>Figura 35:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 436.<br>Condição: 1195°C, 1,30 x, concentrado -350+53µm.....  | 45 |
| <b>Figura 36:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 407.<br>Condição: 1295°C, 0,65 x, concentrado -350+53µm.....  | 46 |
| <b>Figura 37:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 418.<br>Condição: 1245°C, 0,65 x, concentrado -350+53µm.....  | 46 |
| <b>Figura 38:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 412. (a)<br>partícula com uma fase oxidada e (b) partícula duas fases oxidadas.<br>Condição: 1195°C, 0,65 x, concentrado -350+53µm..... | 47 |
| <b>Figura 39:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 464.<br>Condição: 1270°C, 1,84 x, concentrado <74µm .....   | 48 |
| <b>Figura 40:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 460.<br>Condição: 1245°C, 1,84 x, concentrado <74µm .....   | 49 |
| <b>Figura 41:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 469.<br>Condição: 1220°C, 1,84 x, concentrado <74µm .....   | 49 |
| <b>Figura 42:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 408.<br>Condição: 1295°C, 0,65 x, concentrado <74µm .....   | 50 |
| <b>Figura 43:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 431.<br>Condição: 1245°C, 0,65 x, concentrado <74µm .....   | 50 |
| <b>Figura 44:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 415.<br>Condição: 1195°C, 0,65 x, concentrado <74µm .....   | 51 |
| <b>Figura 45:</b> Esquema Ilustrativo do aparato experimental utilizado nos ensaios de<br>redução interrompidos.....   | 52 |
| <b>Figura 46:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx5min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.....   | 53 |
| <b>Figura 47:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx15min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.....  | 53 |
| <b>Figura 48:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx60min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.....  | 54 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 49:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx120min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.....                       | 54 |
| <b>Figura 50:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx180min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.....                       | 55 |
| <b>Figura 51:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx240min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.....                       | 55 |
| <b>Figura 52:</b> Variação da relação Fe/Ti em função do tempo para as amostras obtidas<br>nos ensaios interrompidos a 1200°C.....                       | 56 |
| <b>Figura 53:</b> Difratogramas das amostras obtidas nos ensaios interrompidos (radiação<br>Cu Kα). Velocidade de 0,02 graus.s <sup>-1</sup> .....       | 57 |
| <b>Figura 54:</b> Composição de equilíbrio da fase líquida (Fe-balanço) .....  | 58 |
| <b>Figura 55:</b> Composição de equilíbrio da fase MC.....   | 58 |
| <b>Figura 56:</b> Fração volumétrica das fases MC e líquido .....  | 59 |
| <b>Figura 57:</b> Teor de Carbono total de equilíbrio .....  | 59 |
| <b>Figura 58:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx4h, 1,84 x, concentrado -350+53µm, sem atmosfera protetora       | 60 |
| <b>Figura 59:</b> Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição:<br>1200°Cx4h, 1,84 x, concentrado -350+53µm, sem atmosfera protetora       | 60 |
| <b>Figura 60:</b> Ciclo Térmico aplicado nos ensaios termogravimétricos .....  | 61 |
| <b>Figura 61:</b> Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações<br>cinéticas. Ensaio 462, 1245°C, 1,84 x, e concentrado -350+53 µm..... | 62 |
| <b>Figura 62:</b> Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações<br>cinéticas. Ensaio 436, 1195°C, 1,30 x, e concentrado -350+53 µm..... | 62 |
| <b>Figura 63:</b> Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações<br>cinéticas. Ensaio 439, 1295°C, 0,65 x, concentrado -350+53 µm.....   | 63 |
| <b>Figura 64:</b> Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações<br>cinéticas. Ensaio 463, 1295°C, 1,84 x, concentrado <74 µm.....       | 63 |
| <b>Figura 65:</b> Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações<br>cinéticas. Ensaio 432, 1195°C, 0,65 x, concentrado <74 µm.....       | 64 |
| <b>Figura 66:</b> Variação de <i>k'</i> em função da temperatura, conforme equação de<br>Arrhenius. Condição: 0,65 x est. e concentrado -350+53µm.....   | 66 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 67:</b> Variação de $k'$ em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 1,30 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....       | 66 |
| <b>Figura 68:</b> Variação de $k'$ em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 1,84 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....       | 67 |
| <b>Figura 69:</b> Variação de $k'$ em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 0,65 x est. e concentrado $<74\mu\text{m}$ .....           | 67 |
| <b>Figura 70:</b> Variação de $k'$ em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 1,84 x est. e concentrado $<74\mu\text{m}$ .....           | 68 |
| <b>Figura 71:</b> Variação de $f$ em função da temperatura no trecho isotérmico. Condição: 0,65 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....                  | 69 |
| <b>Figura 72:</b> Variação de $f$ em função da temperatura no trecho isotérmico. Condição: 1,30 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....                  | 70 |
| <b>Figura 73:</b> Variação de $f$ em função da temperatura no trecho isotérmico. Condição: 1,84 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....                  | 70 |
| <b>Figura 74:</b> Variação de $f$ em função da temperatura no trecho isotérmico. Condição: 0,65 x est. e concentrado $<74\mu\text{m}$ .....                      | 71 |
| <b>Figura 75:</b> Variação de $f$ em função da temperatura no trecho isotérmico. Condição: 1,84 x est. e concentrado $<74\mu\text{m}$ .....                      | 71 |
| <b>Figura 76:</b> Trecho Não Isotérmico do ensaio 465 (1,84 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ ). .....   | 74 |
| <b>Figura 77:</b> Trecho Não Isotérmico do ensaio 465 (1,84 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ ) com divisão em dois trechos (antes e após inflexão)..... | 75 |
| <b>Figura 78:</b> Análise Cinética do Trecho Não Isotérmico para mistura com 1,84 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....                                | 75 |
| <b>Figura 79:</b> Análise Cinética do Trecho Não Isotérmico para mistura com 1,84 x est. e concentrado $<74\mu\text{m}$ .....                                    | 76 |
| <b>Figura 80:</b> Análise Cinética de parte do Trecho Não Isotérmico para mistura com 1,30 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....                       | 76 |
| <b>Figura 81:</b> Análise Cinética de parte do Trecho Não Isotérmico para mistura com 0,65 x est. e concentrado $-350+53\mu\text{m}$ .....                       | 77 |

**Figura 82:** Análise Cinética de parte do Trecho Não Isotérmico para mistura com  
0.65 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ ..... 77

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela I:</b> Reservas Mundiais de Ilmenita e $TiO_2$ .....  | 2  |
| <b>Tabela II:</b> Principais fases que constituem o sistema Fe-Ti-O.....  | 7  |
| <b>Tabela III:</b> Resumo dos Resultados obtidos por diversos autores na redução de ilmenita por $H_2$ .....  | 20 |
| <b>Tabela IV:</b> Análise quantitativa do concentrado de ilmenita através de fluorescência de raios-X. Resultado normalizado aos óxidos mais estáveis de cada elemento..... | 22 |
| <b>Tabela V:</b> Relação Fe/Ti (teórica) para as fases do sistema Fe-Ti-O .....   | 25 |
| <b>Tabela VI:</b> Teores médios obtidos através das análises quantitativas por “EDS” para o concentrado de ilmenita, desconsiderando a presença de oxigênio (%massa).....   | 25 |
| <b>Tabela VII:</b> Propriedades físicas e químicas do redutor.....  | 26 |
| <b>Tabela VIII:</b> Condições Experimentais dos Ensaios Termogravimétricos.....   | 33 |
| <b>Tabela IX:</b> Temperaturas de início de reação em função da taxa de aquecimento ..  | 35 |
| <b>Tabela X:</b> Tempo de permanência de cada amostras a $1200^\circ C$ durante os ensaios interrompidos .....  | 52 |
| <b>Tabela XI:</b> Constantes de Velocidade Aparentes ( $k'$ ) calculadas a partir da aplicação dos dados experimentais à equação de difusão em camada de produto.....       | 65 |
| <b>Tabela XII:</b> Dados Cinéticos calculados a partir das curvas cinéticas apresentadas nas figuras 78 a 82.....   | 78 |



## LISTA DE SÍMBOLOS

|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
| $\langle i \rangle$ | composto $i$ no estado sólido      |
| $\{i\}$             | composto $i$ no estado líquido     |
| $(i)$               | composto $i$ no estado gasoso      |
| $\Delta G^\circ$    | variação de energia livre padrão   |
| $p_{CO}$            | pressão parcial de CO              |
| $p_{CO_2}$          | pressão parcial de CO <sub>2</sub> |

## 1. INTRODUÇÃO

O Titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre sendo que o  $\text{TiO}_2$  (Dióxido de Titânio) está presente a uma concentração de 1,06%<sup>(1)</sup> (em massa). Os principais minerais que contém este elemento são a Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), Rutilo, Anatásio, Broquita, Leucóxeno (todos na forma de  $\text{TiO}_2$ ) e a Arizonita ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ )<sup>(1,2)</sup>. Os maiores fornecedores de Ilmenita são Estados Unidos, Austrália, Canadá, Noruega, Finlândia, Malásia, Sri Lanka, Índia, Espanha e África do Sul. Os maiores produtores de Rutilo são Austrália, Serra Leoa, África do Sul e Índia<sup>(1,2)</sup>. As reservas mundiais de Ilmenita e Rutilo são 201 e 84,2 Mt<sup>(1,2)</sup>, respectivamente, das quais o Brasil possui 1% das reservas de Ilmenita e 78% das reservas de  $\text{TiO}_2$ , na forma de Anatásio<sup>(1)</sup>. Na tabela I estão listadas as maiores fontes de Ilmenita e  $\text{TiO}_2$ .

Mais de 50% da ilmenita e do  $\text{TiO}_2$  extraídos são empregados para a produção de pigmento para a indústria de tintas, plásticos, borrachas, papel e celulose. O restante é utilizado para obtenção de titânio metálico e suas ligas, revestimento de eletrodo para solda e ferro-ligas<sup>(1)</sup>. Algumas siderúrgicas utilizam a ilmenita em alto forno para proteção do cadinho.

Como as reservas mundiais de Rutilo são limitadas, agravadas pelo fato de que a maior delas, a brasileira, contém teores elevados de Cálcio, fosfatos e elementos radioativos (Urânio e Tório), torna-se difícil e custoso o aproveitamento deste minério<sup>(3)</sup>. Assim, as reservas brasileiras de rutilo são consideradas inviáveis<sup>(3)</sup> economicamente para a produção de pigmento, havendo a necessidade do aproveitamento da ilmenita nos processos onde o rutilo é a matéria-prima.

Nas últimas décadas realizou-se várias investigações para o desenvolvimento de processos de enriquecimento de ilmenita para produção de rutilo sintético. Os principais trabalhos se concentraram em moagem de alta energia<sup>(4)</sup>, lixiviação<sup>(5)</sup>, aquecimento por microondas<sup>(6)</sup>, redução carbotérmica<sup>(5,7-18)</sup>, redução por  $\text{H}_2$ <sup>(19-23)</sup> e fusão redutora<sup>(3)</sup>. Basicamente três desses processos são utilizados atualmente em escala industrial: separação por lixiviação, pré-redução e fusão redutora.

A separação por lixiviação, desenvolvida por Becher et al.<sup>(5)</sup> consiste em duas etapas. Na primeira o concentrado de ilmenita é reduzido com redutor carbonoso em um forno rotativo até cerca de 90% de redução. Uma segunda etapa é realizada a

remoção do Fe formado na redução através de uma lixiviação ácida (HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), obtendo-se como produto final o rutilo sintético.

A pré-redução também possui duas etapas: na primeira o concentrado é reduzido com redutor carbonoso em um forno rotativo, e em seguida há uma etapa de separação do Fe formado. Neste caso, a separação ocorre através da fusão do produto reduzido, obtendo-se no final do processo um escória rica em TiO<sub>2</sub> e um banho de Fe.

Na fusão redutora não existe a etapa de redução no estado sólido, ou seja, o concentrado é carregado diretamente no forno elétrico onde é realizada a redução. Ao fim do processo obtêm-se uma escória rica em TiO<sub>2</sub> (conhecida como Escória Sorel) e um banho de Fe. Em ambos processos (fusão redutora e pré-redução) o Fe obtido na separação torna-se um produto comercial, eventualmente na forma de pó para emprego em metalurgia do pó ou como gusa.

**Tabela I:** Reservas Mundiais de Ilmenita e TiO<sub>2</sub><sup>(1)</sup>.

| País           | Reservas (% massa) |                  |
|----------------|--------------------|------------------|
|                | Ilmenita           | TiO <sub>2</sub> |
| África do Sul  | 17,91              | 3,40             |
| Noruega        | 15,92              | ---              |
| Índia          | 15,42              | 5,20             |
| China          | 14,93              | ---              |
| Canadá         | 13,43              | ---              |
| Austrália      | 11,94              | 6,30             |
| Estados Unidos | 3,98               | 0,40             |
| Antiga URSS    | 2,99               | 3,00             |
| Sri Lanka      | 1,99               | 0,90             |
| Brasil         | 1,00               | 78,40            |
| Finlândia      | 0,50               | ---              |
| Serra Leoa     | ---                | 2,40             |

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do concentrado de ilmenita brasileiro, quanto à redução carbotérmica, como etapa preliminar à obtenção de rutilo sintético, considerando o aspecto cinético e a morfologia dos produtos de redução.

### 3. JUSTIFICATIVA

A possibilidade da produção de rutilo sintético ou de um produto enriquecido em  $\text{TiO}_2$  a partir do enriquecimento da ilmenita ampliaria as opções de fornecimento aos produtores de pigmento além de agregar valor aos produtores de ilmenita. Para se ter uma idéia, no Brasil o custo da ilmenita é cerca de US\$100 por tonelada enquanto que o custo da “escória” (produto obtido após processamento da ilmenita), importada do Canadá (não há produtores nacionais), é cerca de US\$400 por tonelada. O Brasil importa anualmente cerca de 20.000 toneladas de “escória” para produção de pigmento<sup>(17)</sup>. A maior reserva economicamente ativa de ilmenita no Brasil está localizada na cidade de Mataraca no estado da Paraíba. Aos níveis atuais de produção de pigmento (60.000 t/ano – dados de 2003) essa reserva possui vida útil de 17 anos.

Além disto, em todos os estudos realizados em literatura, sempre se empregou como matéria-prima ilmenita de origem indiana, canadense, australiana e sul-africana, onde a principal característica em relação a ilmenita brasileira é o diferencial de composição química (a ilmenita brasileira é mais rica em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Portanto a análise do comportamento quanto à redução carbotérmica da ilmenita brasileira, é um estudo pioneiro tanto no aspecto cinético quanto à possibilidade de uma nova utilização para as reservas nacionais de ilmenita. Também há condições de aplicar-se tecnologicamente as conclusões deste estudo em reatores para este sistema, através da seleção de parâmetros operacionais fundamentais, tais como temperatura de redução, tipo e quantidade de redutor.

#### 4. REVISÃO DE LITERATURA

A rigor o concentrado de ilmenita é composto pela fase  $\text{FeTiO}_3$  (chamada de ilmenita) com todos os íons Fe no estado bivalente. Devido ao fenômeno de alteração<sup>(12)</sup> parte ou todos esses íons sofrem uma transformação para o estado trivalente, modificando a relação das fases presentes no concentrado. O fenômeno de alteração (“weathering”) ocorre devido a presença de materiais orgânicos, ácido húmico e fontes de enxofre nos depósitos naturais de ilmenita<sup>(2)</sup>. Além da mudança do estado eletrônico dos íons Fe há também a combinação de uma pequena parte do Fe com outros compostos, deixando de fazer parte (quimicamente) da ilmenita promovendo um pequeno enriquecimento em  $\text{TiO}_2$ . A principal característica de um concentrado que passou pelo processo de alteração é o surgimento da fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ). Para diferenciar e classificar os concentrados de regiões distintas adotou-se a nomenclatura (qualitativa) de alto, médio ou baixo grau de alteração.

O sistema Fe-Ti-O pode ser estudado através dos diagramas pseudobinários “FeO”- $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . O diagrama  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ <sup>(24)</sup> apresentado na figura 1, não apresenta a fase pseudorutilo fato que alguns autores<sup>(13)</sup> justificam por se tratar de uma fase metaestável.

O diagrama “FeO”- $\text{TiO}_2$ <sup>(25)</sup> apresentado na figura 2 possui grandes incertezas das fases presentes em temperaturas inferiores à  $1200^\circ\text{C}$ , região na qual alguns autores<sup>(12,13)</sup> afirmam que pseudobrookita ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ) deixa de ser estável abaixo de  $1140^\circ\text{C}$ . A partir de outros dados experimentais, Eriksson et al.<sup>(26)</sup> realizaram uma otimização computacional do diagrama “FeO”- $\text{TiO}_2$  (figura 3). Nesta figura verifica-se que para temperaturas inferiores a  $1150^\circ\text{C}$  a fase pseudobrookita ferrosa não é mais estável. As principais fases do sistema Fe-Ti-O estão apresentadas na tabela II.

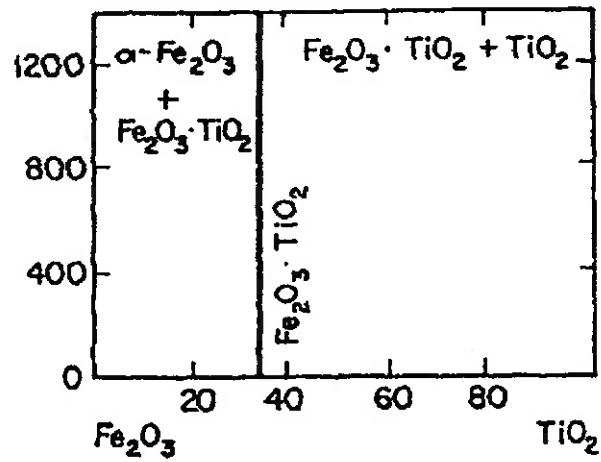


Figura 1: Diagrama de Equilíbrio pseudobinário  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ <sup>(24)</sup> (% massa).

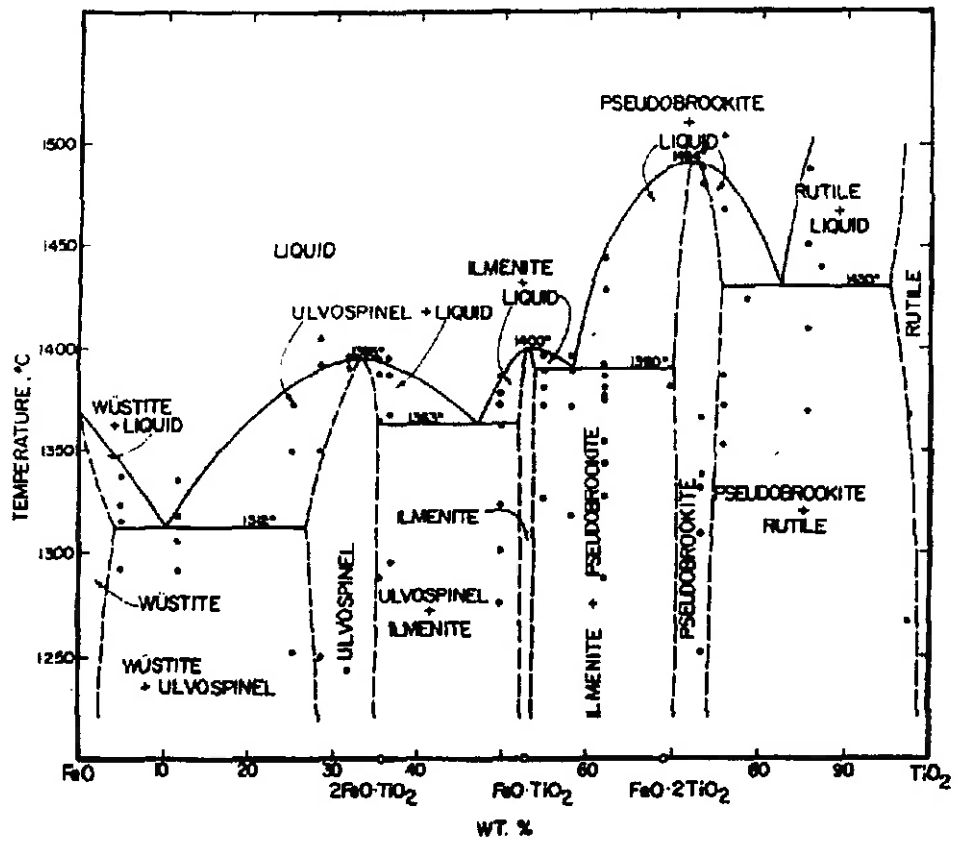


Figura 2: Diagrama de Equilíbrio pseudobinário "FeO"- $\text{TiO}_2$ <sup>(25)</sup>.

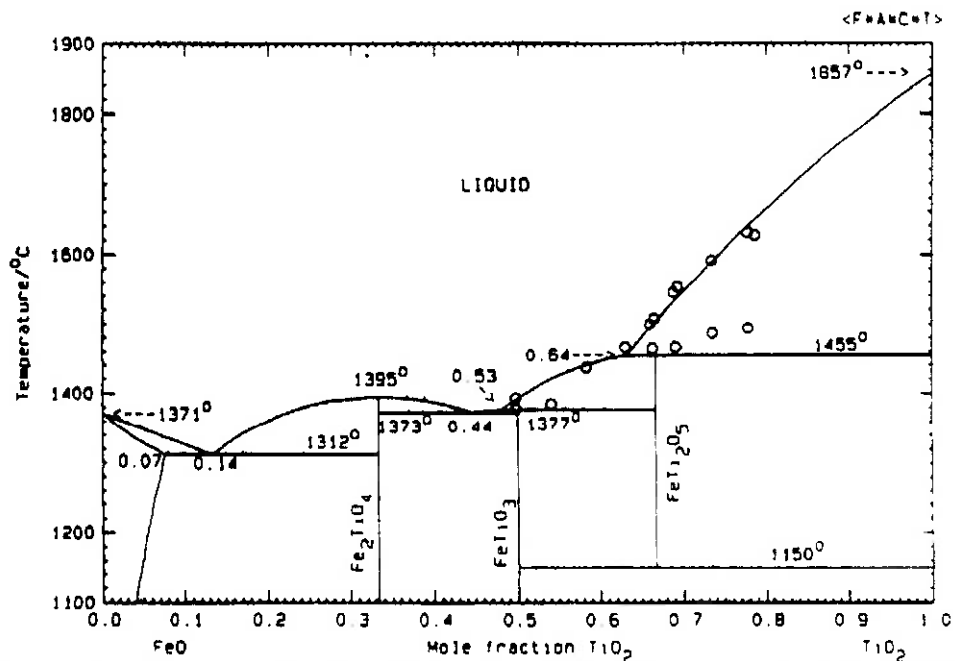


Figura 3: Diagrama de Equilíbrio pseudobinário calculado “FeO”-TiO<sub>2</sub><sup>(26)</sup>. Os pontos são dados experimentais.

Tabela II: Principais fases que constituem o sistema Fe-Ti-O.

| Fase                   | Fórmula  | Fórmula*  |
|------------------------|--|---|
| pseudorutilo           | Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3TiO <sub>2</sub> |
| pseudobrookita férrica | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .TiO <sub>2</sub>  |
| ulvoespinel            | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>               | 2FeO.TiO <sub>2</sub>                             |
| ilmenita               | FeTiO <sub>3</sub>                             | FeO.TiO <sub>2</sub>                              |
| pseudobrookita ferrosa | FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | FeO.2TiO <sub>2</sub>                             |
| wustita                | “FeO”  | “FeO”   |
| rutilo                 | TiO <sub>2</sub>                               | TiO <sub>2</sub>                                  |

\*utilizada para facilitar a identificação da valência do íon Fe.

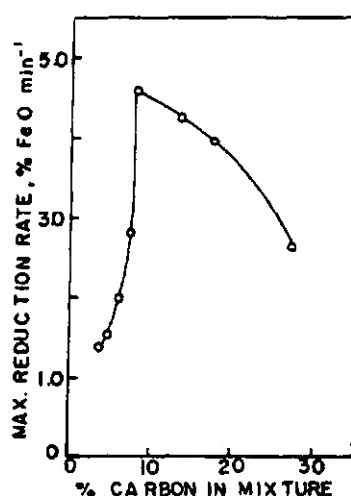
#### 4.1 Redução Carbotérmica (reduzidor no estado sólido).

O estudo da redução carbotérmica de ilmenita iniciou-se na década de 60 com vários autores<sup>(15,25,27-29)</sup> abordando aspectos mineralógicos, termodinâmicos e cinéticos. O trabalho desenvolvido por El-Guindy e Davenport<sup>(15)</sup> foi um dos pioneiros a tratar com sucesso a cinética da redução carbotérmica de ilmenita. Através de termogravimetria os autores analisaram a cinética da redução de ilmenita



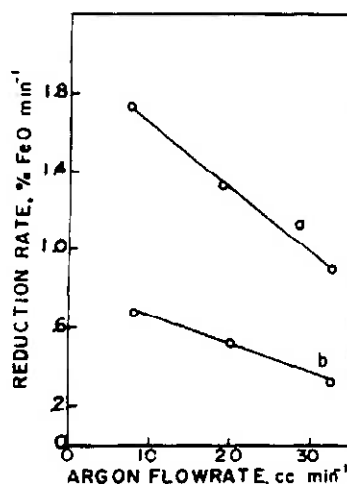
sintética ( $\text{FeTiO}_3$ ) com grafite na faixa de 1075 a 1140°C. A utilização de ilmenita sintética eliminou algumas variáveis consideradas por outros autores<sup>(30)</sup> como limitantes ao estudo cinético, como por exemplo, a influência do grau de alteração e a presença de impurezas. O emprego da ilmenita sintética tem efeito também sobre a morfologia dos produtos de reação pois, como observado por Zhao e Shadman<sup>(30)</sup>, os grãos dessas partículas são de alta densidade e pouca porosidade, diferentemente de alguns concentrados naturais. A presença de poros ajudaria a nucleação da fase metálica e a difusão de gases<sup>(30)</sup>.

Os autores<sup>(15)</sup> determinaram experimentalmente que a reação de redução da ilmenita sintética inicia-se à 860°C seguindo lentamente até cerca de 1020°C. Nesta etapa a reação é do tipo sólido-sólido, enquanto a partir de 1020°C a reação passa a ser sólido-gás, com um aumento da taxa de redução. Também foi avaliado o efeito da quantidade de redutor e da vazão de argônio sobre a cinética da redução. Foi observado que a taxa de redução é crescente até a massa de redutor equivalente à quantidade estequiométrica (considerando a conversão de todo ferro combinado em ferro metálico). Em seguida diminui até aproximadamente a massa equivalente à três vezes a quantidade estequiométrica (figura 4). O crescimento da taxa de reação no trecho inicial se dá pelo aumento da área superficial do redutor, favorecendo a reação de Boudouard. Após este trecho, a relação das áreas superficiais redutor/óxido aumenta muito, dificultando o acesso do reagente gasoso à região não reagida.



**Figura 4:** Variação da taxa de reação em função da quantidade de redutor<sup>(15)</sup> (experimento a 1075°C sob vazão de 12 ml min<sup>-1</sup> Ar).

O efeito da vazão de Ar foi avaliada nas temperaturas de 1110 e 1075°C, indicando uma queda na taxa de reação com o aumento da vazão (figura 5). Isto ocorre devido à diluição da atmosfera que envolve a mistura, provocando uma queda das pressões parciais de CO e CO<sub>2</sub>, além de provocar um efeito de arraste destes gases para fora do sistema<sup>(31-38)</sup>.

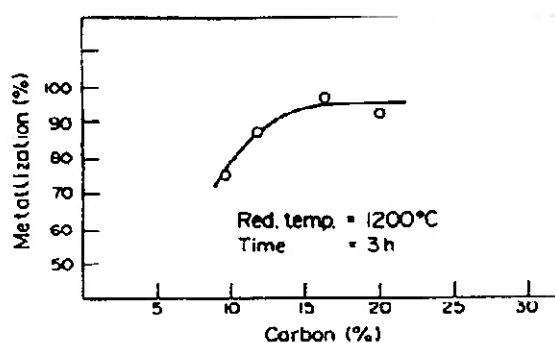


**Figura 5:** Efeito da vazão de Ar e temperatura sobre a taxa de redução<sup>(15)</sup>. Curva *a*: 1110°C e *b*: 1075°C.

El-Guindy e Davenport<sup>(15)</sup> observando amostras reduzidas através de microscopia verificaram a ocorrência de segregação dos produtos de reação, fato atribuído à migração de íons Fe para a superfície da partícula, resultando no coalescimento e crescimento desses núcleos. Para tornar mais claro este fato, os autores realizaram um ensaio de redução à 1050°C por 12h, e verificaram na amostra reduzida que não há presença de núcleos de Fe no interior das partículas, e a fase metálica presente apenas à superfície possui tamanho muito superior aos encontrados em ensaios de curta duração. Este fenômeno pode ter bastante relevância sobre a cinética, pois nos estágios iniciais de redução, os primeiros núcleos de Fe se formam nos poros da camada de produto, neste instante a taxa de nucleação de Fe é maior do que a taxa de difusão destes núcleos para a superfície. Com isso, os poros que seriam o caminho preferencial para entrada de CO estão preenchidos com núcleos de Fe, dificultando o aumento da taxa de reação<sup>(30)</sup>.

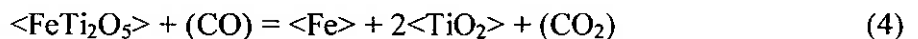
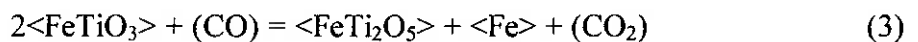
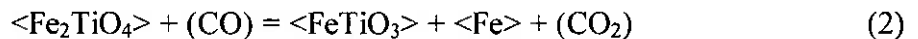
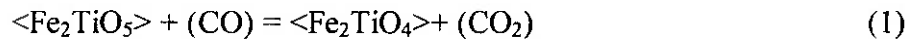
A análise cinética foi realizada com a aplicação dos dados experimentais ao modelo do núcleo não reagido e às equações cinéticas de difusão em camada de produto, reação química e de 1ª ordem. Com uma análise estatística dos dados experimentais aplicados às equações cinéticas, determinou-se que o melhor ajuste, ou seja, a melhor linearização dos dados, ocorre para a equação de difusão em camada de produto. Segundo os autores<sup>(15)</sup> este resultado é coerente com as microestruturas das amostras reduzidas, já que nelas são observadas a formação de uma camada de produto com a fase metálica presente na periferia das partículas. Com a determinação das constantes de velocidade aparentes os autores aplicaram a lei de Arrhenius no intervalo de 1075 a 1140°C, e calcularam o valor de energia de ativação aparente ( $E_a$ ) em 268 +/- 25 kJ.mol<sup>-1</sup>.

El-Tawil et al.<sup>(7)</sup> estudaram os aspectos envolvidos na redução do concentrado de ilmenita egípcio por carvão vegetal desvolatilizado ( $C_{\text{fixo}}=96\%$ ) na faixa de 1000 a 1200°C sob N<sub>2</sub>. As principais fases presentes no minério são a ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) e a pseudobrookita férrica (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>), caracterizando este concentrado como de médio grau de alteração. Para determinar as condições mais favoráveis para os ensaios de redução, os autores avaliaram o efeito da quantidade de redutor e a granulometria do concentrado em função da taxa de reação. Verificou-se que a velocidade de reação é crescente até a massa de carbono equivalente a duas vezes a quantidade estequiométrica (massa necessária para converter todo óxido de ferro para ferro metálico), e acima deste teor a taxa estabiliza-se (figura 6). Em outro teste concluiu-se que quanto menor a granulometria do concentrado, maior é a taxa de reação obtida.



**Figura 6:** Efeito da quantidade de redutor sobre a porcentagem de metalização.

Com base nestes dados os autores realizaram ensaios de redução isotérmicos com briquetes auto redutores de concentrado de ilmenita (<74  $\mu\text{m}$ ) com massa de carbono equivalente à duas vezes a quantidade estequiométrica. Com análise das curvas de redução em função do tempo verificou-se que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura e que a 1000°C a taxa de reação é muito baixa, devido à reação ser do tipo sólido-sólido. No ensaio à 1100°C há um considerável aumento na taxa de reação, enquanto que a 1150 e 1200°C ainda há um crescimento porém não tão significativo. Através dos resultados de análise química, difração de raios-X e análise microestrutural, os autores<sup>(7)</sup> propõem a seguinte seqüência de redução para o concentrado de ilmenita egípcio:

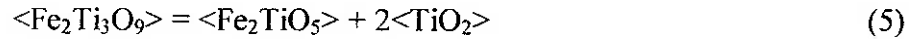


Para determinação da etapa controladora da redução os autores aplicaram o modelo cinético do núcleo não reagido e a equação cinética que representa o controle (misto) de reação química na interface e difusão na camada de produto. O valor de energia de ativação obtido pelos autores foi de 251  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

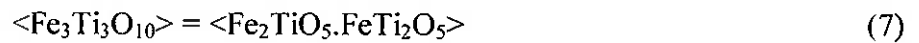
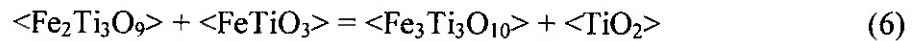
#### 4.2 Redução de Ilmenita com Monóxido de Carbono (CO).

Jones et al.<sup>(13)</sup> estudaram a cinética da redução do concentrado de ilmenita australiano parcialmente alterado, com monóxido de carbono na faixa de 900 a 1200°C. Os autores avaliaram o efeito do aquecimento do concentrado sob Argônio nas temperaturas de 900 e 1000°C. Este concentrado é composto pelas fases pseudorutilo e ilmenita, numa proporção em torno de 50%, caracterizando este concentrado como sendo de médio grau de alteração. Após o tratamento a 900°C sob Argônio verificou-se que a relação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  mantinha-se constante, ou seja, não

ocorreu oxidação do concentrado, porém a fase inicial pseudorutilo se transformou na fase pseudobrookita férrica ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), conforme a equação (5).

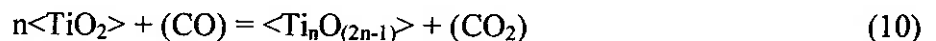
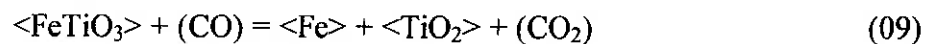
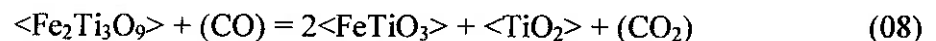


O aquecimento à  $1000^\circ\text{C}$  por 2h resultou na combinação das fases ilmenita e pseudorutilo formando uma nova fase que representa uma solução sólida das fases pseudobrookita férrica e ferrosa, conforme a reação (6).



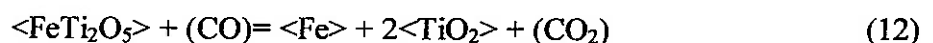
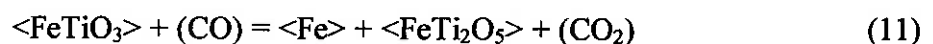
Esses resultados reafirmam a conclusão de Larrett e Spencer apud Jones et al.<sup>(13)</sup> que a fase pseudorutilo é metaestável.

Nos ensaios de redução à  $900^\circ\text{C}$  com atmosfera de CO, Jones et al.<sup>(13)</sup> concluíram que a reação de redução do concentrado de ilmenita se dá em dois estágios. O primeiro, bem mais rápido, é a transformação de todo  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  (este estágio durou em torno de 2 min) e o segundo estágio é a passagem do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^0$ . A seqüência de reações proposta pelos autores para a redução do concentrado de ilmenita com CO entre 900 e  $1000^\circ\text{C}$  é a seguinte:



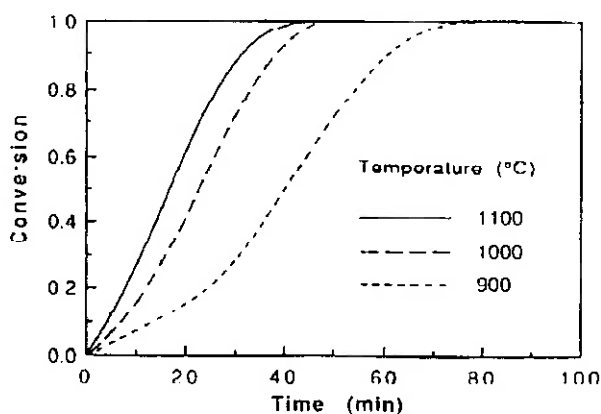
$$n \geq 4$$

Assim como previsto no diagrama de equilíbrio FeO-TiO<sub>2</sub><sup>(26)</sup> (figura 3), os autores também identificaram a presença da fase pseudobrookita ferrosa ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ) em temperaturas acima de  $1150^\circ\text{C}$ . Nesses ensaios a seqüência de redução passa a incluir as reações (11) e (12).



Outro aspecto abordado pelos autores é a possibilidade da fase pseudobrookita ferrosa se tornar estável abaixo de 1150°C devido à presença de íons  $Mn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Esses íons, através de difusão, estariam presentes no reticulado desta fase, estabilizando-a acima de 1000°C.

Outros autores que estudaram a cinética da redução de ilmenita por CO foram Zhao e Shadman<sup>(30)</sup>. Neste caso os autores utilizaram ilmenita sintética na faixa de 900 a 1100°C. As técnicas aplicadas neste estudo foram o acompanhamento da variação de massa com o tempo, e determinação da composição dos gases gerados. O perfil das curvas de conversão em função do tempo indica que, para a faixa de 900 à 1100°C, há três estágios de redução: indução, aceleração e desaceleração, conforme figura 7. O tempo necessário para obter redução completa, à 900°C, foi de 80 minutos para uma vazão de 260 ml.min<sup>-1</sup> de uma mistura gasosa N<sub>2</sub>-CO (23% CO).



**Figura 7:** Variação da taxa de redução em função do tempo (N<sub>2</sub>-23%CO)<sup>(30)</sup>.

A observação de amostras reduzidas em microscópio eletrônico revela que o Fe formado está completamente localizado na periferia das partículas originalmente de ilmenita, indicando uma tendência de segregação. Esta segregação se dá através do seguinte mecanismo: a ilmenita sintética possui baixa porosidade, com isso a frente de reação cresce da periferia em direção ao centro sem caminhos preferenciais, ao contrário do concentrado natural e alterado de ilmenita, que devido à alteração possui alta porosidade, além de trincas, facilitando a penetração do redutor. Nos instantes iniciais de redução as primeiras partículas metálicas nucleiam na superfície formando-se também uma camada de TiO<sub>2</sub> porosa. A partir daí o CO difunde-se através dessa camada dando continuidade à redução. Neste momento os novos

núcleos de ferro passam a ocupar os poros do produto ( $\text{TiO}_2$ ), dificultando a difusão de CO, reduzindo a taxa de reação. Devido à grande diferença de energia de superfície entre os núcleos de Fe formados na superfície da partícula e o Fe localizado nos poros de  $\text{TiO}_2$ , acaba-se gerando uma força motriz<sup>(30)</sup>, significando a migração do Fe para a superfície minimizando a energia do sistema. Fisicamente esta difusão de Fe representa o período de indução, e no momento em que a taxa de difusão passa a ser igual à taxa de redução a reação é acelerada, caracterizando-se com isso a passagem para o período de aceleração. O período de aceleração segue até altas taxas de conversão, quando a taxa de reação volta a diminuir devido a um pequeno núcleo não reagido e às grandes distâncias de difusão através da camada de produto ( $\text{TiO}_2$ ), caracterizando-se o período de desaceleração.

Do ponto de vista cinético, o modelo adotado pelos autores<sup>(30)</sup> foi o modelo do núcleo não reagido, aplicando-se a ele a equação cinética de primeira ordem. A energia de ativação aparente obtida para a redução de ilmenita sintética por CO na faixa de 900 à 1100°C foi de 75  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

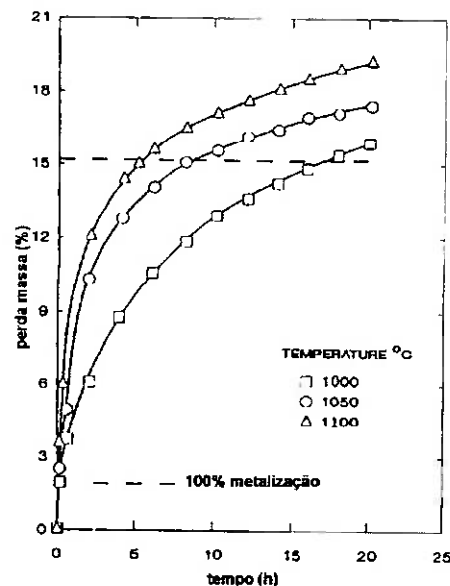
#### **4.3 Efeito do Grau de Alteração sobre a Redução Carbotérmica**

Gupta et al.<sup>(12)</sup> estudaram o efeito do grau de alteração na cinética da redução carbotérmica de ilmenita. Os autores utilizaram três concentrados de ilmenita, com diferentes graus de alteração, além de uma amostra de ilmenita sintética. O redutor empregado foi carvão vegetal. A cinética foi avaliada através de ensaios termogravimétricos isotérmicos na faixa de temperatura de 1000 à 1100°C.

O concentrado de alto grau de alteração (Flórida) possui apenas a fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ). O concentrado de médio grau de alteração possui as fases ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e pseudorutilo, o terceiro concentrado não sofreu alteração e possui apenas a fase ilmenita. Por fim a ilmenita sintética (quimicamente pura) só possui a fase ilmenita.

Além de avaliar o efeito da temperatura e grau de alteração sobre a cinética da redução, os autores observaram também a influência da adição de Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e óxido de Manganês ( $\text{MnO}$ ) aos concentrados.

As curvas de perda de massa para os concentrados de médio e sem grau de alteração, à 1000, 1050 e 1100°C, indicam uma aumento na velocidade de reação com o aumento da temperatura (figura 8). Os tempos obtidos para reação completa, definida pelos autores como a perda de massa equivalente à transformação completa dos óxidos de Ferro em Ferro metálico, foram de 20, 10 e 5 horas para as temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C respectivamente. Nessas curvas verifica-se também que se atingiu valores de perda de massa superiores à 100% nas temperaturas de 1050 e 1100°C, sendo justificado pelos autores devido à redução do  $TiO_2$  para sub-óxidos do tipo  $Ti_nO_{2n-1}$  (com  $n$  variando entre 4 e 10).



**Figura 8:** Efeito da Temperatura sobre a variação de perda de massa para o concentrado de baixo grau de alteração<sup>(12)</sup>.

Após os ensaios de redução as amostras foram analisadas através de difração de raios-X e concluiu-se que os produtos de reação, à 1000°C, para o concentrado com alto grau de alteração são: ilmenita ( $FeTiO_3$ ), ferro ( $Fe$ ), rutilo ( $TiO_2$ ), pseudobrookita ferrosa ( $FeTi_2O_5$ ), e sub-óxido de titânio ( $Ti_nO_{2n-1}$ ). A presença das fases ilmenita e pseudobrookita são evidências que a redução não foi completa, e a formação de sub-óxidos de titânio justifica a obtenção de perdas de massa superiores a 100%. Outro fato observado é que a fase pseudobrookita ferrosa só é estável acima

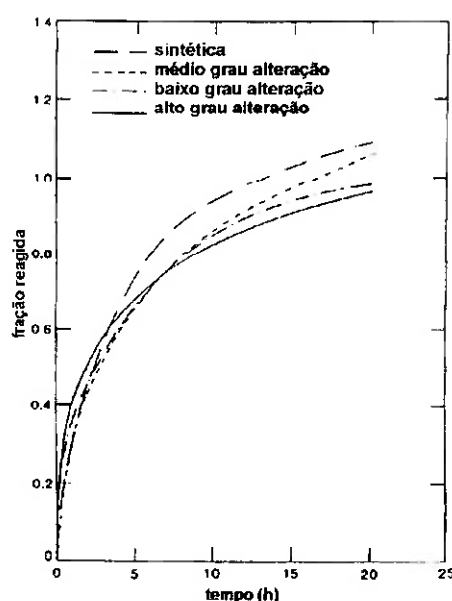


de 1150°C, porém já a 1000°C sua presença foi detectada. A razão estaria ligada à impurezas presentes no concentrado, principalmente Mn e Mg. Esses elementos, mesmo em baixas concentrações, estabilizariam a fase pseudobrookita em temperaturas abaixo de 1150°C devido à substituição no reticulado dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . A presença desta fase em quantidades elevadas é prejudicial devido ao teor de ferro da sua composição em torno de 24% em massa.

A principal evidência de alteração do concentrado de ilmenita é a transformação parcial/total dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , resultando da fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) a partir da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). A transformação de ilmenita para pseudorutilo gera uma contração volumétrica de 6%<sup>(12)</sup> provocando o surgimento de trincas e poros nos grãos. Com isso a nucleação da fase metálica em cada tipo de grão é diferente. Nos materiais que sofreram alteração o ferro estará distribuído principalmente nos poros, enquanto que os materiais sem ou médio grau de alteração a fase metálica estará concentrada na periferia da partícula. Esta configuração da fase metálica tem efeito direto no tratamento posterior à redução, que seria a separação física dos produtos de redução. No caso dos concentrados com alto grau de alteração, processos de moagem e/ou separação magnética não seriam efetivos, sendo necessário a separação por fusão.

As curvas de perda de massa obtidas pelos autores<sup>(12)</sup> apresentam tempos de reação em torno de 20 h, para atingir 100% de redução à 1000°C. Comparando-se as velocidades de reação para cada concentrado, figura 9, verifica-se que quanto maior o grau de alteração maior é a velocidade de reação no trecho inicial. No trecho final há uma inversão, e a taxa diminui com o aumento do grau de alteração. Apesar desse comportamento, observa-se que a taxa global de reação é maior para o concentrado de menor grau de alteração, entre 1000 e 1100°C. Para o primeiro trecho os concentrados de alto grau de alteração possuem maiores velocidades devido à presença de trincas e poros nos grãos, defeitos gerados durante o fenômeno de alteração. Esses poros representam sítios para nucleação da fase metálica e as trincas favorecem a difusão de reagentes e produtos gasosos. Já as amostras que não sofreram alteração possuem partículas densas sem a presença de trincas, neste caso a

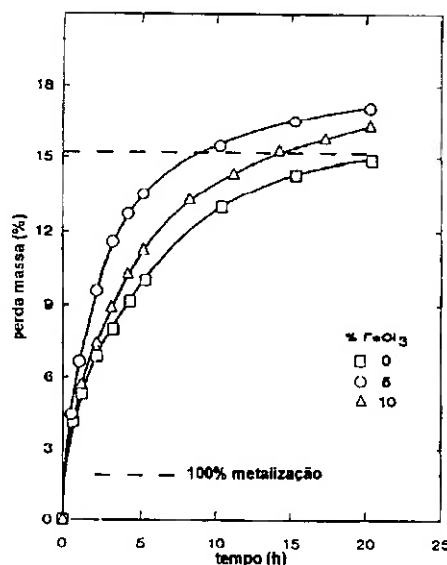
reação inicialmente é mais lenta devido a dificuldade de nucleação da fase metálica. Após a barreira de nucleação ser superada a velocidade passa a ser maior para esses concentrados, já que os núcleos formados possuem estabilidade e passam a crescer e coalescer, já o concentrado de alto grau de alteração possui inúmeros núcleos formados, porém esses núcleos não possuem condições de crescimento, já que estão alojados no interior dos grãos. Com isso para a reação continuar é necessário uma nova etapa de nucleação na periferia da partícula, retardando a reação de maneira global.



**Figura 9:** Efeito do grau de alteração sobre a fração reagida ( $1000^{\circ}\text{C}$ )<sup>(12)</sup>.

De maneira geral, a adição de 5% em massa de  $\text{FeCl}_3$  aumenta a velocidade de reação para todos os materiais, chegando a reduzir à metade o tempo necessário para atingir 100% de redução (figura 10). A ação deste aditivo está ligada à reação de decomposição do cloreto<sup>(12)</sup> onde a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é formada. A hematita possui maior redutibilidade do que os concentrados de ilmenita e com isso há uma rápida formação de Ferro metálico que passa a agir como os primeiros núcleos para a redução dos concentrados.





**Figura 10:** Efeito da adição de Cloreto Férrico sobre a variação de perda de massa. Concentrado de médio grau de alteração com carvão vegetal (1000°C)<sup>(12)</sup>.

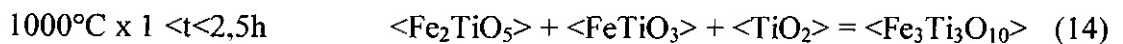
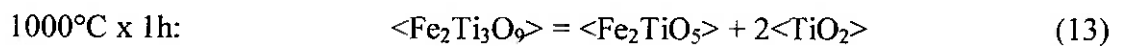
A princípio esta idéia poderia ser aplicada industrialmente, não na forma de cloreto férrico devido à formação de HCl, mas diretamente na forma de hematita, porém sua ação seria dependente do tamanho de partícula, tipo de mistura e outros fatores.

#### 4.4 Pré-Tratamento do Concentrado de Ilmenita

Outro aspecto abordado por alguns autores<sup>(9,13)</sup> é o efeito de um pré-tratamento térmico do concentrado de ilmenita sobre a cinética da redução carbotérmica. Há dois tipos de pré-tratamento: um sob atmosfera oxidante e outro sob gás inerte. O tratamento oxidante é aplicado aos concentrados de baixo, médio grau de alteração e ilmenita sintética com o objetivo de transformar os íons  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ . Já o tratamento sob atmosfera inerte destina-se a levar ao equilíbrio fases metaestáveis<sup>(9)</sup>. Para o concentrado de alto grau de alteração, o único efeito observado nesses tratamentos é a eliminação da fase pseudorutilo ( $Fe_2Ti_3O_9$ ).

Gupta et al.<sup>(9)</sup> realizaram diversos ensaios de pré-tratamento em dois tipos de concentrado: de alto (americano) e médio grau (australiano) de alteração. Os dois concentrados foram caracterizados por difração de raios-X, verificando-se que o

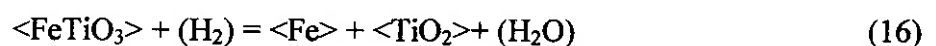
concentrado americano é composto apenas pela fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ), já o concentrado australiano é composto pelas fases ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e pseudorutilo. No primeiro teste, com o concentrado australiano, à  $1000^\circ\text{C}$  sob Argônio, verificou-se que após 1h de tratamento a fase pseudorutilo transforma-se em pseudobrookita férrica ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), entre 1 e 2,5 h a fase pseudobrookita reagiu com a fase ilmenita e a fase rutilo resultando numa solução sólida entre as fases pseudobrookita férrica e ferrosa ( $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ). A partir de 2,5 h não foi observada nenhuma transformação. As prováveis reações indicadas pelos autores para este concentrado são:



Do ponto de vista cinético os autores concluíram que os produtos do pré-tratamento possuem uma velocidade de redução maior do que o concentrado original. Porém há algumas discrepâncias, pois Jones et al.<sup>(13)</sup> obtiveram o resultado apostro. Quanto ao pré-tratamento ainda não há um consenso quanto ao seu efeito.

#### 4.5 Redução por Hidrogênio

Estudos dos fenômenos que envolvem a redução em estado sólido de concentrado de ilmenita por hidrogênio iniciaram-se nos anos 90 devido à proposta da agência espacial americana de avaliar a produção de oxigênio em solo lunar a partir das fontes locais de ilmenita<sup>(22)</sup>. A principal reação deste sistema seria:



Em seguida o vapor de água liberado é submetido a uma eletrólise, recuperando o hidrogênio e liberando oxigênio, conforme a reação (17).



Briggs et al.<sup>(22)</sup> realizaram experimentos termogravimétricos com ilmenita sintética na forma de discos compactados entre 550 e 1080°C. Após caracterização dos produtos observou-se que a reação possui caráter topoquímico<sup>(22)</sup>. Em temperaturas acima de 800°C a fração de reação obtida superou ao máximo valor teórico calculado, isto ocorreu pelo início da redução de TiO<sub>2</sub> para sub-óxidos de Ti. Na tabela III está apresentado um resumo dos principais resultados obtidos nos estudos de redução de ilmenita por hidrogênio.

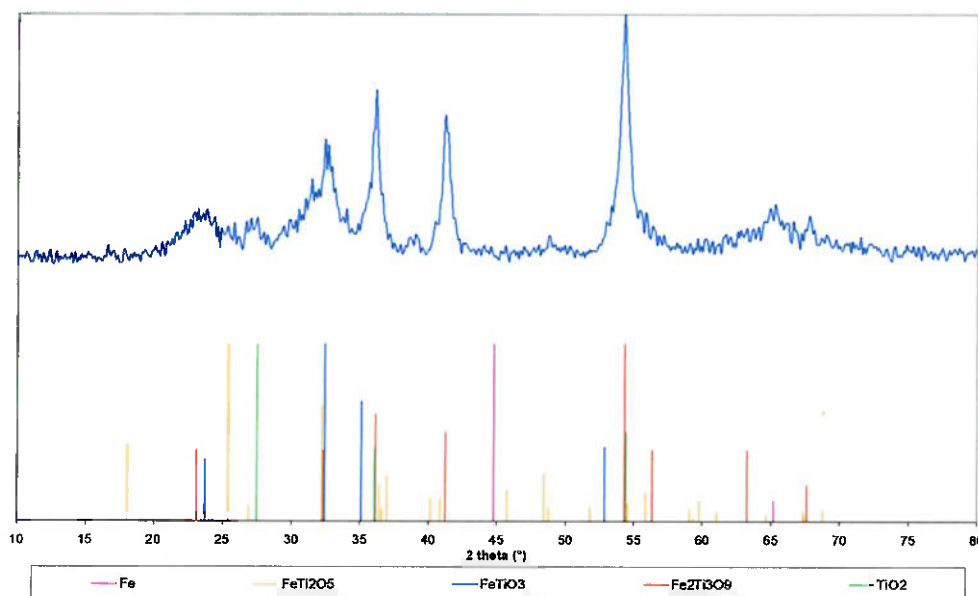
**Tabela III:** Resumo dos Resultados obtidos por diversos autores na redução de ilmenita por H<sub>2</sub>.

| <b>Autores</b>                                | <b>Matéria-Prima</b>  | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Mecanismo de controle</b>              | <b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b> |
|---|-----------------------|-------------------------|---|---------------------------------|
| Briggs et al. <sup>(22)</sup>                 | Ilmenita Sintética    | 550-1080                | Reação química / Difusão de gás no sólido | 180                             |
| Bardi et al. apud Zhao et al. <sup>(23)</sup> | Concentrado Norueguês | 654-1007                | Reação química de interface               | 146                             |
| Zhao et al. <sup>(23)</sup>                   | Ilmenita Sintética    | 807-1014                | Reação Química/difusão                    | 94                              |

## 5. MATERIAIS

### 5.1 Ilmenita

O concentrado de ilmenita empregado no presente trabalho foi extraído do processamento da areia monazítica pela INB – Indústrias Nucleares do Brasil, da região do norte fluminense (São Francisco de Itabapuana / Rio de Janeiro). Através da análise por difração de raios-X verificou-se que as fases pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apresentam as maiores concentrações, nessa ordem. Na figura 11 está apresentado o difratograma obtido.



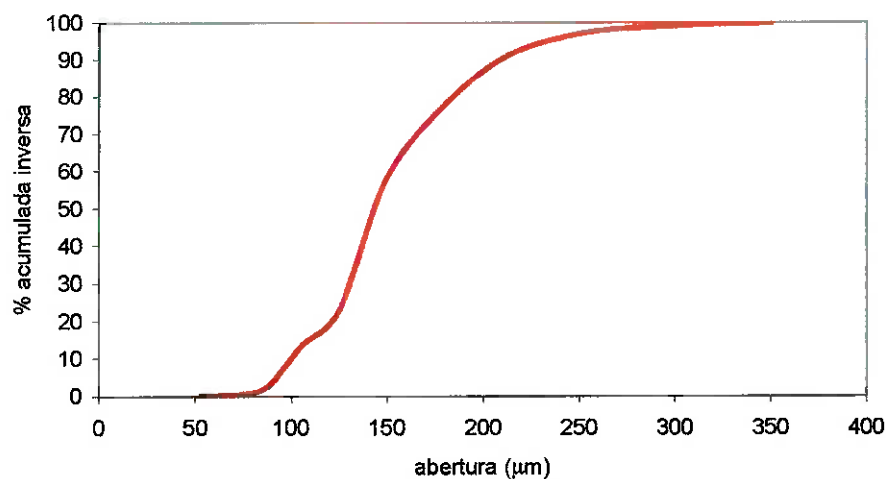
**Figura 11:** Difratograma do concentrado de ilmenita (radiação  $\text{Cu } \alpha$ ).  
Velocidade de  $0,02 \text{ grau s}^{-1}$ .

O concentrado foi analisado através de fluorescência de raios-X (análise quantitativa) e os teores dos principais elementos estão apresentados na tabela IV. Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e “FeO” ( $\text{Fe}^{2+}$ ) foram determinados pela INB através de titulometria.

**Tabela IV:** Análise quantitativa do concentrado de ilmenita através de fluorescência de raios-X. Resultado normalizado aos óxidos mais estáveis de cada elemento.

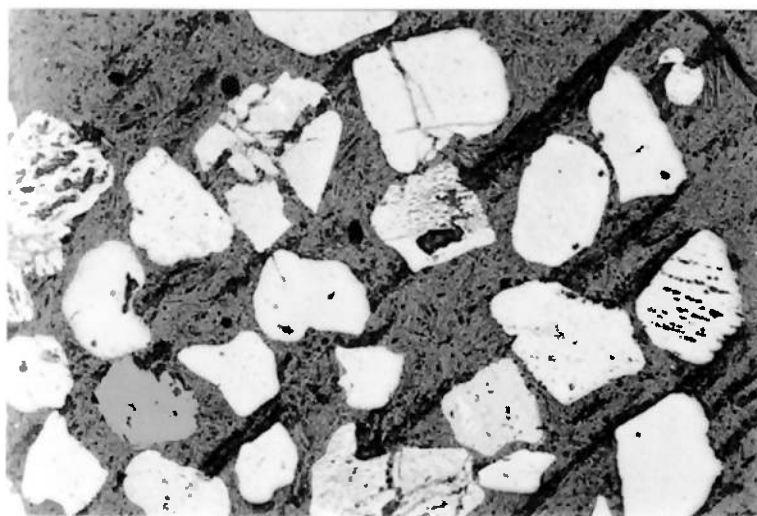
| Composto                       | Teor (% massa) |
|--------------------------------|----------------|
| TiO <sub>2</sub>               | 57,96          |
| Fe total                       | 27,28          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32,98          |
| “FeO”                          | 5,39           |
| MnO                            | 1,36           |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,92           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,84           |
| MgO                            | 0,43           |
| Outros                         | 0,12           |

A distribuição granulométrica do concentrado foi determinada através do método de peneiramento. Com os dados obtidos construiu-se uma curva de porcentagem acumulada inversa em função da abertura das peneiras (figura 12). Aproximadamente 80% das partículas estão distribuídas entre 105 e 210  $\mu\text{m}$ . No apêndice A estão apresentados os dados completos sobre a distribuição granulométrica.



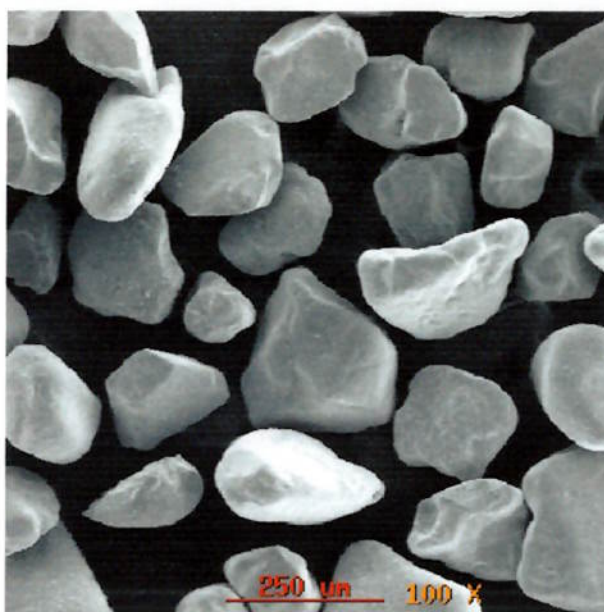
**Figura 12:** Curva de porcentagem acumulada em função da abertura das peneiras para o concentrado de ilmenita.

A morfologia das partículas do concentrado de ilmenita foi observada em microscópio óptico e eletrônico de varredura. Nessas imagens (apresentadas nas figuras 13, 14 e 15) verifica-se que as partículas possuem uma grande quantidade de poros. O microscópio eletrônico de varredura utilizado está equipado com um espectômetro de energia dispersiva (“EDS”), utilizado para análise quantitativa do concentrado. Para o atual sistema, onde há diversas fases oxidadas, pode-se utilizar apenas os resultados relativos dos principais elementos (no caso Fe e Ti) para identificar as fases presentes. Por exemplo, a fase ilmenita, que possui em massa 31,58% O, 36,84% Fe e 31,58% Ti, pode ser identificada através da relação entre os teores de Fe e Ti ( $Fe/Ti=1,166$ ) com boa precisão. Aplicando esta metodologia para as fases conhecidas do sistema Fe-Ti-O, obtêm-se as relações Fe/Ti (teóricas), que estão expressas na tabela V.

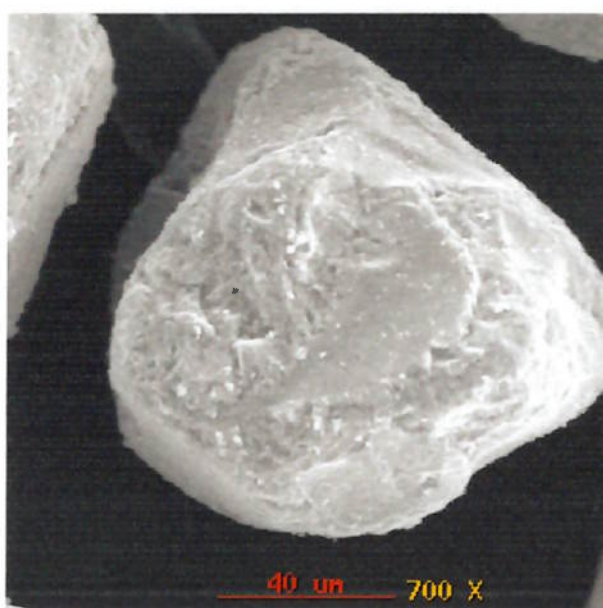


**Figura 13:** Fotomicrografia Óptica da seção polida do concentrado de Ilmenita na faixa  $-350+53\mu\text{m}$ .





**Figura 14:** Imagem de Elétrons Secundários do Concentrado de ilmenita na faixa  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 15:** Imagem de Elétrons Secundários do Concentrado de ilmenita na faixa  $-350+53\mu\text{m}$ .

**Tabela V:** Relação Fe/Ti (teórica) para as fases do sistema Fe-Ti-O.

| Nome                                | Fase                               | Fe/Ti |
|-------------------------------------|------------------------------------|-------|
| Ilmenita                            | $\text{FeTiO}_3$                   | 1,166 |
| Pseudorutilo                        | $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ | 0,778 |
| Pseudobrookita ( $\text{Fe}^{3+}$ ) | $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$          | 2,333 |
| Pseudobrookita ( $\text{Fe}^{2+}$ ) | $\text{FeTi}_2\text{O}_5$          | 0,583 |

O resultado da análise quantitativa por “EDS”, realizada em diferentes partículas do concentrado está apresentado na tabela VI. Esses valores foram normalizados desconsiderando a presença de oxigênio. A relação Fe/Ti obtida aproxima-se bastante da relação correspondente à fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ). A diferença encontrada em relação ao valor teórico pode ser atribuída à imprecisão da técnica de análise.

**Tabela VI:** Teores médios obtidos através das análises quantitativas por “EDS” para o concentrado de ilmenita, desconsiderando a presença de oxigênio (%massa).

| Fe               | Ti               | Fe/Ti |
|------------------|------------------|-------|
| 41,98 (+/- 2,25) | 58,02 (+/- 2,25) | 0,72  |

Com base nos resultados obtidos (DRX, morfologia, “EDS” e análise química) pode-se concluir que o concentrado de ilmenita brasileira é predominante composto pela fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ), ou seja, este concentrado tem um alto grau de alteração.

## 5.2 Redutor

Para ensaios de redução carbotérmica há inúmeros produtos com base em carbono, que podem ser empregados como redutor, assim sua seleção torna-se uma variável importante em qualquer estudo desta natureza. Os redutores mais empregados são o carvão vegetal, carvão mineral e coque siderúrgico, porém esses produtos possuem, além de uma fonte de carbono, materiais voláteis, cinzas e em alguns casos elevados teores de enxofre. Para reduzir o efeito das características químicas do redutor sobre a redução carbotérmica, empregou-se um redutor com elevado carbono fixo, baixos teores de cinzas e de materiais voláteis. O redutor empregado foi o grafite.

O grafite selecionado é de origem mineral, fornecido pela empresa Nacional de Grafite, cujas características químicas e físicas estão relacionadas na tabela VII.

**Tabela VII:** Propriedades físicas e químicas do redutor.

|                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| <b>granulometria</b> | < 74 $\mu\text{m}$      |
| <b>densidade</b>     | 0,35 $\text{g.cm}^{-3}$ |
| <b>carbono fixo</b>  | 94,3 %                  |
| <b>cinzas</b>        | 3,5 %                   |
| <b>enxofre</b>       | < 0,1 %                 |
| <b>voláteis</b>      | 2,2 %                   |

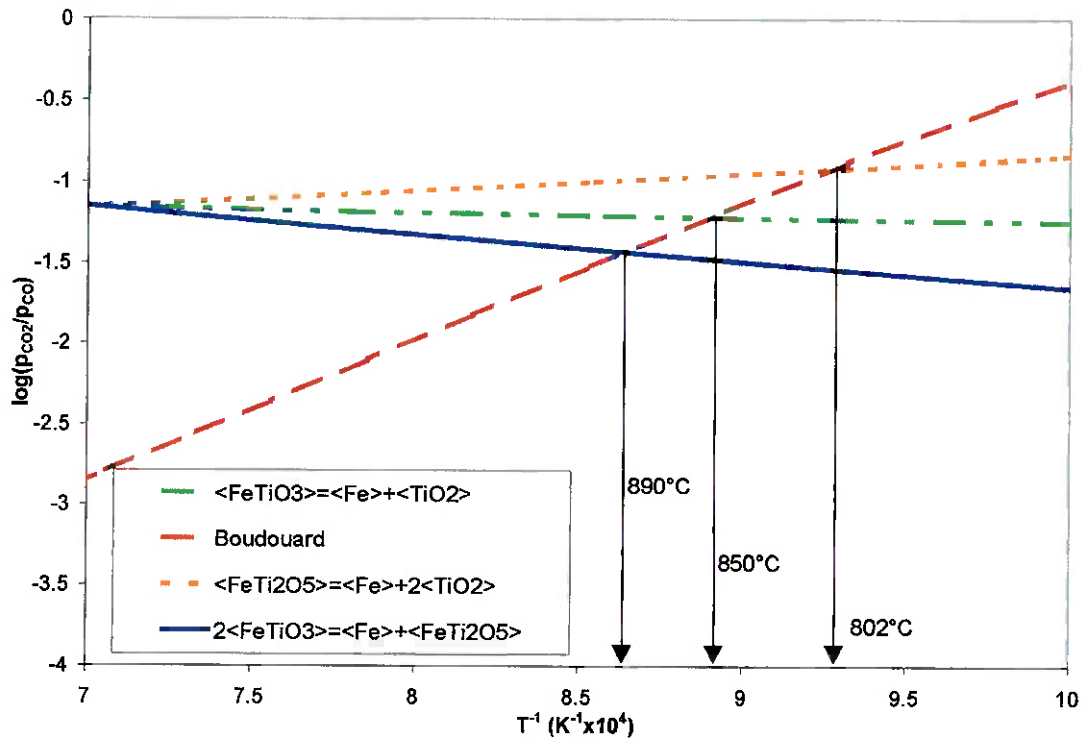
## 6. ANÁLISE TERMODINÂMICA

De maneira geral, para sistemas envolvendo reações na presença de carbono, redutor no estado sólido, considera-se duas reações. A primeira refere-se à redução do composto de interesse, formando produtos sólido e/ou gasosos, a segunda é a reação de Boudouard, na qual ocorre a regeneração do redutor gasoso possibilitando a continuidade da reação de redução, além disso a reação de Boudouard também tem importância do ponto de vista cinético, pois para alguns sistemas a mesma torna-se a etapa controladora do processo.

Nas equações (18) e (19) estão apresentadas as reações envolvidas na redução da fase ilmenita na presença de carbono sólido:

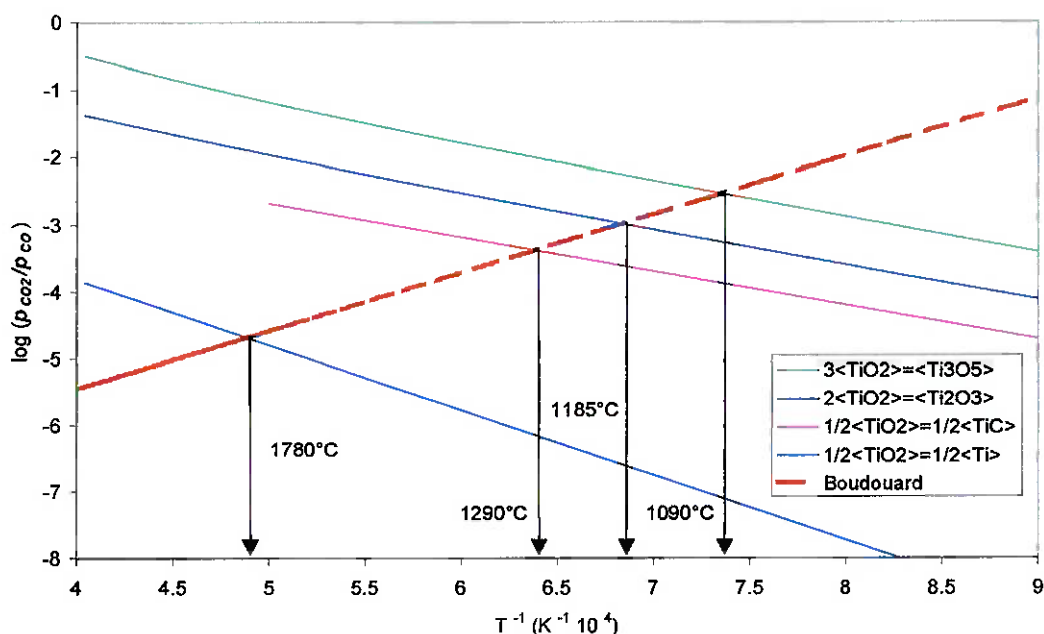


Como a relação  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  de equilíbrio das reações de redução e de Boudouard dependem da temperatura, pode-se determinar a temperatura mínima de redução (do ponto de vista termodinâmico) de um dado composto através de curvas da variação de  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  em função da temperatura. Na figura 16 estão apresentadas as curvas de  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  versus o inverso da temperatura absoluta para os diversos compostos do sistema Fe-Ti-O e para a reação de Boudouard. Para a fase pseudorutilo não há dados termodinâmicos disponíveis. Essas curvas foram construídas a partir dos dados de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) supondo atividade unitária para as fases condensadas. Os dados termodinâmicos utilizados estão apresentados no apêndice B.



**Figura 16:** Variação da relação  $p_{CO_2}/p_{CO}$  em função do inverso da temperatura absoluta para as reações de Boudouard e para algumas reações envolvendo as fases presentes no concentrado de ilmenita.

Na presença de carbono sólido, o  $CO_2$  formado durante as diversas reações de redução é regenerado pela reação de Boudouard, permitindo a continuação da redução. Através das reações indicadas na figura 16, pode-se determinar a temperatura mínima do sistema, porém também há limitação quanto à temperatura superior, para evitar o favorecimento de reações indesejáveis diante dos objetivos do trabalho. Na figura 17 estão apresentadas as relações de  $p_{CO_2}/p_{CO}$  para algumas reações desfavoráveis do ponto de vista tecnológico.



**Figura 17:** Variação da relação  $p_{CO_2}/p_{CO}$  em função do inverso da temperatura absoluta para as reações de Boudouard e outros compostos.

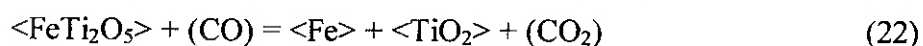
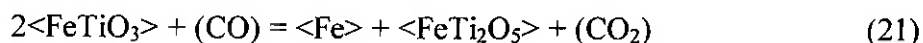
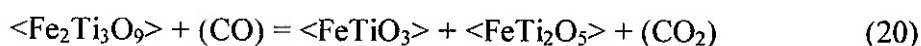
Diante desses cálculos, pode-se concluir que do ponto de vista termodinâmico, a faixa ideal de temperatura para a redução carbotérmica de ilmenita com o objetivo de produzir rutilo sintético, é de 800 a 1100°C. Porém, como mencionado, este cálculo aborda apenas o aspecto termodinâmico e será necessário verificar também o comportamento cinético deste sistema para definição destas temperaturas.

### 6.1 Seqüência de Reação Teórica

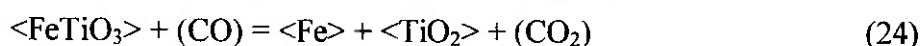
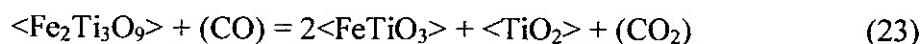
De acordo com a análise química o concentrado contém em torno de 90% do Fe total no estado trivalente, sendo assim sua composição no diagrama  $Fe_2O_3$ - $TiO_2$  seria cerca de 64%(em massa) de  $TiO_2$ . Jones et al.<sup>(13)</sup> concluíram que a conversão de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  é rápida, em torno de 2 min, a 900°C. Supondo que esta redução também ocorra para a ilmenita brasileira, a composição inicial de 36% de  $Fe_2O_3$  passaria a aproximadamente 30% de “FeO”. Esta composição aplicada ao diagrama

de equilíbrio “FeO”-TiO<sub>2</sub> (figura 3) representaria o campo bifásico ilmenita e pseudobrookita ferrosa (FeTiO<sub>3</sub>+FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na faixa de temperatura de 1150 a 1380°C, enquanto que abaixo de 1150°C esta composição representaria o campo bifásico ilmenita e TiO<sub>2</sub> (FeTiO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>). Com isso a seqüência de reação teórica para o concentrado de ilmenita brasileiro seria:

a) Redução entre 1150 e 1380°C



b) Redução abaixo de 1150°C



## 7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A redução carbotérmica de ilmenita foi avaliada através de ensaios termogravimétricos (TG) na faixa de temperatura de 1195 a 1295°C. As amostras ensaiadas foram compostas por misturas simples de ilmenita e grafite, em diferentes relações de massa. O aparato experimental utilizado está ilustrado na figura 18 e é composto por uma balança analítica, forno à resistência e microcomputador.

As variáveis analisadas foram:

- ⇒ Temperatura;
- ⇒ Quantidade de Redutor;
- ⇒ Granulometria do Concentrado;



**Figura 18:** Equipamento Termogravimétrico empregado neste estudo.

As misturas com massas em torno de 500 mg foram aquecidas sob atmosfera dinâmica de Argônio (ultra puro) em cadinho de alumina tampados para minimizar a penetração do gás de proteção. Durante os ensaios os dados de variação de massa, tempo e temperatura foram registrados simultaneamente por um software. Ao término de cada ensaio os produtos foram preparados através de metalografia para caracterização em microscópio óptico e eletrônico de varredura. Algumas amostras também foram analisadas por difração de raios-X.

A massa de redutor foi definida em função da quantidade estequiométrica necessária para reduzir todos os compostos contendo Ferro formando  $TiO_2$ , Fe



metálico e CO. As equações (25) e (26) representam as estequiometrias adotadas para este cálculo.



Foram empregadas três diferentes relações de redutor/concentrado, sendo as massas de redutor iguais a 1,84, 1,30 e 0,65 vezes a quantidade estequiométrica. Esses valores fracionados não tem nenhuma razão específica, o balanço de massa inicial foi realizado sem a análise química completa, e após a obtenção dos teores exatos dos principais elementos esses valores tiveram que ser corrigidos. Para análise do efeito da granulometria do concentrado sobre a redução carbotérmica realizou-se uma moagem do concentrado original, em moinho de anéis, para obtenção de uma faixa 100% <74  $\mu\text{m}$ .

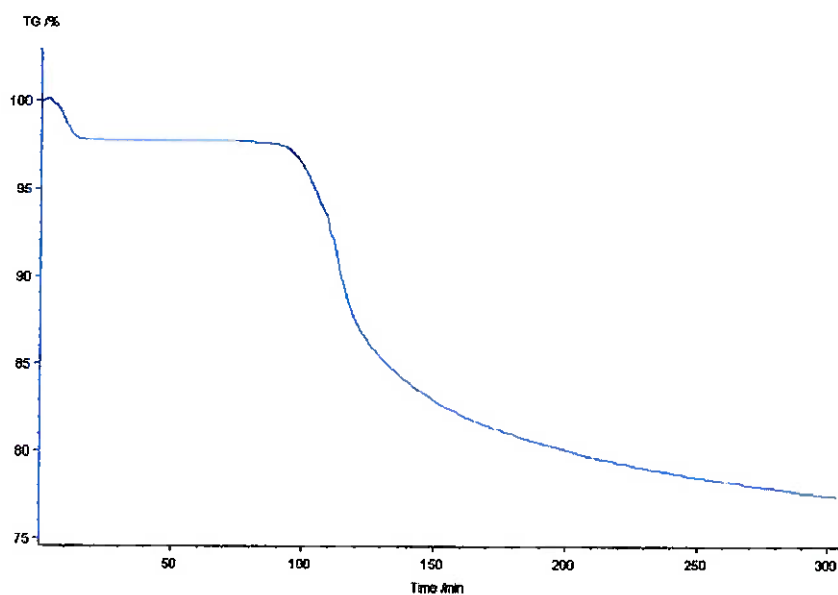
Na tabela VIII estão apresentados os ensaios realizados e as condições. Esses ensaios foram realizados em duplicata para verificação da reprodutibilidade.

**Tabela VIII:** Condições Experimentais dos Ensaio Termogravimetricos.

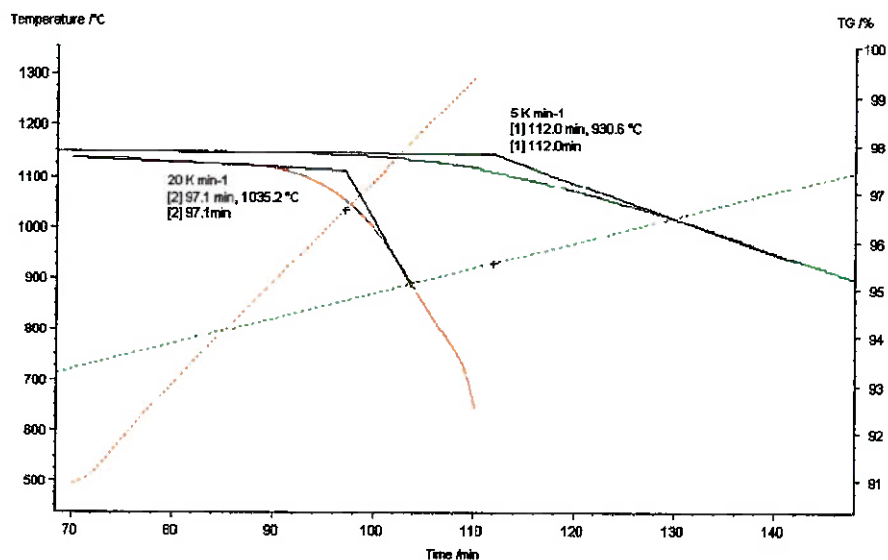
| <b>Ensaio</b> | <b>Granulometria<br/>Concentrado (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Quantidade Redutor<br/>(quant. Estequiometrica)</b> | <b>Temperatura<br/>(<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> |
|---------------|---|--|--|
| 412           | -350+53   | 0,65   | 1195   |
| 427           | -350+53   | 0,65   | 1220   |
| 418           | -350+53   | 0,65   | 1245   |
| 428           | -350+53   | 0,65   | 1270   |
| 407           | -350+53   | 0,65   | 1295   |
| 415           | <74   | 0,65   | 1195   |
| 424           | <74   | 0,65   | 1220   |
| 431           | <74   | 0,65   | 1245   |
| 420           | <74   | 0,65   | 1270   |
| 408           | <74   | 0,65   | 1295   |
| 436           | -350+53   | 1,30   | 1195   |
| 440           | -350+53   | 1,30   | 1220   |
| 438           | -350+53   | 1,30   | 1245   |
| 442           | -350+53   | 1,30   | 1270   |
| 437           | -350+53   | 1,30   | 1295   |
| 462           | -350+53   | 1,84   | 1195   |
| 471           | -350+53   | 1,84   | 1220   |
| 466           | -350+53   | 1,84   | 1245   |
| 468           | -350+53   | 1,84   | 1270   |
| 465           | -350+53   | 1,84   | 1295   |
| 461           | <74   | 1,84   | 1195   |
| 469           | <74   | 1,84   | 1220   |
| 460           | <74   | 1,84   | 1245   |
| 464           | <74   | 1,84   | 1270   |
| 503           | <74   | 1,84   | 1295   |

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 19 apresenta o aspecto típico dos ensaios termogravimétricos. Nesta figura observa-se a variação de massa em função do tempo. A primeira análise com esses dados foi a determinação gráfica da temperatura de início de reação. Na figura 20 está apresentada uma ampliação da região de início de reação e o método adotado para esta determinação. É importante mencionar que esta temperatura é dependente da taxa de aquecimento adotada. Como o objetivo desses ensaios foi analisar o comportamento cinético no trecho isotérmico, aplicou-se uma taxa de aquecimento elevada ( $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) para atingir rapidamente o patamar desejado. Do ponto de vista físico não há diferença na temperatura de início de uma dada reação com o aumento da taxa de aquecimento, porém experimentalmente, verifica-se um atraso nessa temperatura com a elevação desta taxa. Para determinar essa variação de temperatura realizou-se dois ensaios com diferentes taxas de aquecimento ( $5$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Esses valores estão apresentados na tabela IX. Estes valores são próximos aos calculados termodinamicamente e ao encontrado em literatura<sup>(23)</sup>, mas torna-se difícil uma análise mais consistente por falta de dados termodinâmicos da fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ), que é predominante no concentrado.



**Figura 19:** Aspecto Típico dos Resultados Termogravimétricos.

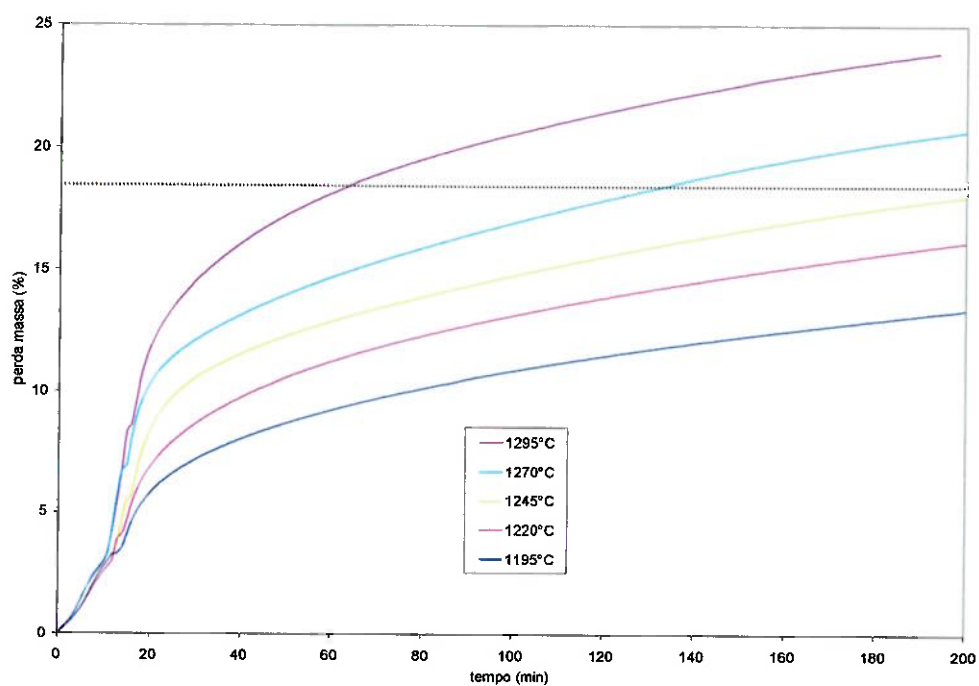


**Figura 20:** Ampliação da região de início de reação e a metodologia utilizada para determinação do início de reação.

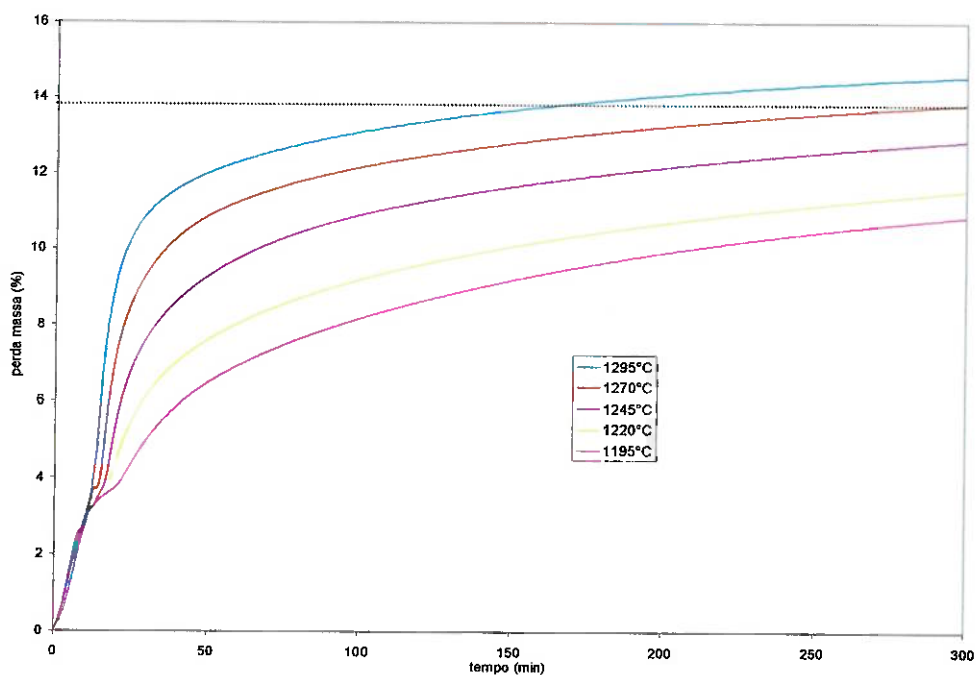
**Tabela IX:** Temperaturas de início de reação em função da taxa de aquecimento.

| Taxa de Aquecimento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|--|------------------------------------|
| 20   | 1035                               |
| 5  | 930                                |

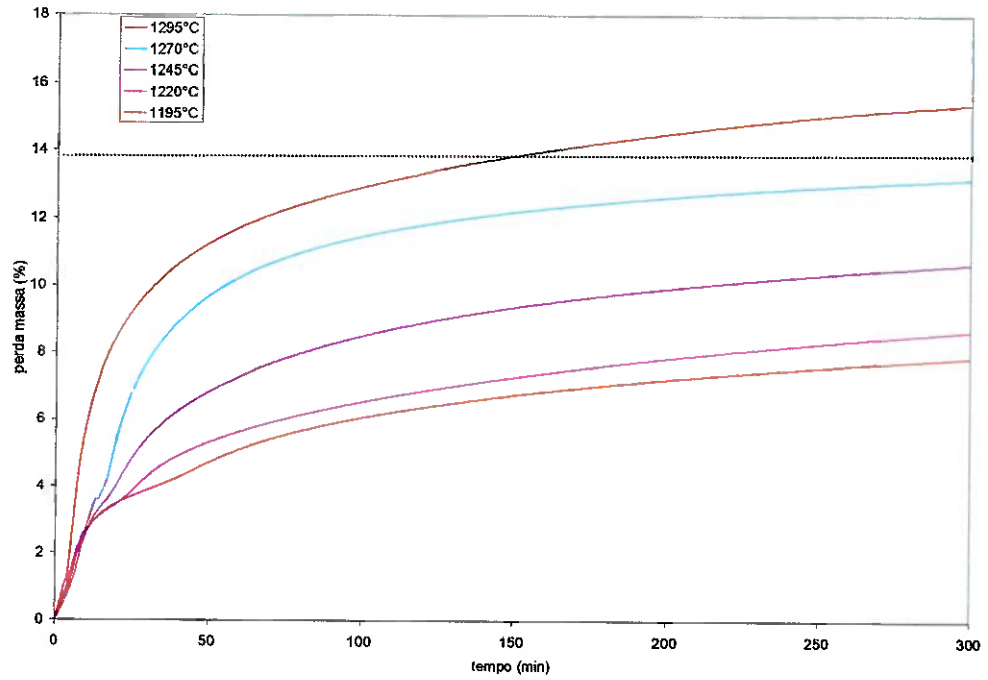
As curvas de perda de massa em função do tempo para as diversas condições estão apresentadas nas figuras 21 a 25. Nestas figuras as linhas pontilhadas representam a máxima perda de massa teórica para a redução completa do ferro, com exceção das figuras 22 e 23 (misturas sub estequiométricas), onde a máxima perda de massa representa uma redução parcial do ferro total.



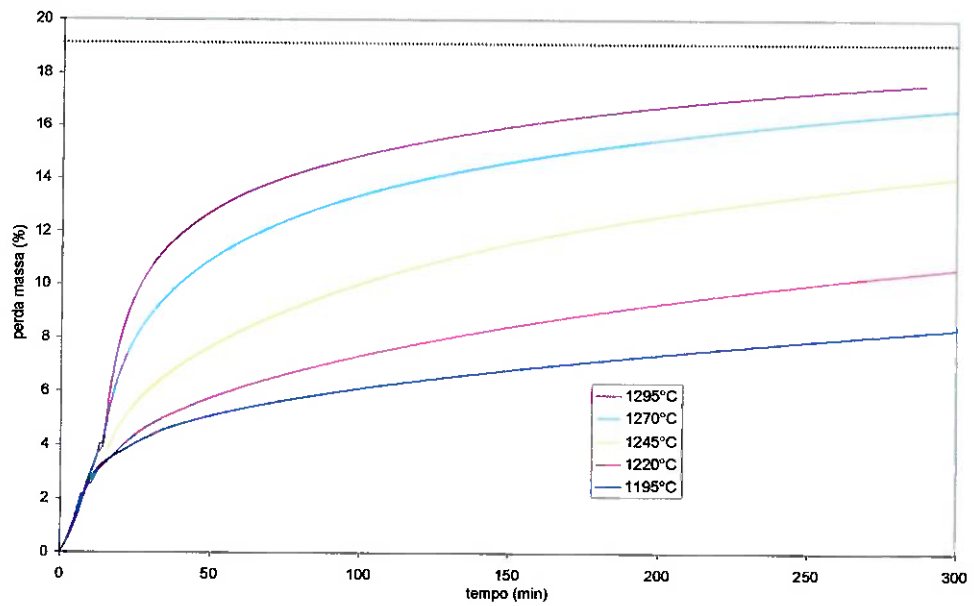
**Figura 21:** Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função do tempo. Condição: Concentrado <math><74\mu\text{m}</math> com 1,84 x.



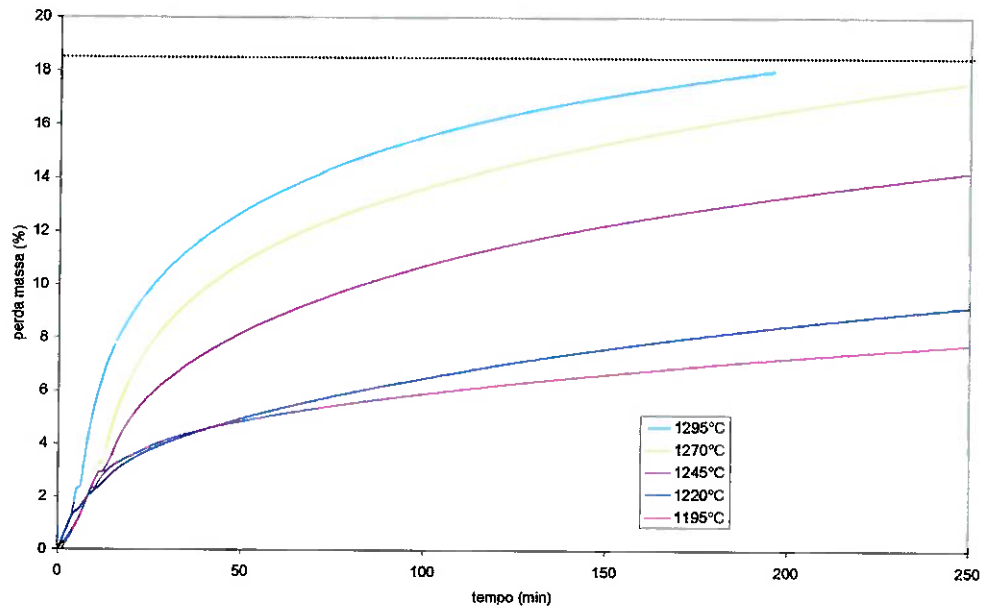
**Figura 22:** Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função do tempo. Condição: Concentrado <math><74\mu\text{m}</math> com 0,65 x.



**Figura 23:** Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função do tempo. Condição: Concentrado  $-350+53\mu\text{m}$  com 0,65 x.



**Figura 24:** Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função do tempo. Condição: Concentrado  $-350+53\mu\text{m}$  com 1,30 x.



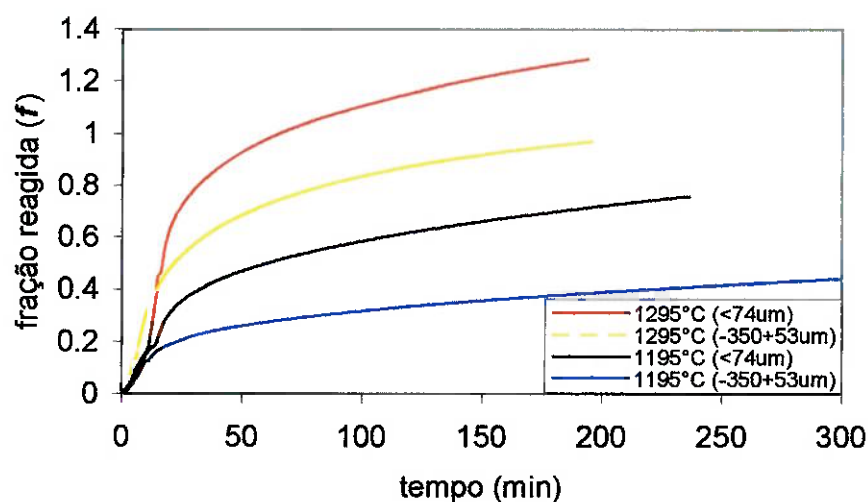
**Figura 25:** Porcentagem de perda de massa em diferentes temperaturas em função do tempo. Condição: Concentrado  $-350+53\mu\text{m}$  com 1,84 x.

Para avaliar o efeito da granulometria do concentrado e quantidade de redutor, os dados de perda de massa foram homogeneizados em função de um índice comum. Com base na caracterização do concentrado, pode-se definir teoricamente qual a máxima perda de massa possível do sistema ilmenita + grafite. Através desta variação determina-se a fração reagida ( $f$ ), sendo definida por:

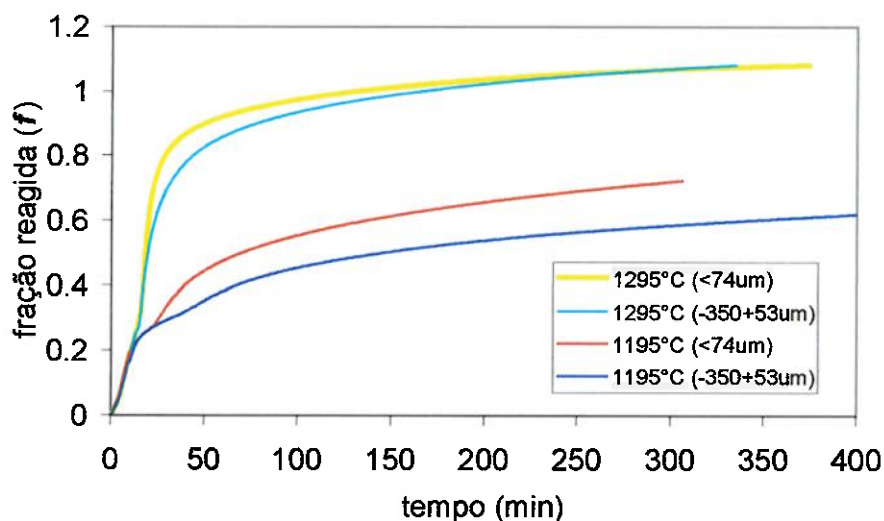
$$f = \frac{\text{perda de massa no ensaio (\%)}}{M^{\text{máx}} (\%)} \quad (18)$$

onde  $M^{\text{máx}}$  é a porcentagem máxima de perda de massa do sistema. No apêndice C estão apresentados os cálculos de  $M^{\text{máx}}$  para todas as condições ensaiadas.

O efeito da granulometria do concentrado pode ser observado nas figuras 26 e 27. Verificou-se que a velocidade de reação cresce com a diminuição da granulometria em todas as temperaturas ensaiadas. Este crescimento na velocidade de reação é dado pelo aumento da área superficial do concentrado, ou seja, pelo aumento da interface de reação e diminuição das distâncias de difusão.



**Figura 26:** Efeito da granulometria do concentrado de ilmenita para misturas com 1,84 x de grafite nas temperaturas de 1295 e 1195°C.

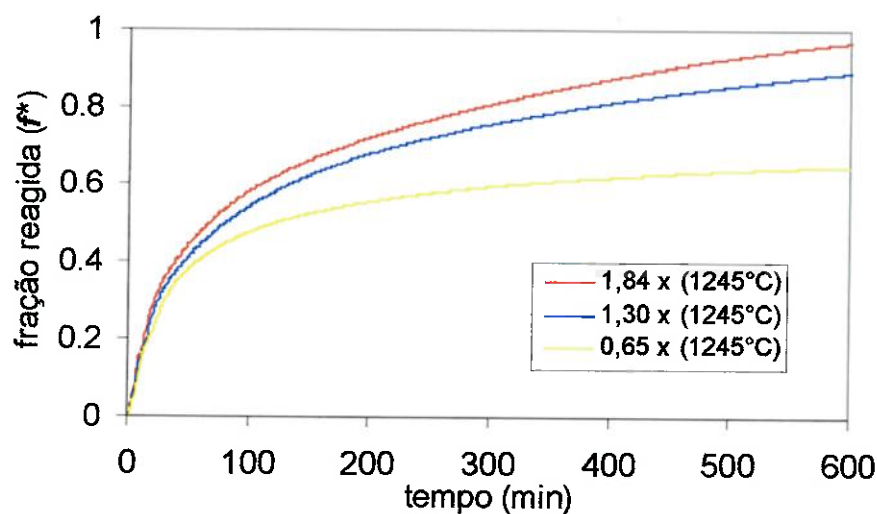


**Figura 27:** Efeito da granulometria do concentrado de ilmenita para misturas com 0,65 x de grafite nas temperaturas de 1295 e 1195°C.



Nos ensaios a 1295°C envolvendo misturas com concentrado moído, a fração reagida ( $f$ ) atingiu valores superiores a 1. Isto significa que nessas condições há outras reações ocorrendo e que não foram previstas no cálculo teórico de máxima perda de massa. Alguns autores<sup>(12,13)</sup> também obtiveram frações de reação acima de 1 e atribuíram este fato à redução do  $\text{TiO}_2$  com a formação de sub-óxidos de Ti. Do ponto de vista termodinâmico, esta reação seria possível a partir de 1090°C conforme figura 17 no item 6. De qualquer maneira essa hipótese precisa ser confirmada através da caracterização dos produtos de reação.

A quantidade de redutor não possui um efeito tão pronunciado quanto a granulometria do concentrado, mas há um aumento na velocidade de reação com o aumento da quantidade de grafite, em todas as temperaturas. A figura 28 apresenta uma comparação dos ensaios com diferentes quantidades de redutor a 1245°C (os dados foram normalizados com base no valor de  $M^{máx}$  equivalente a 1,84 x).



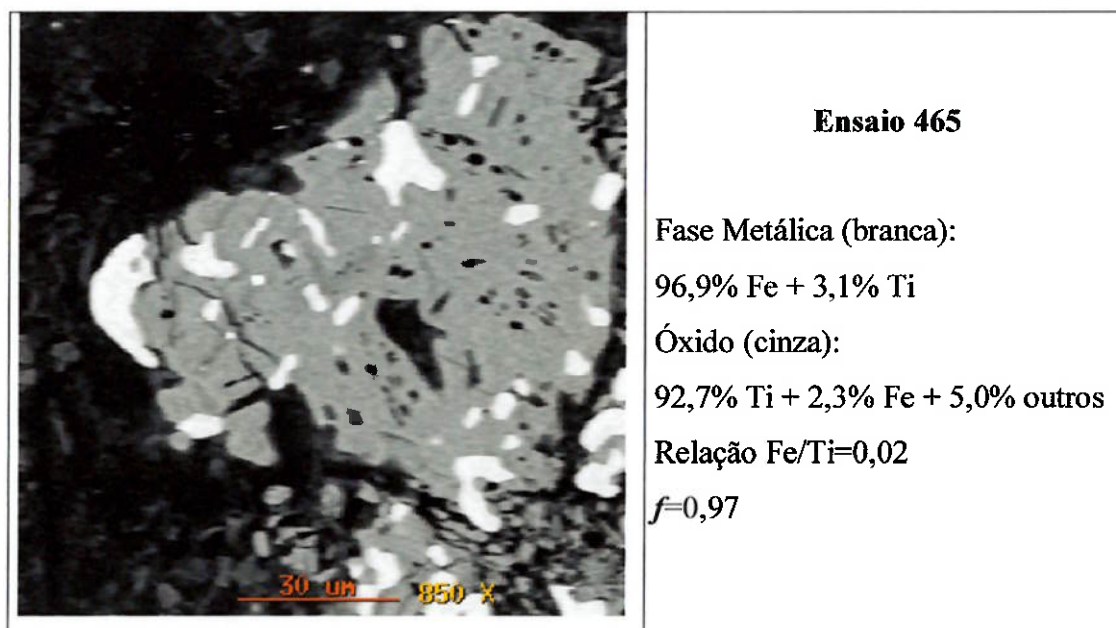
**Figura 28:** Efeito da quantidade de redutor para misturas com concentrado na faixa  $-350+53\mu\text{m}$  na temperatura de 1245°C.

## 8.1 Caracterização Metalográfica

Após os ensaios de redução, amostras metalográficas dos produtos foram preparadas para caracterização em microscópio óptico e eletrônico de varredura (MEV). As amostras observadas em MEV tiveram a composição química determinada por “EDS”. A seguir estão apresentadas imagens obtidas em MEV de cada grupo de ensaios.

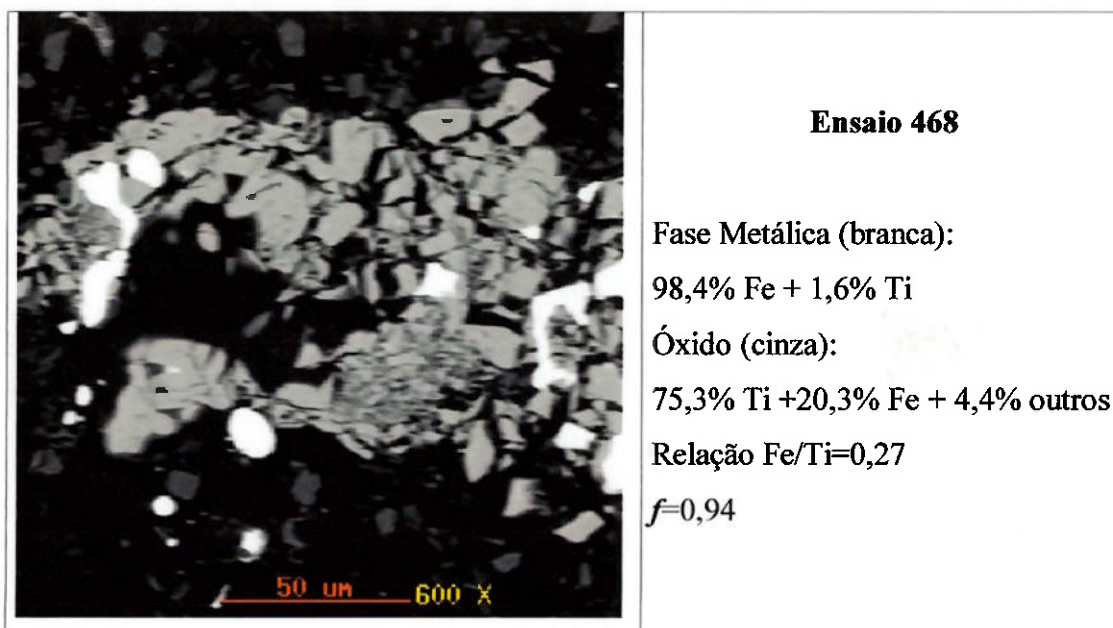
### 8.1.1 Mistura: Concentrado $-350+53\mu\text{m}$ e $1,84 \times$ estequiométrico de grafite.

Os resultados obtidos nas análises quantitativas por “EDS” foram normalizados desconsiderando a presença de oxigênio e carbono. Para análise com precisão destes elementos seria necessário adotar outra técnica, por exemplo WDS, ou a utilização de padrões secundários. Como os produtos de redução fazem parte do sistema Fe-Ti-O pode-se avaliar apenas a relação entre Fe e Ti<sup>(12)</sup>, sem que haja distorções no resultado real. Todas as imagens apresentadas foram obtidas através de elétrons retroespalhados (BSE) e os teores foram calculados em % massa.

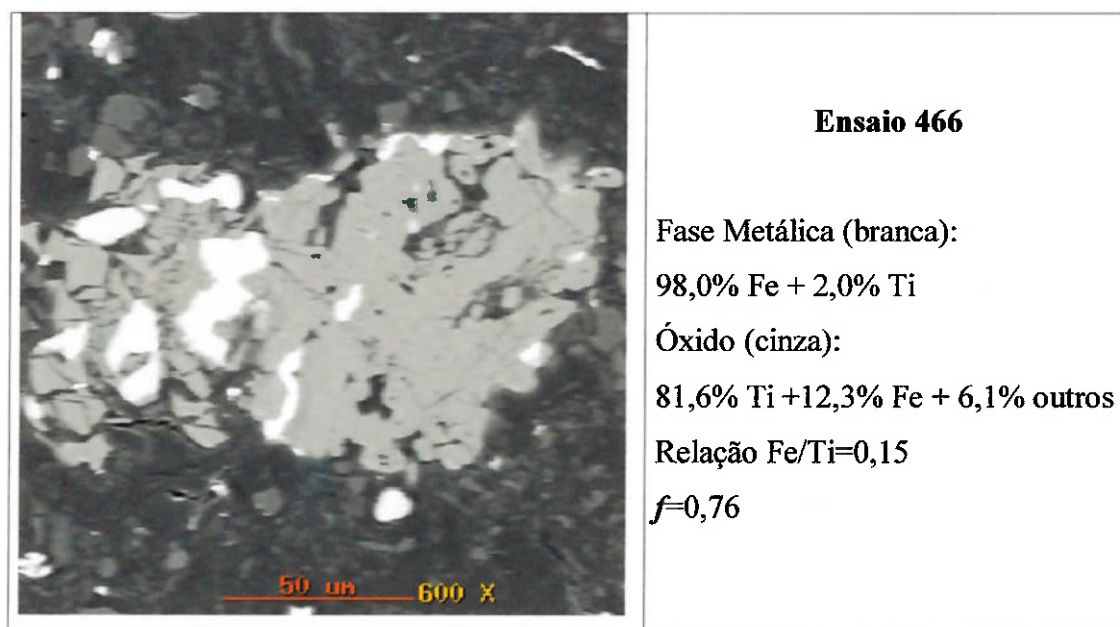


**Figura 29:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 465.

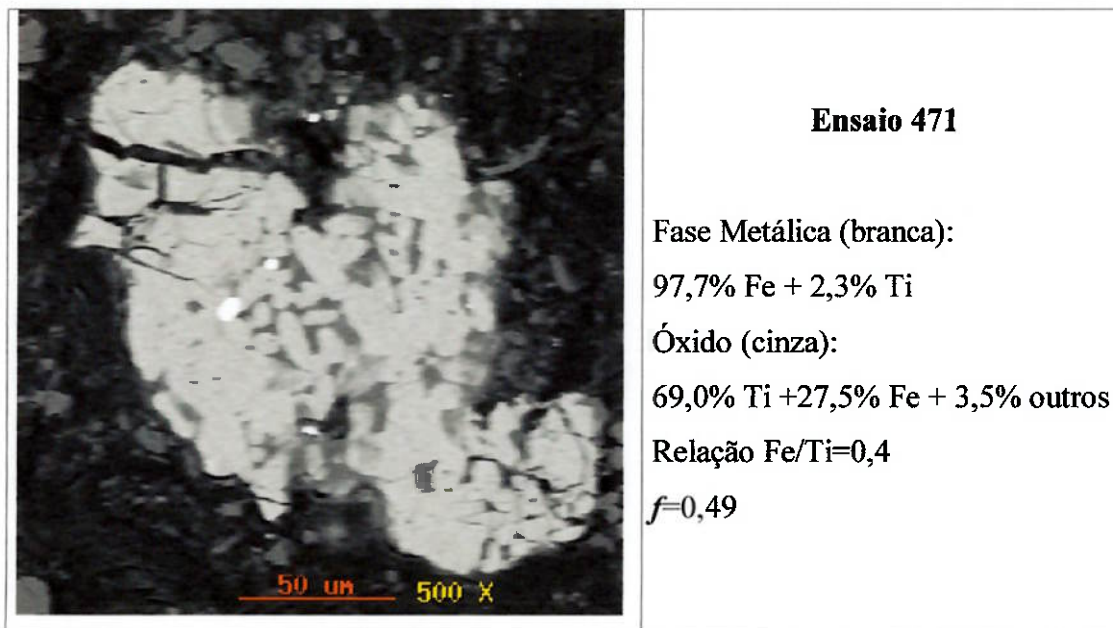
Condição:  $1295^{\circ}\text{C}$ ,  $1,84 \times$ , concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 30:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 468.  
Condição: 1270°C, 1,84 x, concentrado -350+53μm.



**Figura 31:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 466.  
Condição: 1245°C, 1,84 x, concentrado -350+53μm.



### Ensaio 471

Fase Metálica (branca):

97,7% Fe + 2,3% Ti

Óxido (cinza):

69,0% Ti + 27,5% Fe + 3,5% outros

Relação Fe/Ti=0,4

$f=0,49$

**Figura 32:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 471.

Condição: 1220°C, 1,84 x, concentrado -350+53µm.

Para este tipo de mistura verifica-se através das microestruturas que a fase metálica formada está totalmente disseminada no interior das partículas de óxido. Além disso o tamanho e a quantidade de núcleos metálicos aumenta com o aumento da temperatura. A presença da fase metálica no interior das partículas de óxido é citada na literatura<sup>(12)</sup> e ocorre devido a defeitos (trincas e/ou poros) existentes nas partículas originais do concentrado, neste caso a origem destes defeitos é o fenômeno de alteração. Outra constatação é que quanto maior a temperatura de redução menor é o teor de Fe residual na fase oxidada (a relação Fe/Ti diminuiu com o aumento da temperatura).

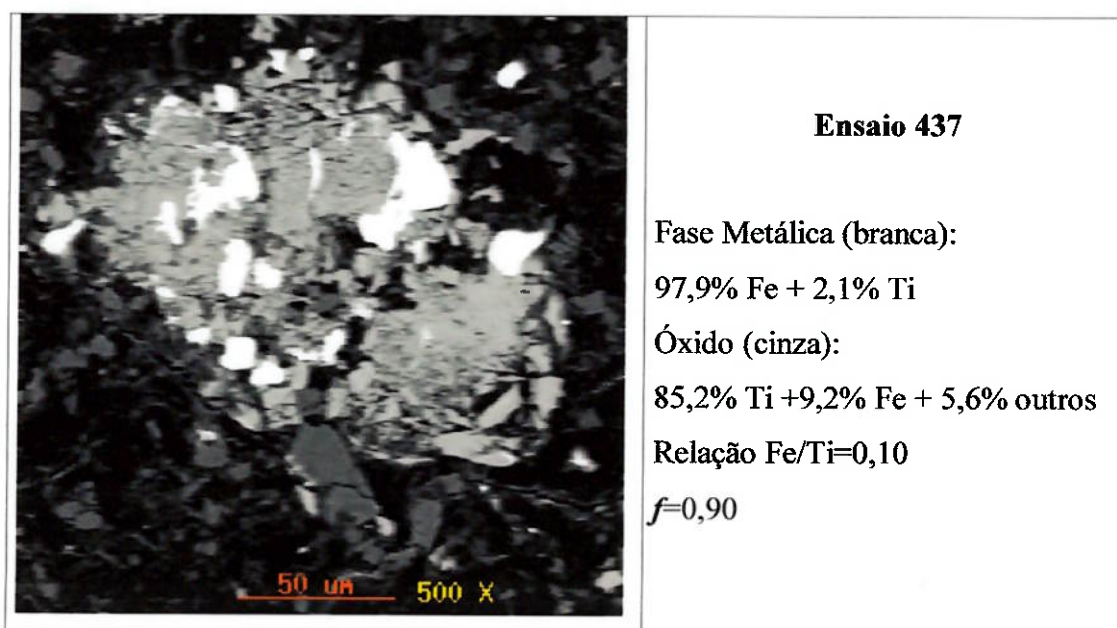
Em todas as análises apresentadas há a um teor atribuído a outros elementos. Os principais elementos que foram determinados são Si, Mn, Mg e Al, os quais também foram determinados na análise química do concentrado original. Este resultado significa que estas impurezas oriundas do concentrado continuam quimicamente ligadas ao óxido mesmo após um tratamento numa atmosfera redutora.



Nas imagens, as partículas estão na maioria fragmentadas, isto ocorreu durante a preparação metalográfica e não devido ao ciclo térmico imposto. As amostras apresentaram homogeneidade química, ou seja, a oscilação dos teores de Fe e Ti analisados em diferentes partículas é menor que 5%.

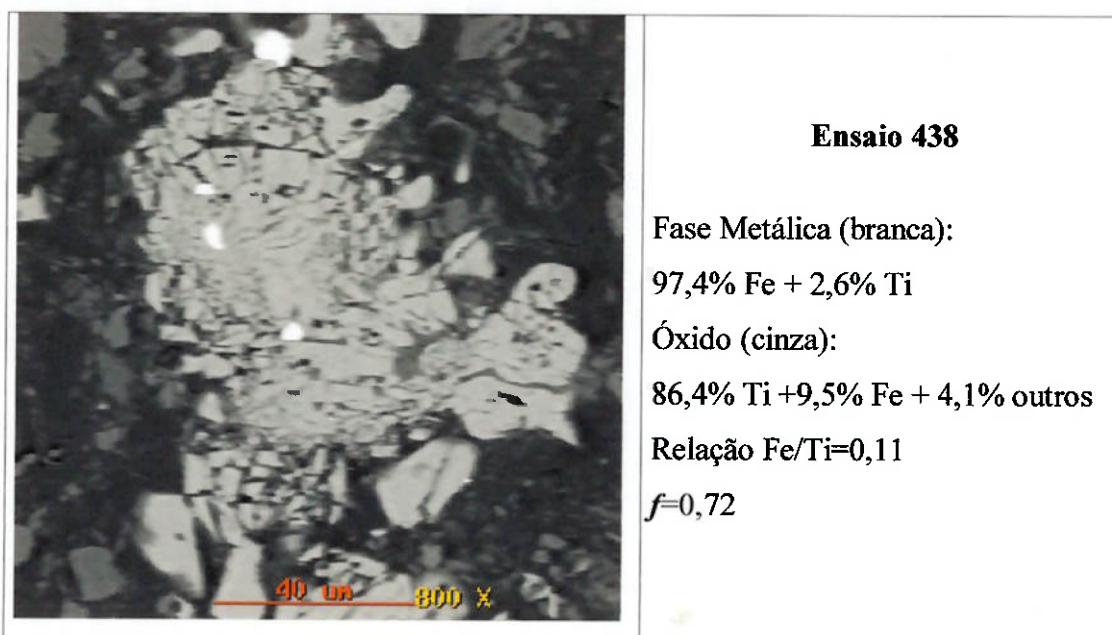
Na maioria dos casos, a fase metálica possui em média 2,5% de Ti. Apesar disto ser indesejável, já que o objetivo é obter o dióxido de titânio, a perda é muito pequena, algo em torno de 1,5% (em massa) do Ti contido no concentrado. Além disso, devido a atmosfera rica em CO, certamente esta fase metálica possui também um elevado teor de Carbono e será abordado posteriormente.

### 8.1.2 Mistura: concentrado $-350+53\mu\text{m}$ e 1,30 x estequiométrico de grafite.

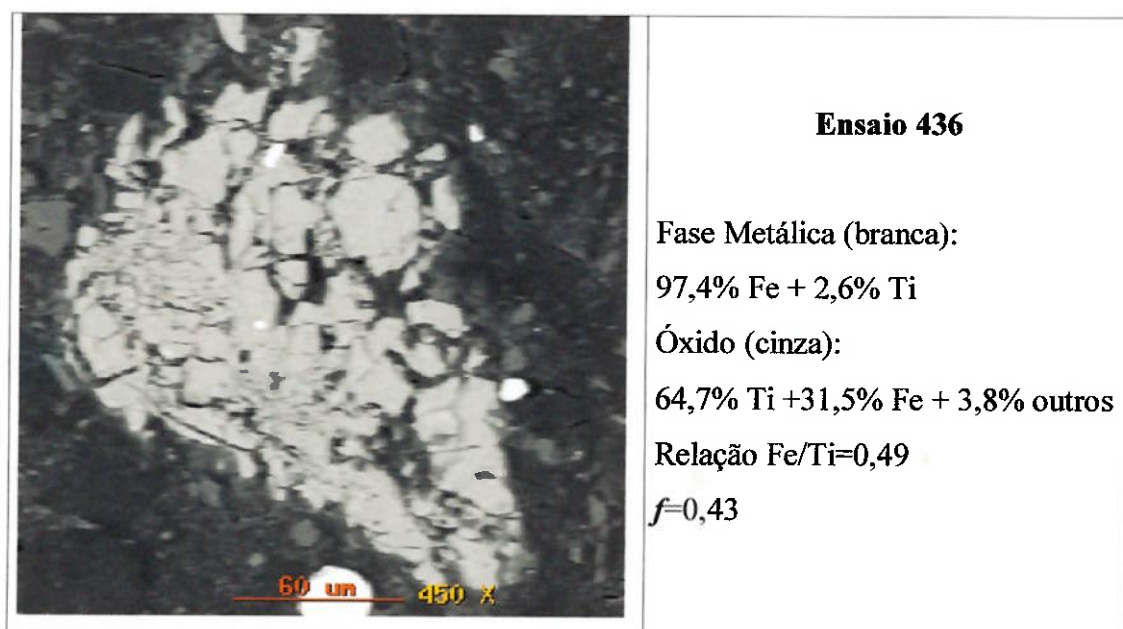


**Figura 33:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 437.

Condição: 1295°C, 1,30 x, concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .

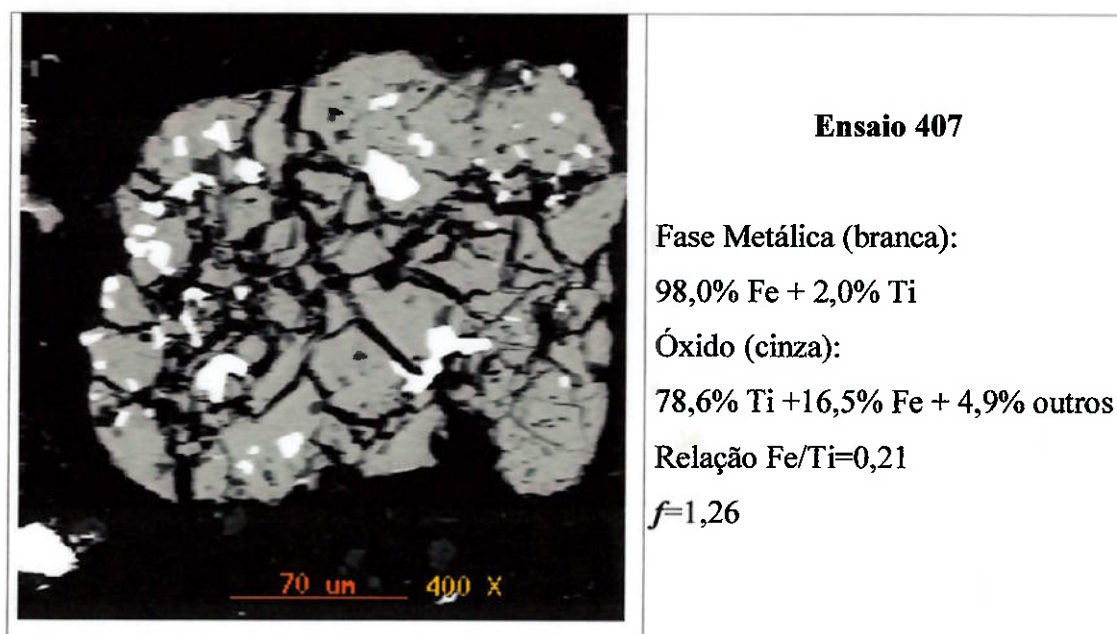


**Figura 34:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 438.  
Condição: 1245°C, 1,30 x, concentrado -350+53µm.

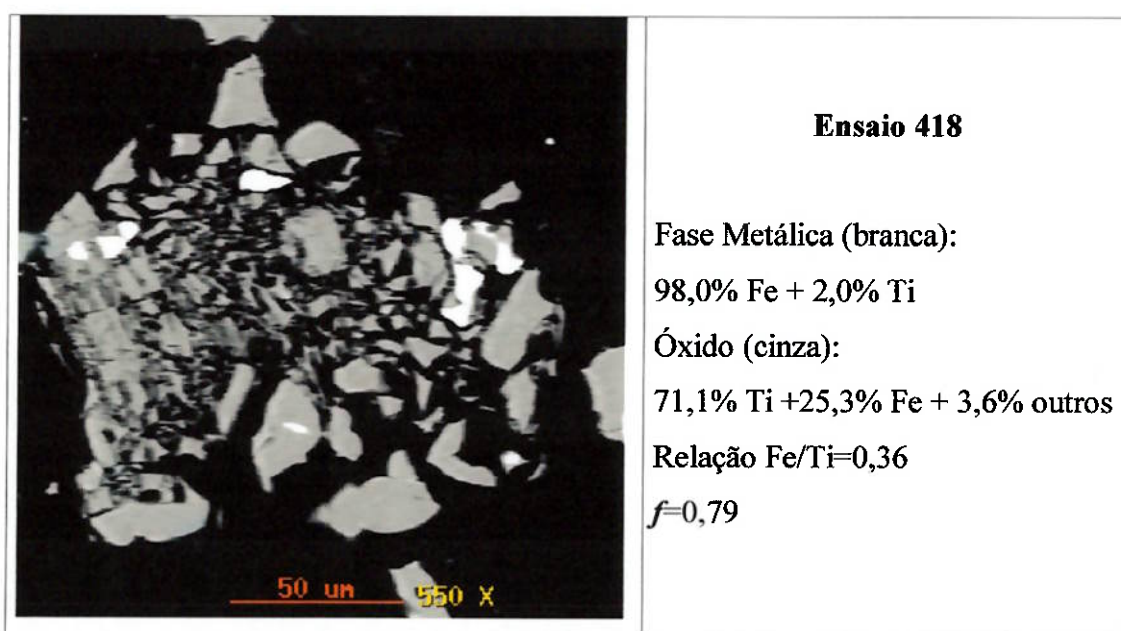


**Figura 35:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 436.  
Condição: 1195°C, 1,30 x, concentrado -350+53µm.

### 8.1.3 Mistura: concentrado $-350+53\mu\text{m}$ e $0,65$ x estequiométrico de grafite.

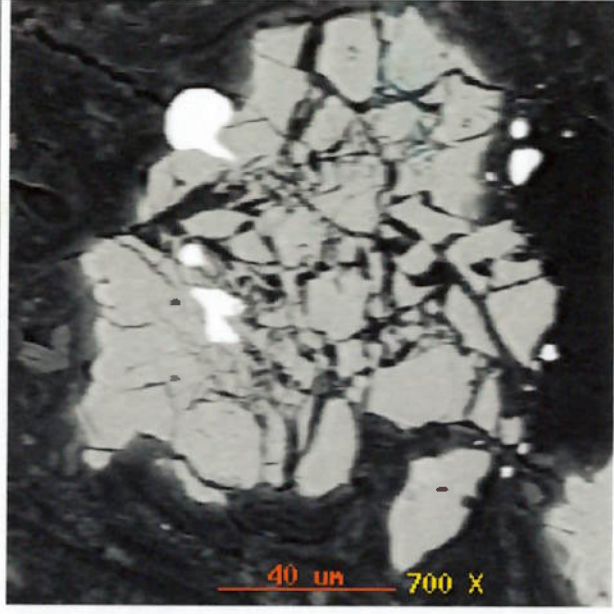
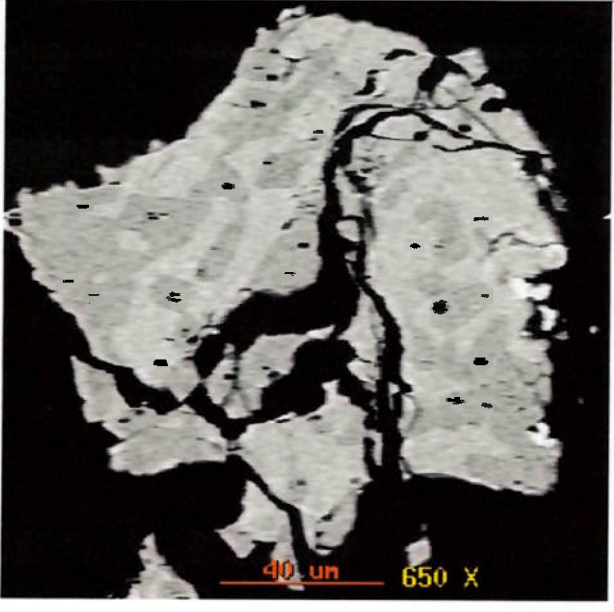


**Figura 36:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 407.  
Condição: 1295°C, 0,65 x, concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 37:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 418.  
Condição: 1245°C, 0,65 x, concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



|  |   |
|--|---|
|   | <p style="text-align: center;"><b>(a)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Ensaio 412 (partícula tipo I)</b></p> <p>Fase Metálica (branca):<br/>98,0% Fe + 2,0% Ti</p> <p>Óxido (cinza):<br/>64,2% Ti + 29,1% Fe + 6,7% outros</p> <p>Relação Fe/Ti=0,45</p> <p><math>f=0,58</math></p>  |
|  | <p style="text-align: center;"><b>(b)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Ensaio 412 (partícula tipo II)</b></p> <p>Fase Metálica (branca):<br/>98,0% Fe + 2,0% Ti</p> <p>Óxido (cinza claro):<br/>46,6% Ti + 51,2% Fe + 2,2% outros</p> <p>Relação Fe/Ti=1,10</p> <p>Óxido (cinza escuro):<br/>62,5% Ti + 37,1% Fe + 0,4% outros</p> <p>Relação Fe/Ti=0,59</p> |

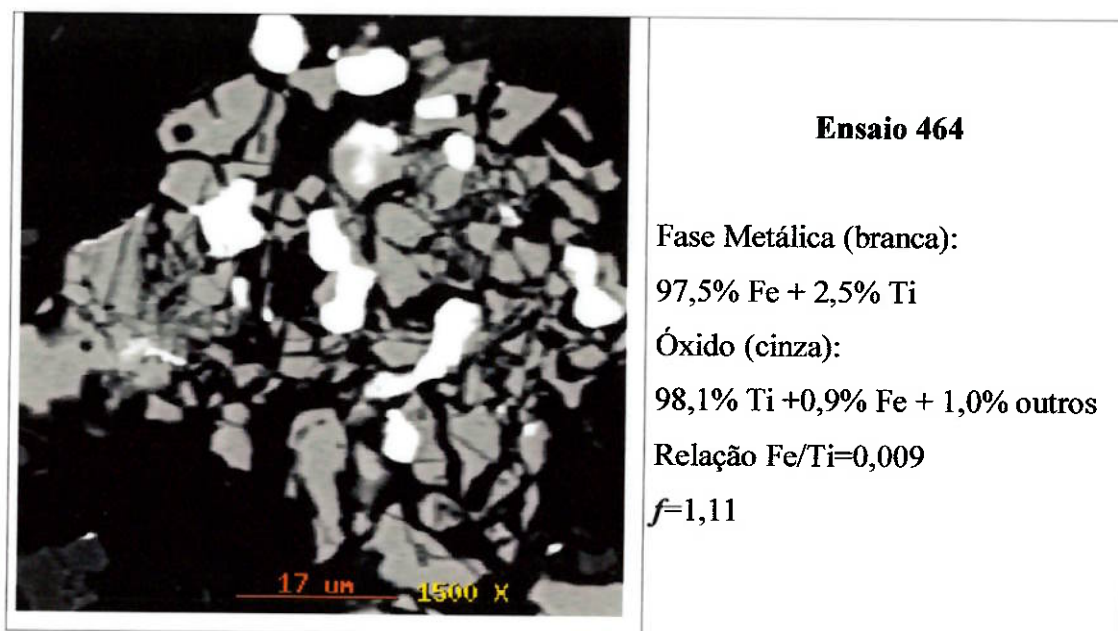
**Figura 38:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 412. (a) partícula com uma fase oxidada e (b) partícula duas fases oxidadas. Condição: 1195°C, 0,65 x, concentrado -350+53µm.

Neste tipo de mistura destaca-se o ensaio 412 realizado a 1195°C. Esta condição foi a única onde observou-se a presença de dois óxidos. Na figura acima foi possível determinar através de microanálise que a fase mais clara é a fase ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) cuja relação Fe/Ti teórica é igual a 1,16. Já o outro óxido é a fase



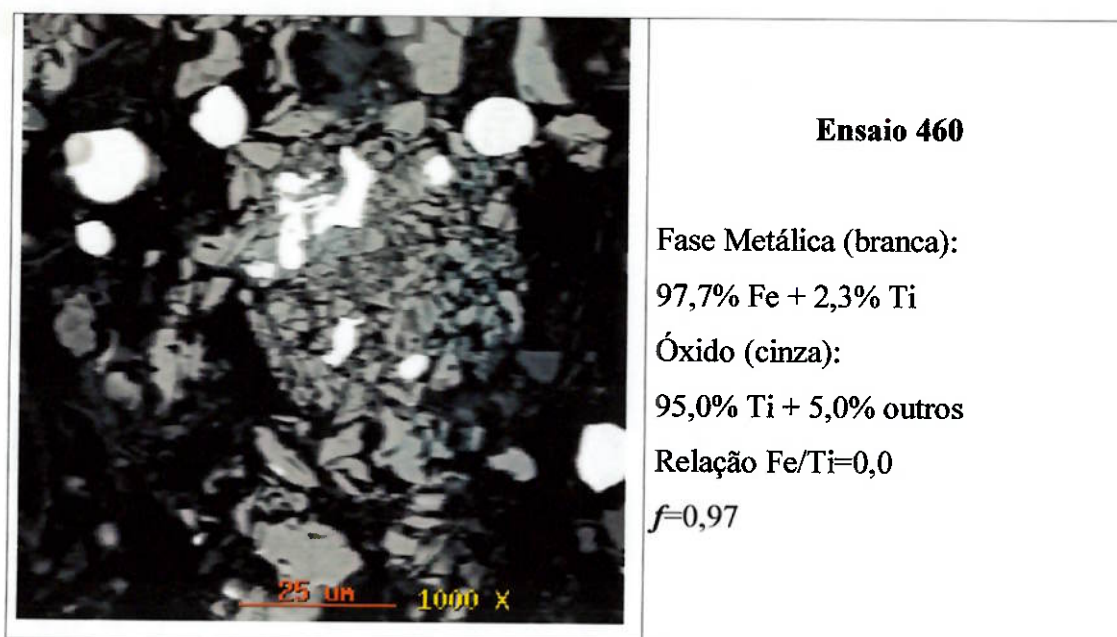
pseudobrookita ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ) cuja relação Fe/Ti teórica é igual a 0,58. Isto significa que a partícula está nos estágios iniciais de redução, e a tendência é a transformação desta morfologia para a morfologia observada no mesmo ensaio com apenas uma fase oxidada (figura 38a). Esta observação contribui com a seqüência de reação teórica apresentada anteriormente. Esperava-se que após toda a redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , que a composição estaria no campo bifásico ilmenita + pseudobrookita, conforme figura 38b.

#### 8.1.4 Mistura: concentrado $<74\mu\text{m}$ e 1,84 x estequiométrico de grafite.



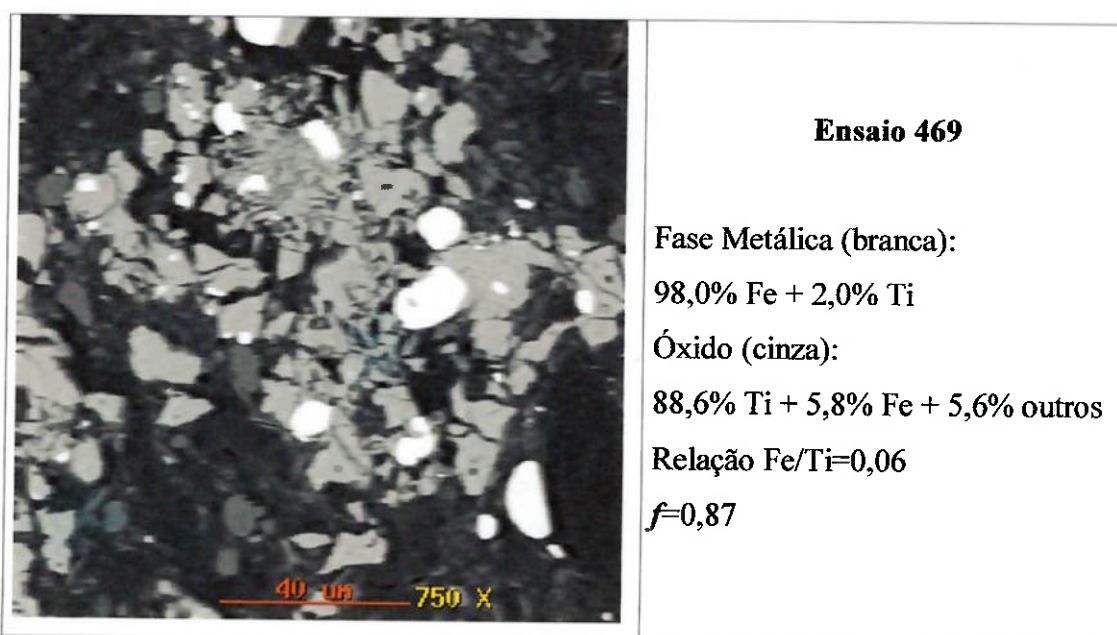
**Figura 39:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 464.

Condição: 1270°C, 1,84 x, concentrado  $<74\mu\text{m}$ .



**Figura 40:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 460.

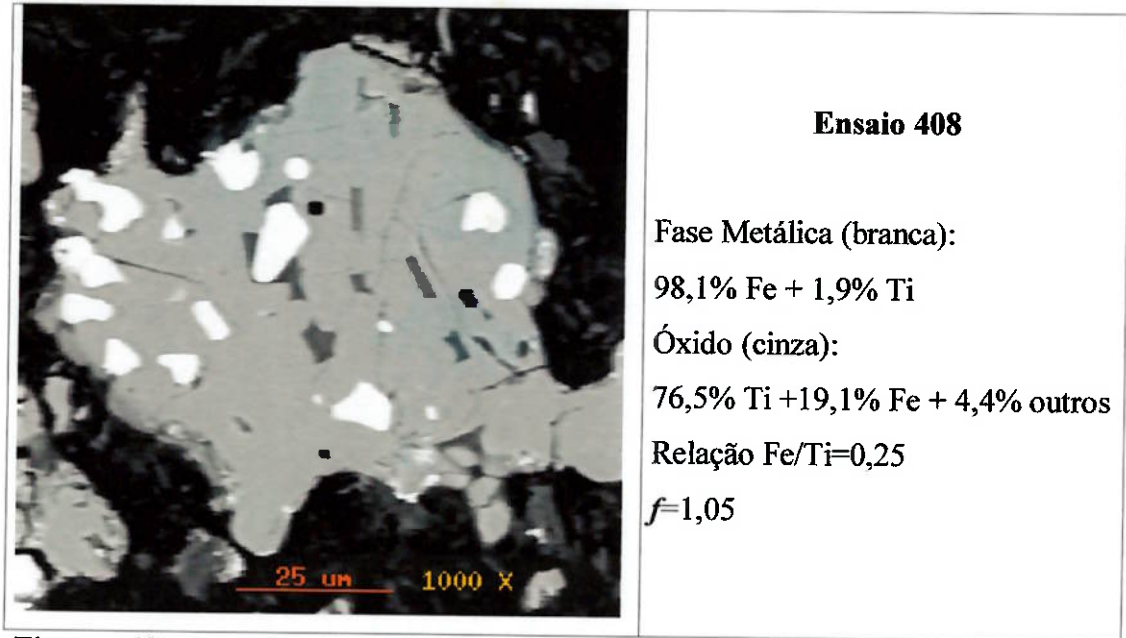
Condição: 1245°C, 1,84 x, concentrado <74μm.



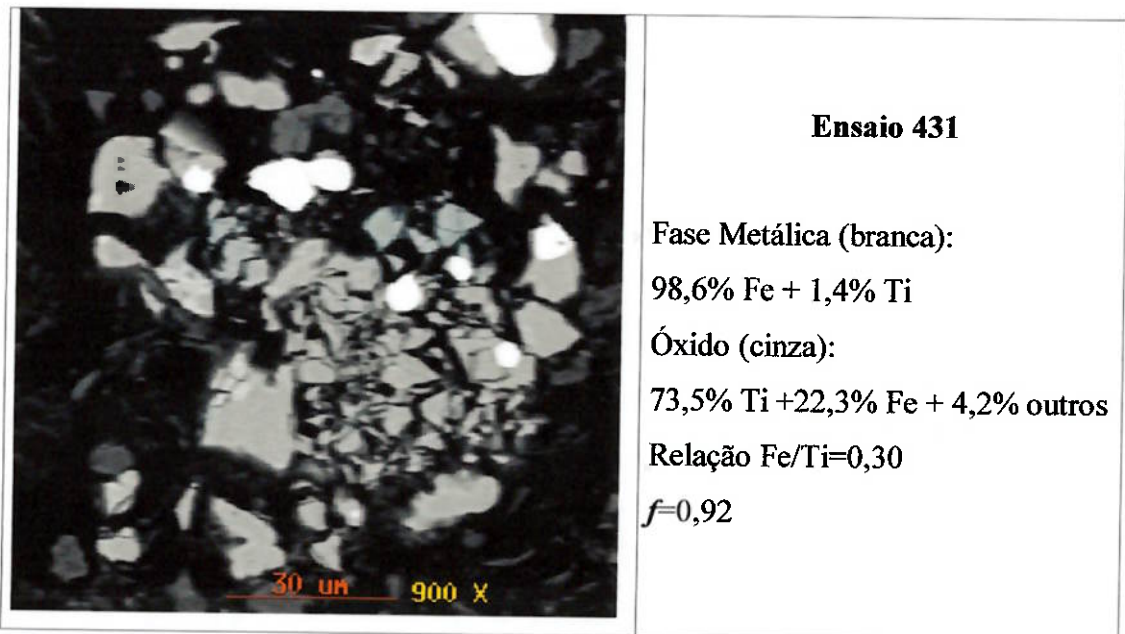
**Figura 41:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 469.

Condição: 1220°C, 1,84 x, concentrado <74μm.

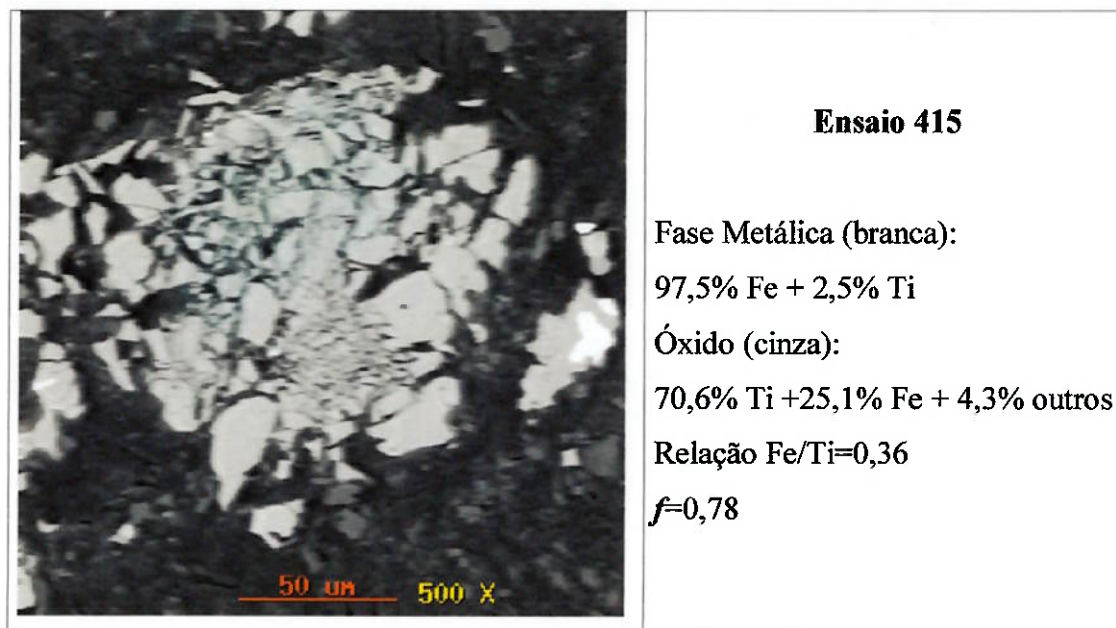
**8.1.5 Mistura: concentrado <math><74\mu\text{m}</math> e 0,65 x estequiométrico de grafite.**



**Figura 42:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 408.  
Condição: 1295°C, 0,65 x, concentrado <math><74\mu\text{m}</math>.



**Figura 43:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 431.  
Condição: 1245°C, 0,65 x, concentrado <math><74\mu\text{m}</math>.



**Figura 44:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida, ensaio 415. Condição: 1195°C, 0,65 x, concentrado <74μm.

De maneira geral, na maioria dos ensaios em temperaturas acima de 1270°C, obtiveram-se teores residuais de Fe na fase oxidada muito baixos. Mas nesta condição com o concentrado moído (<74μm) o residual de Fe é o menor de todos os ensaios. Em alguns casos não há presença de Fe no óxido, indicando uma completa redução. Vale lembrar que nas curvas de fração reagida versus tempo esses ensaios apresentaram valores superiores a 1, ou seja, estaria ocorrendo outras reações além da redução dos compostos contendo Fe. Porém através das análises por “EDS” não foi possível determinar que tipo de reação estaria ocorrendo para justificar esses valores de fração reagida.

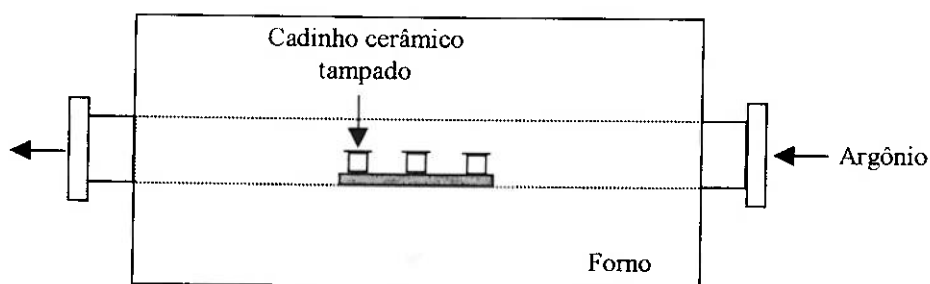
## 8.2 Ensaios de Redução Interrompidos

Em complemento aos ensaios termogravimétricos, realizou-se um série de ensaios de redução em condições isotérmicas. A temperatura selecionada foi de 1200°C com tempos variando entre 5 a 240 minutos.



Para esses ensaios utilizou-se um forno tubular a resistência com atmosfera dinâmica de Argônio ( $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), esquematizado na figura 45. Misturas contendo concentrado de ilmenita na faixa  $-350+53 \mu\text{m}$  com 1,84 x est. de grafite foram introduzidas no forno (previamente aquecido) e retiradas após determinados intervalos de tempo. Ao serem retiradas do forno, as amostras foram resfriadas bruscamente através de convecção forçada.

Todas as amostras reduzidas foram preparadas através de metalografia e observadas em microscópio eletrônico, algumas amostras foram também caracterizadas por difração de raios-X. Na tabela X estão apresentadas os tempos de patamar de cada amostra.



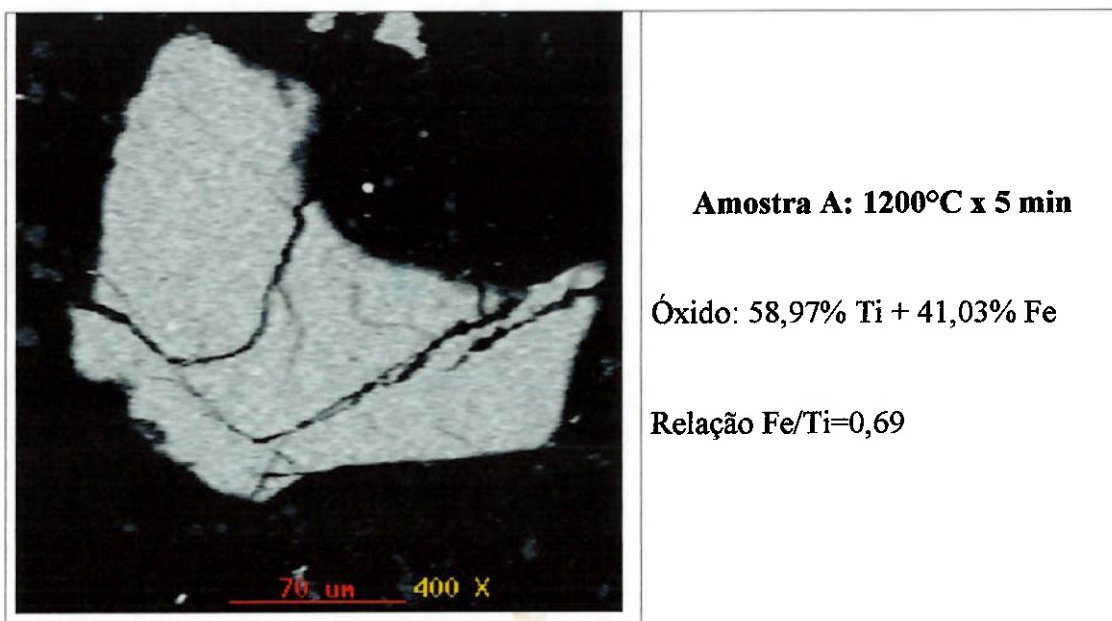
**Figura 45:** Esquema Ilustrativo do aparato experimental utilizado nos ensaios de redução interrompidos.

**Tabela X:** Tempo de permanência de cada amostras a  $1200^\circ\text{C}$  durante os ensaios interrompidos.

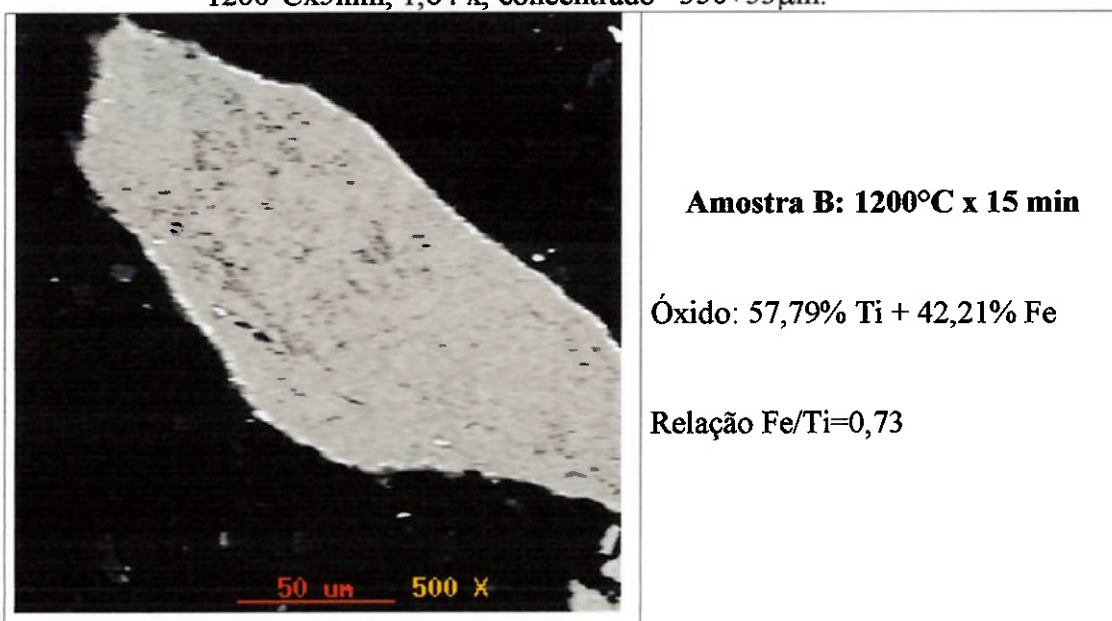
| Amostra | Tempo (min) |
|---------|-------------|
| A       | 5           |
| B       | 15          |
| C       | 30          |
| D       | 60          |
| E       | 90          |
| F       | 120         |
| G       | 150         |
| H       | 180         |
| I       | 240         |

### 8.2.1 Resultados dos Ensaio Interrompidos

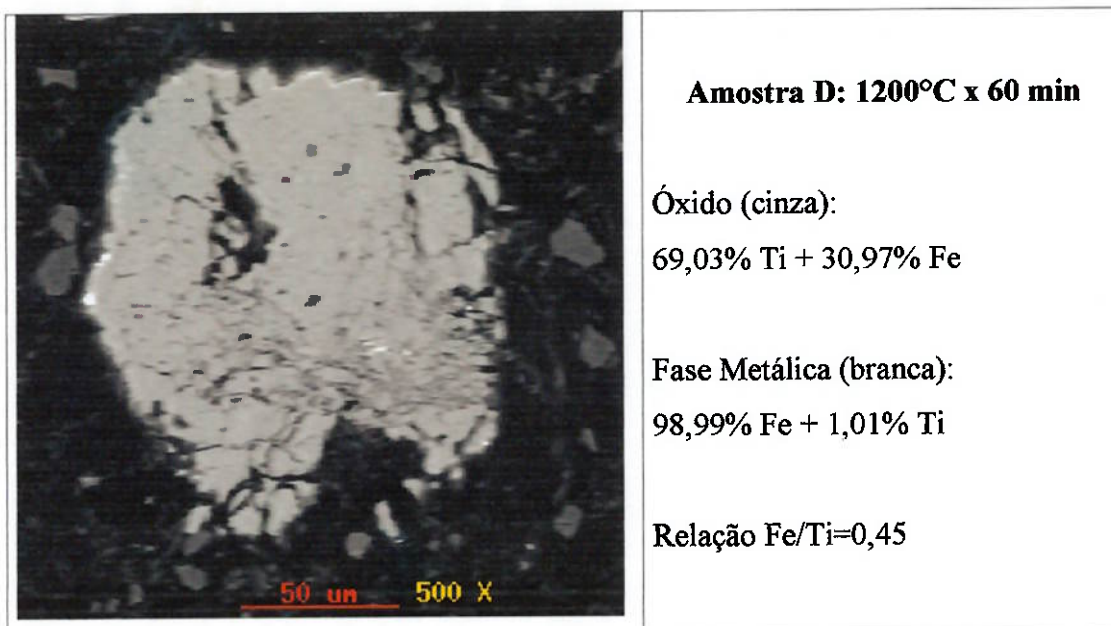
As figuras 46 a 51 apresentam imagens de elétrons retroespalhados dos produtos de redução obtidos nos ensaios interrompidos. Os resultados de análise química foram obtidos por “EDS”.



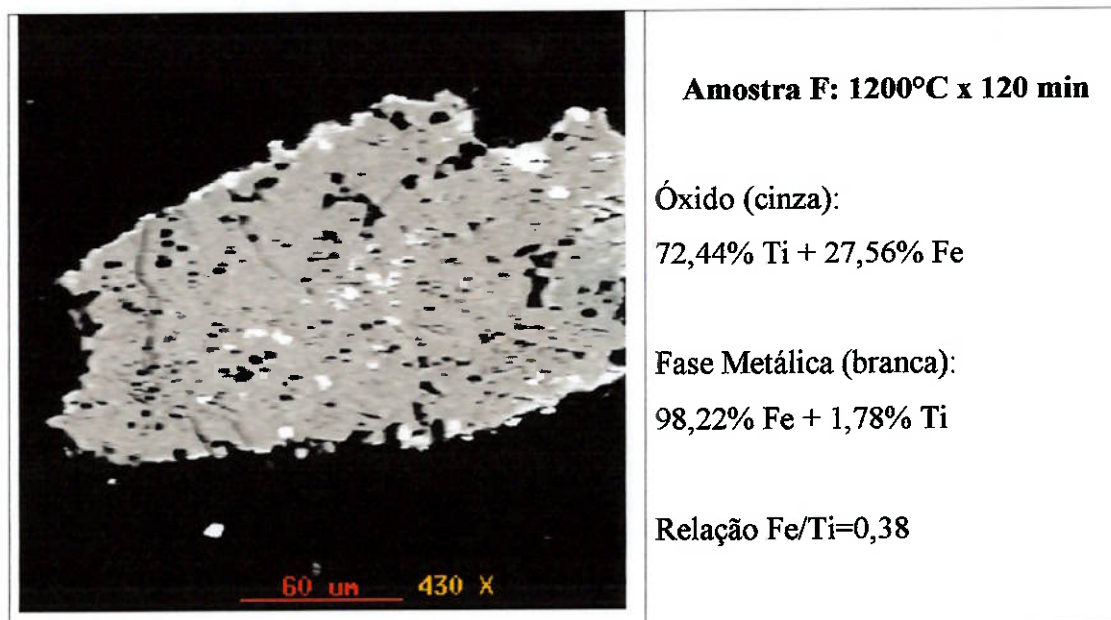
**Figura 46:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx5min, 1,84 x, concentrado -350+53μm.



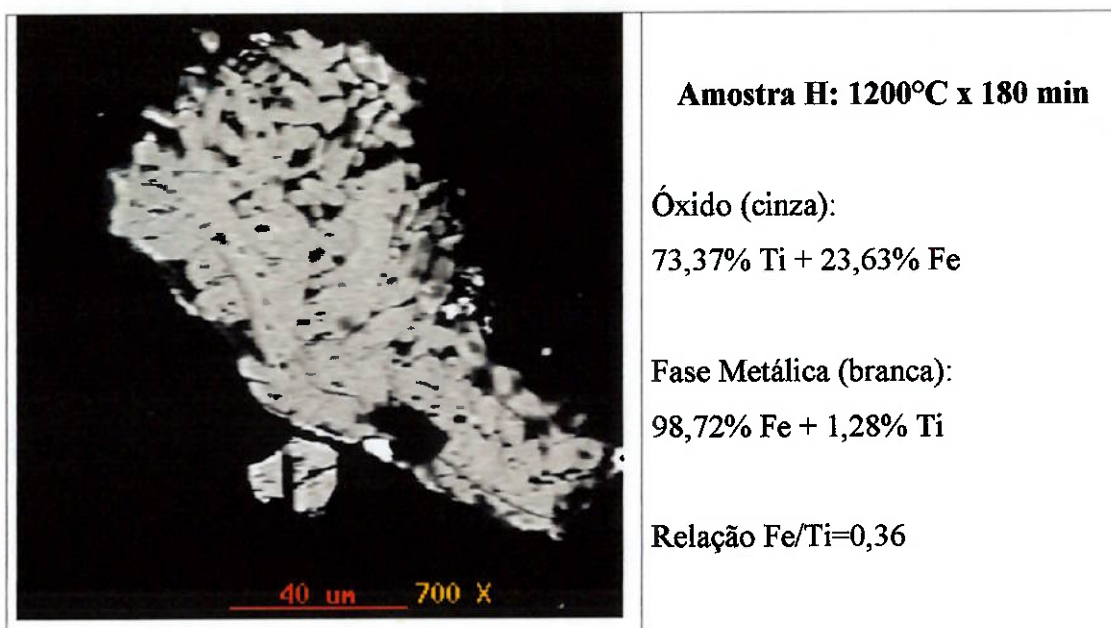
**Figura 47:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx15min, 1,84 x, concentrado -350+53μm.



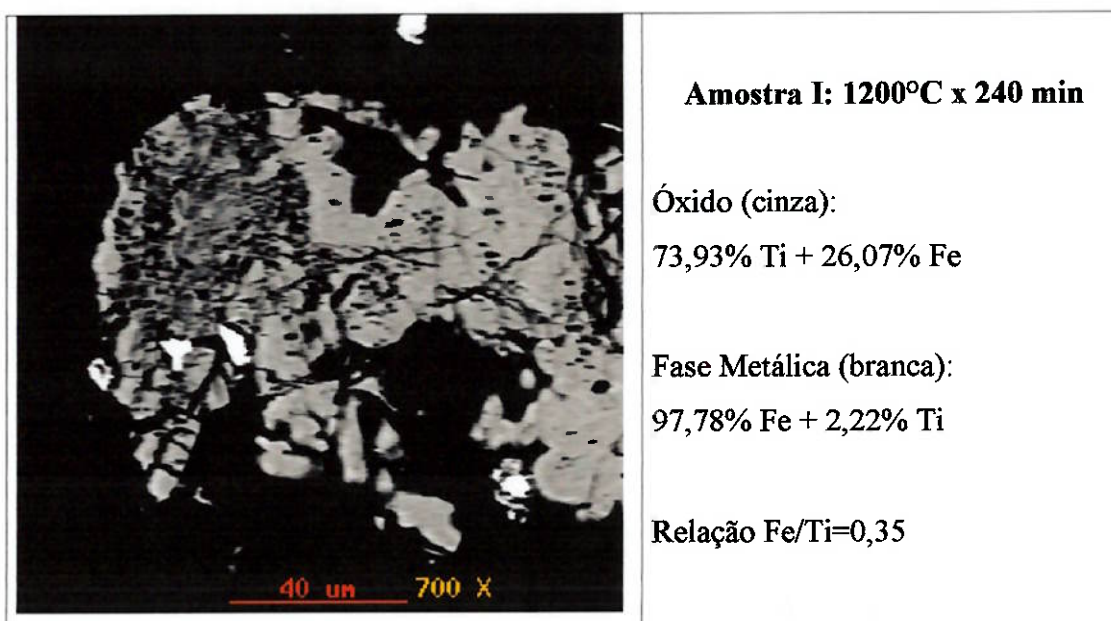
**Figura 48:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx60min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.



**Figura 49:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx120min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.



**Figura 50:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx180min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.



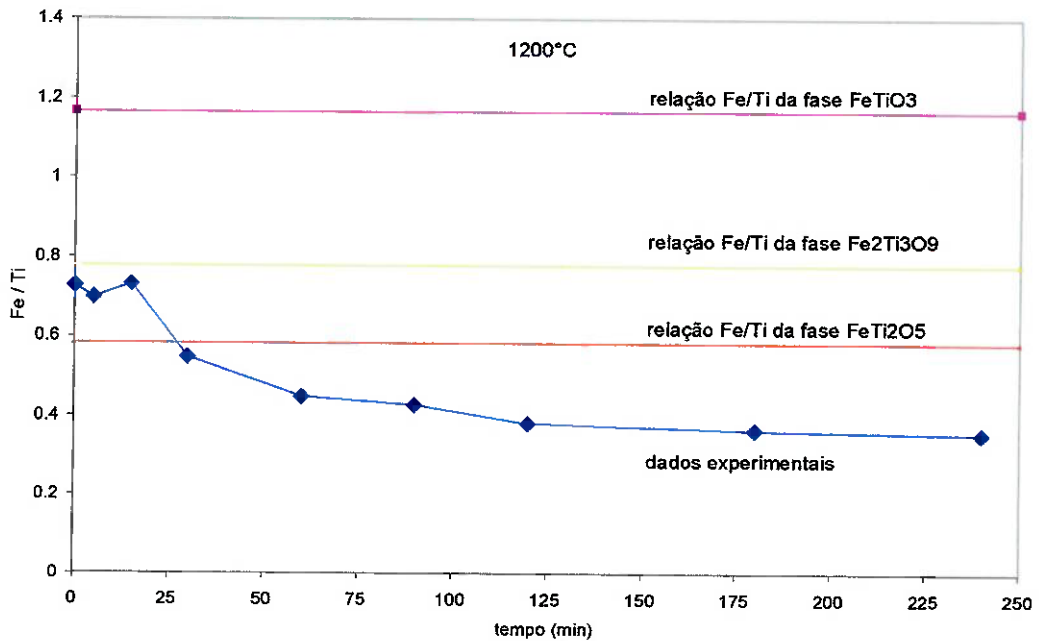
**Figura 51:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx240min, 1,84 x, concentrado -350+53µm.

Nessas micrografias observa-se uma grande quantidade de poros, e os poucos núcleos de Fe formados estão localizados preferencialmente nesses locais. A presença da fase metálica só foi detectada em amostras tratadas por no mínimo 60



minutos e assim como nos ensaios termogravimétricos, a fase metálica também contém Ti dissolvido.

A figura 52 apresenta a variação da relação Fe/Ti obtida por “EDS” em função do tempo. Nesta figura observa-se uma tendência do aumento da redução de Fe com o tempo, porém para tempos superiores a 180 minutos a velocidade de redução torna-se muito baixa.

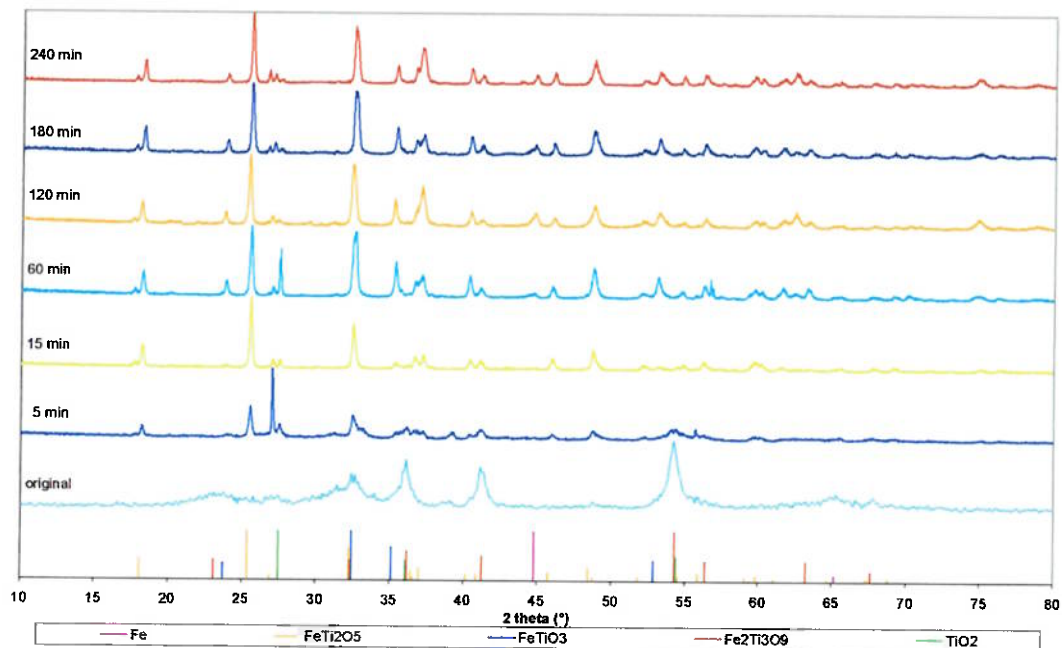


**Figura 52:** Variação da relação Fe/Ti em função do tempo para as amostras obtidas nos ensaios interrompidos a 1200°C.

As mesmas amostras analisadas em microscópio eletrônico foram caracterizadas por difração de raios-X. Na amostra tratada por 5 minutos verifica-se uma redução acentuada da concentração da fase pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) e o surgimento da fase pseudobrookita ferrosa ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ). Com 15 minutos de tratamento já não há mais a fase pseudorutilo, sendo detectada a fase pseudobrookita e possivelmente a fase ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Este resultado confirma uma conclusão obtida por Jones et al.<sup>(13)</sup> de que a velocidade de transformação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  é elevada.

A partir da amostra tratada por 60 minutos foi possível identificar com clareza a presença de Fe metálico, e as demais fases não sofrem mais nenhuma alteração. Com isso as fases obtidas após 240 minutos são: pseudobrookita ferrosa ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e ferro (Fe).

Na figura 53 está apresentado um comparativo de todos os difratogramas obtidos, e no apêndice D os mesmos difratogramas estão apresentados individualmente.



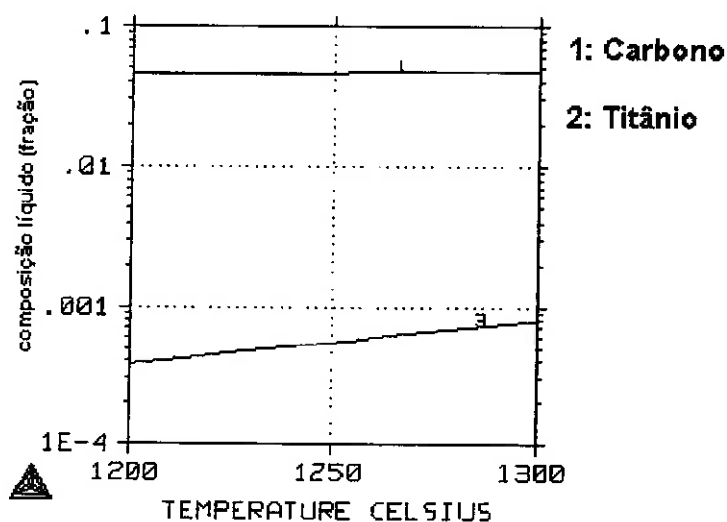
**Figura 53:** Difratogramas das amostras obtidas nos ensaios interrompidos (radiação  $\text{Cu } \alpha$ ). Velocidade de  $0,02 \text{ graus s}^{-1}$ .

### 8.3 Termodinâmica Computacional

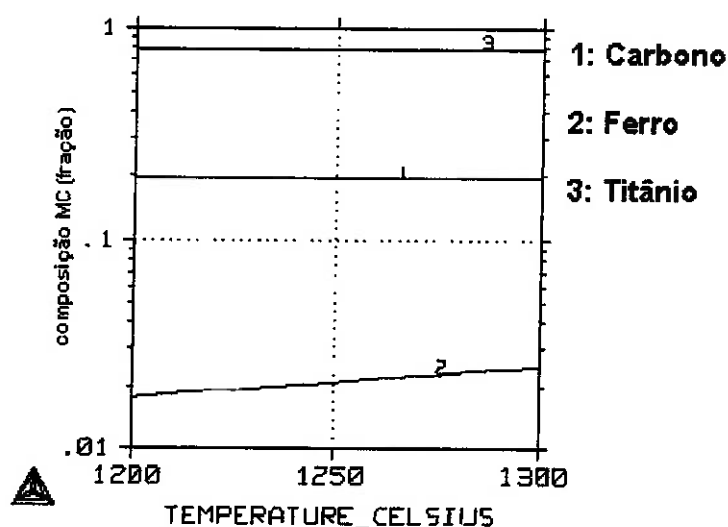
Para complementar a caracterização dos produtos de redução realizou-se alguns cálculos computacionais para determinar as fases de equilíbrio das partículas metálicas. Para tanto empregou-se nesses cálculos o software Thermo-Calc<sup>®</sup> adotando a base de dados SSOL (SGTE)<sup>\*</sup>, e as referências: sistema fechado, componentes: Fe, Ti e C, atividade de C igual a 1 e teor de Ti igual a 2,5%.

<sup>\*</sup>SGTE: Scientific Group Thermodata Europe

Na faixa de temperatura dos ensaios de redução (1195-1295°C) as fases de equilíbrio para as partículas metálicas são: líquido (rico em Fe) e carboneto do tipo MC. As composições químicas de cada fase estão apresentadas nas figuras 54 e 55. O teor de carbono no líquido é de 4,5%, enquanto que o teor de Ti varia de 0,04 a 0,08%. A fase MC possui em torno de 80% de Ti, 18% de C e 2 % de Fe. A figura 56 apresenta a fração volumétrica de cada fase, a quantidade de líquido é praticamente constante nesta faixa de temperatura é de aproximadamente 0,97. Também determinou-se o teor de carbono total desse sistema, e para esta faixa de 1195 a 1295°C os valores variam entre 4,9 e 5,2% (figura 57).



**Figura 54:** Composição de equilíbrio da fase líquida (Fe-balanço).



**Figura 55:** Composição de equilíbrio da fase MC.

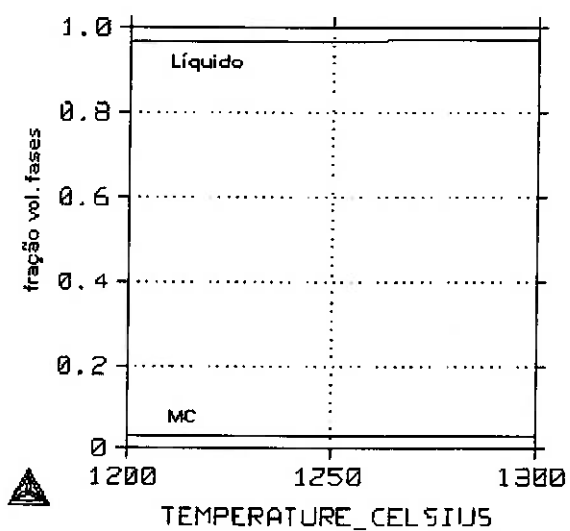


Figura 56: Fração volumétrica das fases MC e líquido.

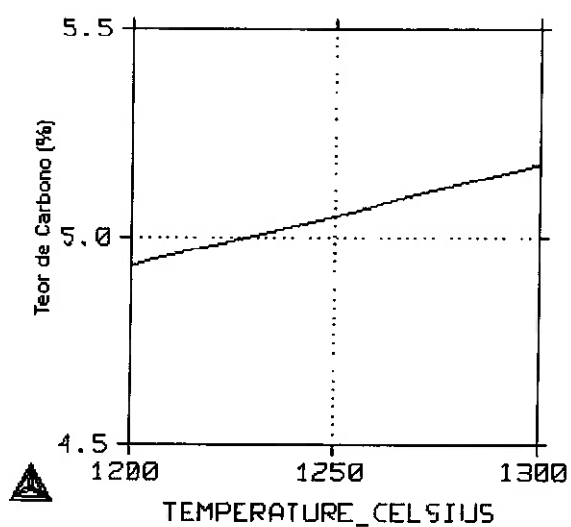
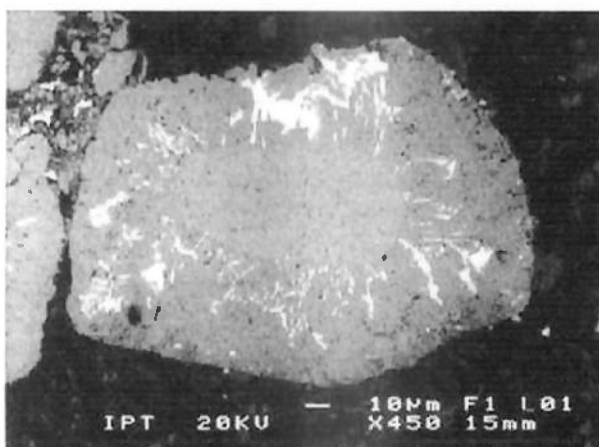


Figura 57: Teor de Carbono total de equilíbrio.

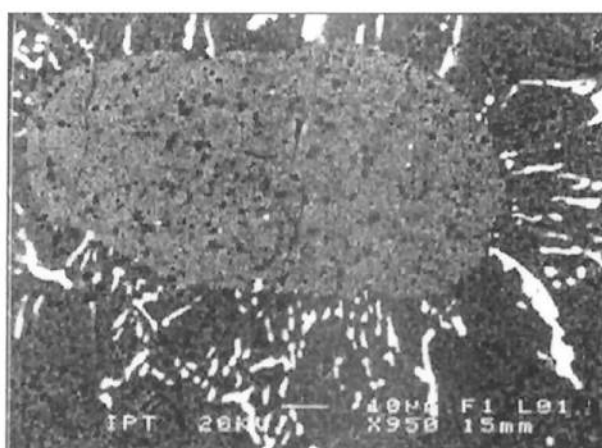
## 8.4 Análise Cinética

### 8.4.1 Análise Cinética Isotérmica

Com base nas observações realizadas em microscópio eletrônico adotou-se o modelo cinético do núcleo não reagido para a avaliação da cinética da redução de ilmenita. As figuras 58 e 59 são exemplos que a aplicação deste modelo é bastante apropriada. Essas amostras foram obtidas através de ensaios de redução interrompidos em forno tipo mufla sem atmosfera protetora.



**Figura 58:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx4h, 1,84 x, concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ , sem atmosfera protetora.

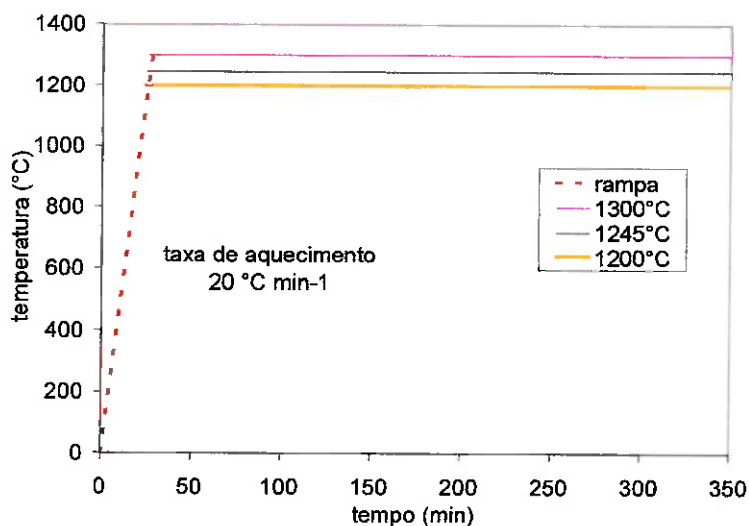


**Figura 59:** Imagem de Elétrons Retroespalhados, seção polida. Condição: 1200°Cx4h, 1,84 x, concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ , sem atmosfera protetora.

A aplicação deste modelo cinético bem como de suas equações é válida para condições isotérmicas, porém esta não é a configuração real dos ensaios realizados. A figura 60 ilustra o ciclo térmico aplicado aos ensaios termogravimétricos. Neste ciclo há um longo trecho isotérmico, onde ocorre a maior parte da redução, mas há também um etapa de aquecimento onde inevitavelmente ocorre o início da redução e parte da redução. Para adequar os dados experimentais à análise cinética tradicional utilizou-se apenas o trecho isotérmico. Na busca de evidências para determinação do mecanismo de controle, realizou-se uma análise matemática que consistiu em verificar em qual equação há o melhor ajuste dos pontos experimentais. As equações cinéticas utilizadas foram:

- Equação de Primeira Ordem  $\ln(1 - f) = k't$
- Difusão em Camada de Produto  $1 - (2/3)f - (1 - f)^{2/3} = k't$
- Reação química  $1 - (1 - f)^{1/3} = k't$

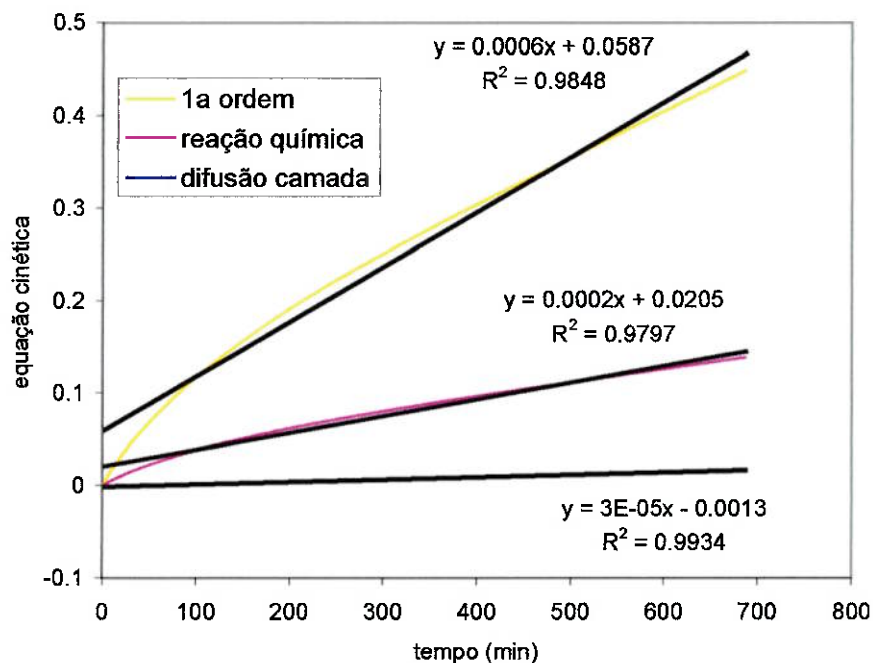
Onde  $f$  representa a fração reagida,  $k'$  é a constante de velocidade aparente, e  $t$  o tempo.



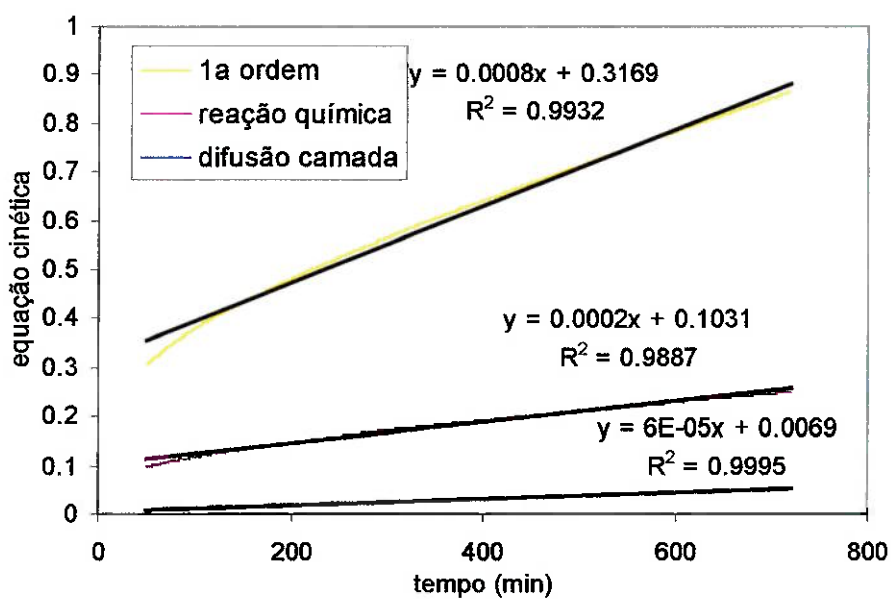
**Figura 60:** Ciclo Térmico aplicado nos ensaios termogravimétricos.

Aplicando os dados experimentais à essas equações, figuras 61 a 65, verifica-se que para todas as condições ensaiadas o melhor ajuste ocorre para a equação de difusão em camada de produto. Esse tipo de análise foi realizada por outros

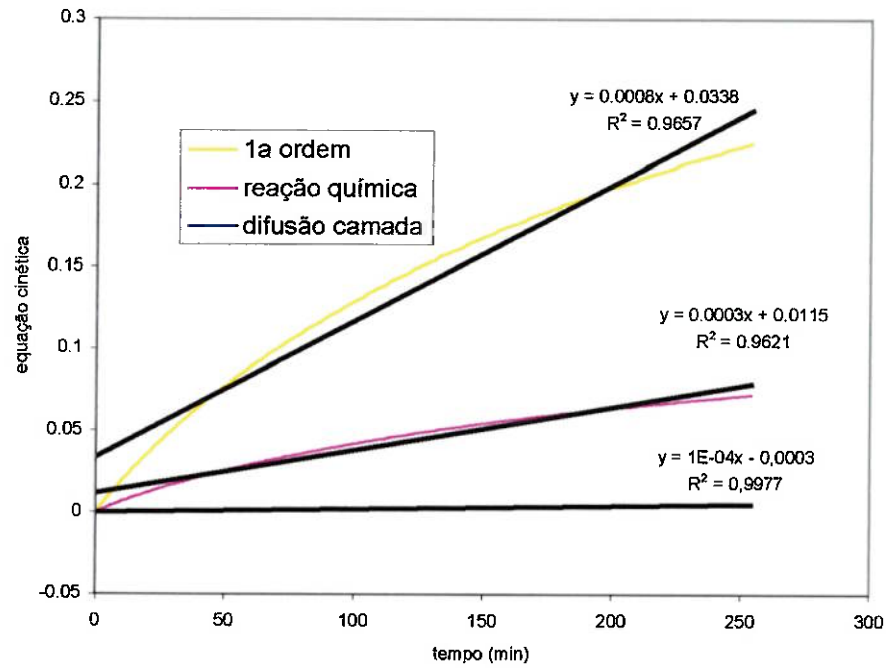
autores<sup>(7,15,30)</sup>, os quais adotaram esta equação cinética para determinação do mecanismo de controle.



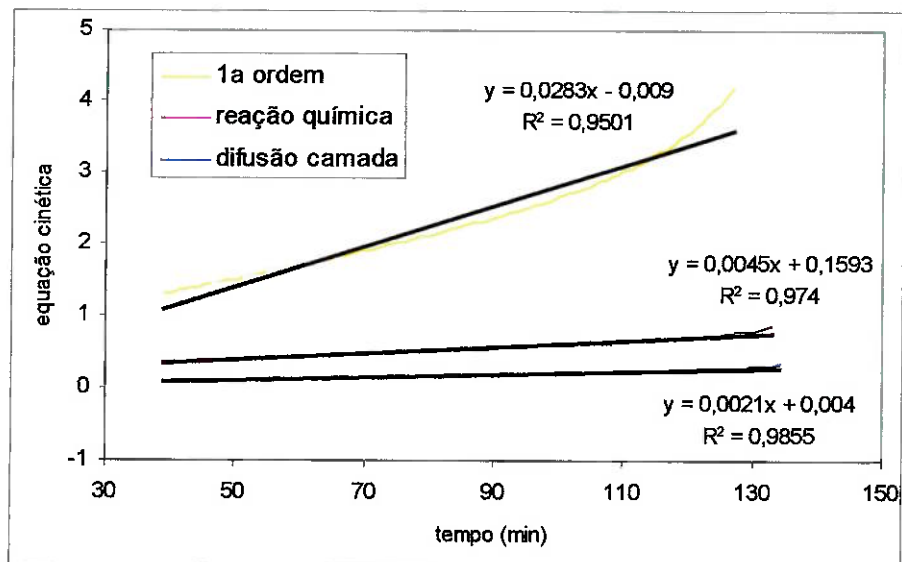
**Figura 61:** Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações cinéticas. Ensaio 462, 1245°C, 1,84 x, e concentrado -350+53  $\mu\text{m}$ .



**Figura 62:** Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações cinéticas. Ensaio 436, 1195°C, 1,30 x, e concentrado -350+53  $\mu\text{m}$ .

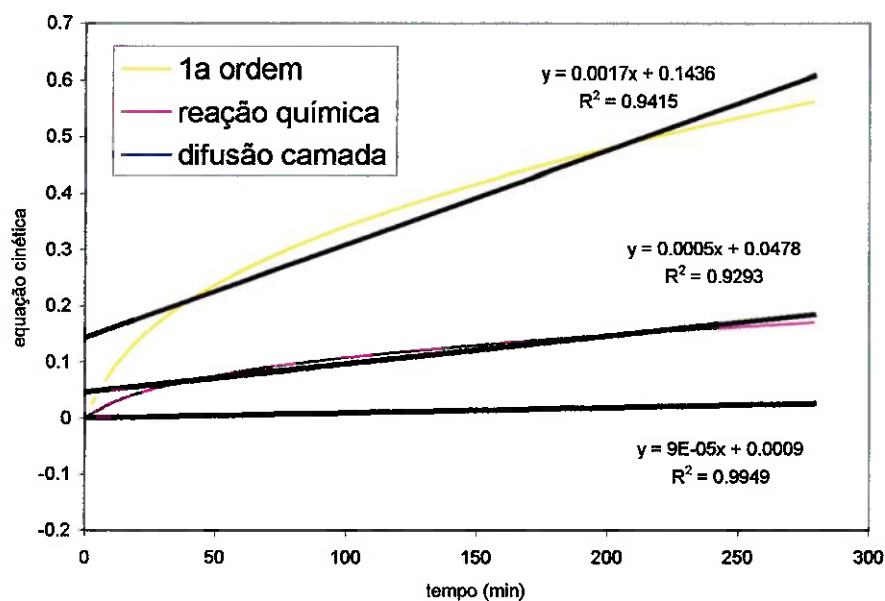


**Figura 63:** Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações cinéticas. Ensaio 439, 1295°C, 0,65 x, concentrado -350+53  $\mu\text{m}$ .



**Figura 64:** Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações cinéticas. Ensaio 463, 1295°C, 1,84 x, concentrado <74  $\mu\text{m}$ .





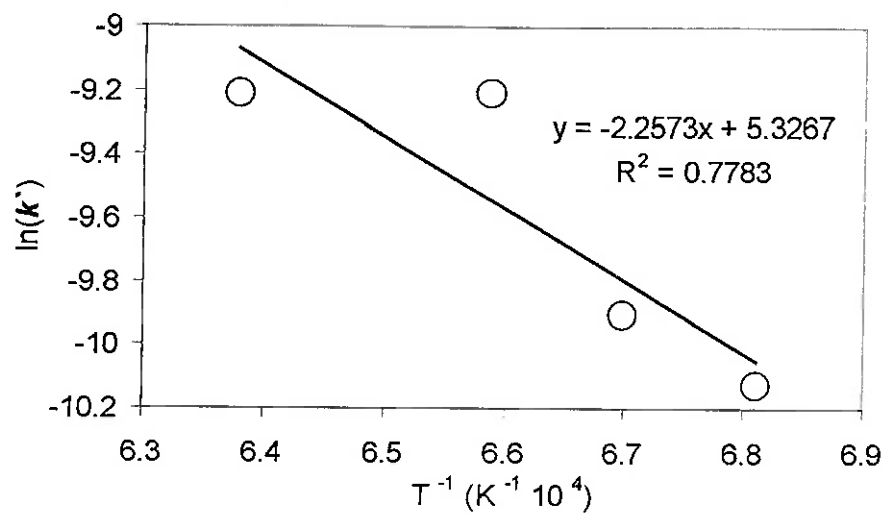
**Figura 65:** Regressão Linear dos dados experimentais aplicados às equações cinéticas. Ensaio 432, 1195°C, 0,65 x, concentrado <74  $\mu\text{m}$ .

Os valores das constantes de velocidade aparentes ( $k'$ ) determinadas em cada ensaio estão apresentados na tabela XI, com exceção do ensaio a 1270°C, 0,65 x est e concentrado -350+53 $\mu\text{m}$ , no qual não houve ajuste em nenhuma equação cinética.

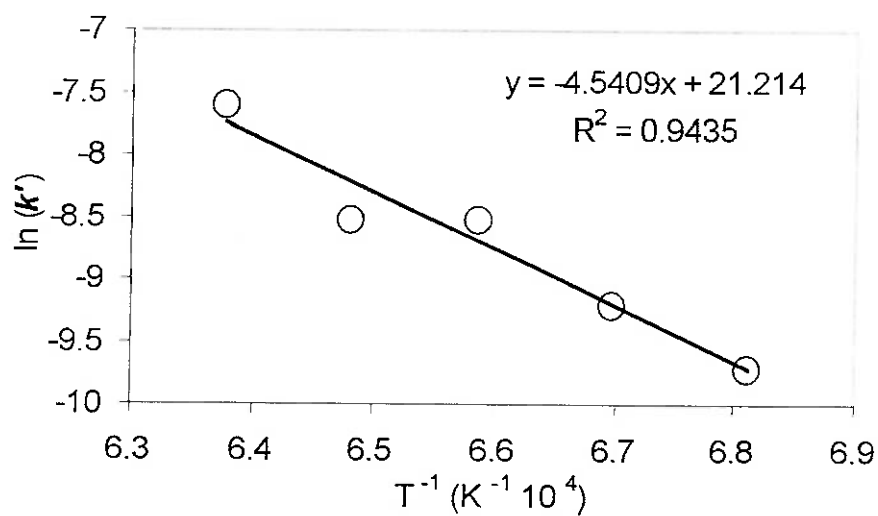
Observando os valores de  $k'$  calculados nota-se em alguns casos que apesar do aumento da temperatura esses valores tendem a diminuir. Para observar o comportamento de  $k'$  em função da temperatura aplicou-se a equação de Arrhenius. Nas figuras 66 a 70 estão apresentadas o comportamento de  $k'$  em função do inverso da temperatura.

**Tabela XI:** Constantes de Velocidade Aparentes ( $k'$ ) calculadas a partir da aplicação dos dados experimentais à equação de difusão em camada de produto.

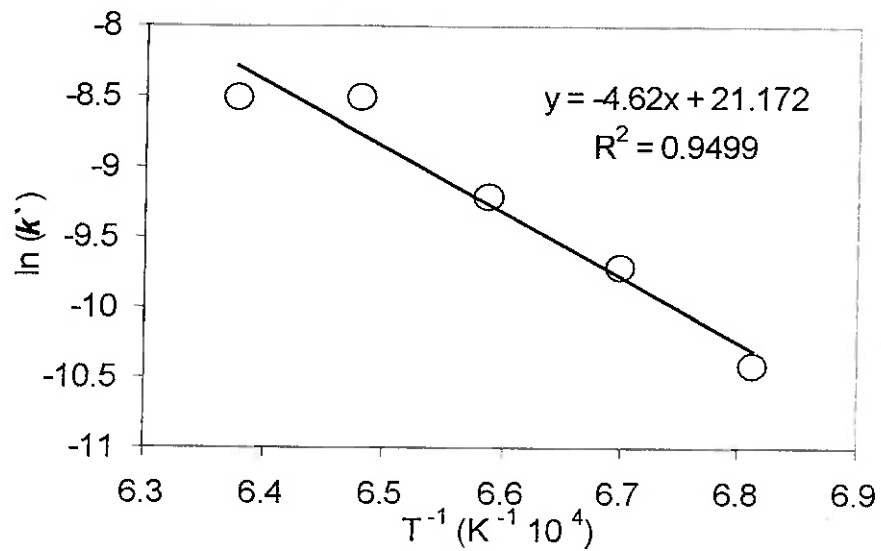
| Concentrado     | Quantidade redutor | Ensaio | Temperatura (°C) | $k'$ (min <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|--------------------|--------|------------------|---------------------------|
| -350+53 $\mu$ m | 0,65               | 417    | 1195             | 4 E-5                     |
| -350+53 $\mu$ m | 0,65               | 427    | 1220             | 5 E-5                     |
| -350+53 $\mu$ m | 0,65               | 416    | 1245             | 1 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 0,65               | 428    | 1270             | s/ajuste                  |
| -350+53 $\mu$ m | 0,65               | 439    | 1295             | 1 E-4                     |
| <74 $\mu$ m     | 0,65               | 432    | 1195             | 9 E-5                     |
| <74 $\mu$ m     | 0,65               | 424    | 1220             | 8 E-5                     |
| <74 $\mu$ m     | 0,65               | 430    | 1245             | 9 E-5                     |
| <74 $\mu$ m     | 0,65               | 420    | 1270             | 7 E-5                     |
| <74 $\mu$ m     | 0,65               | 433    | 1295             | 7 E-5                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,30               | 436    | 1195             | 6 E-5                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,30               | 440    | 1220             | 1 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,30               | 438    | 1245             | 2 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,30               | 442    | 1270             | 2 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,30               | 437    | 1295             | 5 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,84               | 462    | 1195             | 3 E-5                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,84               | 471    | 1220             | 6 E-5                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,84               | 466    | 1245             | 1 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,84               | 468    | 1270             | 2 E-4                     |
| -350+53 $\mu$ m | 1,84               | 465    | 1295             | 2 E-4                     |
| <74 $\mu$ m     | 1,84               | 461    | 1195             | 4 E-4                     |
| <74 $\mu$ m     | 1,84               | 469    | 1220             | 9 E-4                     |
| <74 $\mu$ m     | 1,84               | 460    | 1245             | 1,3 E-3                   |
| <74 $\mu$ m     | 1,84               | 464    | 1270             | 2,1 E-3                   |
| <74 $\mu$ m     | 1,84               | 463    | 1295             | 2,1 E-3                   |



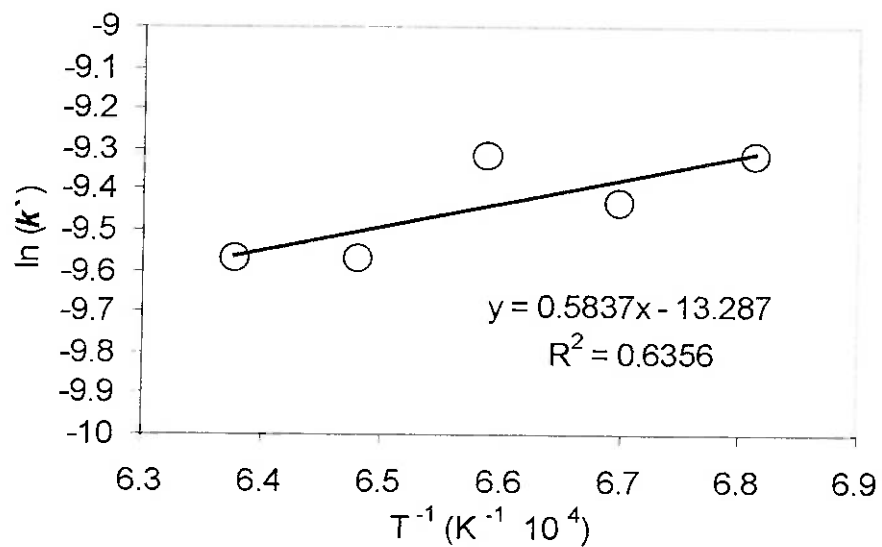
**Figura 66:** Variação de  $k'$  em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 0,65 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



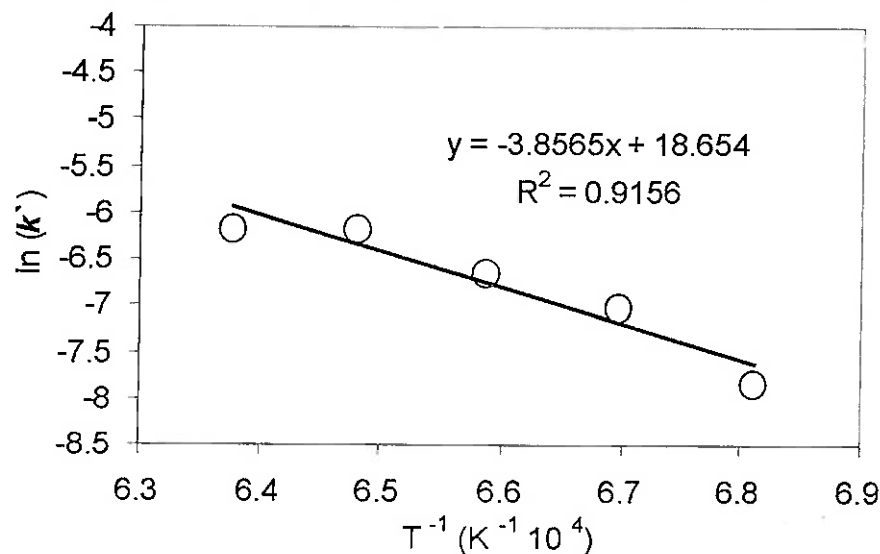
**Figura 67:** Variação de  $k'$  em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 1,30 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 68:** Variação de  $k'$  em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 1,84 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 69:** Variação de  $k'$  em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 0,65 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ .



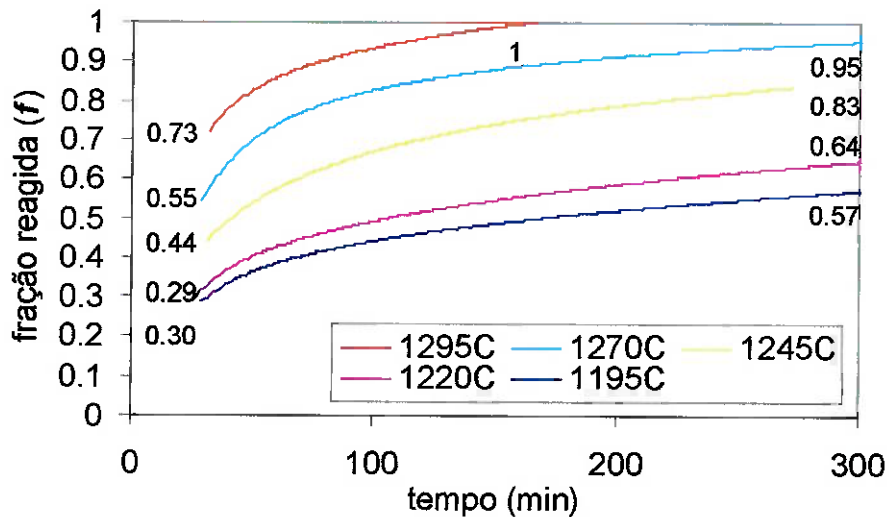
**Figura 70:** Variação de  $k'$  em função da temperatura, conforme equação de Arrhenius. Condição: 1,84 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ .

Na figura 66 está descartado o valor de  $k'$  a  $1270^\circ\text{C}$ , o qual não pode ser determinado. Além disso, observa-se também que a velocidade no trecho isotérmico a  $1245$  e  $1295^\circ\text{C}$  são as mesmas, e que o ajuste dos pontos à equação de Arrhenius foi ruim. Isto também ocorreu para os outros tipos de mistura, inclusive para a condição com 0,65 de redutor com concentrado moído houve uma inversão na curva e os valores de  $k'$  diminuem com o aumento da temperatura (figura 69).

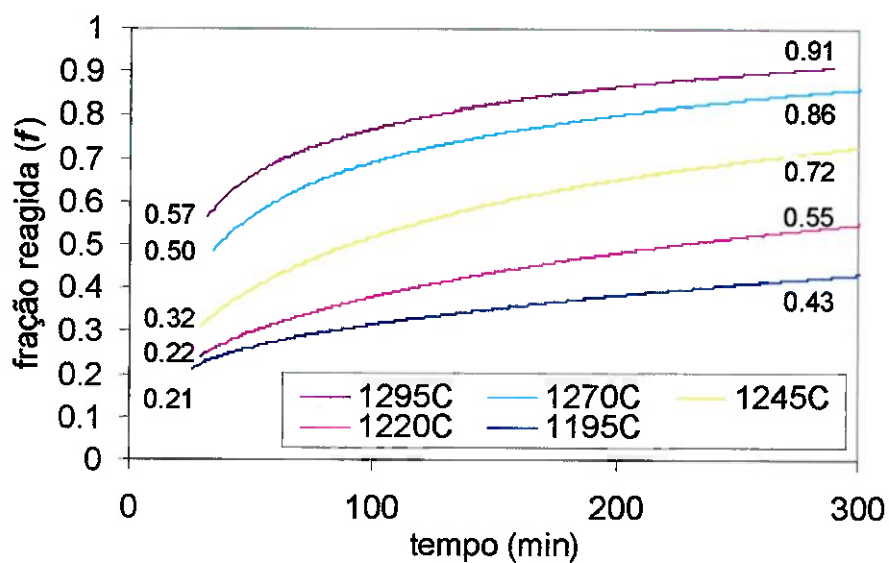
A primeira hipótese levantada seria uma mudança no mecanismo de controle a altas temperaturas (acima de  $1270^\circ\text{C}$ ). Apesar de não haver evidência de uma mudança de mecanismo nas curvas de Arrhenius, há outras indicações que fortalecem essa idéia. A primeira indicação são as curvas de perda de massa, cujos valores de fração reagida ultrapassam o valor de 1 já a partir de  $1270^\circ\text{C}$ , indicando que outras reações estariam ocorrendo. A segunda indicação são cálculos termodinâmicos, onde verificou-se que na faixa de temperatura dos ensaios poderia ocorrer reações que justificariam valores de fração reagida superiores a 1. A terceira indicação seria os dados de literatura, onde alguns autores<sup>(7,13)</sup> sugerem a formação de sub-óxidos de Ti. Para verificar essa hipótese analisou-se por difração de raios-X uma amostra com valores de fração reagida superior a 1. No resultado não há

indícios da formação de sub-óxidos de Ti e/ou outros compostos. Nesta difração foi determinada a presença das fases grafite (devido ao residual de redutor), Fe,  $\text{TiO}_2$  e a possível presença da fase pseudobrookita.

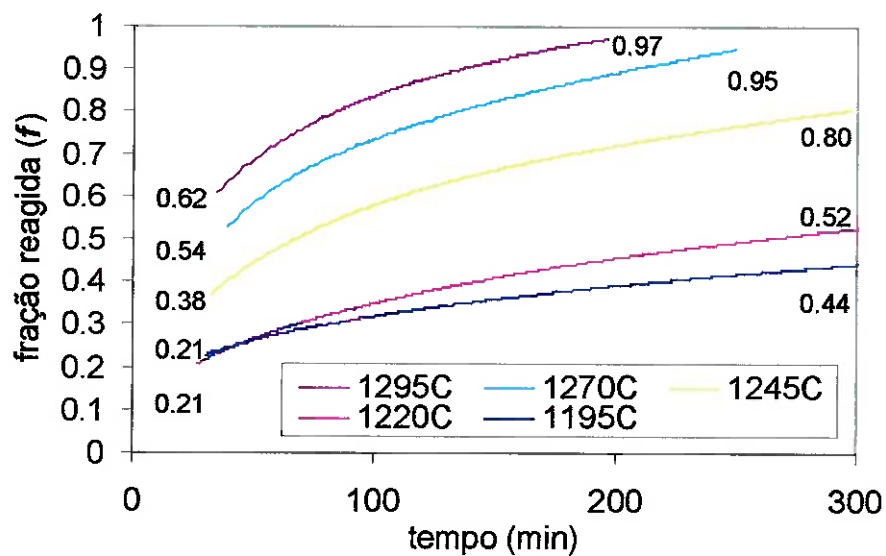
A segunda hipótese refere-se às grandes diferenças de fração reagida em diferentes temperaturas, ou seja, observando as curvas de fração reagida apenas no trecho isotérmico (figuras 71 a 75), e apesar da faixa de temperatura escolhida ser estreita (1195-1295°C), as diferenças entre as frações reagidas no início e no fim do patamar para cada temperatura são elevadas, conforme indicado nas mesmas figuras. Estas diferenças podem justificar o fato dos valores das constantes de velocidade aparente ( $k'$ ) apresentarem uma distorção com o aumento da temperatura. Durante os ensaios em baixa temperatura, no momento em que se atinge o patamar, os valores de fração reagida são baixos ( $f=0,2$  a  $0,3$ ), e continuam crescendo até o fim do ensaio, já nos ensaios de alta temperatura, quando se atinge o patamar isotérmico os valores de fração reagida são elevadas e muito próximas a 1, ou seja, no decorrer do patamar as reações já estão próximas do fim. De maneira geral, compara-se ensaios a baixa temperatura e velocidade de reação crescente, com ensaios em alta temperatura e velocidades decrescentes.



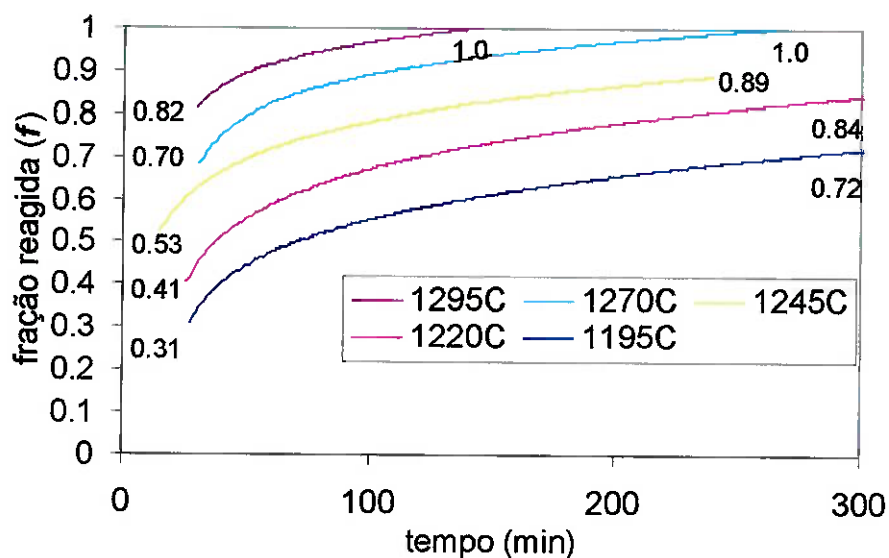
**Figura 71:** Variação de  $f$  em função da temperatura no trecho isotérmico. Condição:  $0,65 \times \text{est.}$  e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



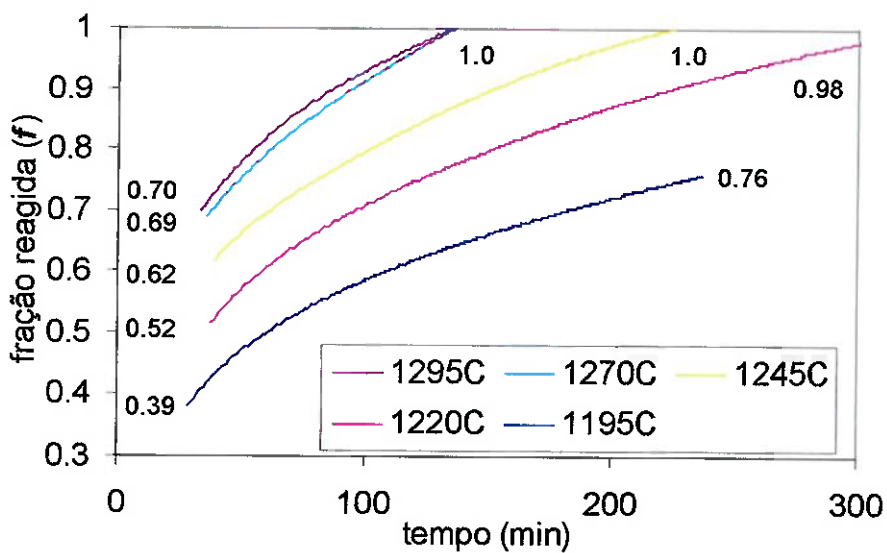
**Figura 72:** Variação de  $f$  em função da temperatura no trecho isotérmico.  
Condição: 1,30 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 73:** Variação de  $f$  em função da temperatura no trecho isotérmico.  
Condição: 1,84 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 74:** Variação de  $f$  em função da temperatura no trecho isotérmico.  
Condição: 0,65 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ .



**Figura 75:** Variação de  $f$  em função da temperatura no trecho isotérmico.  
Condição: 1,84 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ .



Como as dúvidas da análise cinética isotérmica não foram esclarecidas optou-se por um novo tipo de avaliação. No início dos ensaios as condições são idênticas para todas as misturas, ou seja, durante o aquecimento os valores de fração reagida inicial são os mesmos para todas as condições. Com isso, uma análise cinética neste trecho não teria o mesmo problema encontrado durante a análise do trecho isotérmico. Para a análise cinética em condições não isotérmicas, a abordagem matemática é diferente da análise isotérmica, e será apresentada a seguir.

#### 8.4.2 Análise Cinética Não Isotérmica

A abordagem cinética em sistemas não isotérmicos foi desenvolvida por Coats e Redfern<sup>(39)</sup> em 1954. Na época os autores aplicaram esta metodologia à desidratação e calcinação de carbonato de Cálcio, atualmente esta técnica tem sido aplicada principalmente à redução não isotérmica de minério de ferro<sup>(40,41,18)</sup>.

A velocidade de redução pode ser expressa, na forma integral pela seguinte equação<sup>(40)</sup>:

$$g(\alpha) = k \cdot t \dots\dots\dots(27)$$

onde  $\alpha$  é a fração de redução,  $g(\alpha)$  é uma função de  $\alpha$ ,  $t$  é o tempo de redução e  $k$  é a constante de velocidade.

Na forma diferencial a equação (27) toma a seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots(28)$$

Utilizando a equação de Arrhenius para exprimir  $k$  em função da temperatura e substituindo na equação (28) tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots(29)$$

Para descrever uma variação linear de temperatura do sistema com o tempo:

$$T = T_0 + B \cdot t \dots\dots\dots(30)$$

Onde  $B$  é a velocidade de aquecimento ou resfriamento e  $T_0$  é a temperatura inicial do sistema. Diferenciando a equação (30), substituindo em (29) e rearranjando, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \cdot dT \dots\dots\dots(31)$$

mas  $\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$  e assim:

$$g(\alpha) = \frac{A}{B} \cdot \int \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \cdot dT \dots\dots\dots(32)$$

Chamando  $u=E/(R.T)$ , portanto  $T=E/(R.u)$  e assim  $dT = \frac{E}{R.u^2} \cdot du$ . Substituindo em (32), teremos:

$$g(\alpha) = \frac{A.E}{B.R} \cdot \int_{T=0}^{T=T} \frac{\exp(-u)}{u^2} \cdot du \dots\dots\dots(33)$$

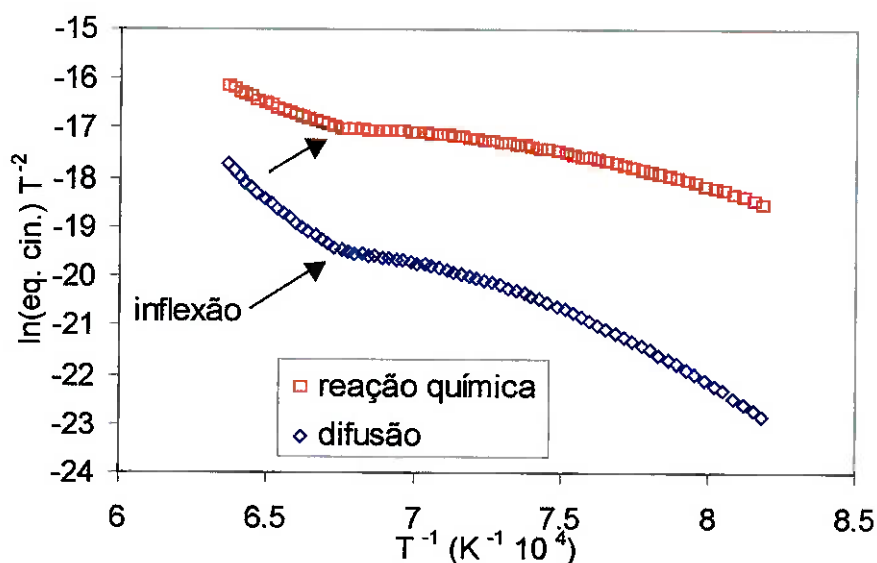
Há uma grande dificuldade de se encontrar uma solução para a integral da equação (33). Vários pesquisadores têm proposto tal solução mas a mais utilizada é aquela apresentada por Coats e Redfern<sup>(39)</sup> como se segue:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{A.R}{B.E} \left( 1 - \frac{2.R.T}{E} \right) \right] - \frac{E}{R.T} \dots\dots\dots(34)$$

Considerando que o termo logaritmo neperiano do membro direito da equação (34) é aproximadamente constante, um gráfico  $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$  versus  $1/T$  resultará numa reta onde o coeficiente angular será  $(-E/R)$ .

Se os dados experimentais seguirem a equação (34), é possível, com um único ensaio, obter todos os dados cinéticos de interesse.

Aplicando as equações cinéticas de difusão em camada de produto e reação química, à equação (34) para os dados experimentais obtêm-se as curvas apresentadas na figura 76.

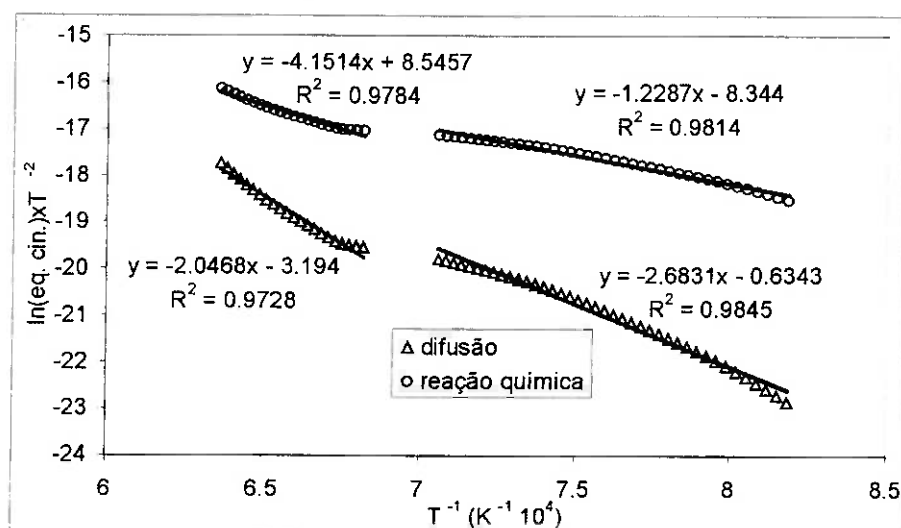


**Figura 76:** Trecho Não Isotérmico do ensaio 465 (1,84 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ ).

Independente da equação cinética utilizada, há claramente um ponto de inflexão no ponto equivalente a  $1210^{\circ}\text{C}$  e fração reagida igual a 0,25 (para este tipo de mistura). Esta inflexão representa uma mudança de mecanismo de controle durante a etapa de aquecimento. Dividindo cada curva em dois intervalos (antes e após o ponto de inflexão) verifica-se um coeficiente de correlação bastante elevado para as quatro novas curvas (figura 77). É plausível imaginar que no início da reação ainda não há uma camada espessa de produto formada e portanto as distâncias de difusão são relativamente pequenas, com isso o controle não seria por difusão e sim por reação química. Com o passar do tempo há um aumento da fração reagida e consequentemente um aumento na camada de produto gerado, atingindo um determinado instante em que a camada formada alcança determinada espessura e o controle cinético deixa de ser a reação química propriamente dita, passando a ser a difusão em camada de produto.

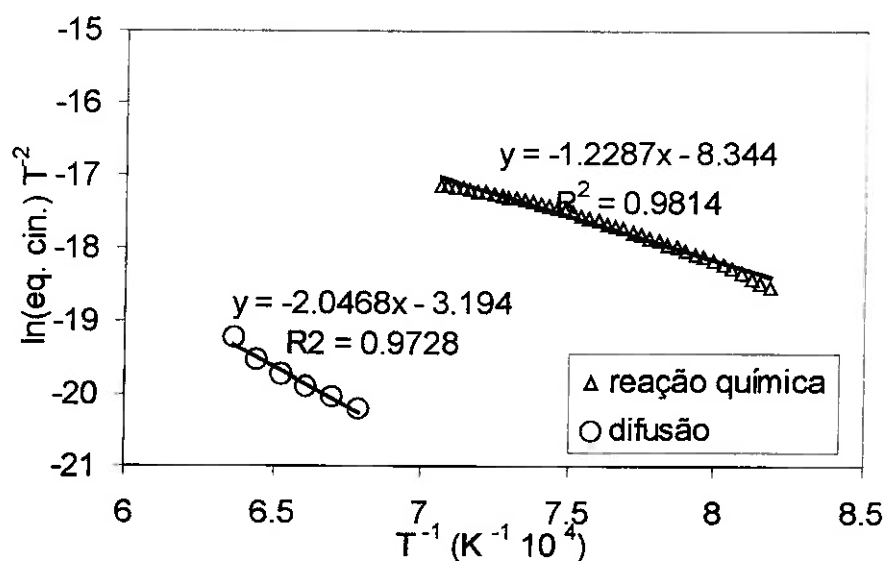
Para determinar o coeficiente angular, que de acordo com a equação (34) representa o termo  $-Ea/R$ , adotou-se o seguinte procedimento:

- no trecho de baixas frações reagidas (antes do ponto de inflexão) será aplicado aos dados experimentais a equação cinética de controle por reação química;
- e para o trecho após o ponto de inflexão, será aplicada a equação cinética de difusão em camada de produto;

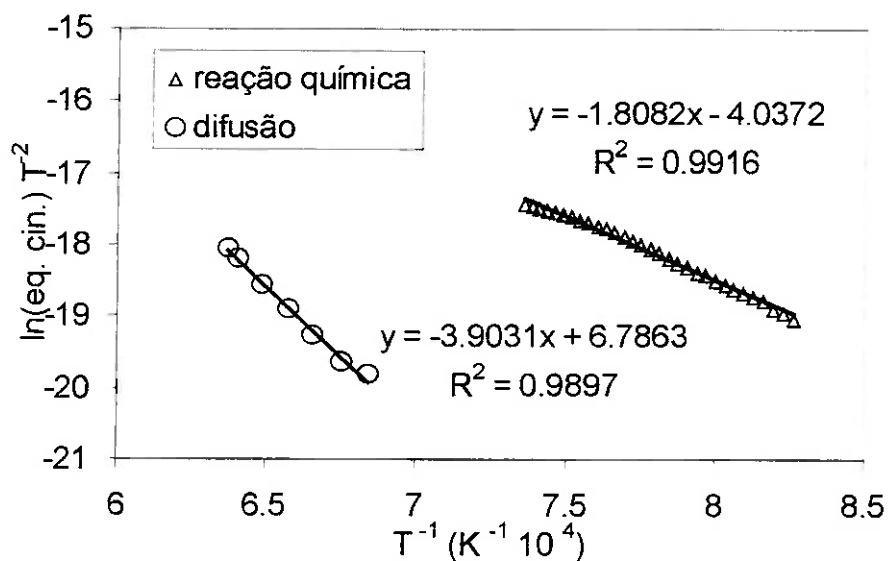


**Figura 77:** Trecho Não Isotérmico do ensaio 465 (1,84 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ ) com divisão em dois trechos (antes e após inflexão).

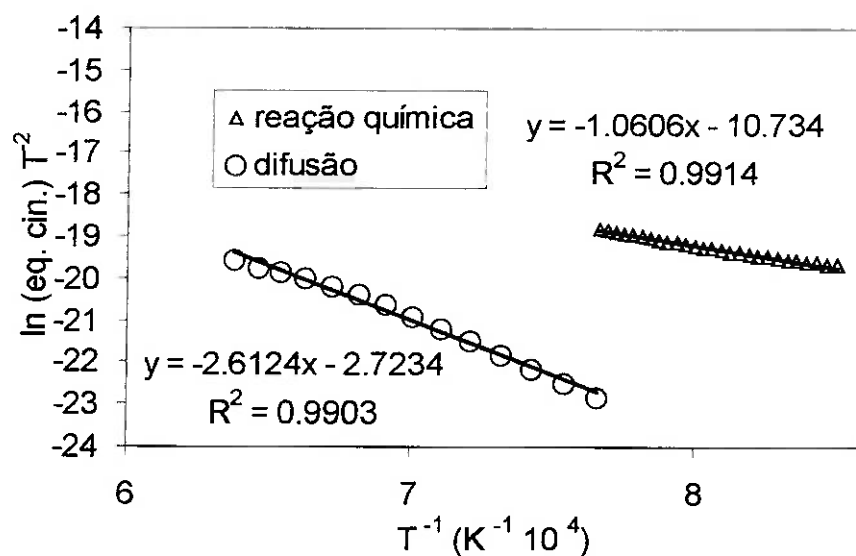
Nas figuras 78 a 82 estão apresentadas as curvas de  $\ln(\text{equação cinética})T^2$  em função do inverso da temperatura absoluta para as diferentes condições ensaiadas.



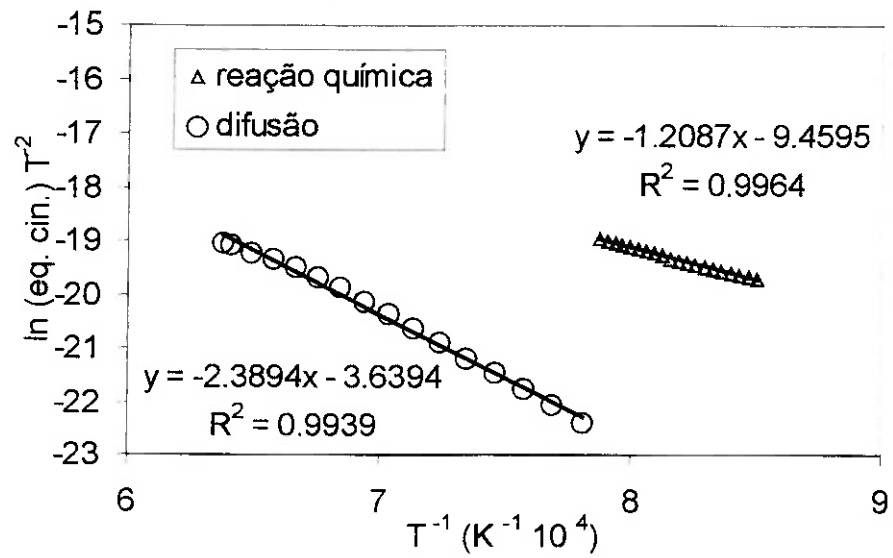
**Figura 78:** Análise Cinética do Trecho Não Isotérmico para mistura com 1,84 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



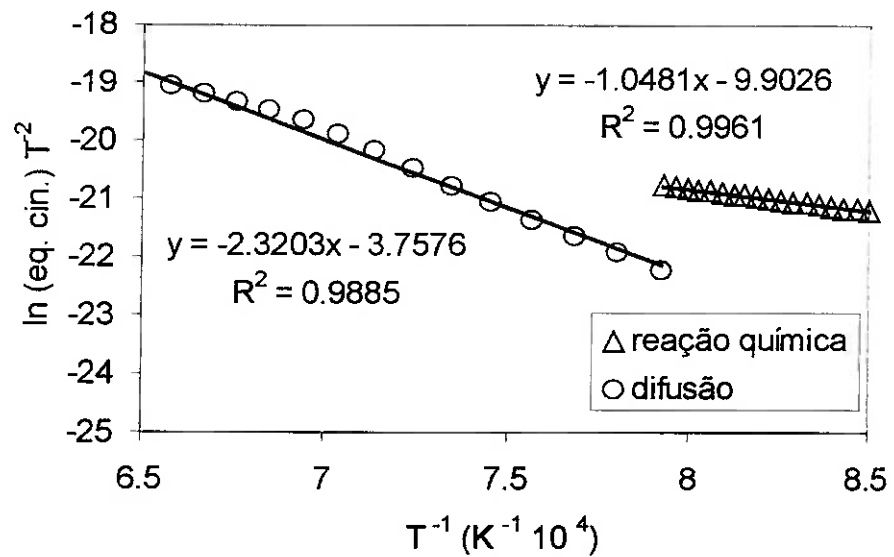
**Figura 79:** Análise Cinética do Trecho Não Isotérmico para mistura com 1,84 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ .



**Figura 80:** Análise Cinética de parte do Trecho Não Isotérmico para mistura com 1,30 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 81:** Análise Cinética de parte do Trecho Não Isotérmico para mistura com 0,65 x est. e concentrado  $-350+53\mu\text{m}$ .



**Figura 82:** Análise Cinética de parte do Trecho Não Isotérmico para mistura com 0,65 x est. e concentrado  $<74\mu\text{m}$ .

A tabela XII apresenta os dados cinéticos calculados a partir das figuras 59 a 63.

**Tabela XII:** Dados Cinéticos calculados a partir das curvas cinéticas apresentadas nas figuras 78 a 82.

| Condição  | Energia de Ativação<br>Aparente ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) |                     |
|---|---|---------------------|
|   | Difusão em camada   | Reação Química      |
| <b>1,84x / concentrado</b><br>-350+53 $\mu\text{m}$ | 170<br>(1200-1300°C)  | 102<br>(940-1135°C) |
| <b>1,30x / concentrado</b><br>-350+53 $\mu\text{m}$ | 217<br>(1050-1300°C)  | 90<br>(900-1050°C)  |
| <b>0,65x / concentrado</b><br>-350+53 $\mu\text{m}$ | 199<br>(1100-1300°C)  | 100<br>(900-1100°C) |
| <b>1,84x / concentrado</b><br><74 $\mu\text{m}$     | 324<br>(1200-1300°C)  | 150<br>(940-1096°C) |
| <b>0,65x / concentrado</b><br><74 $\mu\text{m}$     | 193<br>(1050-1300°C)  | 88<br>(900-1000°C)  |

Os valores de energia de ativação aparente calculados para trecho controlado por difusão são elevados para um fenômeno físico, porém alguns autores<sup>(42)</sup> tem atribuído valores de  $Ea$  dessa grandeza à difusão de íons. Já os valores de  $Ea$  para a etapa química estão coerentes com a cinética clássica onde estima-se que um controle químico possui valor de energia de ativação acima de 90  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Diante das evidências encontradas (literatura, análise matemática e microestrutural) e considerando os resultados cinéticos dos trechos não isotérmico e isotérmico propõe-se a seguinte configuração para a redução carbotérmica de ilmenita:

- ⇒ Início da reação a partir de 900°C tendo como etapa controladora a reação química. Com valores de  $Ea$  variando entre 90 a 102 kJ.mol<sup>-1</sup> para o concentrado -350+53μm e de 88 a 150 kJ.mol<sup>-1</sup> para o concentrado moído;
- ⇒ Conversão até cerca de 0,2 de fração reagida, onde a difusão em camada de produto passa a ser a etapa mais lenta. Neste intervalo os valores de  $Ea$  estão entre 170 a 217 kJ.mol<sup>-1</sup> para o concentrado -350+53μm e de 193 a 324 kJ.mol<sup>-1</sup> para o concentrado moído;



## 9. CONCLUSÕES

1. O concentrado de ilmenita brasileiro é de alto grau de alteração;
2. É possível utilizar o concentrado de ilmenita brasileiro como matéria-prima para a redução carbotérmica, como etapa preliminar à produção de rutilo sintético;
3. A fase metálica formada durante a redução está predominantemente localizada no interior das partículas reduzidas;
4. A redução carbotérmica de ilmenita possui caráter topoquímico;
5. A fase metálica formada possui em média 2,5 % de Ti;
6. Os menores teores de Fe, no óxido residual, foram obtidos a 1295°C por 2,5h de tratamento;
7. A seqüência de redução entre 1200 e 1300°C é composta pelas reações:
 
$$\begin{aligned} <Fe_2Ti_3O_9> + (CO) &= <FeTiO_3> + <FeTi_2O_5> + (CO_2) \\ 2<FeTiO_3> + (CO) &= <Fe> + <FeTi_2O_5> + (CO_2) \\ <FeTi_2O_5> + (CO) &= <Fe> + <TiO_2> + (CO_2) \end{aligned}$$
8. As fases de equilíbrio das partículas metálicas, de 1200 a 1300°C são: líquido (Fe, 4,5% C, 0,08% Ti) e MC (Ti, 18% C, 2% Fe);
9. O teor de carbono total de equilíbrio das partículas metálicas (1200-1300°C) é de aproximadamente 5,0%;
10. Não foi possível determinar todos os parâmetros cinéticos no trecho isotérmico. A utilização de ensaios com rampa de aquecimento e as elevadas temperaturas podem ser as causas prováveis para este fato;
11. A redução carbotérmica de ilmenita possui dois mecanismos de controle: para baixas frações reagidas: Reação Química; e para altas frações reagidas: Difusão em Camada de Produto;
12. Os valores de Energia de Ativação Aparente calculados no trecho Não Isotérmico para o concentrado na faixa -350+53  $\mu\text{m}$  foram: 170 a 217  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o controle por difusão em camada de produto e de 90 a 102  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o controle por reação química. Para o concentrado na faixa <74  $\mu\text{m}$  foram de: 193 a 324  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o controle por difusão em camada de produto e de 88 a 150  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o controle por reação química;

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACKEY, T. S.. Upgrading Ilmenite into a High-Grade Synthetic Rutile. **Journal of Metals**, v. 46, nº 4, p. 59-64, 1994.
- [2] MACKEY, T. S.. Alteration and Recovery of Ilmenite and Rutile. **Australian Mining**, p. 18-44, 1972.
- [3] SLANAWAY, K.. A Titanium Pigment Feedstock Overview. **Society for Mining, Metallurgy and Exploration**, p. 1-6, 1994.
- [4] CHEN, Y.; HWANG, T.; MARSH, M.. Influence of High Energy Ball Milling on Carbothermic Reduction of Ilmenite. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, nº 2, p. 144-149, 1997.
- [5] BECHER, R. G.; CANNING, R. G.; GOODHEART, B. A.; UUSNA, S.. A New Process for Upgrading Ilmenitic Mineral Sands. **The Australasian Institute Mining and Metallurgy**, nº 214, p 21-44, 1965.
- [6] KELLY, R. M.; ROWSON N. A.. Microwave Reduction of Oxidised Ilmenite Concentrates. **Minerals Engineering**, v. 8, p. 1427-1438, 1995.
- [7] EL-TAWIL, S. Z.; MORSI, I. M.; FRANCIS, A. A.. Kinetics of Solid-State Reduction of Ilmenite Ore. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 32, nº 4, p. 281-288, 1993.
- [8] GUPTA, S. K.; GRIEVESON, P.. Reduction Behavior of Ilmenite with Carbon at 1240°C. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 26B, p. 401-404, 1995.
- [9] GUPTA, S. K.; RAJAKUMAR, V.; GRIEVESON, P.. The Role of Preheating in the Kinetics of Reduction of Ilmenite with Carbon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 29, nº 1, p. 43-49, 1990.

- [10] COLEY, K. S.; TERRY, B. S.; GRIEVESON, P.. Simultaneous Reduction and Carburization of Ilmenite. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 26B, p. 485-494, 1995.
- [11] IMMELE-MEZIOU, R.; PRINGLE, O. A.; ROBERTSON, D. G. C.; LONG, G. J.. Mössbauer Effect Study of Reduction of Ilmenite. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, seção C, p. c57-c59, 1992.
- [12] GUPTA, S. K.; RAJAKUMAR, V.; GRIEVESON, P.. The Influence of Weathering on the Reduction of Ilmenite with Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**; v. 20B, p. 735-745, 1989.
- [13] JONES, D. G.. Reaction Sequences in the Reduction of ilmenite: 2-Gaseous Reduction by Carbon Monoxide. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, seção C, p. c186-c192, 1973.
- [14] JONES, D. G.. Kinetics Of Gaseous Reduction Of Ilmenite, **Journal of the Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 25, p. 561-582, 1975.
- [15] EL-GUINDY, M. I.; DAVENPORT, W. G.. Kinetics And Mechanism Of Ilmenite Reduction with Graphite, **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 1729-1734, 1970.
- [16] WOUTERLOOD, H. J.. The Reduction Of Ilmenite With Carbon, **Journal of the Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 29, p. 603-618, 1979.
- [17] SILVA, A.N.; TOSETTI J.P.V.; MARQUES, S.A.; BENEDUCE, F.N.. “Aspectos Cinéticos da Redução Carbotérmica de Ilmenita”. In: Anais do 53º Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte-MG, 13-17/8/98.
- [18] SILVA, A.N.; TOSETTI J.P.V.; MARQUES, S.A.; BENEDUCE, F.N.. “Aspectos da Redução Não-Isotérmica de Ilmenita”. In: Anais do 54º Congresso Anual da ABM – São Paulo-SP, 25-29/07/99.

- [19] SUN, K.; TAKAHASHI, R.; YAGI, J.. Reduction Kinetics of Cement-bonded Natural Ilmenite Pellets with Hydrogen. **Isij International**, v. 32, n° 4, p. 496-504, 1992.
- [20] SUN, K.; AKIYAMA, T.; TAKAHASHI, R.; YAGI, J.. Hydrogen Reduction of Natural Ilmenite in a Fluidized Bed. **Isij International**, v. 35, n° 4, p. 360-366, 1995.
- [21] VIJAY, P. L.; VENUGOPALAN, R.; SATHIYAMOORTHY, D.. Preoxidation and Hydrogen Reduction of Ilmenite in a Fluidized Bed Reactor. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27 b, p. 731-738, 1996.
- [22] BRIGGS, R. A.; SACCO, A. Jr.. Hydrogen reduction mechanism of ilmenite between 823 and 1353 K. **Journal of Materials Research**, v. 6, p. 574-584, 1991.
- [23] ZHAO, Y.; SHADMAN, F.. Reduction of Ilmenite with Hydrogen. **Industrial & Engineering Research**; v. 30, p. 2080-2087, 1991.
- [24] ROTH, R. S.; CLEVINGER, M. A.; MCKENNA, D. (Ed.). **Phase Diagram for Ceramists**. v. I, p. 89, 1984.
- [25] MACCHESNEY, J. B.; MUAN, A.. Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System Iron Oxide-Titanium Oxide at Low Oxygen Pressures. **The American Mineralogist**, v. 46, p. 572-582, 1961.
- [26] ERIKSSON, G.; PELTON, A. D.; WOERMANN, E.; ENDER, A.. Measurement and Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in the Fe-Ti-O System. **Journal of Physical Chemistry**, v. 11, p. 1839-1849, 1996.
- [27] KARKHANAVALA, M. D.; MOMIN, A. C.. The Alteration of Ilmenite. **Economic Geology**, v. 54, p. 1095-1102, 1959.
- [28] LYND, L. E.. Alteration of Ilmenite. **Economic Geology**; v. 55, p. 1064-1070, 1960.

- [29] TAYLOR, R. W.. Phase Equilibria in the System  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  at  $1300^\circ\text{C}$ . **The American Mineralogist**, v. 49, p. 1016-1030, 1964.
- [30] ZHAO, Y.; SHADMAN, F.. Kinetics and Mechanism of Ilmenite Reduction with Carbon Monoxide. **AIChE Journal**, v. 36, p. 1433-1438, 1990.
- [31] MOURÃO, M. B.. "Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras". Tese de doutoramento apresentada à EPUSP, 191p, 1988.
- [32] MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D.. Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, C105, C190-C196, 1996.
- [33] MOURÃO, M. B.; ISHII, H. A.; CAPOCCHI, J. D.. Reduction of iron ore in carbon-bearing pellets. In: EPD Congress Proceedings, p. 1073-1082, 1994.
- [34] RAO, Y. K.. The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon. **Metallurgical Transactions B**, v. 2B, p. 1439-1447, 1971.
- [35] MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D.. Cinética da redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. In: Anais do XLIV Congresso Anual da ABM, 24-29/09/1989, p. 147-167.
- [36] CARVALHO, R. J.; NETTO, P. G. Q.; D'ABREU, J. C.. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 33, p. 217-225, 1994.
- [37] FRUHAN, R. J.. The rate of reduction of iron oxides by carbon. **Metallurgical Transactions B**, v. 8B, p. 279-286, 1977.
- [38] AJERSCH, F.. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 26, p. 137-144, 1987.

- [39] COATS, A. W.; REDFERN, J. P.. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. **Nature**, v. 201, p. 68-69, 1964.
- [40] MATTAR, C. H.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B.. Cinética da Redução Não-Isotérmica de Minério de Ferro por Carbono. In: Anais do XXVIII Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM – Vitória-ES, 01-03/12/97.
- [41] PRAKASH, S.. Non-Isothermal kinetics of iron ore reduction. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 21, p. 237-243, 1994.
- [42] NIAYESH, M. L.; DIPPENAR, R. J.. The solid state reduction of chromite. In: Proceedings of the 6<sup>th</sup> INFACON, Capetown. P. 57-63, 1992.
- [43] EL-TAWIL, S. Z.; MORSI, I. M.; YEHIA, A.; FRANCIS, A. A.. Alkali Reductive Roasting of Ilmenite Ore. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 35, n° 1, p. 31-37, 1996.
- [44] DING, Y. L.; WARNER, N. A.; MERCHANT, A. J.. Reduction of Chromite by Graphite with CaO-SiO<sub>2</sub> Fluxes. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 26, p. 55-63, 1997.
- [45] TURKDOGAN, E. T.; VINTERS, J. V.. Catalitic Oxidation of Carbon. **Carbon**, v. 10, n° 1, p. 97-111, 1972.
- [46] TURKDOGAN, E. T.. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, p. 1-26, New York, 1980.
- [47] Slag Atlas, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1981.
- [48] RAY, H. S.. Kinetics of Metallurgical Reactions. Oxford & IBH Publ.Co.Ltd, New Delhi, 1993.
- [49] DAMODARAN, A. D.; MOHAN, D. P. N.; SAI, P. S. T.; SURENDER, G. D.. On Extraction of High Grade Synthetic Rutile from Indian Ilmenite; In: Proceedings of EPD Congress 1992; p 1079-1089, 1992.
- [50] BOGDANDY, L. V.; ENGELI, H. J.. The Reduction Of Iron Ores, **Springer Verlag**, p. 286-313, 1971.

- [51] "Controlling Mechanisms In The Reduction Of Ilmenite with Coal In Laboratory Reactor", In: Proceedings of the First International Conference on Tungsten, Titanium, Rare Earth and Antimony, International Academic Publishers, Pergamon Press, p 263-268, 1988.

**APÊNDICE A**  
**(Análise Granulométrica)**



## Apêndice A

### Distribuição Granulométrica do concentrado de ilmenita.

| distribuição granulométrica       |      |                  |          |                        |             |
|-----------------------------------|------|------------------|----------|------------------------|-------------|
| método: peneiramento              |      |                  |          |                        |             |
| material: concentrado de ilmenita |      |                  |          |                        |             |
| massa ensaiada: 100g              |      |                  |          |                        |             |
| abertura ( $\mu\text{m}$ )        | mesh | massa retida (g) | % retida | % acumulada<br>inversa | % acumulada |
| 350                               | 45   | 0.89             | 0.90     | 100                    | 0.90        |
| 297                               | 50   | 2.08             | 2.11     | 99.09                  | 3.02        |
| 250                               | 60   | 6.44             | 6.56     | 96.97                  | 9.58        |
| 210                               | 70   | 13.88            | 14.13    | 90.41                  | 23.72       |
| 177                               | 80   | 18.63            | 18.97    | 76.27                  | 42.70       |
| 149                               | 100  | 33.73            | 34.35    | 57.29                  | 77.06       |
| 125                               | 120  | 9.48             | 9.65     | 22.93                  | 86.71       |
| 105                               | 140  | 10.35            | 10.54    | 13.28                  | 97.25       |
| 88                                | 170  | 2.15             | 2.19     | 2.74                   | 99.44       |
| 74                                | 200  | 0.34             | 0.34     | 0.55                   | 99.79       |
| 62                                | 230  | 0.18             | 0.18     | 0.20                   | 99.97       |
| 53                                | 270  | 0.02             | 0.02     | 0.02                   | 100         |
|                                   |      |                  |          |                        |             |
| total                             |      | 98.17            | 100      |                        |             |

**APÊNDICE B**  
**(Dados Termodinâmicos)**

## Apêndice B

Dados Termodinâmicos relativos aos elementos a 298 K<sup>(33)</sup>.

$$G = \left( A + \int_{298.15}^T Cp dT \right) - T \left( B + \int_{298.15}^T \frac{Cp}{T} dT \right) \quad \text{J.mol}^{-1}$$

$$Cp = a + b(10^{-3})T + c(10^5)T^{-2} + dT^{-1/2} + e(10^8)T^{-3} \quad \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

|                                      | A          | B         | a         | b        | c         | d         | e          |
|--------------------------------------|------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|------------|
| TiO <sub>2</sub> (s)                 | -944750    | 50,46     | 77,83762  |          | -33,67841 |           | 4,029407   |
| Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β)   | -1519375,4 | 80,52913  | 169,9611  |          | 16,09649  | -750,2187 | -15,655210 |
| FeO(s)                               | -265832,2  | 59,49579  | -18,02447 | 30,60806 | -25,333   | 1500,9    |            |
| Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (s) | -1515609,7 | 168,87    | 249,63    |          |           | -1817,4   | -0,5453    |
| FeTiO <sub>3</sub> (s)               | -1233142,2 | 108,6275  | 149,9995  |          | -33,23694 | -441,622  | 3,48151    |
| FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s) | -2152814,5 | 176,5694  | 247,154   |          | -45,0276  | -1026,15  | 4,55516    |
| Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (s)   | -2452465   | 157,61698 | 158,9208  | 50,20795 |           |           |            |

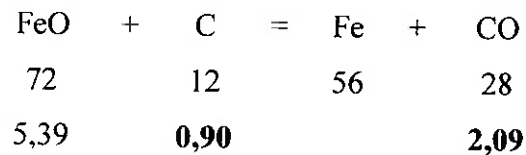
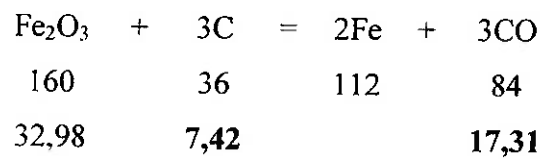
# APÊNDICE C

(Cálculo de Máxima Perda de Massa Teórica)

## Apêndice C

Cálculo dos valores de perda máxima ( $M^{máx}$ ) teórica para as condições ensaiadas:

- a) Determinação do quantidade estequiométrica de Carbono com base na composição química apresentada na tabela IV.



A massa de carbono equivalente a 1 x a quantidade estequiométrica é de 8,32 g a cada 100 g de concentrado. Na tabela abaixo estão as massas equivalentes a 0,65, 1,30 e 1,84 x, assim como as respectivas perdas de massa.

| Quantidade Redutor | Redutor* | Perda massa* |
|--------------------|----------|--------------|
| 0,65 x est.        | 5,40     | 12,62        |
| 1,30 x est.        | 10,81    | 19,40        |
| 1,84 x est.        | 15,30    | 19,40        |

\* g/100g de ilmenita

b) Cálculo de  $M^{m\acute{a}x}$  :

$$M^{m\acute{a}x} = \left( \frac{\textit{perda de massa}}{\textit{massa ilmenita} + \textit{massa redutor}} \right) 100$$

Na tabela a seguir estão apresentados os valores de máxima perda de massa teórica:

| Condição    | $M^{m\acute{a}x}$ (%) |
|-------------|-----------------------|
| 0,65 x est. | 13,86                 |
| 1,30 x est. | 19,32                 |
| 1,84 x est. | 18,57                 |

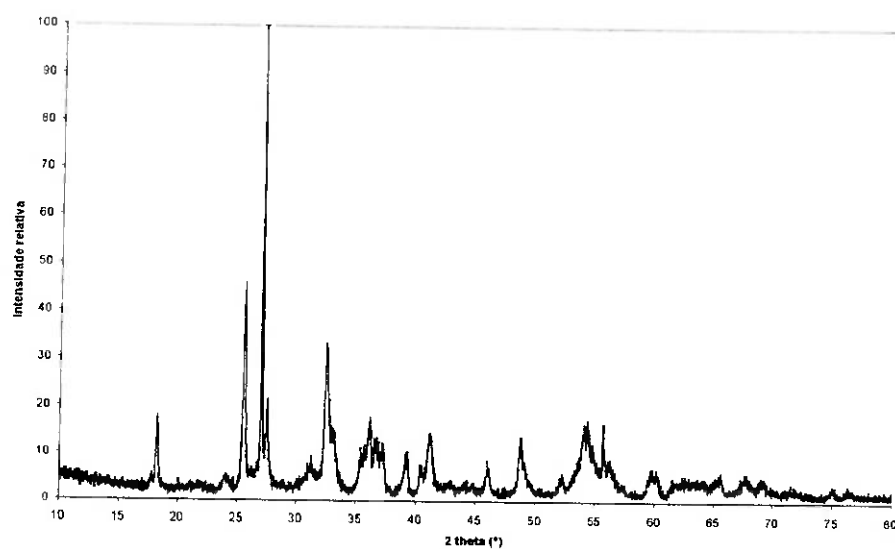
# APÊNDICE D

(Difratogramas)

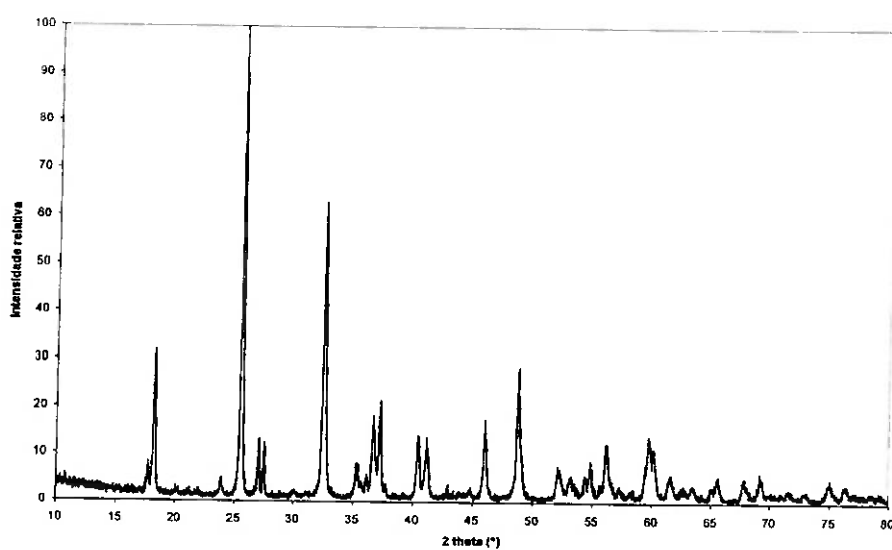
## Apêndice D

Difratogramas das amostras obtidas nos ensaios de redução interrompidos:

**Amostra A: 1200°C x 5 minutos**

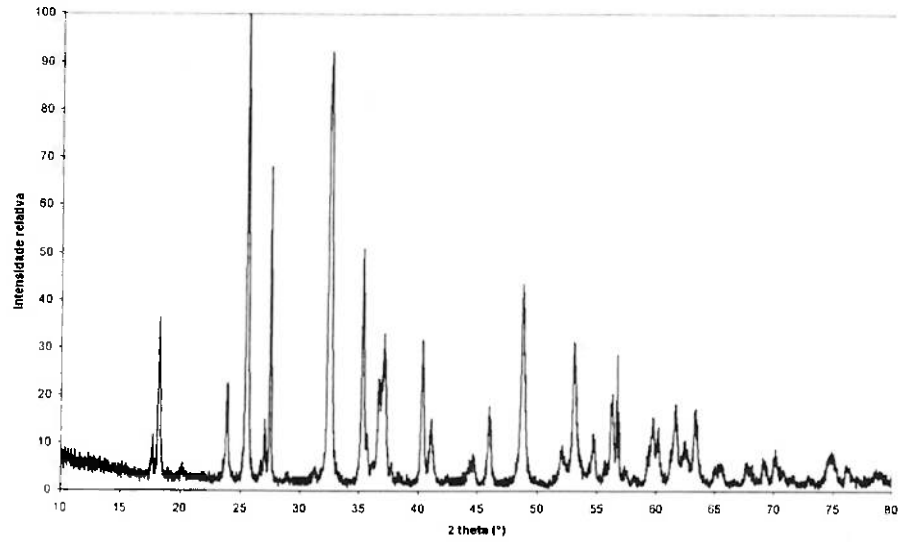


**Amostra B: 1200°C x 15 minutos**

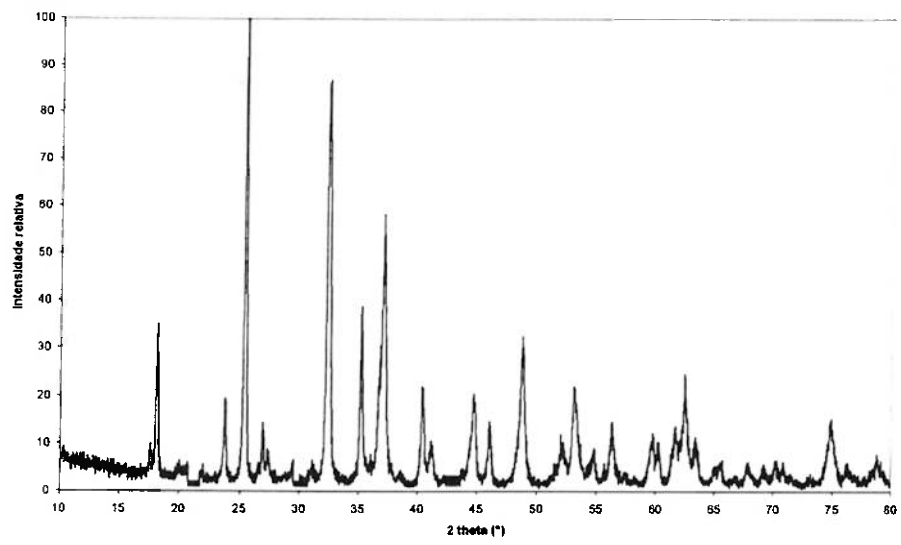




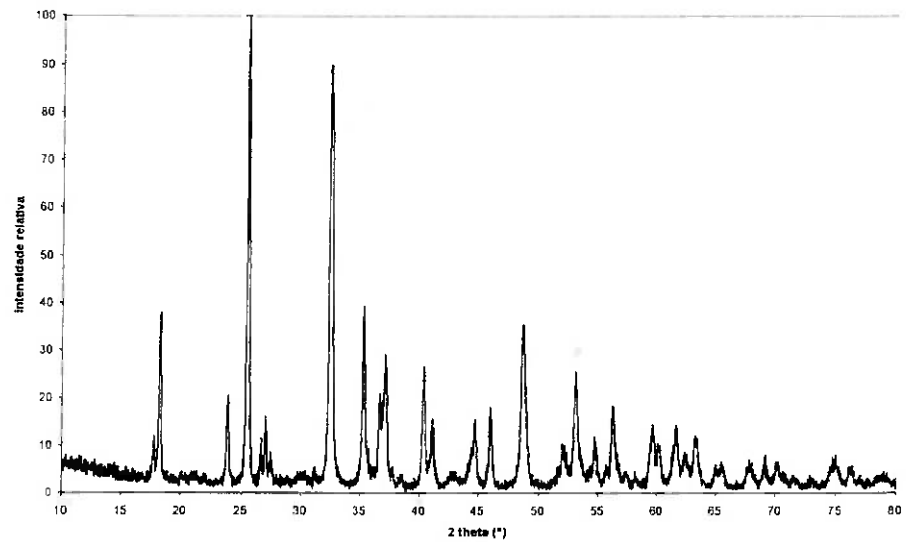
**Amostra D: 1200°C x 60 minutos**



**Amostra F: 1200°C x 120 minutos**



**Amostra H: 1200°C x 180 minutos**



**Amostra I: 1200°C x 240 minutos**

